



PIRÓLISE DE RESINAS DENTÁRIAS À BASE DE POLI(METACRILATO DE
METILA)

Rayany Stôcco Braido

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Rio de Janeiro

Março de 2014

PIRÓLISE DE RESINAS DENTÁRIAS À BASE DE POLI(METACRILATO DE
METILA)

Rayany Stôcco Braidó

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Regina Célia Reis Nunes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2014

Braido, Rayany Stôcco

Pirólise de Resinas Dentárias à Base de Poli(Metacrilato de Metila)/ Rayany Stôcco Braido. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XIV, 133 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 108-115.

1. Pirólise. 2. Resina Dentária. 3. Poli(Metacrilato de Metila). I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida.

A meus pais, Glória e Braido, e a meu irmão Leonan, pelo apoio incondicional, sábios conselhos e por se fazerem sempre presentes, mesmo tão distantes. Muito obrigada por me ajudarem a vencer mais essa etapa da minha vida.

A meu namorado, Dearley, por todo incentivo, apoio e paciência. Obrigada por estar sempre presente e ser meu companheiro, amigo e confidente em todos os momentos.

A minha família, por todo apoio e toda força.

A meus orientadores, Zé Carlos e Luiz, principais responsáveis pela minha caminhada até aqui, pela amizade, confiança, descontração e aprendizado.

Ao Márcio, pela eterna descontração e orientação sempre que precisei.

A meus colegas da turma de mestrado pelas muitas histórias, dúvidas e conhecimento compartilhados ao longo desses dois anos.

A todo o pessoal do LMSCP pela colaboração e companhia. Em especial a minha nova grande amiga e companheira de escrita de dissertação, Luciana, por todos os papos, desabafos e risadas. A Rhana e Larissa, pela colaboração na execução de muitas análises e por encherem o ambiente de alegria.

A Simoni, pela ajuda com a cinética.

Ao IME, pela grande oportunidade e confiança.

Ao NUCAT, especialmente a Marta, pelas análises de GC-MS.

À Dentsply, em especial ao Luiz Carlos e ao Marcos, pela confiança depositada,
pelo apoio técnico e financeiro.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para essa dissertação de
mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PIRÓLISE DE RESINAS DENTÁRIAS À BASE DE POLI(METACRILATO DE METILA)

Rayany Stôcco Braido

Março/2014

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Programa: Engenharia Química

Há décadas os polímeros se tornaram materiais indispensáveis ao cotidiano das pessoas, devido à capacidade de substituir materiais tradicionais, reforçando um dos problemas de maior relevância para a sociedade atual: o gerenciamento e a disposição dos resíduos sólidos, dentre os quais o plástico. Por essa razão, foram estudadas técnicas de recuperação do monômero metacrilato de metila, MMA, por intermédio da pirólise de resíduos da indústria produtora de materiais dentários à base do polímero Poli(Metacrilato de Metila), PMMA. Os resultados indicam que é possível recuperar grandes quantidades do monômero (até 90%), com pureza adequada para reutilização em processos de polimerização (pelo menos 92%) resultando em polímero bastante semelhante ao produzido com monômero comercial virgem.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PYROLYSIS OF DENTAL RESINS BASED ON POLY(METHYL
METHACRYLATE)

Rayany Stôcco Braidó

March/2014

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Department: Chemical Engineering

For decades, polymers have become indispensable materials for to daily life, due to ability to replace traditional materials, reinforcing one of the most relevant issues of modern society: the management and disposal of solid wastes, including plastics. For this reason, the pyrolysis of plastic wastes based on poly(methyl methacrylate), PMMA, used as dental resins, is investigated for recovery of the methyl methacrylate monomer, MMA. The results indicate that it is possible to recover large amounts of monomer (up to 90%) with quality that allows for posterior use in polymerization reactions (purity of at least 92%), leading to production of polymer resins with properties that are equivalent to the ones obtained with use of commercial MMA.

ÍNDICE

Capítulo I	1
1.1 Introdução	1
1.2 Motivação	3
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivos Específicos	4
1.4 Estrutura da Dissertação	5
Capítulo II	6
2.1 Polímeros	6
2.1.1 Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	9
2.1.2 Processo de Polimerização	10
2.2 Polimerização em Suspensão do Metacrilato de Metila	12
2.3 Uso do PMMA na Indústria Odontológica	15
2.4 Gestão de Resíduos Plásticos	17
2.5 Processo de Pirólise do PMMA	20
2.6 Recuperação de MMA a partir do PMMA	27
2.7 Comentários Finais	29
Capítulo III	31
3.1 Reagentes	31
3.2 Materiais e Equipamentos	33
3.3 Unidades Experimentais	34
3.3.1 Ensaios de Pirólise em Estufa a Vácuo	34
3.3.2 Ensaios de Pirólise em Mini-Reator de Vidro	37
3.3.3 Ensaios de Pirólise em Unidade Semi-Piloto	40
3.3.4 Ensaios de Purificação.....	43
3.3.5 Ensaios de Polimerização	44

3.4	Avaliação Preliminar da Cinética de Despolimerização por TGA	46
3.5	Técnicas de Caracterização	47
3.5.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	47
3.5.2	Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	48
3.5.3	Difratometria de Raios-X (DR-X)	49
3.5.4	Solúveis em Tolueno	49
3.5.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	50
3.5.6	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massa (GC-MS)....	51
3.4.6	Cromatografia Gasosa (GC)	53
3.5.7	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	57
3.5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
3.5.9	Distribuição de Tamanhos de Partícula (Malvern).....	58
Capítulo IV.....		59
4.1	Caracterização da matéria-prima.....	59
4.1.1	Análise Termogravimétrica	59
4.1.2	Infravermelho por Transformada de Fourier	61
4.1.3	Difratometria de Raios-X	61
4.1.4	Determinação de Teor de Insolúveis	64
4.1.5	Cromatografia de Permeação em Gel	64
4.1.6	Calorimetria Diferencial de Varredura	65
4.1.7	Distribuição de Tamanhos de Partícula	66
4.2	Ensaio de Pirólise em Estufa a Vácuo	66
4.2.1	Produtos de Reação	67
4.2.2	Cromatografia de Permeação em Gel	69
4.3	Ensaio de Pirólise em Mini-Reator de Vidro.....	70
4.3.1	Produtos de Reação	71
4.3.2	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas	77
4.3.3	Cromatografia Gasosa para Quantificação de Monômero	83
4.3.4	Conclusões Parciais Respectives ao Mini-Reator	83
4.4	Ensaio de Despolimerização em Unidade Semi-Piloto	85
4.4.1	Produtos de Reação	85

4.4.2	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas	87
4.4.3	Cromatografia Gasosa para Quantificação de Monômero	89
4.4.4	Conclusões Parciais Respectivas a Unidade Semi-Piloto.....	89
4.5	Ensaio de purificação.....	90
4.5.1	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas	91
4.5.2	Cromatografia Gasosa para Quantificação de Monômero	92
4.5.3	Conclusões Parciais Respectivas a Etapa de Purificação	93
4.6	Ensaio de Polimerização	93
4.6.1	Produtos de Reação	94
4.6.2	Infravermelho por Transformada de Fourier	96
4.6.3	Cromatografia de Permeação em Gel.....	97
4.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	100
4.6.5	Distribuição de Tamanhos de Partícula	101
4.6.6	Conclusões Parciais Relativas às Reações de Polimerização.....	102
4.7	Avaliação Preliminar da Cinética de Despolimerização por TGA	103
Capítulo V.....		105
5.1	Conclusões	105
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	106
Capítulo VI.....		108
Apêndice A.....		116
Apêndice B.....		118
Apêndice C.....		125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular básica do PMMA.	9
Figura 2 - Esquema da reação de polimerização do MMA por via radicalar.	12
Figura 3 - Produção de transformados plásticos no Brasil ao longo dos anos.	17
Figura 4 - Diferentes métodos de gestão de resíduos plásticos (proposto por Panda <i>et. al.</i> , 2010).	19
Figura 5 - Iniciação com cisão de grupo vinila terminal.	25
Figura 6 - Iniciação por cisão aleatória na cadeia principal.	25
Figura 7 - Iniciação em cadeia com ligação cabeça-cabeça.	25
Figura 8 - Etapa de despropagação do MIB•.	26
Figura 9 - Etapa de despropagação do MP•.	26
Figura 10 - Etapa de terminação.	26
Figura 11 - Aparas de PMMA como recebidas.	36
Figura 12 - Esquema ilustrativo da unidade reacional de despolimerização em mini-reator.	38
Figura 13 - Aparas de PMMA reticulado quebradas.	38
Figura 14 - Foto da unidade semi-piloto.	41
Figura 15 - Aparas de PMMA reticulado moídas.	42
Figura 16 - Esquema ilustrativo da unidade de destilação.	44
Figura 17 - Foto do Reator EasyMax™, marca Mettler Toledo.	45
Figura 18 - Cromatograma representativo das análises de cromatografia gasosa.	55
Figura 19 - Curva de calibração para cálculo do teor de MMA.	56
Figura 20 - Termograma de TGA das aparas de PMMA.	60
Figura 21 - Termograma de TGA do PMMA homopolímero (por Wootichaiwat <i>et. al.</i> , 2011).	60
Figura 22 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para as aparas de PMMA.	62
Figura 23 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para PMMA homopolímero.	62
Figura 24 - Difratoograma de Raio-X para as aparas de PMMA.	63
Figura 25 - Difratoograma de Raio-X para PMMA homopolímero (por Andrade <i>et. al.</i> , 2010).	63
Figura 26 - Distribuições de massa molares do PMMA homopolímero utilizado como matéria-prima.	65
Figura 27 - Morfologia das partículas de PMMA homopolímero.	66
Figura 28 - Distribuição de massa molar de aparas de PMMA despolimerizado em estudos preliminares.	71
Figura 29 - Conversões obtidas com ensaios de despolimerização conduzidos com aparas de PMMA no mini-reator.	73
Figura 30 - Amostras líquidas de experimentos conduzidos a 350 °C e 1,5 h; 400 °C e 1 h; 400 °C e 2h; e 450 °C e 1 h, respectivamente.	73
Figura 31 - Comparação entre as conversões obtidas para a despolimerização das aparas de PMMA reticulado e para o PMMA homopolímero no mini-reator.	75
Figura 32 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 30.	78
Figura 33 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 32.	78
Figura 34 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 37.	79
Figura 35 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 34.	80
Figura 36 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 36.	81

Figura 37 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 44.....	82
Figura 38 - Coloração do líquido obtido nas reações de despolimerização conduzidas na unidade semi-piloto.	87
Figura 39 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 51.....	88
Figura 40 - Coloração do líquido obtido nas reações na unidade semi-piloto antes de depois da etapa de purificação.....	91
Figura 41 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 46 após etapa de destilação.....	92
Figura 42 - Produtos obtidos através das reações de polimerização em suspensão sendo: (A) PMMA com 100% de MMA comercial; (B) PMMA com 100% de MMA reciclado; (C) PMMA com 50% de MMA comercial e 50% de MMA reciclado; (D) PMMA com 90% de MMA comercial e 10% de MMA	95
Figura 43 - Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier de amostras dos polímeros preparados com diferentes quantidades de monômero reciclado.	96
Figura 44 - Distribuição de massas molares dos polímero produzidos com diferentes proporções de monômero reciclado.....	98
Figura 45 - Massas molares numéricas médias (Mn) para os polímeros produzidos com diferentes quantidades de monômero reciclado.....	99
Figura 46 - Massas molares ponderais médias (Mw) para os polímeros produzidos com diferentes quantidades de monômero reciclado.....	100
Figura 47 - Micrografias obtidas para os polímeros produzidos, sendo: (A) PMMA com 100% de MMA comercial; (B) PMMA com 100% de MMA reciclado; (C) PMMA com 50% de MMA comercial e 50% de MMA reciclado; e PMMA com 90% de MMA comercial e 10% de MMA reciclado.....	101
Figura 48 - Distribuições de tamanhos de das resinas produzidas com deferentes quantidades relativas de monômero reciclado.....	102
Figura 49 - Degradação de aparas de PMMA por análise termogravimétrica a diferentes taxas de aquecimento.....	104
Figura 50 - Termograma de DSC para o PMMA homopolímero utilizado como matéria-prima.....	116
Figura 51 - Termograma de DSC para a apara de PMMA reticulado.....	117
Figura 52 - Cromatograma obtido para o experimento 30.	118
Figura 53 - Cromatograma obtido para o experimento 32.	119
Figura 54 - Cromatograma obtido para o experimento 34.	119
Figura 55 - Cromatograma obtido para o experimento 36.	120
Figura 56 - Cromatograma obtido para o experimento 37.	120
Figura 57 - Cromatograma obtido para o experimento 44.	121
Figura 58 - Cromatograma obtido para o experimento 49.	121
Figura 59 - Cromatograma obtido para o experimento 49 após tratamento com peneira molecular.	122
Figura 60 - Cromatograma obtido para o experimento 50.	122
Figura 61 - Cromatograma obtido para o experimento 50 após lavagem com hidróxido de sódio.....	123
Figura 62 - Cromatograma obtido para o experimento 51.	123
Figura 63 - Cromatograma obtido para o experimento 51 após destilação fracionada.	124
Figura 64 - Estrutura dos compostos identificados nas análises de GC-MS.....	124
Figura 65 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 29.....	125
Figura 66 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 30.....	126
Figura 67 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 31.....	126

Figura 68 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 32.....	127
Figura 69 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 33.....	127
Figura 70 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 34.....	128
Figura 71 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 35.....	128
Figura 72 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 36.....	129
Figura 73 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 37.....	129
Figura 74 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 38.....	130
Figura 75 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 39.....	130
Figura 76 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 51.....	131
Figura 77 - Cromatograma de GC para o produto obtido após a etapa de destilação.	131
Figura 78 - Cromatograma de GC para a curva de calibração com 0% de MMA.	132
Figura 79 - Cromatograma de GC para a curva de calibração com 50% de MMA. ...	132
Figura 80 - Cromatograma de GC para a curva de calibração com 75% de MMA. ...	133
Figura 81 - Cromatograma de GC para a curva de calibração com 100% de MMA. .	133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis do processo de pirólise e seus respectivos efeitos (adaptado de PARADELA, 2007).	21
Tabela 2 - Resultados obtidos por Scheirs e Kaminsky (2006) (% mássica).	28
Tabela 3 - Planejamento experimental das reações de pirólise conduzidas em estufa a vácuo.	36
Tabela 4 - Planejamento experimental das reações de pirólise conduzidas em mini-reator com aparas de PMMA.	39
Tabela 5 - Planejamento experimental das nas reações de pirólise conduzidas em mini-reator com PMMA homopolímero.	39
Tabela 6 - Planejamento experimental das nas reações de pirólise conduzidas em mini-reator com aparas de PMMA reticulado sem pigmento.	40
Tabela 7 - Condições operacionais adotadas nas reações de pirólise conduzidas em reator semi-piloto com aparas de PMMA.	42
Tabela 8 - Quantidades dos reagentes empregadas na síntese dos PMMAs.	46
Tabela 9 - Condições de operação aplicadas na cromatografia gasosa.	54
Tabela 10 - Teor de insolúveis das amostras de PMMA homopolímero e das aparas de PMMA.	64
Tabela 11 - Massas molares médias obtidas para o PMMA homopolímero.	65
Tabela 12 - Conversões obtidas nos experimentos de despolimerização conduzidos na estufa a vácuo.	68
Tabela 13 - Conversões obtidas nos experimentos de despolimerização conduzidos no mini-reator com aparas de PMMA reticulado.	74
Tabela 14 - Conversões obtidas em experimentos de despolimerização conduzidos no mini-reator com PMMA homopolímero.	75
Tabela 15 - Conversões obtidas em experimentos de despolimerização conduzidos no mini-reator com aparas de PMMA reticulado sem pigmento.	76
Tabela 16 - Porcentagem de MMA contido nas amostras líquidas obtidas nas reações em mini-reator.	84
Tabela 17 - Resultado das conversões obtidas em experimentos em unidade semi-piloto com aparas de PMMA.	86
Tabela 18 - Porcentagem de MMA contido nas amostras líquidas obtidas nas reações em unidade semi-piloto.	89
Tabela 19 - Quantidades dos reagentes empregadas na síntese dos PMMAs.	94
Tabela 20 - Massas molares médias obtidas por GPC para os diferentes polímeros produzidos.	99

Capítulo I

Introdução

1.1 Introdução

Há décadas os polímeros se tornaram materiais indispensáveis ao cotidiano das pessoas, devido à capacidade de substituir materiais tradicionais como, vidro, madeira, couro e metal, apresentando imensa gama de aplicações e menores custos de produção (SANTOS, 2007). Em particular, devido à diversidade de propriedades e à facilidade de processamento, os materiais poliméricos 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).

O primeiro material destinado à produção de dentes artificiais, utilizadas na fabricação de próteses removíveis totais e parciais, foi a cerâmica odontológica. Em 1940 começaram a ser produzidos os dentes de plástico, que usam como principal matéria-prima o poli(metacrilato de metila) (APPELBAUM, 1984; CORNELL *et al.*, 1957). Contudo, no processo produtivo de dentes artificiais, aproximadamente 80% do polímero produzido é descartado.

Um dos problemas de maior relevância para a sociedade atual é o gerenciamento e a disposição dos resíduos sólidos, entre os quais o resíduo plástico, em virtude de apenas uma pequena porcentagem desses materiais ser de fato reciclada e de a maior parte não ser biodegradável, o que pode resultar em diversos problemas ambientais se não houver

tratamento adequado do resíduo (COSTA, 2006; PIERELLA *et al.*, 2005; KAHLOW, 2007). Em termos de gestão ambiental, todas as metodologias existentes apresentam vantagens e desvantagens comparativas que dificultam a escolha da técnica mais apropriada para uma aplicação específica. O uso de técnicas de gestão ambiental pode permitir a redução das quantidades de resíduos depositados em aterros, a diminuição do consumo de matérias-primas e, em determinados casos, a redução do consumo energético (CABRITA *et al.*, 2007).

Atualmente, o destino final que deve ser dado aos resíduos domésticos, industriais e aos produtos descartados após o uso constitui um problema central com que as sociedades modernas se deparam. Estes problemas, aliados ao constante crescimento no consumo dos materiais plásticos, tem evidenciado que o desenvolvimento de técnicas de reciclagem dos resíduos plásticos é uma necessidade. A disposição destes resíduos em aterros é uma solução que não deveria ser utilizada como procedimento padrão, resultado da grande dificuldade de encontrar locais adequados para instalação de aterros, da crescente oposição das populações e pelo fato de existir o perigo de contaminação dos solos (MIRANDA, 2009; KAHLOW, 2007). Além disso, a disposição de materiais plásticos em aterros constitui desperdício de energia e de matéria-prima (PINTO *et al.*, 2012).

Segundo Pierella *et al.* (2005), os materiais poliméricos são reciclados convencionalmente pelos seguintes métodos:

- Reprocessamento mecânico dos plásticos usados, que é a técnica de reciclagem mais utilizada, embora o produto formado possua qualidade inferior à do plástico de origem e só possa ser aplicado a cerca de 35% do resíduo plástico disponível;
- Incineração de plásticos para recuperação de energia, que, apesar de ser bastante eficiente, pode ocasionar a liberação de gases nocivos, reforçando o problema da poluição atmosférica;

- Degradação térmica ou catalítica controlada, formando principalmente produtos gasosos e líquidos, que podem ser utilizados com combustíveis ou matéria-prima de processos químicos e de indústria de transformação.

As técnicas de reciclagem química constituem possíveis soluções para o problema de reciclagem dos resíduos plásticos, na medida em que permite converter e incorporar os resíduos como matérias-primas nos processos industriais, reduzindo o potencial de contaminação do ambiente. Assim, um material considerado como resíduo pode ser novamente incorporado no processo produtivo, resultando em produtos de maior valor agregado e em novas fontes de matéria-prima para a indústria química e petroquímica (MIRANDA, 2009; ROY *et al.*, 1999; GOULART *et al.*, 1999).

1.2 Motivação

O poli(metacrilato de metila), PMMA, é um polímero de valor elevado, quando comparado com outros polímeros de amplo uso. Quando submetido à pirólise (tratamento térmico a temperaturas elevadas), o PMMA sofre despolimerização, resultando na produção do monômero inicial, o metacrilato de metila (MMA). Por conta disso, diversos estudos vêm sendo conduzidos com a finalidade de recuperar MMA a partir do PMMA. Entretanto, a maioria dos trabalhos publicados faz uso do homopolímero, na forma termoplástica, demonstrando apenas que é possível obter conversões elevadas do polímero em monômero. Algumas poucas pesquisas estudam os componentes impuros formados no processo de degradação controlada e poucos trabalhos analisam o reuso do monômero em processos de polimerização.

Baseado no conhecimento disponível, não é óbvio admitir que é possível despolimerizar PMMA proveniente de resíduos da indústria de materiais dentários, que adiciona pigmentos e outros aditivos ao polímero, além de utilizar agente reticulante nas reações de polimerização, fazendo com que as cadeias poliméricas formem uma rede altamente interligada e transformando o material dentário em termorrígido com maior resistência térmica e resistência a solventes. Além disso, tampouco é óbvio que é possível purificar o líquido obtido no processo de pirólise para uso posterior em processos de polimerização, tornando possível a fabricação de produtos com propriedades comparáveis às de um polímero produzido nas mesmas condições, mas como monômero comercial virgem.

1.3 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar o processo de degradação térmica controlada por pirólise dos resíduos da indústria de materiais dentários baseados em PMMA, visando a maximização da recuperação da fração líquida e do monômero MMA, em função da manipulação de diferentes variáveis operacionais.

1.3.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos perseguidos deste estudo são:

- Realizar a pirólise de aparas de resinas dentárias à base de PMMA, provenientes da indústria de materiais dentários;

- Qualificar a fração líquida obtida do processo de pirólise e quantificar os teores de monômero dessa fração;
- Estudar o processo de purificação da fração líquida resultante da etapa de pirólise;
- Realizar a polimerização do monômero reciclado em processos usuais de polimerização em suspensão;
- Qualificar o polímero obtido, comparando algumas propriedades do material obtido com as propriedades do polímero obtido a partir do monômero comercial virgem nas mesmas condições de polimerização;
- Realizar uma avaliação preliminar da cinética de despolimerização das aparas de PMMA no processo de pirólise.

1.4 Estrutura da Dissertação

Essa dissertação de mestrado está estruturada em seis capítulos descritos brevemente a seguir. O Capítulo I apresentou uma pequena introdução do problema, além de discutir os principais objetivos perseguidos e as principais motivações para o desenvolvimento deste estudo. No Capítulo II é apresentada uma breve revisão bibliográfica, destacando os principais trabalhos acerca da pirólise do poli(metacrilato de metila). No Capítulo III são descritos os materiais e métodos empregados ao longo de toda a pesquisa, descrevendo-se com detalhes os procedimentos experimentais empregados em todas as fases do estudo. No Capítulo IV os resultados obtidos são apresentados e discutidos detalhadamente. O Capítulo V apresenta as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, no Capítulo VI são apresentadas as referências bibliográficas.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

2.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas a partir da união, por ligações covalentes, de moléculas menores, chamadas genericamente de monômeros. A palavra polímero vem do grego *poli* (muitas) + *mero* (partes). As reações que transformam as moléculas de monômero são chamadas de reações de polimerização. As estruturas moleculares resultantes da incorporação dos monômeros às cadeias poliméricas são chamadas de meros (MANO e MENDES, 1999).

Os polímeros são utilizados pelo homem moderno extensamente, sendo empregados nas roupas de nylon, nos tubos de poli(cloreto de vinila) (PVC), nos copos descartáveis, nas garrafas de poli(tereftalato de etileno) (PET), nos faróis dos carros, entre muitas outras aplicações.

O fato da estrutura molecular destes materiais ser muito complexa faz com que a variação de um único fator, como a massa molar ou a morfologia, altere completamente a aplicação final. Como exemplo, o PMMA pode ser utilizado como substituto do vidro em embalagens e na indústria de construção civil, mas é também utilizado para a produção de lentes de contato e resinas dentárias, que exigem alto grau de biocompatibilidade e baixa toxicidade (SANTOS, 2007).

Os polímeros recebem muitas classificações, que podem ser propostas sob diferentes aspectos, que dependem das características dos monômeros, do processo de produção ou da aplicação final. De forma simplificada, os polímeros podem ser classificados de acordo com a ocorrência na natureza (naturais ou sintéticos), a composição química e estrutura molecular das cadeias, a estrutura molecular dos monômeros, o mecanismo de crescimento da cadeia polimérica, o processo de polimerização e a sua utilização industrial (MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004). A seguir são descritas as classificações mais pertinentes para os objetivos do presente trabalho.

Polímeros naturais são aqueles encontrados espontaneamente na natureza. De uma forma geral, esses materiais apresentam estruturas moleculares mais complexas que as dos polímeros sintéticos. Alguns exemplos de polímeros naturais são as proteínas, o amido, a borracha natural e a celulose. Os polímeros sintéticos são aqueles produzidos industrialmente a partir de moléculas de baixa massa molar. Como exemplos clássicos, podem ser citados os poliestirênicos, os poliacrilatos e os polimetacrilatos (VAUTHIER *et al.*, 2009; LUCAS *et al.*, 2001).

Os polímeros também podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular das cadeias como lineares, ramificados ou reticulados. Os polímeros lineares são aqueles que possuem apenas uma cadeia principal, em que os monômeros se ligam de forma sequencial e contínua. Polímeros ramificados são aqueles que possuem ao menos uma unidade métrica completa e pendente na cadeia principal. É importante ressaltar que os grupos laterais dos m constituintes da cadeia principal não são considerados como ramificações. Os polímeros reticulados são aqueles em que as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma espécie de rede tridimensional. Estas ligações são denominadas ligações cruzadas, *crosslinks* ou ainda reticulações. 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. Polímeros com alta densidade de ligações cruzadas tendem a apresentar resistência térmica elevada e serem pouco solúveis em solventes quando comparados com polímeros de composição similar, mas configuração linear (ODIAN, 2004; CANEVAROLO, 2006; LUCAS *et al.*, 2001).

Quanto ao mecanismo de polimerização, os polímeros podem ser classificados como de condensação ou de adição. Os polímeros de condensação são obtidos a partir da reação entre monômeros polifuncionais, assim como as diaminas e os diácidos, ocasionando quase sempre na eliminação de uma molécula pequena, como H₂O, HCl ou NH₃. Neste tipo de reação o tamanho médio das cadeias cresce lentamente com a conversão, uma vez que a incorporação ocorre por meio das reações entre os grupos funcionais das estruturas formadoras. Os polímeros de adição são aqueles formados pela adição sequencial de monômeros às cadeias, sem que ocorra usualmente a perda de uma molécula pequena. Nestas reações, o tamanho da cadeia depende pouco da conversão, sendo obtidas cadeias longas nos instantes iniciais da reação (ODIAN, 2004; CANEVAROLO, 2006; LUCAS *et al.*, 2001).

Quanto ao comportamento mecânico, termoplásticos são materiais polimérico sólidos na temperatura de utilização, mas podem ser fundidos reversivelmente, sendo possível moldá-los várias vezes. Quando fundidos e resfriados, termoplásticos se solidificam e adquirem a forma do molde, sendo recicláveis mecanicamente. Estes polímeros são solúveis em solventes convencionais e apresentam cadeia linear ou ramificada. Os materiais termorrígidos, por sua vez, são insolúveis, infusíveis e não recicláveis por via mecânica, uma vez que não fundem reversivelmente quando submetidos a variação de temperatura. Na maior parte das vezes, isto se deve ao fato de as cadeias macromoleculares estarem unidas por meio de ligações cruzadas (CANEVAROLO, 2006; LUCAS *et al.*, 2001).

2.1.1 Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

O PMMA foi o primeiro polímero acrílico obtido industrialmente, por Rohm e Maas, em 1927, sendo comercializado originalmente como uma solução do polímero em solvente orgânico (BRISTON e MILES, 1975). O PMMA, também conhecido como vidro acrílico, é um homopolímero termoplástico obtido por intermédio da polimerização do monômero metacrilato de metila (MMA). A estrutura molecular básica do PMMA está representada na Figura 1.

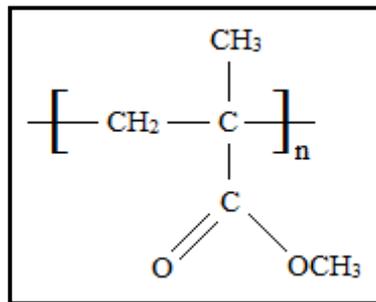


Figura 1 - Estrutura molecular básica do PMMA.

O PMMA é um polímero essencialmente amorfo, rígido e incolor. Outra característica do PMMA é a alta resistência química, embora seja suscetível ao ataque de agentes oxidantes e alcalinos. O PMMA possui densidade de $1,19 \text{ g/cm}^3$ e temperatura de transição vítrea de aproximadamente 105°C (BRANDUP *et al.*, 1999).

Por causa da rigidez e transparência, o PMMA tem sido largamente utilizado na produção de faróis de carro, utensílios domésticos, lentes de óculos, entre outras aplicações importantes. Na medicina, é utilizado para fabricação de próteses ósseas, lentes de contato, cápsulas para ingestão de medicamentos por via oral e próteses dentárias (PEIXOTO, 2007).

2.1.2 Processo de Polimerização

Incontáveis são os processos por meio dos quais os materiais poliméricos podem ser produzidos (ARSHADY e LEDWITH, 1983). Segundo Odian (2004), como já apresentado, o crescimento das cadeias poliméricas ocorre por meio de dois mecanismos básicos: a polimerização em cadeias e a polimerização em etapas. Cada tipo de mecanismo apresenta características próprias que influenciam o processo usado para fabricar os polímeros, gerando materiais com as mais variadas propriedades, visando a diferentes aplicações finais (ARSHADY e LEDWITH, 1983).

Para que ocorra a polimerização em cadeia, faz-se necessário que a reação se inicie a partir de uma espécie ativa produzida por um iniciador ou um catalisador. Este tipo de polimerização é normalmente constituída por três etapas. A primeira etapa é a iniciação, em que ocorre a produção da espécie ativa e a incorporação de uma primeira molécula de monômero. A segunda etapa é a propagação, que resulta na incorporação sequencial de meros e no crescimento da cadeia. Finalmente, na etapa de terminação ocorre a interrupção do crescimento das cadeias poliméricas (ODIAN, 2004; MANO e MENDES, 1999).

Na polimerização em etapas, ao menos dois grupos funcionais distintos reagem entre si, ocasionando o crescimento das cadeias poliméricas. Esse mecanismo faz com que o tamanho das cadeias cresça aos saltos, obtendo-se massa molares elevadas somente com conversões muito próximas de 100% (ODIAN, 2004).

Os processos de polimerização podem ser genericamente classificados em homogêneos e heterogêneos. A polimerização homogênea ocorre em apenas uma fase, como na polimerização, em massa e em solução. Uma das desvantagens destes sistemas é que as altas viscosidades atingidas podem interferir no controle das condições da reação. Nos

processos heterogêneos existem ao menos duas fases, sendo que uma contém o polímero e a outra contém um meio diluente. O monômero pode estar presente em um dos meios ou em ambos. As técnicas de polimerização em sistemas heterogêneos mais importantes comercialmente são a polimerização em lama, a polimerização em emulsão, a polimerização em suspensão, a polimerização em fase sólida e a polimerização em fase gasosa (MANO e MENDES, 1999; ARSHADY, 1992). O PMMA é produzido principalmente por intermédio do processo de polimerização em suspensão; por isso, este processo é descrito mais detalhadamente a seguir.

A polimerização em suspensão é caracterizada pela dispersão de uma fase que contém um ou mais monômeros e um iniciador dissolvido em uma segunda fase contínua. A dispersão é garantida pela combinação e uso de agitação vigorosa e agentes de suspensão. Com o andamento da reação, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura pegajosa e viscosa, até constituírem partículas rígidas (YUAN *et al.*, 1991; MACHADO *et al.*, 2007).

De acordo com Silva (2002), quando comparada a processos de polimerização em massa, em emulsão ou em solução, a polimerização em suspensão apresenta como vantagem os baixos níveis de impureza no produto final, que é obtido na forma particulada, apresentando baixo custo de separação. Além disso, o processo apresenta baixo custo de operação e flexibilidade para variar as propriedades da partícula, apresentando ainda excelente transferência de calor e controle de tamanho de partícula em uma faixa estreita.

Por outro lado, a polimerização em suspensão também apresenta desvantagens, sendo elas (SILVA, 2002):

- Uso de elevadas quantidades de água;
- Depósito de polímero nas paredes do reator, agitadores e outras superfícies;

- Baixa produtividade para um reator de mesma capacidade, se comparada à polimerização em massa.

2.2 Polimerização em Suspensão do Metacrilato de Metila

O MMA é o principal monômero da classe dos metacrilatos, sendo responsável por cerca de 90% do volume mundial de produção desses materiais (ODIAN, 2004). A polimerização do MMA é normalmente conduzida por polimerização via radicais livres, sendo iniciada por um iniciador do tipo peróxido orgânico ou do tipo azo composto, que gera radicais livres por aquecimento. Os radicais livres reagem com as ligações duplas do monômero, promovendo a reação de polimerização em cadeia que dá origem ao PMMA, como ilustrado no esquema da Figura 2 (SANTOS, 2007).

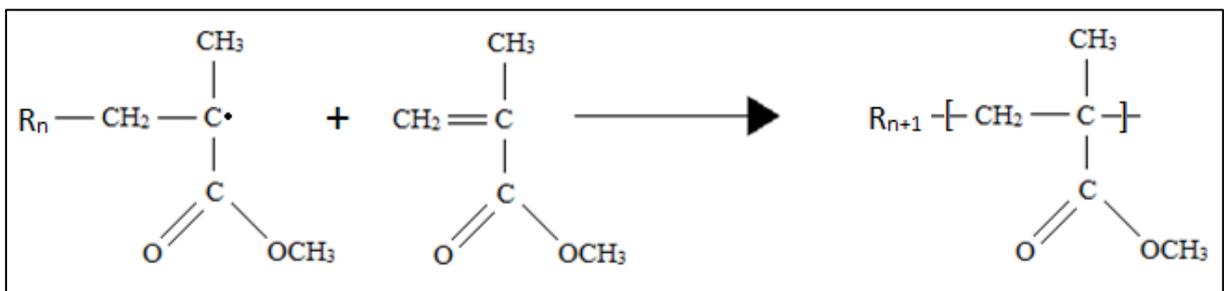


Figura 2 - Esquema da reação de polimerização do MMA por via radicalar.

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

A etapa subsequente a iniciação é a etapa de propagação. Esta etapa é muito rápida, mas a mais importante na reação de poliadição, pois resulta no crescimento da cadeia (MANO e MENDES, 1999). 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 (ODIAN, 2004).

A terminação é a etapa final de crescimento da cadeia polimérica numa reação de poliadição. A desativação da cadeia pode ser causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia ativa para outra (desproporcionamento) ou pela reação entre dois macrorradicais livres (combinação). Por isso, para a obtenção de massas molares elevadas, é essencial que não haja excesso de centros ativos no meio reacional. Podem ocorrer ainda outras reações, chamadas de reações de transferência de cadeia, em que o centro ativo de uma cadeia em crescimento é transferido para uma molécula de monômero, iniciador ou solvente, sem a incorporação à cadeia, por transferência de um átomo de hidrogênio, por exemplo. Essa reação pode gerar o crescimento de uma nova cadeia ou aparecimento de ramificações, quando a transferência ocorre para moléculas de polímero (ODIAN, 2004; MANO e MENDES, 1999). Mesmo quando ocorre em baixas frequências, as reações de transferência de cadeia podem ser fundamentais para a interpretação da estrutura molecular e das propriedades finais do produto polimérico, exercendo grau de influência sobre as aplicações resultantes (PINTO, 2013).

Os efeitos gel e vítreo são fenômenos cinéticos típicos das reações de polimerização radicalares. Esses fenômenos correm em função da elevação da viscosidade do meio reacional, que ocasiona decréscimo da mobilidade das espécies do meio, podendo tornar algumas reações limitadas pela difusão. Dessa forma, as taxas de terminação e de propagação podem ser reduzidas drasticamente (MACHADO *et.al.*, 2007; SANTOS, 2007).

O efeito gel ocorre quando a mobilidade das cadeias em crescimento é fortemente reduzida pela alta viscosidade do meio. Quando isso ocorre, a velocidade de terminação cai drasticamente (POLLACO *et al.*, 1996), resultando na auto-aceleração da polimerização e provocando em muitos casos o descontrole térmico da reação. O efeito vítreo ocorre quando a constante cinética de propagação diminui em função da queda da mobilidade das moléculas de monômero num meio altamente viscoso (ou sólido). A consequência deste fenômeno é a interrupção da reação. Ambos os fenômenos, efeito gel e vítreo, levam ao alongamento da distribuição de massa molar e afetam fortemente as propriedades finais dos polímeros. Entretanto, o efeito gel é responsável pelo aumento da massa molar do polímero, enquanto o efeito vítreo acaba por reduzi-la (KIPARISSIDES *et al.*, 1996; KALFAS *et al.*, 1993; MASCHIO *et al.*, 1994).

Uma importante característica do produto final do processo de polimerização em suspensão é a distribuição dos tamanhos de partículas (DTP). A distribuição de tamanhos de partícula afeta muitas aplicações, em particular na área biomédica, ficando evidente a importância de entender o processo de formação das partículas durante a polimerização, assim como as variáveis que a afetam (SANTOS, 2007). Existem diversos fatores que afetam a evolução de tamanhos em uma dispersão líquido-líquido. Estes fatores podem estar relacionados à geometria do sistema, aos parâmetros operacionais e às características físicas do meio (ODIAN, 2004; YUAN *et al.*, 1991; MACHADO *et al.*, 2007). Dentre esses, é possível citar:

- Fatores geométricos do reator (tipo, tamanho, razão altura/diâmetro), do agitador (tipo, localização, razão de diâmetros entre agitador e o reator) e chicanas (presença ou não no reator, tamanho e número);

- Parâmetros operacionais, como tipo de processo (batelada, semi-batelada ou contínuo), a frequência de agitação, a fração volumétrica de monômero, a temperatura e adição de estabilizantes (tipo e concentração);
- Características físicas do meio, como a tensão interfacial entre a fase dispersa e a fase contínua, a densidade do meio, a viscosidade e o pH.

2.3 Uso do PMMA na Indústria Odontológica

O primeiro material destinado à produção de dentes artificiais e utilizados para a fabricação de próteses removíveis totais e parciais foi a cerâmica odontológica. Os dentes obtidos a partir deste material apresentam como vantagens a durabilidade, dureza, resistência à ação de solventes orgânicos, estabilidade dimensional e de cor e resistência ao desgaste. Entretanto, esses materiais desgastam o esmalte dentário dos dentes, apresentam baixa resistência ao impacto e dificuldade de caracterização, na forma desgastada ou polida. Além disto, estes materiais não permitem a união química eficiente à base acrílica da prótese (APPELBAUM, 1984).

Em 1940 surgiu um novo conceito para a confecção laboratorial de próteses e produtos dentários, com a fabricação de dentes de plástico. A matéria-prima básica utilizada para fabricação desses dentes foi a resina acrílica à base de PMMA (CORNELL *et al.*, 1957). Segundo Hirano *et al.* (1998), os dentes de resina acrílica unem-se adequadamente à resina da base da prótese, além de serem resistentes a trincas, ao ataque de solventes orgânicos e ao impacto. São também facilmente desgastados na aplicação e permitem acréscimos e repolimentos, para facilitar ajustes estéticos e oclusionais. Entretanto, apresentam como

desvantagens a instabilidade de cor e à susceptibilidade à absorção de fluidos, o que pode ocasionar alguma instabilidade física e química (SATOH *et al.*, 1993).

Nos anos 50, os dentes fabricados com resina acrílica passaram a receber a adição de agentes de reticulação na formulação. Os agentes de reticulação são moléculas de monômeros com mais de uma ligação dupla reativa, como a dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA). Os agentes de reticulação promovem o cruzamento entre as cadeias polimérica, contribuindo com o aumento de massa molar, a formação de ramos e a melhoria da resistência mecânica da resina (ANUSAVICE, 1998).

Para a produção de dentes artificiais e de resinas dentárias, os constituintes da resina acrílica são fornecidos na forma de pó e líquido. O pó é composto por microesferas pré-polimerizadas, cujos componentes são fundamentalmente o PMMA e o peróxido de benzoíla (BPO), que é o iniciador da reação de polimerização. O líquido tem como componente principal o monômero MMA. O líquido, quando misturado ao pó, tem a função de dissolvê-lo parcialmente e produzir uma massa plástica, que é adaptada ao molde para cumprir sua finalidade. O uso da proporção correta entre o pó e o líquido é importante para a obtenção de propriedades ideais. O agente de ligação cruzada também pode ser adicionado ao líquido, numa proporção de 1 a 2% (ANUSAVICE, 1998). A mistura do pó com o líquido deve ser polimerizada, sendo a reação desencadeada por energia luminosa, micro-ondas ou energia térmica. A resina polimerizada deve apresentar uma superfície lisa, dura e vítrea (PADILHA e SOUZA, 1997; CHASSOT, 2001; BANTING e HILL, 2001).

2.4 Gestão de Resíduos Plásticos

A produção de transformados plásticos no Brasil e no mundo vem aumentando continuamente há décadas, numa clara demonstração do enorme sucesso conseguido por esses materiais nas mais variadas aplicações, conforme mostrado na Figura 3 (ABIPLAST, 2012). Aliado a isto, observa-se um aumento na produção de resíduos plásticos. Esta situação tem contribuído para a crescente produção de resíduos sólidos, uma vez que 5 a 20% desse resíduo é constituído por resíduos plásticos (PINTO *et. al.*, 2012).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define resíduos sólidos como os “restos” das atividades humanas consideradas pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis (CARNEIRO, 2007). De acordo com a origem, os resíduos plásticos podem ser classificados como municipais ou industriais, sendo que ambos possuem características diferentes e também são submetidos a formas diferentes de gestão.

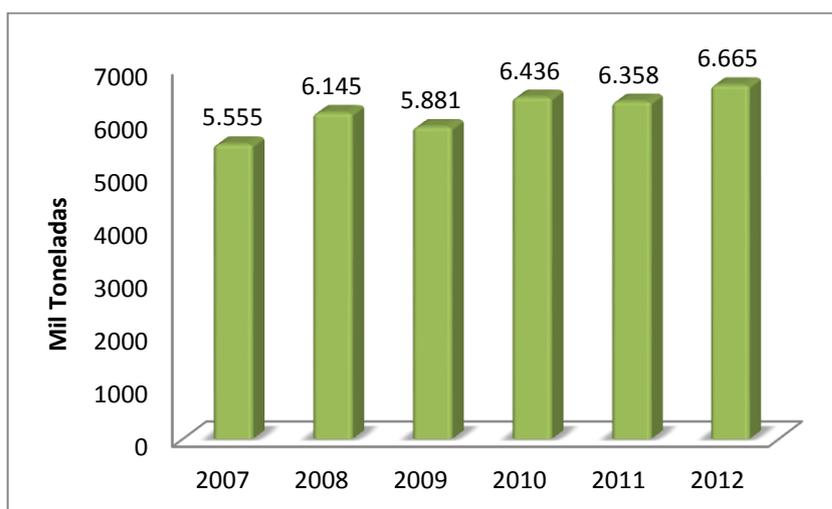


Figura 3 - Produção de transformados plásticos no Brasil ao longo dos anos.

Segundo Panda *et al.* (2010) os resíduos plásticos municipais fazem parte dos resíduos sólidos urbanos (RSU), que são descartados e recolhidos como resíduos domésticos. Os objetos domésticos (embalagens de comida, garrafas de bebidas, utensílios descartáveis), agrícolas (sacos de ração e fertilizantes, lonas), fios e cabos, destroços de automóveis, dentre outros, são exemplos de resíduos plásticos municipais. Para serem reciclados, faz-se necessária a separação preliminar dos resíduos plásticos dos demais resíduos domésticos.

Os resíduos industriais são oriundos dos processos industriais. Estes resíduos também são conhecidos como resíduos primários, provenientes dos processos de fabrico, processamento e acondicionamento. Os resíduos plásticos industriais são gerados por várias indústrias, como a indústria elétrica e eletrônica, de construção civil (tubos de PVC, telhas e chapas), de automóveis e, no caso do presente trabalho, de produção de resinas dentárias. Grande parte dos resíduos sólidos industriais são limpos e livres de contaminação, possuindo características semelhantes às dos produtos acabados e estando disponíveis em quantidades significativas, o que facilita a reciclagem. Pode-se afirmar com segurança que mais de 95% do resíduo plástico industrial é reciclado, embora haja nichos de aplicação onde os percentuais são bem menores (PANDA *et al.*, 2010).

Diferentes métodos são usados para tratamento dos diferentes tipos de resíduos, como mostrado na Figura 4. Um dos grandes problemas da maioria dos plásticos não biodegradáveis é a sua destinação final pós-consumo, já que o tempo de vida do resíduo descartado no meio ambiente pode ultrapassar os 100 anos (LIN e YEN, 2005).

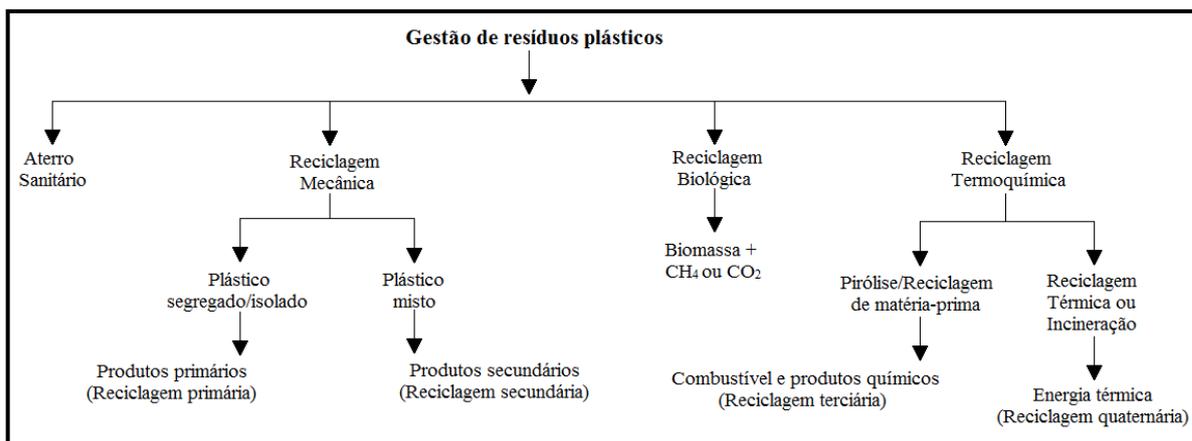


Figura 4 - Diferentes métodos de gestão de resíduos plásticos (proposto por Panda *et. al.*, 2010).

De um modo geral, pode-se dizer que as técnicas de reciclagem primária propõem a reutilização dos plásticos como produtos com propriedades semelhantes às dos materiais descartados. As técnicas de reciclagem secundária propõem a trituração, fusão e reprocessamento das misturas de resíduos plásticos para a fabricação de produtos de menor valor agregado. As técnicas de reciclagem terciária convertem os resíduos plásticos em matérias-primas para uso industrial. Finalmente, as técnicas de reciclagem quaternária propõem a recuperação de energia dos resíduos plásticos, por intermédio da combustão ou da incineração dos resíduos (WONG, 2006).

Aterros sanitários e incineração são métodos de tratamento tradicional, para os resíduos plásticos. Os aterros apresentam baixos custos de implementação e operação; entretanto, os resíduos plásticos ocupam grandes volumes e não são facilmente biodegradáveis. Além disso, os aterros contribuem para o desperdício de energia e matéria-prima. A recuperação de energia por incineração ainda é um processo caro, resultando também na emissão de gases do efeito estufa (SOUSA, 2008). Desta forma, as técnicas de reciclagem química constituem processos ambientalmente atrativos para a recuperação dos

resíduos plásticos, que não podem ser reciclados mecanicamente, como no caso das resinas dentárias.

2.5 Processo de Pirólise do PMMA

A pirólise, derivada do grego *pyr* (fogo) e *lysis* (desprendimento), despolimerização, ou ainda degradação térmica, é conhecida há muito tempo, constituindo um processo para decomposição de compostos orgânicos por ação exclusiva do calor e na ausência de oxigênio. Como as reações de pirólise são fortemente endotérmicas, provocando a degradação das moléculas mais pesadas em moléculas de menor massa molar (MORRYSON e BOYD, 1993). Durante este processo termoquímico, é promovida a conversão dos produtos sólidos originais em compostos gasosos, sólidos ou líquidos, cujas proporções relativas dependem do método e dos parâmetros reacionais utilizados, tais como pressão e temperatura (COSTA, 2006).

Do ponto de vista cronológico, julga-se que o processo de pirólise é milenar, pois existem registros de que os egípcios utilizavam esta tecnologia para obter os produtos que aplicavam nos processos de embalsamento e na indústria náutica (COSTA, 2006). Winkler, no ano de 1926, desenvolveu as primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos. Com base nos estudos de Winkler, no fim da Segunda Guerra Mundial os alemães foram capazes de produzir gases combustíveis, como o metano e o isobutano, a partir de resíduos domésticos, usando-os para mover suas frotas (LIMA, 1991). Atualmente, os processos pirolíticos mais pesquisados são aqueles destinados à obtenção de produtos líquidos, que podem ser usados como combustíveis ou como matéria-prima para certos setores da indústria química, usando como matéria-prima os derivados de resíduo sólido municipal e de resíduo polimérico industrial (LIMA, 1991, CAPUTO e PELAGAGGE, 2002).

O processo de pirólise pode ser afetado por diversos fatores, como apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Variáveis do processo de pirólise e seus respectivos efeitos (adaptado de PARADELA, 2007).

Parâmetro	Efeito
Composição Química	Os produtos primários da pirólise estão diretamente relacionados com a estrutura e composição dos reagentes e com o mecanismo particular de decomposição.
Temperatura de reação	O aumento de temperatura favorece a quebra das ligações e a produção de moléculas menores. A conversão aumenta com a temperatura, resultando na diminuição do teor de compostos alifáticos, aumento dos produtos gasosos (C ₂ -C ₄) e redução dos produtos líquidos. O efeito de catalisadores nos rendimentos e estrutura molecular dos produtos diminui com o aumento da temperatura.
Velocidade de aquecimento	O aumento da velocidade de aquecimento favorece a quebra das ligações e a produção de moléculas menores.
Tempo de reação	Maiores tempos de residência favorecem a conversão secundária dos produtos iniciais, produzindo mais resíduos sólidos e compostos termicamente mais estáveis, diminuindo a importância da estrutura original do polímero. O efeito do tempo de residência sobre o rendimento dos produtos é mais pronunciado a temperaturas mais baixas.
Tipo de reator	O tipo de reator determina a qualidade da transferência de calor e a importância da agitação.
Pressão de operação	Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reativos, formando mais resíduo carbonoso.
Tamanho médio das partículas	O aumento no tamanho médio das partículas pode promover o aumento do gradiente de temperatura dentro da partícula. Dessa forma, durante o transporte através dos poros da partícula, o alcatrão pirolítico é quebrado, formando metano e monóxido de carbono. Assim, quanto maior a partícula, maior deve ser a taxa de transferência de calor para que as reações de degradação ocorram de forma eficiente. Em partículas menores, a transferência de calor é mais uniforme e o tempo de formação de reações secundárias é mais curto, maximizando a formação de condensáveis.

Continuação da Tabela 1

Presença de gases	A presença de gases pode gerar calor por oxidação parcial, diluir os produtos gasosos e influenciar o equilíbrio termodinâmico, afetando a cinética e o mecanismo de reação.
Catalisadores	O uso de catalisadores pode afetar significativamente os mecanismos e o comportamento cinético das reações.

A degradação térmica controlada pode ser realizada em vários tipos de reatores, quer na escala laboratorial, quer na escala industrial. Os reatores mais utilizados para esse fim são os reatores de leito fixo, de leito fluidizado borbulhante, de leito fluidizado circulante, de pirólise ablativa, de cone rotativo e de pirólise a vácuo (MARTINI, 2009; HENRIQUES, 2012), como descritos a seguir:

- Pirólise em leito fixo: estes reatores consistem de estruturas tubulares feitas em aço inox ou vidro e apresentam como principais características os longos tempos de residência, as baixas velocidades de aquecimento e o baixo rendimento em compostos líquidos, favorecendo a formação de compostos sólidos e gasosos (MARTINI, 2009; HENRIQUES, 2012);
- Pirólise em leito fluidizado: neste tipo de reator o material a ser pirolisado deve ser finamente reduzido (condição essencial para que o leito seja fluidizado), sendo mantido em movimento contínuo na zona de aquecimento; a rápida transferência de calor favorece a produção de líquidos; a operação deve ser conduzida em atmosfera inerte e com altas taxas de aquecimento (TSAI *et al.*, 2005; HENRIQUES, 2012);
- Pirólise a vácuo: com relação aos demais reatores, este reator apresenta menor capacidade de transferência de calor, operando em tempos de residência intermediários e processando partículas de maior tamanho (HENRIQUES, 2012).

De acordo com as condições operacionais, diferentes tipos de pirólise podem ser definidas, como descritos em seguida (COSTA, 2006; PARADELA, 2007):

- Pirólise lenta: utiliza baixas temperaturas (até 500 °C), baixas velocidades de aquecimento (até 2 °C/s) e tempos de residência elevados (que pode chegar a dias), tendo como objetivo a produção de composto sólido, como na produção clássica de carvão vegetal a partir da biomassa vegetal;
- Pirólise convencional: difere da pirólise lenta apenas nas maiores velocidades de aquecimento (1 a 10 °C/s);
- Pirólise rápida: as velocidades de aquecimento são superiores (10 a 200 °C/s) e as reações são conduzidas a temperaturas inferiores a 600°C, baixos tempos de residência; os vapores formados são rapidamente arrefecidos por condensação, com o objetivo de maximizar a fração líquida de produtos;
- Pirólise instantânea (também designada de “flash”): as velocidades de aquecimento são bastante elevadas (superiores a 1000 °C/s), com tempos de residência bastante rápidos (menores que 2 s) e temperaturas inferiores a 650 °C; este tipo de pirólise utiliza partículas sólidas muito pequenas para maximizar as taxas de transferência de calor e a produção de compostos líquidos;
- Gaseificação pirolítica: realizadas com o objetivo de maximizar a produção de gases, utilizam altas temperaturas e tempos de residência elevados;
- Pirólise sob vácuo: o material a ser pirolisado é aquecido sob vácuo, com o intuito de reduzir o ponto de ebulição, evitar reações químicas adversas e maximizar a produção de compostos líquidos; são utilizadas velocidades de aquecimento entre 2 e 14 °C/s, com tempos de residência curtos (2 a 20 s), temperaturas inferiores a 650 °C e pressão absoluta entre 2 e 400 mmHg.

A pirólise de polímeros só é considerada como uma despolimerização quando há produção de monômeros em concentrações elevadas, como por exemplo no caso do poliestireno (PS) e do PMMA, que podem ser degradados termicamente com a formação de grande quantidade do respectivo monômero (AGUADO e SERRANO, 1999). A decomposição térmica dos polímeros ocorre fundamentalmente por intermédio de um mecanismo radicalar que está associado a três processos (AGUADO e SERRANO, 1999; PARADELA, 2007; COSTA 2006):

- I) Cisão aleatória (“random cracking”), que ocorre em qualquer ponto da cadeia polimérica, originando a formação de fragmentos poliméricos (produtos primários) e radicais livres, que por sua vez podem sofrer novas reações de cisão aleatória;
- II) Cisão de fim de cadeia, que dá origem a pequenos fragmentos ou a pequenas cadeias de polímero; se a pequena molécula formada for o monômero, a degradação térmica pode ser considerada como uma despolimerização efetiva;
- III) Separação de substituintes funcionais que tendem a formar moléculas de reduzida massa molar, mantendo a extensão da cadeia polimérica, embora a separação das moléculas de baixa massa molar possa ser acompanhada pela quebra da cadeia principal.

Particularmente, o mecanismo de degradação térmica do PMMA tem sido estudado há mais de seis décadas, consistindo de 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 (ANTÓNIO, 2007). Segundo António (2007), 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. As Figuras 5, 6 e 7 mostram três tipos diferentes de iniciação.

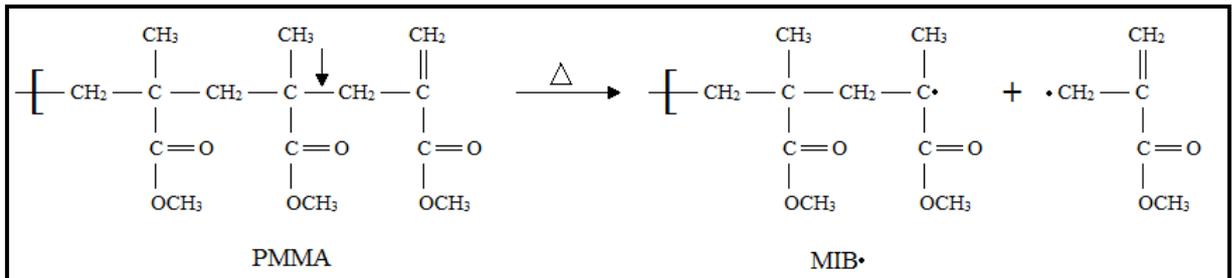


Figura 5 - Iniciação com cisão de grupo vinila terminal.

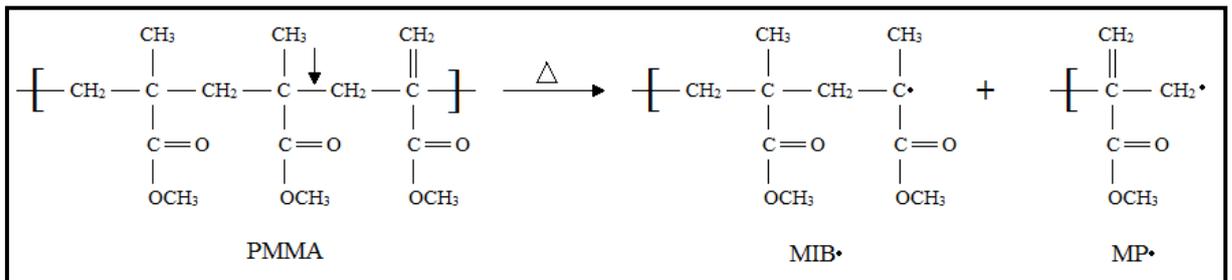


Figura 6 - Iniciação por cisão aleatória na cadeia principal.

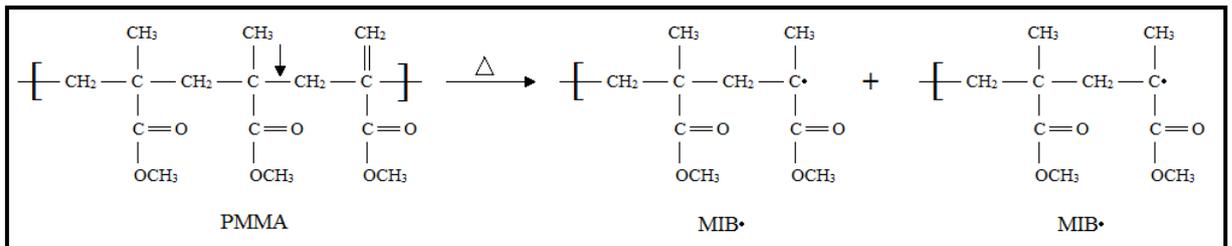


Figura 7 - Iniciação em cadeia com ligação cabeça-cabeça.

Na etapa de despropagação, o radical MIB•, formado na fase anterior, despolimerizar e produz o MMA, como mostrado na Figura 8. Esta etapa é o inverso do processo de propagação que ocorre na polimerização (ANTÓNIO, 2007).

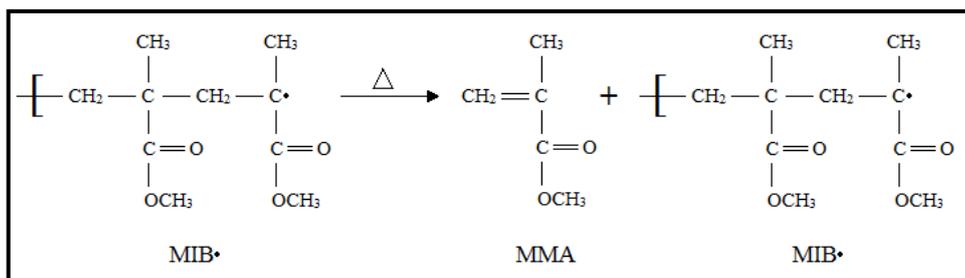


Figura 8 - Etapa de despropagação do MIB•.

A despropagação, e conseqüente produção do monômero, a partir do macrorradical primário (MP•), mostrado na Figura 9, não é tão frequente como no caso da despropagação do radical MIB• (ANTÓNIO, 2007).

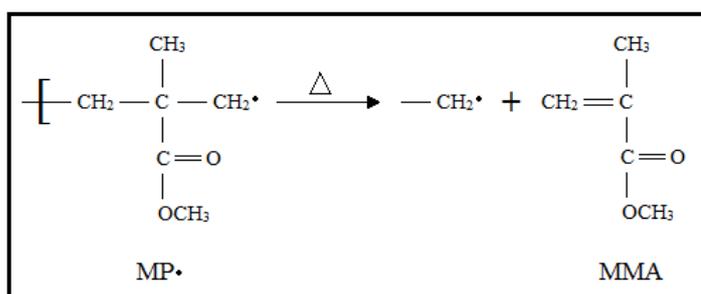


Figura 9 - Etapa de despropagação do MP•.

O processo de despropagação pode ser interrompido quando dois radicais se recombinam, inibindo a continuação da reação de acordo com a Figura 10 (ANTÓNIO, 2007).

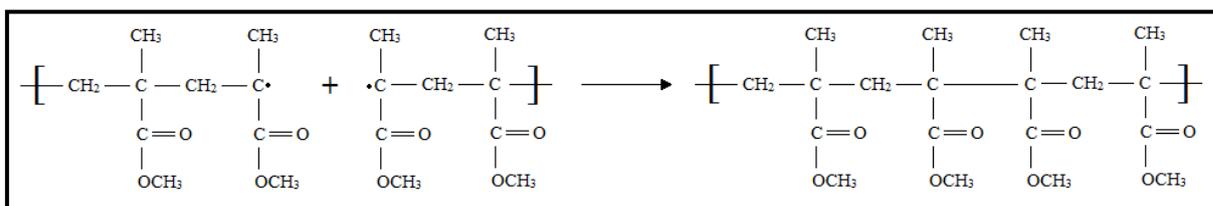


Figura 10 - Etapa de terminação.

2.6 Recuperação de MMA a partir do PMMA

A despolimerização térmica do PMMA tem sido objeto de inúmeras publicações científicas. Em 1984, McNeill e McGuinness estudaram a degradação de blendas de PMMA homopolímero e brometo de zinco a temperatura programada e em condições isotérmicas, utilizando como temperatura máxima 500 °C. Neste processo foi possível obter MMA, brometo de metila e metanol em grandes quantidades (McNEILL e McGUINNESS, 1984).

É importante ressaltar o trabalho desenvolvido por Kaminsky e seus colaboradores, na Universidade de Hamburgo. Este grupo tem realizado estudos de despolimerização térmica não catalítica e catalítica de polímeros, em reatores de leito fluidizado em escala laboratorial (300 a 3000 g/h) e em escala piloto (30 a 70 kg/h). No que diz respeito à despolimerização do PMMA, em 1991 Kaminsky e Franck provaram que é possível recuperar mais de 97% em massa do monômero MMA a partir de resina de PMMA homopolímero, em pirólise conduzida a 450 °C em leito fluidizado, embora o rendimento dependa da temperatura de pirólise. Os autores mostraram, por exemplo, que a 590 °C a fração de gás aumenta drasticamente (KAMINSKY e FRANCK, 1991).

Em 2001, Kaminsky e Eger pirolisaram PMMA preenchido com quartzo e PMMA homopolímero em um reator de leito fluidizado para recuperação de MMA. A 450 °C o PMMA homopolímero rendeu 98% em massa do monômero, sendo que o rendimento em MMA caiu para 94% a 480 °C. O polímero contendo aproximadamente 60% de areia de quartzo, rendeu 91% em massa de MMA a 450 °C (KAMINSKY e EGER, 2001).

Kaminsky e colaboradores realizaram estudos de pirólise com PMMA homopolímero e resíduos de PMMA homopolímero proveniente dos faróis de automóveis a 450, 490 e 590 °C, em reator de leito fluidizado em escala laboratorial, para tempos de residência entre 0,8 e

1,2 segundos. Os autores mostraram que o aumento da temperatura conduz à diminuição da quantidade de monômero obtida e ao aumento da fração gasosa, como demonstrado na Tabela 2 (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006).

Tabela 2 - Resultados obtidos por Scheirs e Kaminsky (2006) (% mássica).

Produtos	PMMA homopolímero			Resíduos de PMMA
	450°C	490°C	590°C	490°C
Gás	0,37	2,63	42,46	7,36
Líquido (MMA)	98,48 (97,16)	97,08 (95,48)	57,27 (54,88)	92,13 (90,99)
Sólido	0,15	0,29	0,27	0,51

Outra publicação científica relevante foi reportada por Smolders e Baeyens (2004), em que se analisou experimentalmente a pirólise do PMMA homopolímero em banho de chumbo e em um reator de leito fluidizado. Neste trabalho, observou-se que nas baixas temperaturas a reação é controlada cineticamente, enquanto nas altas temperaturas as taxas de transferência de calor restringem a velocidade de reação global (SMOLDERS e BAEYENS, 2004).

Em 2007, Achilias utilizou um leito fixo para conduzir a pirólise de PMMA homopolímero e comercial a 450 °C, obtendo 98 e 95% em massa de MMA, respectivamente. Os produtos gasosos e líquidos obtidos a partir da degradação térmica do polímero foram analisados e verificou-se que a fração de óleo era constituída principalmente por MMA, utilizado diretamente para a produção do polímero. Verificou-se que a fração de líquido da pirólise pode ser polimerizada eficientemente e produzir um polímero semelhante ao PMMA original. No entanto, apesar de presentes em pequenas quantidades, outros compostos orgânicos (ésteres metálicos, principalmente) atuam como retardadores da reação e diminuem

a temperatura de transição vítrea e amassa molar média do polímero produzido (ACHILIAS, 2007).

Em 2009, Popescu *et al.* também relataram a possibilidade de obter polímeros por intermédio da polimerização do líquido de pirólise do PMMA, que consiste basicamente de MMA, sem nenhuma purificação. O polímero obtido do MMA resultante da pirólise de PMMA homopolímero ficou transparente, enquanto que o polímero obtido da reação do MMA obtido na despolimerização de resíduo de PMMA ficou opaco devido a presença de impurezas, que influenciam as polimerizações e as propriedades dos polímeros finais (POPESCU *et al.*, 2009).

Em 2010, Lopez *et al.* realizaram a degradação térmica do PMMA em reator de leito de jorro cônico, em que a máxima recuperação de monômero foi obtida a 400 °C, sendo igual a 86,5% em massa de MMA e 6,2% em massa de acrilato de etila (LOPEZ *et al.*, 2010).

2.7 Comentários Finais

Os resultados da literatura mostraram que ensaios de pirólise com resinas à base de PMMA homopolímero vêm sendo estudados, explicitando que é possível recuperar grandes quantidades do monômero MMA, entretanto a maioria destes estudos utilizam PMMA na sua forma pura e termoplástica, e quando utilizam o líquido obtido para realizar ensaios de polimerização, não o purificam, desconhecendo, assim, o esforço para tal. Dessa forma, o presente trabalho visa estudar a despolimerização de resinas dentárias à base de PMMA, copolimerizadas com agente de reticulação, portanto termorrígidas, avaliando diversas variáveis operacionais. Em seguida, analisar o esforço necessário para a execução da

purificação do líquido obtido nos ensaios de pirólise e posteriormente realizar a polimerização do líquido purificado.

Capítulo III

Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais usados para a realização dos ensaios de despolimerização de resinas à base de PMMA, purificação do material obtido e ensaios de polimerização em suspensão de MMA. Descrevem-se também as técnicas empregadas para a caracterização dos produtos obtidos.

3.1 Reagentes

Com exceção da água, os reagentes usados não foram previamente purificados, sendo usados diretamente como recebidos. Os reagentes utilizados foram:

- Acetona P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para limpeza das vidrarias após os ensaios de despolimerização e polimerização;
- Álcool etílico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 95% de pureza, usado como solvente nas análises de GC e GC/MS;
- Octanol, fornecido pela Sigma-Aldrich com 97% de pureza, usado como padrão interno na análise de GC;
- Metacrilato de metila (MMA), fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza e estabilizado com 100 ppm de hidroquinona, usado como branco nas análises de GC e GC/MS;

- Peróxido de benzoíla (BPO), fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza e contendo 25% de umidade, usado como iniciador nas reações de polimerização;
- Poli(álcool vinílico) (PVA), fornecido pela Vetec Química Fina com 95% de pureza, grau de hidrólise de 86,5 a 89,5% e massa molar média de 86 g/mol, usado como agente de suspensão nas reações de polimerização;
- Hidroquinona, fornecida pela Vetec Química Fina com 99% de pureza, usada como inibidor da reação de polimerização quando adicionado às alíquotas retiradas no fim da reação;
- Nitrogênio gasoso, fornecido pela Linde Gás LTDA com pureza de 99%, usado para manter a atmosfera inerte nas reações de despolimerização;
- Nitrogênio líquido, fornecido pela Linde Gás LTDA, usado na reação de despolimerização em estufa à vácuo para condensar o produto gasoso e na etapa de filtração;
- Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC/Spectro, fornecido pela Tedia Company Inc., com pureza mínima de 99,9%, usado na análise de GPC como fase móvel e na solubilização das amostras;
- Água destilada, usada nos ensaios de polimerização;
- Aparas de PMMA, oriundas da produção de dentes para próteses dentárias, gentilmente fornecidas pela Dentsply Indústria e Comércio LTDA, sendo consideradas como representativas segundo a norma brasileira ABNT-NBR 10007 de 2004 – Amostragem de resíduos sólidos, e caracterizadas nas próximas seções.

3.2 Materiais e Equipamentos

Os materiais e equipamentos usados durante os ensaios de despolimerização, na etapa de purificação, nas reações de polimerização e na caracterização das amostras produzidas são descritos a seguir.

- Béqueres com capacidades variando de 30 a 800 ml, usados para pesagem dos reagentes e preparação das soluções;
- Funil de vidro, usado para a alimentação dos componentes das reações no reator;
- Bastão de vidro, usado para transferência de soluções entre diferentes vasos;
- Tubos de ensaio, usados para análises de caracterização;
- Frascos de Dewar e traps, usados para a coleta do produto obtido nos ensaios de despolimerização em estufa a vácuo e na etapa de filtração;
- Pipeta de Pasteur, usados para coletar amostras nos ensaios de polimerização;
- Frascos para amostras com capacidades variando de 10 a 1000ml;
- Balões de vidro de 50 e 250 ml, usados para coleta do produto dos ensaios de despolimerização conduzidas no mini-reator e para a destilação do produto dos ensaios de despolimerização realizados na unidade semi-piloto;
- Condensador de Liebig (reto), usado nos ensaios de despolimerização no mini-reator;
- Coluna de fracionamento Vigreux com 450 mm de altura, usada para destilar o produto dos ensaios de despolimerização realizados unidade semi-piloto;
- Cabeça de destilação com condensador do tipo dedo frio, usada na destilação do produto obtido nos ensaios de despolimerização realizados na unidade semi-piloto;

- Placa de agitação (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), usada para homogeneização das soluções empregadas;
- Balanças analíticas (BEL Equipamento Analíticos LTDA, modelo M214A com capacidade de até 210 g; BEL Equipamento Analíticos LTDA, modelo 3102 com capacidade de até 3100 g), usadas para a pesagem de reagentes e produtos;
- Manta térmica (Fisatom, modelo M102), usada para aquecimento durante a etapa de purificação;
- Bomba de vácuo (QUIMIS, modelo Q355D2, Brasil) usada nas reações de despolimerização na estufa a vácuo e na etapa de filtração;
- Estufa a vácuo (SOLAB, modelo SL 104/40, Brasil), usada nos ensaios de despolimerização conduzidos em estufa a vácuo.

3.3 Unidades Experimentais

As unidades experimentais usadas nos ensaios de pirólise, na purificação de produtos obtidos e nos ensaios de polimerização estão descritos a seguir.

3.3.1 Ensaios de Pirólise em Estufa a Vácuo

Inicialmente, os ensaios de pirólise foram realizados em uma estufa que opera sob vácuo, com capacidade de 40 l e acoplada a uma bomba de vácuo a uma pressão de 760 mmHg. A bomba era mantida ligada durante toda a reação, para verificar se era possível recuperar produtos líquidos das amostras ensaiadas. Para isso, conectou-se um trape à estufa,

por meio de uma mangueira e o trape à bomba de vácuo, por meio de outra mangueira. Para que ocorresse a condensação do produto líquido, o trape foi mantido em nitrogênio líquido no interior de um frasco de Dewar durante toda a reação. As amostras, contendo aproximadamente 100 g do material e dispostas em recipientes de alumínio, foram colocadas no interior da estufa quando a mesma já se encontrava na temperatura de reação especificada. Só então a bomba de vácuo foi ligada e o tempo cronometrado.

Nesta etapa, foram realizados ensaios de pirólise em amostras de (i) PMMA homopolímero e em pó (cujas características são apresentadas ao longo do texto), produzidas e doadas por outros alunos do laboratório, (ii) PMMA reticulado e em pó, cedidas pela mesma empresa doadora das aparas de PMMA, (iii) aparas de PMMA (cujas características são apresentadas ao longo do texto), no formato original com que foram cedidas, como pode ser observado na Figura 11. Observada a baixa conversão obtida da pirólise das aparas de PMMA mantidas no formato original, como discutido com mais detalhe no próximo capítulo, realizou-se também um segundo ensaio de pirólise com as aparas pirolisadas uma vez.

Depois de retiradas da estufa, as amostras sólidas restantes foram pesadas. As conversões foram calculadas por diferença de massas, admitindo-se que o rendimento em líquido foi completo, como descrito nas Equações 1 e 2.

$$S (\%) = \frac{S (g)}{M_i} \cdot 100 \quad (1)$$

$$L (\%) = 100 - S (\%) \quad (2)$$

onde, M_i é a massa total de amostra introduzida na estufa, S é a massa do sólido remanescente após a reação, $L (\%)$ é a conversão em líquido obtida e $S (\%)$ é a conversão de sólido.

A Tabela 3 resume as condições experimentais utilizadas nesta etapa do trabalho. O plano experimental foi conduzido segundo um plano fatorial a 2 níveis, com réplicas no ponto central, para 4 tipos de carga distintas de PMMA.



Figura 11 - Aparas de PMMA como recebidas.

Tabela 3 - Planejamento experimental das reações de pirólise conduzidas em estufa a vácuo.

<i>Experimentos*</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>
1, 8, 15 e 22	200	2
2, 9, 16 e 23	200	4
3, 10,17 e 24	250	2
4, 11, 18 e 25	250	4
5, 12, 19 e 26	225	3
6, 13, 20 e 27	225	3
7, 14, 21 e 28	225	3

*Experimentos 1 a 7 foram realizados com PMMA homopolímero; experimentos 8 a 14 foram realizados com PMMA reticulado em pó; experimentos 15 a 21 foram realizados com aparas de PMMA originais; e experimentos 22 a 28 foram conduzidos com aparas de PMMA previamente degradadas.

3.3.2 Ensaios de Pirólise em Mini-Reator de Vidro

As reações foram conduzidas numa unidade reacional no Laboratório de Processos da seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME), conforme ilustrado na Figura 12, formada por um reator de vidro 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. O reator ficava contido no interior de um forno elétrico cilíndrico com orifício de dimensões pouco maiores que o reator, para que todo o calor fosse direcionado para as do reator. Um termopar era ligado a um programador/controlador de temperatura usado para controlar a temperatura do forno.. Acima do reator encontrava-se uma conexão em forma de Y. 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. À outra boca da conexão Y foi conectado um condensador resfriado com água corrente. Os gases formados pela reação eram forçados a passar pelo condensador, sendo parcialmente condensados. A corrente líquida era então recolhida em um balão de fundo redondo, com capacidade de 50 ml, dotado de uma saída de gases para alívio da pressão. O tempo de reação foi cronometrado a partir do momento em que o sistema alcançava a temperatura de reação desejada. Para isso, a rampa de temperatura, que partia da temperatura ambiente, foi definida em 10 °C/min. Nesta etapa, os experimentos foram realizados com aparas de PMMA quebradas, com área de aproximadamente 1 cm² por partícula (Figura 13), e com PMMA homopolímero e em pó, para fins de comparação. Os experimentos realizados com aparas de PMMA foram conduzidos nas condições experimentais definidas na Tabela 4, enquanto os experimentos conduzidos com PMMA homopolímero foram conduzidos nas condições experimentais definidas na Tabela 5. Foram também realizados experimentos utilizando aparas de PMMA

reticulado sem a carga de 0,1% (em massa) de TiO_2 usado para ajuste de cor, para fins de comparação. Estes experimentos foram conduzidos nas condições experimentais definidas na Tabela 6.

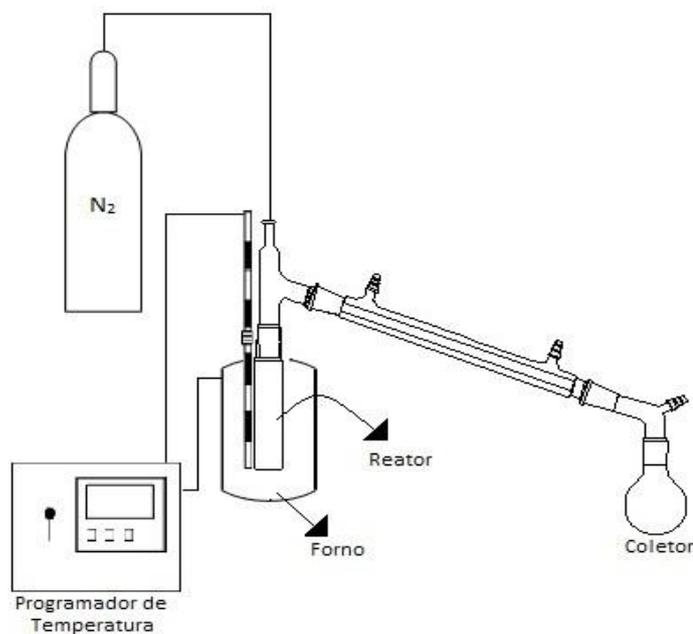


Figura 12 - Esquema ilustrativo da unidade reacional de despolimerização em mini-reator.



Figura 13 - Aparas de PMMA reticulado quebradas.

Tabela 4 - Planejamento experimental das reações de pirólise conduzidas em mini-reator com aparas de PMMA.

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>
29	250	1
30	250	2
31	300	1
32	300	2
33	400	1
34	400	2
35	450	1
36	450	2
37	350	1,5
38	350	1,5
39	350	1,5

Tabela 5 – Planejamento experimental das nas reações de pirólise conduzidas em mini-reator com PMMA homopolímero.

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>
40	250	2
41	300	2
42	400	2
43	450	2
44	350	1,5

Tabela 6 - Planejamento experimental das nas reações de pirólise conduzidas em mini-reator com aparas de PMMA reticulado sem pigmento.

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>
45, 46, 47 e 48	350	1,5

As conversões foram calculadas segundo as Equações (3) a (5).

$$S (\%) = \frac{S (g)}{M_i} \cdot 100 \quad (3)$$

$$L (\%) = \frac{L (g)}{M_i} \cdot 100 \quad (4)$$

$$G (\%) = 100 - [L (\%) + S (\%)] \quad (5)$$

onde, M_i é amassa total de amostra introduzida no reator, L é amassa de líquida obtido após a reação, S é a massa do sólido remanescente após a reação, $L (\%)$ é a conversão de líquido obtida, $S (\%)$ é a conversão de sólido obtida, e $G (\%)$ é a conversão em gases obtida.

3.3.3 Ensaios de Pirólise em Unidade Semi-Piloto

Os experimentos de despolimerização em unidade semi-piloto foram realizados no Laboratório de Processos da seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia (IME), em reator de aço inox, em modo semi-batelada, com volume interno de 2 l, onde o esquema operacional é o mesmo utilizado na unidade com mini-reator, ilustrado na Figura 14. A tampa foi unida ao reator por meio de 10 parafusos, aparafusado à tampa em dois pontos, acima do flange e outra abaixo do flange de conexão com o reator. O reator possuía um ponto de entrada de gases, por onde era alimentado o nitrogênio gasoso, para manter o meio reacional inerte e auxiliar no arraste dos gases formados. O aquecimento do reator ocorria por

meio de uma jaqueta de aquecimento. Um termopar, conectado a um programador de temperatura e usado para monitorar e controlar a temperatura do reator, encontrava-se no interior do reator e em contato com o meio sólido. Depois de formados, os gases eram encaminhados a um condensador, também fabricado em aço inox, cuja função era promover a condensação dos efluentes. O condensador teve sua temperatura controlada em 10°C por meio de um banho térmico. Depois de condensados, os produtos seguiam para um vaso coletor, fabricado em aço inox, com capacidade volumétrica de 2 ℓ. 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.



Figura 14 - Foto da unidade semi-piloto

Neste processo, utilizaram-se apenas aparas de PMMA previamente moídas, sendo que cada partícula tinha área específica de aproximadamente $0,3 \text{ cm}^2$, como é possível observar na Figura 15. O tempo de reação foi cronometrado a partir do momento em que o sistema alcançou a temperatura de reação desejada. Para isso, a rampa de temperatura, que partia da temperatura ambiente, foi definida em $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A Tabela 7 resume as condições experimentais utilizadas nesta etapa, sendo que o experimento foi realizado em triplicata. A condição de teste foi definida com base nas etapas definidas anteriormente.

Tabela 7 - Condições operacionais adotadas nas reações de pirólise conduzidas em reator semi-piloto com aparas de PMMA.

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura ($^\circ\text{C}$)</i>	<i>Tempo (h)</i>
49, 50 e 51	400	1



Figura 15 - Aparas de PMMA reticulado moídas.

As conversões foram calculadas como definido nas Equações (3) a (5).

3.3.4 Ensaio de Purificação

Nesta etapa, utilizou-se peneira molecular, lavagem com solução de hidróxido de sódio e destilação fracionada, separadamente, para purificar o líquido obtido nas reações de despolimerização em reator semi-batelada. No ensaio com peneira molecular, aproximadamente 50 g de peneira molecular 4A foram imersos em 200 ml do líquido obtido nas reações de despolimerização. No ensaio com solução de hidróxido de sódio, diluíram-se aproximadamente 10 g de hidróxido de sódio em 200 ml de água. Misturou-se esta solução juntamente com o líquido de pirólise em um funil de separação, drenando separadamente as duas fases formadas.

Em um terceiro ensaio, o líquido obtido nas reações de despolimerização em reator semi-batelada foi purificado em uma unidade de destilação laboratorial, como ilustrado na Figura 16. A unidade consistia de um balão de fundo redondo, com capacidade de 500 ml, inserido em uma manta de aquecimento equipada com agitação magnética (Fisatom, modelo 52M). Ao balão era acoplada uma coluna de fracionamento de 45 cm de altura e, a esta, um conector em forma de Y. No conector Y foi acoplado um termômetro para registro da temperatura e uma cabeça de destilação com dedo frio, com a finalidade de condensar os gases formados na destilação. Para coletar o líquido formado, utilizou-se um erlenmeyer com capacidade de 500 ml. A destilação foi efetuada a pressão atmosférica. Sabendo que a temperatura de ebulição do monômero MMA é igual a 101 °C, os líquidos coletados a temperaturas menores e maiores que esta, foram descartados.

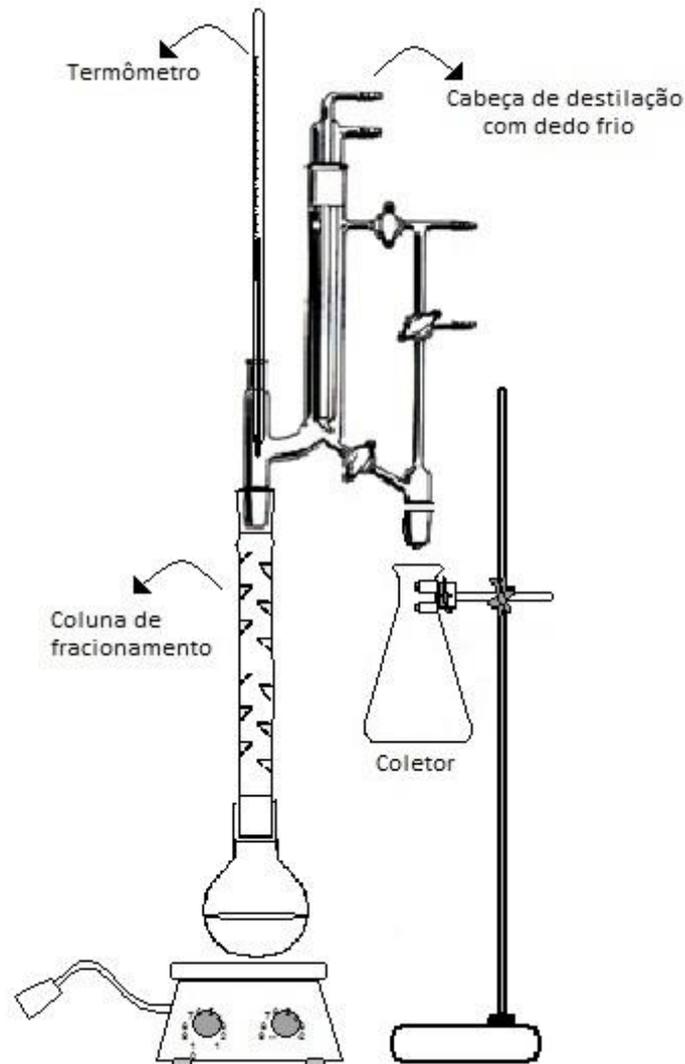


Figura 16 - Esquema ilustrativo da unidade de destilação.

3.3.5 Ensaios de Polimerização

Os ensaios de polimerização em suspensão foram conduzidos em batelada em um reator EasyMaxTM, da marca Mettler Toledo, como mostrado na Figura 17. Os dois reatores eram totalmente independentes, sendo controlados pelo software iControl EasyMaxTM. Os recipientes de vidro possuíam capacidade de 150 ml. A sua tampa possuía várias entradas de diâmetros variados, onde eram conectados a haste do agitador mecânico na entrada central e um condensador, para condensar possíveis vapores de MMA. O reator operava a pressão

atmosférica e as entradas que não eram utilizadas eram fechadas com tampas de plástico. A temperatura da camisa foi mantida em 85 °C com auxílio de um banho termostático, enquanto o condensador, mantido a 10 °C, foi ligado a outro banho, ambos utilizando uma mistura de água e etilenoglicol na proporção de 1:1 (v/v).



Figura 17 - Foto do Reator EasyMax™, marca Mettler Toledo.

O agente em suspensão (PVA) era adicionado na forma de solução aquosa, sendo a quantidade indicada solubilizada no total de água da receita durante pelo menos 10 horas. O sistema experimental era ligado e, quando a temperatura do sistema atingia cerca de 40 °C, adicionava-se a solução de PVA e iniciava-se a agitação a 200 rpm. Esse procedimento era feito para minimizar a queda de temperatura do reator quando monômero e iniciador fossem adicionados. Quando o sistema reacional atingia a temperatura desejada, as quantidades correspondentes de monômero e iniciador (BPO) eram pesadas. Fazia-se a solubilização do

iniciador no monômero, na temperatura ambiente, para não haver risco da polimerização se iniciar. A solução contendo monômero e iniciador era então adicionada ao reator e a agitação era ajustada ao valor nominal de 900 rpm. Esse instante era considerado como o início da reação de polimerização em suspensão. Após 2 horas de reação, a agitação e o aquecimento eram desligados, o polímero era filtrado do meio reacional, lavado várias vezes com água destilada e colocado para secar na estufa de circulação forçada sem aquecimento. A Tabela 8 mostra as quantidades dos reagentes empregadas nos ensaios de polimerização em suspensão do MMA produzido neste trabalho.

Tabela 8 - Quantidades dos reagentes empregadas na síntese dos PMMAs.

<i>PMMA</i>	<i>MMA comercial (g)</i>	<i>MMA reciclado (g)</i>	<i>Água (g)</i>	<i>PVA (g)</i>	<i>BPO (g)</i>
100% MMA comercial	25	-	74,325	0,675	0,675
100% de MMA reciclado	-	25	74,325	0,675	0,675
50% de MMA comercial e 50% de MMA reciclado	12,5	12,5	74,325	0,675	0,675
90% de MMA comercial e 10% de MMA reciclado	22,5	2,5	74,325	0,675	0,675

- Não houve adição deste componente.

3.4 Avaliação Preliminar da Cinética de Despolimerização por TGA

O estudo cinético é parte fundamental do desenvolvimento de qualquer novo processo. Em especial, no caso da despolimerização de um polímero reticulado, o conhecimento do

comportamento cinético pode permitir o projeto da planta industrial de forma otimizada. Além disso, estudos cinéticos permitem remover gargalos da tecnologia de produção. Por isso, diversos ensaios termogravimétricos (TGA) dinâmicos foram realizados para analisar a evolução da reação de despolimerização das aparas de PMMA, em partículas com diâmetro médio de 1 mm. Os ensaios de despolimerização foram realizados utilizando as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 25 e 50 °C/min.

3.5 Técnicas de Caracterização

As aparas de PMMA e o PMMA homopolímero utilizado nos ensaios de despolimerização, os líquidos obtidos nos vários ensaios de despolimerização e os polímeros obtidos nos ensaios de polimerização foram submetidos a diversas técnicas de caracterização, com o objetivo de identificar os efeitos causados pelas variáveis operacionais e as características do produto final. A seguir, são descritas cada uma das técnicas de caracterização usadas e as respectivas condições de análise.

3.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O ensaio de termogravimetria ou análise termogravimétrica consiste em um processo contínuo que mede a variação de massa de determinado material como função da temperatura ou tempo, quando submetido a um tratamento térmico especificado. A medição é normalmente conduzida sob uma atmosfera controlada. Pode-se também acompanhar as alterações sofridas pela amostra, com auxílio de registros de velocidade da variação de massa

como função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt), obtidos como a derivada da curva de termogravimetria (dTG). Os picos verificados nas curvas de dTG indicam as temperaturas em que as velocidades de transformação são máximas.

As análises de TGA foram realizadas com o objetivo de estudar as temperaturas inicial e final da degradação térmica dos materiais, assim como o tempo e a temperatura em que ocorrem as velocidades máximas de transformação $(dC/dt)_{max}$ em atmosfera não-oxidativa. Para isso, foi adotado um fluxo de nitrogênio constante de 20 ml/min. O equipamento utilizado foi fabricado pela Perkin-Elmer, modelo STA 6000, usando cápsula de alumínio. As amostras foram submetidas a uma variação crescente de temperatura, de 50 a 650 °C, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

3.5.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho permite identificar qualitativamente a composição de uma amostra. Essa técnica baseia-se no princípio de que as ligações químicas de uma molécula vibram em frequências específicas, associadas a diferentes níveis de energia. Essas frequências podem ser observadas quando a amostra é submetida a comprimentos de onda na faixa do infravermelho, de 400 a 4000 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

Análises de FT-IR foram realizadas com o objetivo de avaliar a composição molecular das cadeias do polímero recebido para os ensaios de despolimerização e dos polímeros sintetizados, com objetivo de comprovar a ocorrência das reações desejadas. Para tanto, foi utilizado um espectrômetro, dotado de um detector MCT/B SmartOrbit, modelo Nicolet 6700, fabricado pela ThermoScientific. As análises foram realizadas nas amostras em fase sólida,

em condições ambientes, registrando médias de 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} em modo de transmitância.

3.5.3 Difratometria de Raios-X (DR-X)

A técnica de Difratometria de Raios-X analisa o espalhamento coerente da radiação de raios-X por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos e determinar a estrutura cristalina dos materiais (BAUMHARDT NETO, 2007). O grau de cristalinidade de um dado material pode ser determinado pela razão entre a área total dos picos cristalinos e a área total do difratograma.

A análise de DR-X foi realizada nas aparas de PMMA usadas nos ensaios de despolimerização na forma originalmente recebida, em um equipamento fabricado pela Rigaku, modelo Miniflex, equipado com anodo de cobre. O ângulo de difração foi variado de 2° a 60° , a uma variação de $0,5^\circ$ por segundo. Os difratogramas foram decompostos no programa Fityk.

3.5.4 Solúveis em Tolueno

Para constatar o grau de reticulação das aparas de PMMA, dos polímeros produzidos e, para fins de comparação, de amostras do PMMA homopolímero, foi calculado o conteúdo de gel das amostras por meio de medidas de inchamento em tolueno, de acordo com o procedimento definido a seguir:

- 1) 2 g das amostras eram pesadas e colocadas em saquinhos de papel de filtro, para evitar perda de amostra não solubilizada;
- 2) as amostras eram imersas em 30 ml de tolueno, por 24 horas em temperatura ambiente;
- 3) o tolueno era removido do frasco que continha as amostras;
- 4) as amostras era deixadas por 48 horas à temperatura ambiente no interior da capela;
- 5) as amostras secas eram pesadas;
- 6) era feita secagem adicional das amostras por 24 horas, até que não mais houvesse variação de massa, garantindo, deste maneira, a secagem completa das amostras;
- 7) era feita a pesagem final das amostras;
- 8) o conteúdo de gel era calculado com auxílio da Equação (6):

$$\text{Insolúveis (\%)} = \frac{M_s}{M_i} \cdot 100 \quad (6)$$

onde, Insolúveis é o percentual de insolúveis da amostra de polímero, relacionado ao grau de reticulação da amostra; M_s é a massa da amostra após a última pesagem; e M_i é a massa inicial da amostra.

Os testes foram realizados em triplicata para cada amostra, a fim de obter maior confiabilidade nos resultados.

3.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Materiais poliméricos apresentam duas transições características, que são a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de transição vítrea (T_g), identificadas por alterações na estrutura cristalina do material, por meio de mudanças de suas energias de

rotação, translação e vibração. Essas temperaturas podem ser identificadas quando um polímero é resfriado ou aquecido. Primeiramente, ocorre a solidificação, com energias de rotação e translação significativamente reduzidas, ponto que caracteriza a T_m . Em seguida, a mobilidade segmental das cadeias poliméricas também pode ser reduzida drasticamente, caracterizando a T_g . Nesse ponto, o material passa a se comportar como vidro, apresentando rigidez e brilho. Materiais cristalinos apresentam somente T_m , enquanto que os amorfos, como é caso dos polímeros sintetizados nesse trabalho, têm apenas T_g . Materiais semi-cristalinos possuem T_m e T_g (ODIAN, 2004).

Assim, para determinação das temperaturas características das transições térmicas, aproximadamente 10 mg de cada amostra foram adicionadas a cadinhos de alumínio fechados. As amostras foram analisadas em um equipamento da fabricante Perkin-Elmer, modelo DSC 8500, tendo como referência um cadinho de alumínio vazio. Os termogramas foram obtidos do segundo ciclo de aquecimento/resfriamento na faixa de temperatura de 0 a 200 °C, usando uma taxa de resfriamento/aquecimento constante de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. O primeiro ciclo teve como objetivo a padronização da história térmica das amostras.

3.5.6 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massa (GC-MS)

Sistemas combinados têm sido usados para simultaneamente separar os produtos e identificar os produtos de pirólise. Em particular, o sistema em série GC-MS é de grande utilidade para identificação dos produtos voláteis da degradação, tendo em vista que a cromatografia em fase gasosa é uma excelente técnica de separação dos produtos da pirólise e a espectrometria de massa é um ótimo método para determinação da estrutura de cada composto (LUCAS *et al.*, 2001).

A identificação dos compostos presentes nos produtos líquidos obtidos nos ensaios de despolimerização no mini-reator, no reator semi-piloto e após a purificação, foi realizada em uma cromatógrafo a gás com um espectrômetro de massas acoplado (Agilent, modelo 7890^a/5975 VL) e equipado com um injetor automático (Agilent, modelo G4513A). O cromatógrafo era dotado de um detector tipo ionização de chama.

O forno era programado para iniciar a análise a 40 °C, permanecendo 2 minutos em estado isotérmico e, em seguida, elevar a temperatura do forno até 200 °C a uma taxa de 5 °C/min. O forno permanecia novamente em estado isotérmico por 1 minuto e finalmente a temperatura era elevada até a temperatura do forno de 300 °C a uma taxa de 10 °C/min, mais uma vez permanecendo em estado isotérmico por 1 minuto.

A coluna utilizada foi fornecida pela Agilent, modelo 19091S-433, com 30 m de comprimento, 250 µm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. Como gás de arraste foi usado hélio. A razão de Split foi igual a 1:10. Durante a análise das amostras líquidas, as temperaturas do injetor, detector e interface foram mantidas a 260 °C, 270 °C e 280 °C, respectivamente.

As amostras a serem analisadas foram diluídas em etanol na razão de 1:4 e uma alíquota de 1 µL desta mistura foi usada na separação cromatográfica.

A identificação dos picos cromatográficos foi realizada de acordo com a biblioteca de NIST MS.

3.4.6 Cromatografia Gasosa (GC)

A técnica de cromatografia gasosa consiste no processo de separação de uma mistura de compostos que são termicamente estáveis e voláteis. A amostra é primeiramente volatilizada no injetor e é introduzida em uma coluna por meio de uma corrente de gás inerte, conhecido por gás auxiliar. À medida que o fluxo de gás passa através da coluna, os componentes da amostra são arrastados. A depender da interação de cada composto com a fase estacionária da coluna, são eluídos a diferentes velocidades. Uma vez que os processos são dependentes da temperatura, a coluna é mantida em um forno com controle termostático. À medida que os componentes deixam a coluna, são detectados em um detector adequado (GOMES, 2013).

Análises de cromatografia gasosa foram realizadas para identificar e quantificar o teor do monômero metacrilato de metila nos produtos líquidos obtidos nos ensaios de despolimerização. Para tanto, amostras foram diluídas em etanol e injetadas em um cromatógrafo fabricado pela DANI Instruments, modelo Master GC, equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar Dani DN-WAX, com comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura do filme de 1,0 μm . O cromatógrafo foi programado para iniciar a análise a 70 °C, permanecendo 1 minuto em estado isotérmico. Em seguida, a temperatura do forno era elevada até 105 °C a uma taxa de 15 °C/min, onde novamente permanecia em estado isotérmico por 1 minuto. Finalmente, a temperatura do forno era elevada até 210 °C a uma taxa de 15 °C/min onde mais uma vez permanecia em estado isotérmico por 1 minuto. A Tabela 9 mostra, de forma resumida, as condições de operação empregadas nas análises de cromatografia gasosa.

Tabela 9 - Condições de operação aplicadas na cromatografia gasosa.

<i>Descrição da condição de operação</i>	<i>Valor</i>
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector	200 °C
Split	1:5
Gás auxiliar	Nitrogênio
Fluxo da coluna	5 ml/min
Fluxo auxiliar	29 ml/min
Gás de queima	Hidrogênio
Gás comburente	Ar sintético
Fluxo do gás de queima	40 ml/min
Fluxo do gás comburente	280 ml/min
Temperatura inicial	70 °C
Temperatura final	210 °C

Como os cromatogramas obtidos indicaram a presença de MMA, monômero produzido durante a despolimerização das aparas de PMMA, análises cromatográficas quantitativas foram realizadas para que fossem obtidos os teores de MMA no produto líquido recolhido. Como resposta a essas análises, foram obtidos picos característicos de cada componente. Com base na razão entre os valores individuais de área e a área total dos picos detectados, foi possível realizar a quantificação do MMA na amostra.

Primeiramente, foram preparadas diversas soluções padrões de MMA (analito), octanol (padrão interno) e etanol (solvente), de forma que o padrão interno estivesse presente em concentrações mássicas de aproximadamente 2% e o analito variasse de 0 a 100%. Em seguida, foram preparadas as soluções contendo as amostras obtidas nas reações de despolimerização, octanol e etanol, de forma que as concentrações mássicas fossem de aproximadamente 5%, 2% e 93%, respectivamente. Realizadas as análises das soluções

padrões, foram gerados cromatogramas, como ilustrado na Figura 18, sendo possível obter o valor das áreas respectivas ao MMA e ao octanol. Como eram conhecidas as massas de cada um dos componentes, foi possível estabelecer uma relação linear entre a razão das áreas dos picos de MMA e octanol com a razão de suas massas em cada uma das soluções. Essa relação foi usada como uma curva de calibração para a determinação dos teores de MMA nas amostras obtidas nos ensaios de despolimerização. A Figura 19 ilustra o gráfico da relação linear observada. A curva de calibração utilizada para quantificação do MMA nas amostras recolhidas nas reações de despolimerização em mini-reator e em reator semi-piloto é representada na Equação (7).

$$\frac{M_{\text{MMA}}}{M_{\text{OCT}}} = 0,7904 \cdot \frac{A_{\text{MMA}}}{A_{\text{OCT}}} \quad (7)$$

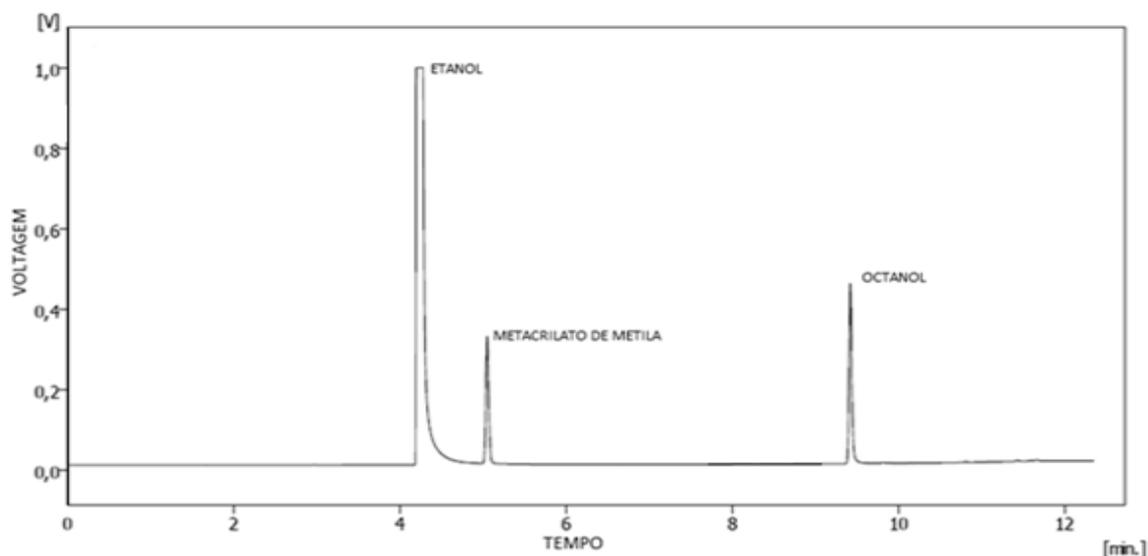


Figura 18 - Cromatograma representativo das análises de cromatografia gasosa

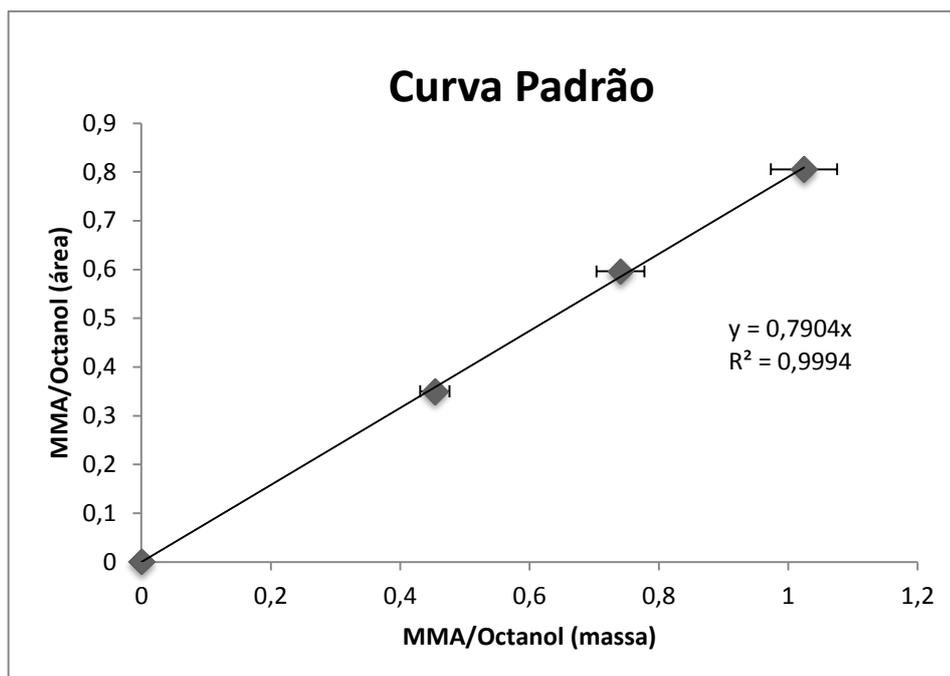


Figura 19 - Curva de calibração para cálculo do teor de MMA.

Uma vez analisadas as amostras e obtidos os cromatogramas de cada uma delas, o valor das áreas respectivas aos picos do MMA e do octanol foram calculados. Substituindo-se os valores das áreas na Equação (7), calculava-se a razão entre as massas. A adoção da razão nos cálculos minimiza eventuais erros relativos às variações no volume de amostra injetada, uma vez que nesse caso as flutuações de ambos os picos no cromatogramas ocorrem de forma simultânea e correlacionada. Como a massa de octanol utilizada para sintetizar a solução analisada era conhecida, podia-se obter a massa de MMA presente na amostra e, posteriormente, calcular a porcentagem de MMA na amostra, na forma da Equação (8).

$$X (\%) = \frac{M_{MMA}}{M_{amostra}} \times 100 \quad (8)$$

3.5.7 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) é usada para determinação da distribuição de massas molares de polímeros, o que permitindo o cálculo das massas molares médias. O polímero é solubilizado em um solvente apropriado e a solução polimérica é então injetada em uma coluna porosa, que idealmente não apresenta interação com o polímero. Dessa forma, as moléculas são separadas de acordo com o volume hidrodinâmico que apresentam; ou seja, o tamanho efetivo das cadeias em uma solução. Moléculas maiores não penetram nos poros da coluna e são eluídas primeiro. As moléculas menores, contudo, são pequenas o suficiente para penetrar em diversos poros, apresentando um caminho mais longo, o que exige um maior volume de solvente para carregá-las.

As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas em um cromatógrafo de permeação em gel fabricado pela Viscotek, modelo GPC Max VE 2001, dotado de um detector refratométrico, também fabricado pela Viscotek, modelo VE 3580. Os conjuntos de colunas, fabricadas pela Shodex, era composto por uma coluna linear modelo KF-804L e uma coluna linear modelo KF-805L, com tamanhos máximos de poro $1,5 \times 10^3$ e 5×10^3 Å e limites de exclusão de 4×10^5 e 4×10^6 (em padrões de poliestireno), respectivamente. Durante a análise, a vazão da fase móvel foi mantida constante em 1,0 ml/min e sob temperatura de 40 °C. A fase móvel usada foi o tetrahidrofurano (THF).

3.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi caracterizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Quanta 200, e por um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG-MEV), modelo Quanta 400, ambos fabricados pela FeiCompany e operando com tensão máxima de 30 kV, alto vácuo e elétrons secundários. As fotomicrografias foram processadas em um analisador de imagens do mesmo fabricante. As amostras, antes de serem analisadas no microscópio, sofreram um tratamento de metalização com ouro em um metalizador fabricado pela Jeol, modelo JFC 1500. Os tamanhos de “spot”, distância de trabalho (WD) e ampliações das regiões podem ser observadas na legenda das micrografias que serão apresentadas no Capítulo IV.

3.5.9 Distribuição de Tamanhos de Partícula (Malvern)

A determinação da distribuição de tamanhos de partícula dos polímeros produzidos foi feita com auxílio da técnica de espalhamento dinâmico de luz no analisador de tamanho de partículas, fabricado pela Malvern, modelo Mastersizer 2000. As amostras foram preparadas dispersando cerca de 200 mg de amostra em 5 ml de etanol.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da matéria-prima

Inicialmente, foi feita a caracterização do material usado como matéria-prima nos ensaios de despolimerização, para identificação apropriada do material utilizado e correta interpretação dos resultados obtidos.

4.1.1 Análise Termogravimétrica

As aparas de PMMA, oriundas do processo de produção de dentes para fabricação de próteses dentárias, utilizadas neste trabalho para conduzir os ensaios de despolimerização, são reticuladas, de maneira que o polímero é termorrígido, ao contrário do PMMA homopolímero, que é termoplástico. É importante, portanto, conhecer a temperatura se inicia o processo de degradação térmica, a fim de definir as temperaturas que devem ser utilizadas nos ensaios de despolimerização.

O termograma mostrado na Figura 20 indica que as aparas de PMMA reticulado se apresentam estáveis até aproximadamente 215 °C, temperatura na qual começa a ocorrer a degradação, apesar de a degradação mais acentuada ter início em aproximadamente 250 °C e terminar em torno de 450 °C.

O termograma mostrado na Figura 21, obtido por Woottichaiwat *et. al.* (2011), caracteriza a curva de degradação do PMMA homopolímero, sendo possível observar que o processo de degradação se inicia praticamente na mesma temperatura em que se inicia a degradação das aparas de PMMA reticulado, embora finalize a temperatura mais baixa, em torno de 400 °C. Ensaios conduzidos no laboratório confirmam os dados de Woottichaiwat *et. al.* (2011), indicando que as amostras de PMMA reticulado são um pouco mais resistentes que as amostras de PMMA homopolímero, como já poderia ser esperado.

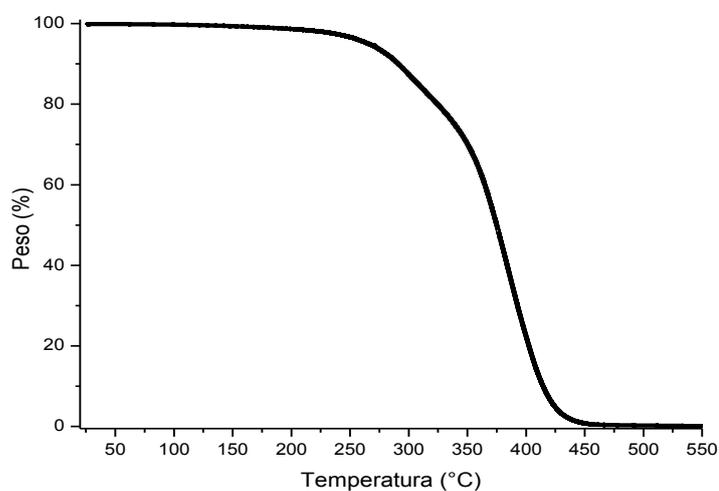


Figura 20 - Termograma de TGA das aparas de PMMA.

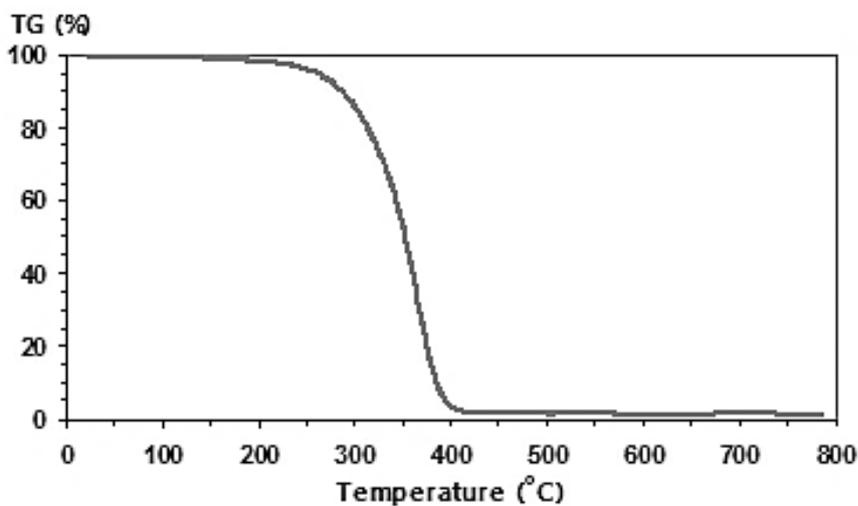


Figura 21 - Termograma de TGA do PMMA homopolímero (por Woottichaiwat *et. al.*, 2011).

4.1.2 Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de Infravermelho por Transformada de Fourier para as aparas de PMMA, mostrado na Figura 22, revela bandas características do composto extremamente próximas àquelas obtidas na análise de FT-IR para o PMMA homopolímero, como pode ser observado na Figura 23. Observam-se bandas características do grupo funcional $-\text{OCH}_3$ a 1195 cm^{-1} , do grupo CH_3 a 1439 cm^{-1} , do grupo $\text{C}=\text{O}$ a 1730 cm^{-1} , e do grupo $\text{C}-\text{H}$ de 2924 a 2986 cm^{-1} . Isso já poderia ser esperado, já que o conteúdo de EGDMA reportado pelo fornecedor é menor do que 2% em massa.

4.1.3 Difratometria de Raios-X

O difratograma obtido para as aparas de PMMA, mostrado na Figura 24, é típico de polímeros amorfos, apresentando bandas largas, assim como o difratograma reportado por Andrade *et al.* (2010) para o PMMA homopolímero (Figura 25). Isso já poderia ser esperado, por causa da presença de baixos teores de EGDMA. A presença de diferentes bandas largas no difratograma do polímero reticulado pode indicar a existência de diferentes fases amorfas, oriundas de misturas de resinas de PMMA durante a fase de preparação da resina dentária.

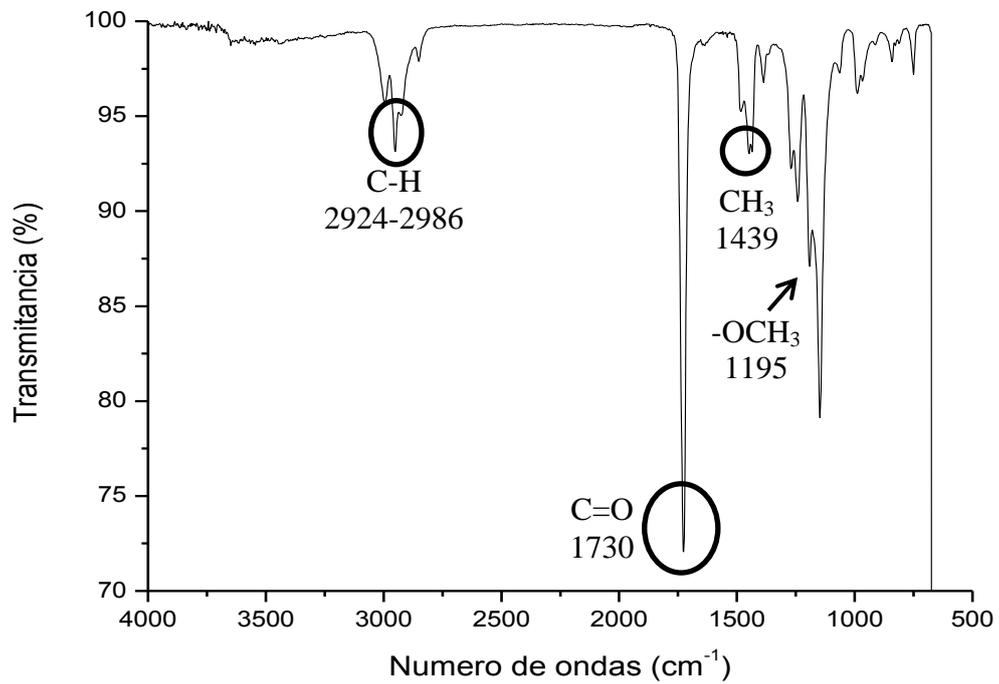


Figura 22 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para as aparas de PMMA.

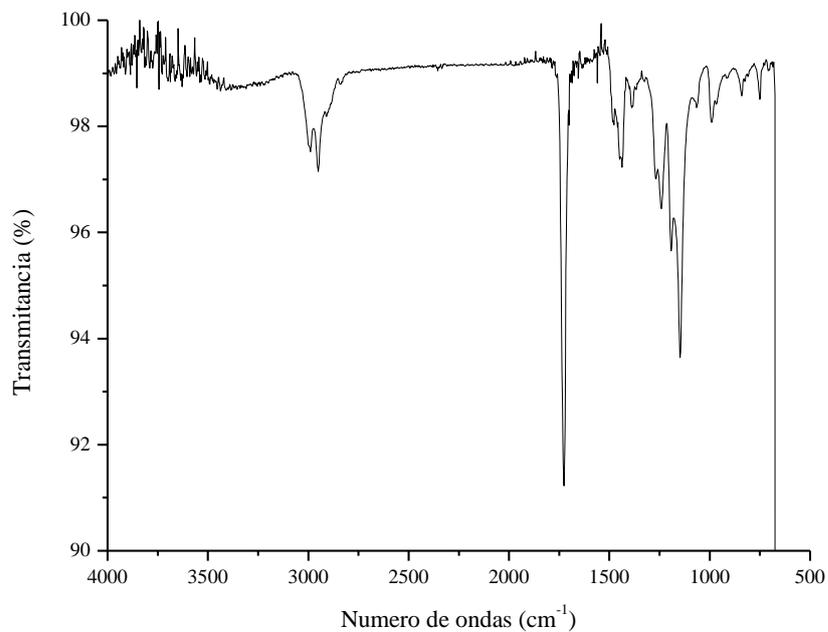


Figura 23 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier para PMMA homopolímero.

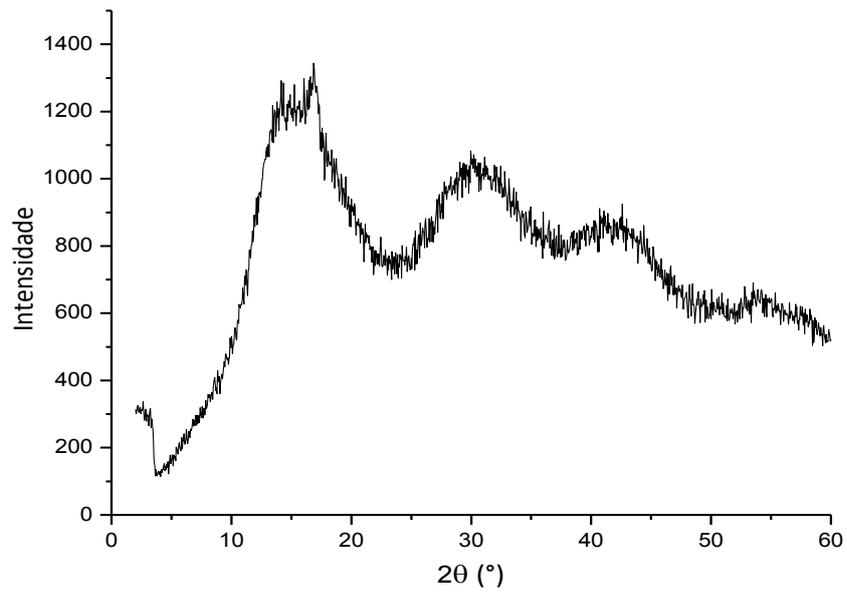


Figura 24 - Difratoograma de Raio-X para as aparas de PMMA.

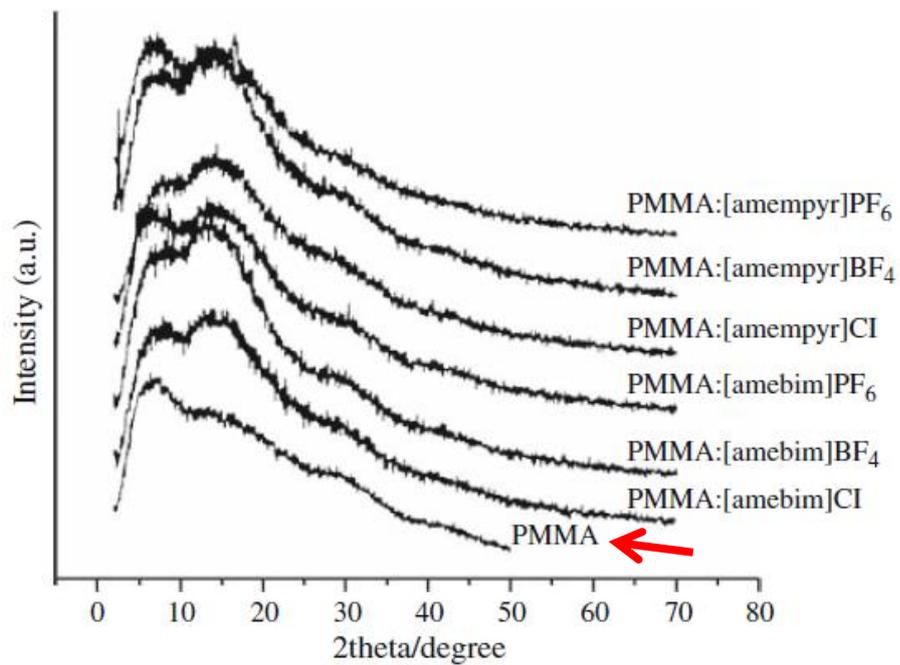


Figura 25 - Difratoograma de Raio-X para PMMA homopolímero (por Andrade *et. al.*, 2010).

4.1.4 Determinação de Teor de Insolúveis

O teste para a determinação do teor de insolúveis em tolueno teve como objetivo realizar uma comparação entre o PMMA homopolímero e as aparas de PMMA. A Tabela 10 apresenta os valores determinados para o teor de insolúveis das amostras de PMMA homopolímero e das aparas de PMMA, relacionados aos teores de gel. Observa-se que as amostras citadas apresentaram uma grande diferença nos teores de insolúveis. As aparas de PMMA são muito menos solúveis em tolueno do que as amostras de PMMA homopolímero, confirmando o fato de as aparas de PMMA serem reticuladas, já que o teor de insolúveis nesse caso é próximo de 0%.

Tabela 10 – Teor de insolúveis das amostras de PMMA homopolímero e das aparas de PMMA.

	<i>Teor de Insolúveis (%)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
PMMA homopolímero	23,5	1,2
Aparas de PMMA	96,0	1,3

4.1.5 Cromatografia de Permeação em Gel

Para conhecimento das propriedades dos polímeros utilizados como matéria-prima, foram feitas análises de GPC, utilizando THF como fase móvel. Para as aparas de PMMA reticulado, não foi possível obter resultados, uma vez que as mesmas não são solúveis neste solvente, demonstrando mais uma vez que são altamente reticuladas. A Figura 26 e a Tabela

11 mostram os resultados obtidos para o PMMA homopolímero. A distribuição é larga e típica de materiais à base de PMMA produzido em suspensão (PINTO, 2013).

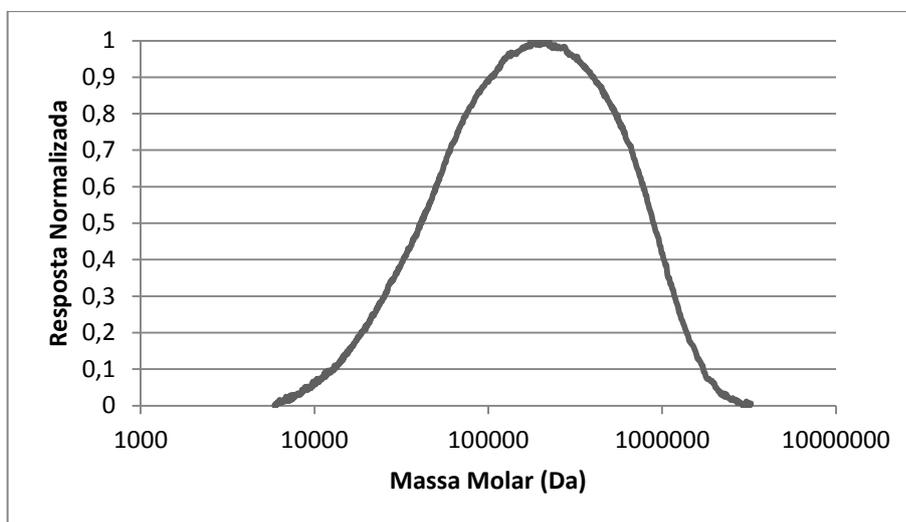


Figura 26 - Distribuições de massa molares do PMMA homopolímero utilizado como matéria-prima.

Tabela 11 – Massas molares médias obtidas para o PMMA homopolímero.

Polímero	Mn (Da)	Mw(Da)	Mw/Mn
PMMA homopolímero	$6,8 \times 10^4$	$24,6 \times 10^4$	3,586

4.1.6 Calorimetria Diferencial de Varredura

Os termogramas obtidos por DSC para as aparas de PMMA reticulado e para o PMMA homopolímero estão apresentados no Apêndice A. No termograma do PMMA homopolímero, é possível observar que a temperatura de transição vítrea (T_g) acontece em torno de $114\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que a apara de PMMA reticulado não apresenta este dado, como ocorre usualmente em materiais reticulados.

4.1.7 Distribuição de Tamanhos de Partícula

A Figura 27 mostra a fotografia retirada com o auxílio de um microscópio óptico para caracterizar a DTP do PMMA homopolímero. O material apresenta formato esférico e tem seus tamanhos de partícula variando na faixa entre 10 e 200 μm , com valor ponderal médio igual a 110 μm . As aparas de PMMA reticulado apresentavam diâmetro médio em torno de 10 μm , como mostrado na Figura 11, na seção 3.3.1.

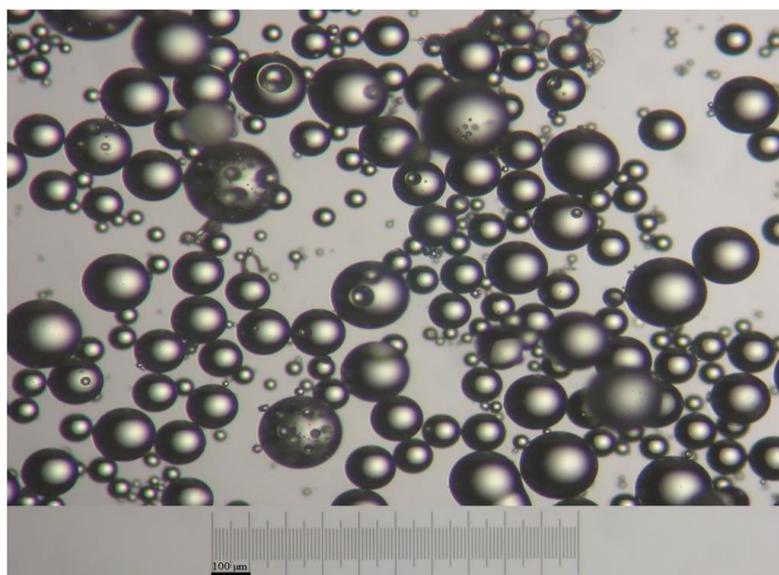


Figura 27 - Morfologia das partículas de PMMA homopolímero.

4.2 Ensaios de Pirólise em Estufa a Vácuo

Para avaliar de forma preliminar a conversão de PMMA em líquidos, foi proposto um conjunto de reações em estufa a vácuo, em que foram variadas a temperatura e o tempo de reação, variáveis fundamentais em qualquer processo controlado pela cinética de uma transformação química. Realizaram-se ensaios de despolimerização com amostras de PMMA homopolímero e de PMMA reticulado, para fins de comparação. Posteriormente, realizaram-

se outros ensaios de degradação com as aparas já degradadas, mantendo as mesmas condições usadas nos experimentos preliminares. As temperaturas de reação foram escolhidas com base na análise termogravimétrica das aparas de PMMA e nas limitações operacionais da estufa utilizada. A Tabela 3 (Seção 3.3.1) resume as condições experimentais utilizadas nesta etapa.

4.2.1 Produtos de Reação

Depois de realizados os ensaios de despolimerização na estufa a vácuo, observou-se que era possível coletar líquidos em grandes quantidades e em todas as condições avaliadas para todas as amostras de polímero utilizadas. Os resultados das conversões podem ser observados na Tabela 12. Em todos os casos, a reprodutibilidade dos ensaios foi excelente com amplitude de variação da ordem de 2%.

Observa-se que as conversões aumentam com a temperatura e com o tempo de reação, como já poderia ser esperado. Percebe-se que nas maiores temperaturas as aparas de PMMA apresentam maior conversão de líquidos do que o PMMA homopolímero. Isso mostra que a morfologia de matéria-prima é fundamental para explicar o processo de degradação, o que foi completamente negligenciado em trabalhos prévios. O resultado se deve provavelmente ao fato de o PMMA homopolímero, quando aquecido, fundir e formar uma massa compacta, diminuindo a área específica de contato com o meio gasoso. Consequentemente, a área efetiva de troca de calor e troca de massa é reduzida. Em contrapartida, as aparas de PMMA, por serem reticuladas, não fundem, permanecendo com o mesmo formato até o fim da reação. Isso mantém as áreas de troca de calor e massa elevadas por todo o tempo.

Tabela 12 - Conversões obtidas nos experimentos de despolimerização conduzidos na estufa a vácuo.

<i>Experimentos</i>	<i>PMMA homopolímero (%)</i> <i>(1 a 7)</i>	<i>PMMA reticulado em pó (%)</i> <i>(8 a 14)</i>	<i>Aparas de PMMA (%)</i> <i>(15 a 21)</i>	<i>Aparas de PMMA degradadas (%)</i> <i>(22 a 28)</i>
1, 8, 15 e 22 <i>(200 °C e 2 h)</i>	5,6	1,2	3,9	0,8
2, 9, 16 e 23 <i>(200 °C e 4 h)</i>	5,6	1,8	5,0	2,6
3, 10, 17 e 24 <i>(250 °C e 2 h)</i>	16,1	13,4	26,4	15,1
4, 11, 18 e 25 <i>(250 °C e 4 h)</i>	21,2	16,2	37,8	13,2
5, 12, 19 e 26 <i>(225 °C e 3 h)</i>	8,7	3,0	10,1	6,7
6, 13, 20 e 27 <i>(225 °C e 3 h)</i>	6,4	3,6	11,5	7,9
7, 14, 21 e 28 <i>(225 °C e 3 h)</i>	7,0	2,5	12,5	7,4

A despolimerização do PMMA reticulado e em pó resultou em menores conversões que as do PMMA homopolímero em pó e das aparas de PMMA em todas as condições operacionais. Essa observação é muito importante e mostra que o comportamento cinético das amostras reticuladas não é necessariamente similar ao comportamento cinético do PMMA homopolímero. Como o pó é mais compactado mais eficientemente que as aparas, a área de troca de calor e massa no pó é menor que nas aparas, justificando as menores conversões. Com relação às aparas já degradadas, observa-se que o processo de degradação continua em uma segunda etapa, entretanto com uma menor velocidade, como já poderia ser esperado.

Vê-se que a conversão foi sempre maior ao longo da segunda hora de reação, quando a temperatura é mantida constante. Isso mostra que o processo de aquecimento da amostra é lento (em função da baixa condutividade térmica do polímero) e afeta de forma significativa os resultados finais. Os resultados mostram, portanto, que os mecanismos de transferência de calor podem controlar o desempenho do processo.

A Tabela 12 mostra que as maiores conversões são obtidas nas maiores temperaturas (250 °C), mostrando claramente que o processo de aquecimento não pode ser ignorado durante os ensaios, e tempos de reação (4 horas). Desta forma, para alcançar conversões ainda maiores, é necessário conduzir as reações de despolimerização a temperaturas ainda mais elevadas, como descrito na próxima seção.

4.2.2 Cromatografia de Permeação em Gel

Para conhecimento da evolução das massas molares dos sólidos remanescentes, foram realizadas análises de GPC, utilizando THF como fase móvel. Para as aparas de PMMA reticulado, mesmo após despolimerização, não foi possível obter resultados de GPC, uma vez que as resinas permanecem reticuladas, não sendo solúveis no solvente. Da mesma forma, não foi possível realizar as análises de GPC com as amostras sólidas remanescentes de PMMA homopolímero e PMMA reticulado, uma vez que as amostras encontravam-se na forma de uma massa compacta, impossibilitando a retirada de amostras menores para a realização da análise. Apesar disso, foram realizadas análises de GPC das frações solúveis. Entretanto, vale ressaltar que, como apenas uma pequena parte da amostra solubilizou, as respostas encontradas podem não ser muito representativas, já que parece ocorrer reticulação durante a etapa de degradação. A Figura 28 mostra os resultados obtidos, sendo possível observar que a

curva das aparas de PMMA reticulado submetidas a ensaios de despolimerização a 250 °C e 2 h, mantidas em seu formato original, está mais deslocada para massas molares de menor valor. Assim, é possível afirmar que as massas molares diminuem mais quando submetidas a ensaios a 250 °C e com as aparas inteiras, demonstrando a influência da temperatura e da morfologia do polímero. Baseado nos resultados apresentados, observa-se também o deslocamento das massas molares médias das frações solúveis para menores valores, à medida que a despolimerização avança. O fato do sólido remanescente ainda apresentar frações solúveis de alta massa molar, mesmo em conversões elevadas de cerca de 40% nas condições mais drásticas de degradação, sugere que os mecanismos de despolimerização terminal (ou seja, com perda dos meros posicionados no final das cadeias) parece controlar o mecanismo de despolimerização.

4.3 Ensaios de Pirólise em Mini-Reator de Vidro

Depois de ser mostrado que era possível recuperar grandes quantidades de líquido nos ensaios de despolimerização conduzidos com diferentes materiais à base de PMMA e que existiam diferenças significativas entre os desempenhos dos diferentes materiais, realizaram-se experimentos em um mini-reator a temperaturas acima das utilizadas na estufa a vácuo, com o objetivo de maximizar a conversão do polímero a líquido e o rendimento em MMA. A faixa de temperaturas foi ampliada, como sugerido na Seção 4.2. Os ensaios de despolimerização foram realizados de acordo com as condições operacionais descritas nas Tabelas 4, 5 e 6, na Seção 3.3.2.

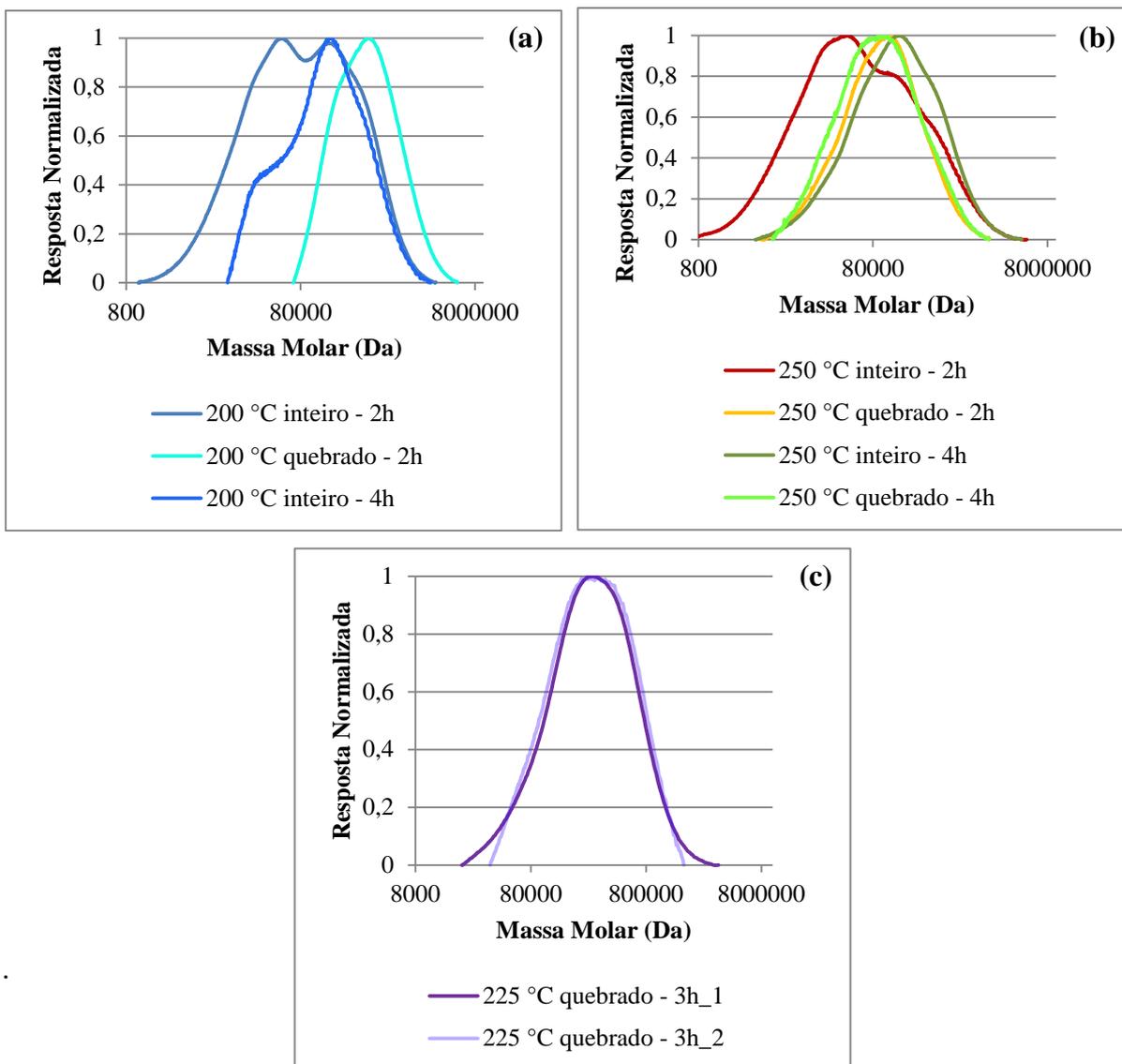


Figura 28 - Distribuição de massa molar de aparas de PMMA despolimerizado em estudos preliminares. (a) 200 °C; (b) 250 °C; (c) 225 °C.

4.3.1 Produtos de Reação

A Figura 29 e a Tabela 13 mostram as conversões obtidas nos ensaios de despolimerização conduzidos com as aparas de PMMA reticulado. Deve-se ressaltar que a reprodutibilidade dos ensaios é excelente com amplitude de variação da ordem de 2%. Inicialmente, observa-se o efeito marcante da temperatura: quanto mais baixa é a temperatura,

menor é a conversão em líquidos e, conseqüentemente, maior é a quantidade de sólidos restante no fim da reação. Outro ponto que deve ser salientado é o fato de que, à medida que a temperatura aumenta, menor é a influência do tempo de residência sobre as conversões obtidas. Por exemplo, a 400 e 450 °C, as conversões em líquido são de aproximadamente 90%, independente do tempo de reação avaliado. Entretanto, o aumento da temperatura leva também ao aumento da produção de gases (resultando em perda de monômero) e deixa os líquidos produzidos mais escuros, indicando ocorrência de carbonização do sólido, como pode ser observado na Figura 30. Comparando as conversões em líquido obtidas no mini-reator a 250 °C com aquelas obtidas na mesma temperatura nos experimentos em estufa a vácuo, é possível perceber que a conversão é maior nos ensaios conduzidos em estufa, reforçando o fato de que a morfologia da matéria-prima é de suma importância no processo de degradação, uma vez que nos ensaios em estufa a vácuo as aparas de PMMA reticuladas encontravam-se inteiras e bem espaçadas, enquanto nos ensaios conduzidos no mini-reator as aparas precisaram ser quebradas e colocadas no interior do reator de forma mais compactada, diminuindo a área específica de contato com o meio gasoso e tornando a área de troca térmica mais reduzida.

De forma similar, experimentos realizados por Kaminsky e Eger (2001) em reator de leito fluidizado a 450 °C também resultaram na recuperação de altas quantidades de líquidos, iguais a 98,4% (em peso) de MMA, e 0,4% (em peso) de gases, sendo que o aumento da temperatura para 480 °C causou uma queda na produção de MMA para 93,7% (em peso) e um aumento na produção de gases para 3,8% (em peso). Segundo esses autores, a existência de reticulações entre as cadeias do PMMA pode ocasionar um aumento significativo na quantidade de gases, de líquidos indesejados e de carbono durante a pirólise do mesmo (KAMINSKY e EGER, 2001), o que não foi identificado no presente trabalho.

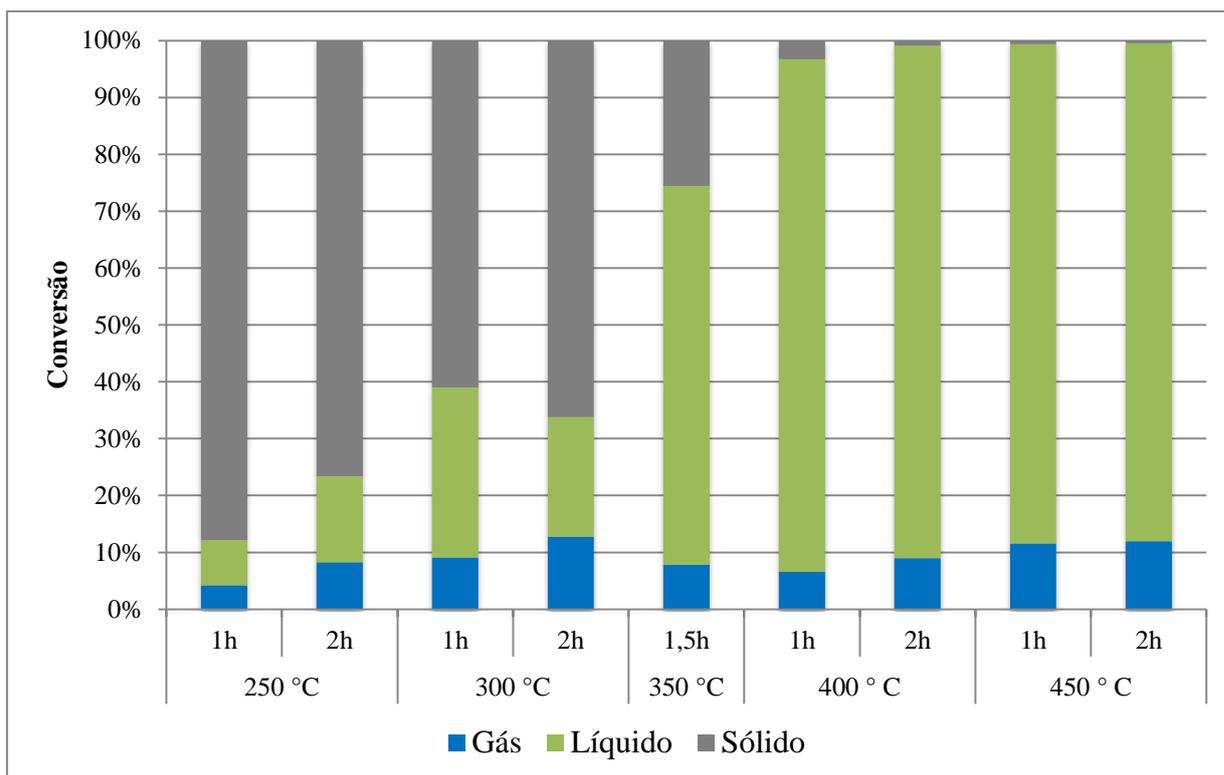


Figura 29 – Conversões obtidas com ensaios de despolimerização conduzidos com aparas de PMMA no mini-reator.

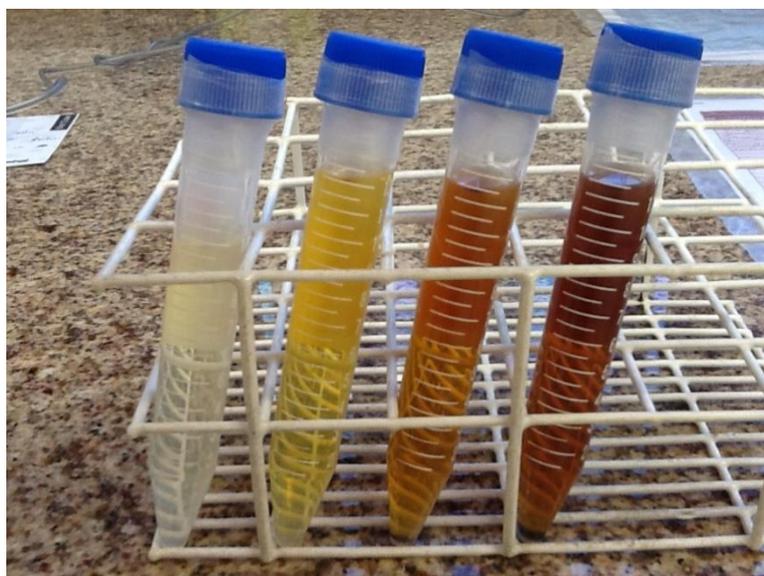


Figura 30 - Amostras líquidas de experimentos conduzidos a 350 °C e 1,5 h; 400 °C e 1 h; 400 °C e 2h; e 450 °C e 1 h, respectivamente.

Tabela 13 - Conversões obtidas nos experimentos de despolimerização conduzidos no mini-reator com aparas de PMMA reticulado.

Experimento	Gás (%)	Líquido (%)	Sólido (%)
29	4,2	8,0	87,8
30	8,2	15,2	76,6
31	9,1	29,9	61,0
32	12,7	21,1	66,2
33	10,9	61,8	27,3
34	7,2	61,1	31,7
35	5,2	77,0	17,8
36	6,5	90,2	3,3
37	9,0	90,1	0,9
38	11,6	87,9	0,6
39	12,0	87,6	0,5

As conversões obtidas nos experimentos em mini-reator com PMMA homopolímero podem ser observadas na Tabela 14. Como observado nas reações de despolimerização das aparas de PMMA reticulado, a despolimerização do PMMA homopolímero também resultou em maiores conversões de líquidos a maiores temperaturas e tempos de reação. Na Figura 31, faz-se a comparação entre as conversões obtidas nos ensaios de despolimerização das aparas de PMMA e do PMMA homopolímero. Pode-se observar que a 250 °C, da mesma forma que nas reações conduzidas em estufa a vácuo, a despolimerização das aparas de PMMA reticulado resultaram em conversões de líquido bem próximas das do PMMA homopolímero.

A partir de 300 °C, a despolimerização das aparas de PMMA reticulado resultou em conversões a líquidos maiores que as obtidas com o PMMA homopolímero, dando ênfase ao que foi citado anteriormente à respeito da morfologia da matéria-prima, visto que o PMMA homopolímero encontrava-se em pó, fundindo em formando uma massa compacta com o aumento da temperatura, diminuindo a área específica de térmica.

Tabela 14 - Conversões obtidas em experimentos de despolimerização conduzidos no mini-reator com PMMA homopolímero.

<i>Experimento</i>	<i>Gás (%)</i>	<i>Líquido (%)</i>	<i>Sólido (%)</i>
40	9,9	12,1	78,0
41	15,7	17,5	66,8
42	9,3	90,1	0,6
43	8,8	90,9	0,3
44	17,4	64,8	17,8

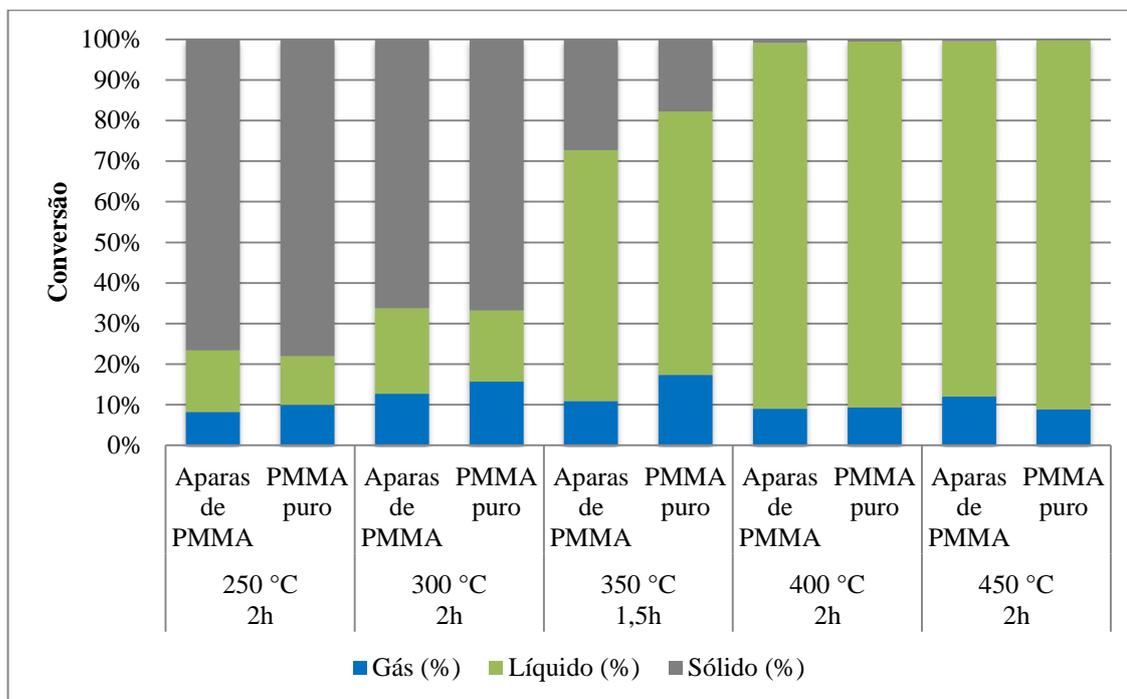


Figura 31 – Comparação entre as conversões obtidas para a despolimerização das aparas de PMMA reticulado e para o PMMA homopolímero no mini-reator.

Como foi observado que a despolimerização das aparas de PMMA reticulado gerava maiores quantidades de líquido que a despolimerização do PMMA homopolímero para algumas temperaturas, levantou-se a hipótese de que o pigmento utilizado na produção dos dentes (à base de TiO₂) poderia catalisar a reação de despolimerização. O pigmento dióxido de titânio é muito utilizado como catalisador em diversas aplicações (SARON e FELISBERTI, 2006). Desta forma, realizaram-se 4 ensaios de despolimerização a 350 °C e 1,5 h, utilizando aparas de PMMA reticulado especialmente preparadas sem a utilização do pigmento de forma a comparar as conversões obtidas com o uso das aparas de PMMA reticulado preparadas com a presença do pigmento. A Tabela 15 mostra que as conversões obtidas sem o pigmento foram bastante próximas daquelas obtidas com as aparas de PMMA reticulado que continham pigmento e à do PMMA homopolímero, mostrando que o pigmento não parece catalisar a reação de despolimerização.

Tabela 15 - Conversões obtidas em experimentos de despolimerização conduzidos no mini-reator com aparas de PMMA reticulado sem pigmento.

<i>Experimento</i>	<i>Gás (%)</i>	<i>Líquido (%)</i>	<i>Sólido (%)</i>
45	12,0	70,1	17,8
46	16,0	72,9	11,1
47	35,5	52,4	12,1
48	29,9	59,3	10,8
<i>Média</i>	<i>23,4</i>	<i>63,7</i>	<i>10,5</i>

4.3.2 Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas

A identificação dos compostos presentes no líquido obtido nos experimentos 30, 32, 34, 36 (escolhidos por serem ensaios conduzidos a diferentes temperaturas e mesmos tempos de residência, uma vez que não foi possível realizar a análise em todas as amostras) e 37 foi realizada através de análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massas, permitindo a identificação de mais de 85% dos compostos presentes nos líquidos provenientes da pirólise das aparas de PMMA reticulado em mini-reator. A Figura 32 mostra o cromatograma do líquido obtido na reação conduzida a 250 °C e 2 h no mini-reator (Experimento 30). Inicialmente, observa-se um pico intenso característico do monômero MMA, resultante da despolimerização das aparas de PMMA reticulado; um pico correspondente ao Dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), comonômero utilizado como agente reticulante nas aparas; um pico menos acentuado de dimetil 2-metil-5metileno hexanodióico, gerado provavelmente a partir da produção do dímero de MMA, ao invés de MMA; um pico de benzoato de fenila, provavelmente oriundo de resíduos do iniciador da reação de polimerização, o peróxido de benzoíla (BPO); e alguns picos menos acentuados, que podem ser observadas no Apêndice B. No Apêndice B é apresentada a compilação mais completa de produtos de degradação de PMMA já reportados na literatura.

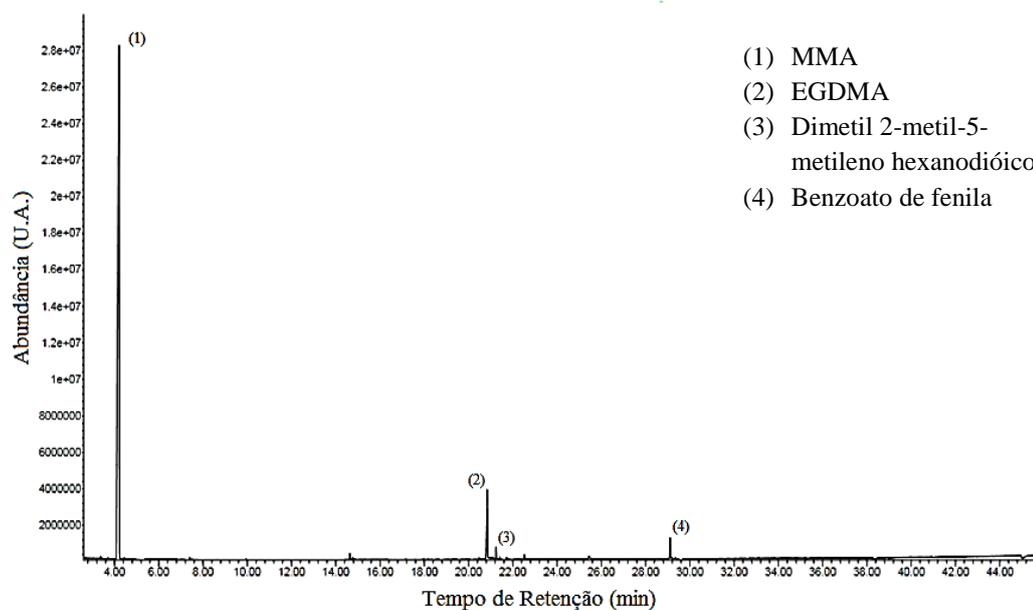


Figura 32 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 30.

A Figura 33 mostra o cromatograma do líquido obtido na reação a 300 °C e 2 h no mini-reator (Experimento 32), na qual é possível perceber uma intensificação nos picos de EGDMA e de dimetil 2-metil-5metileno hexanodióico, caracterizando, possivelmente, o aumento das reações secundárias nas temperaturas mais altas.

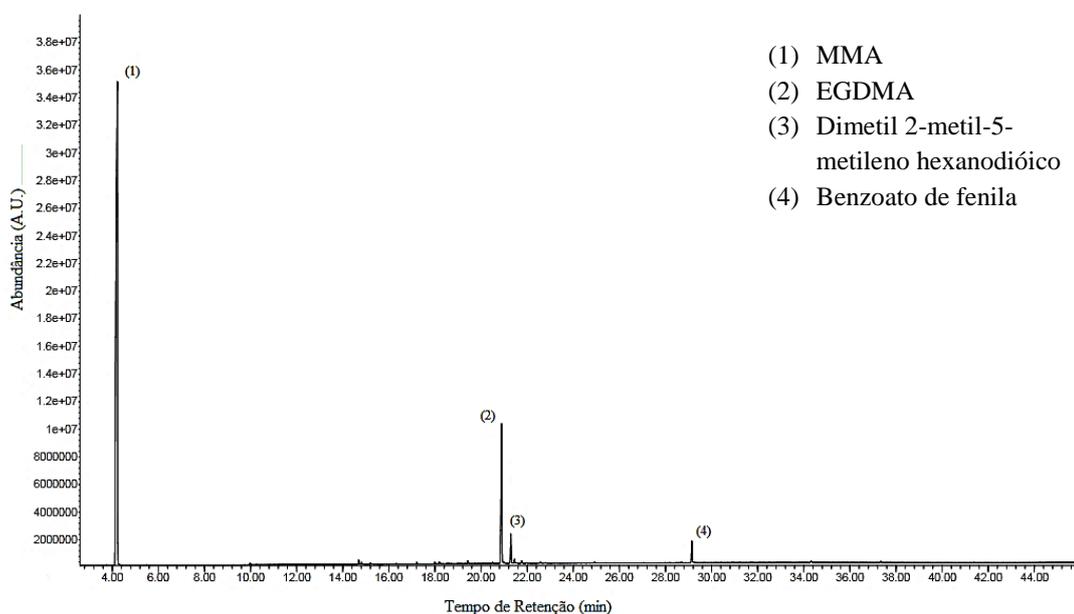


Figura 33 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 32.

A Figura 34 mostra o cromatograma do líquido obtido na reação a 350 °C e 1,5 h no mini-reator (Experimento 37), em que se pode observar um pico intenso correspondente ao monômero MMA; um pico indicando a presença de EGDMA, o comonômero utilizado como agente reticulante nas aparas de PMMA reticulado; o pico do dimetil 2-metil-5metileno hexanodióico, possivelmente indicando a ocorrência de reações secundárias indesejadas que degradam o monômero MMA formado; um pico de benzoato de fenila, formado a partir do iniciador, utilizado na reação de polimerização, remanescente no polímero; e alguns picos não identificados de outras impurezas. Neste caso, o aumento da temperatura fez que com o pico de EGDMA se apresentasse de forma ainda mais intensa, mostrando a evolução da degradação.

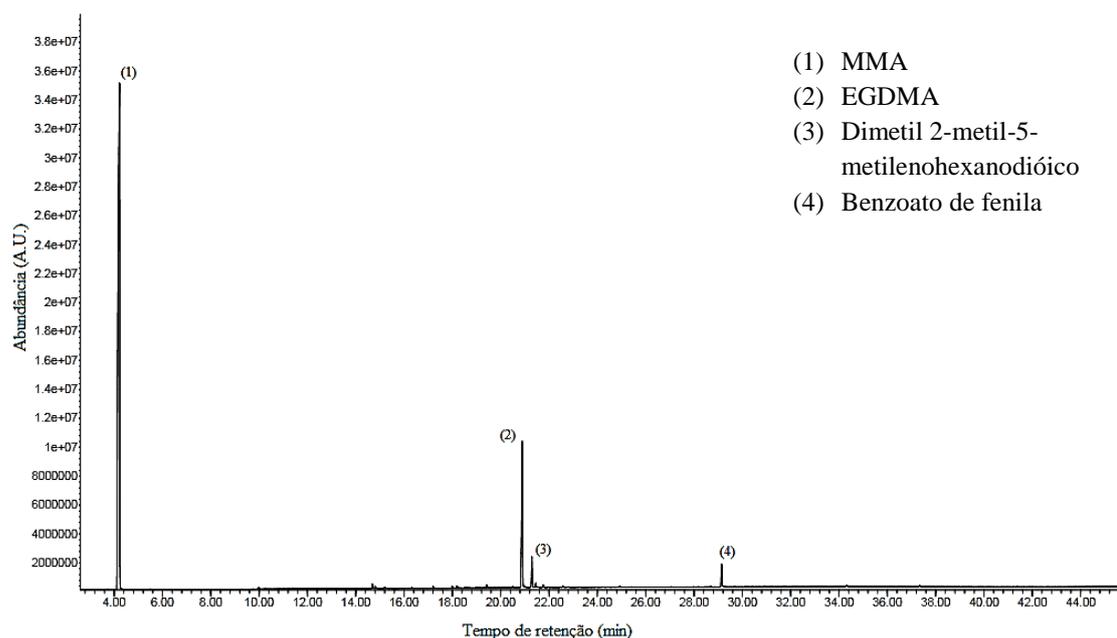


Figura 34 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 37.

A Figura 35 mostra o cromatograma do líquido obtido na reação a 400 °C e 2 h no mini-reator (Experimento 34). Da mesma forma que nos cromatogramas citados

anteriormente, a Figura 29 possui os picos do monômero MMA, do comonômero EGDMA, do composto dimetil 2-metil-5metileno hexanodióico e do benzoato de fenila. Além destes picos, indica também a presença do ácido 2-propenóico (ácido acrílico), também oriundo possivelmente da decomposição secundária do monômero MMA. Observa-se ainda a presença mais acentuada de outros picos, caracterizando uma maior quantidade de impurezas presentes nesta amostra, indicando que o aumento da temperatura ocasiona uma maior geração de impurezas por conta do provável aumento das taxas de reações laterais.

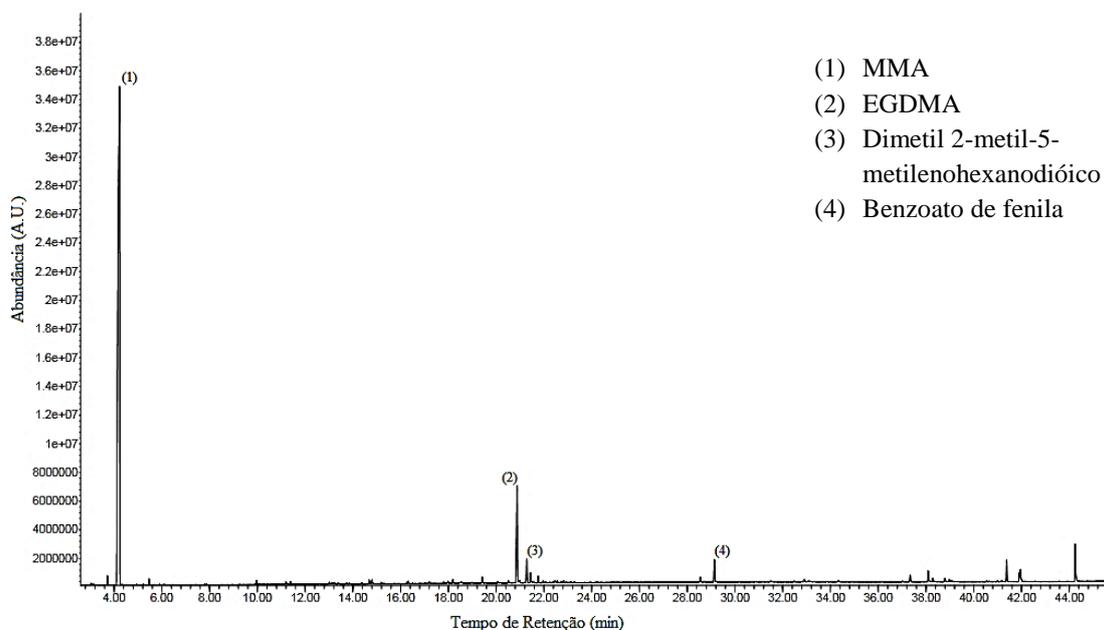


Figura 35 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 34.

A Figura 36 mostra o cromatograma do líquido obtido na reação a 450 °C e 2 h no mini-reator (Experimento 36), em que é possível notar a presença do monômero MMA, do agente reticulante EGDMA e dos compostos dimetil 2-metil-5metileno hexanodióico, benzoato de fenila e ácido 2-propenóico (ácido acrílico), compostos estes que já estavam presentes no cromatograma do experimento 34. Desta forma, é possível afirmar que a partir de 400 °C um maior número de reações indesejadas passam a ocorrer, gerando uma maior

quantidade de impurezas, que podem ser oriundas de reações secundárias, como a degradação do monômero MMA, assim como da carbonização do resíduo.

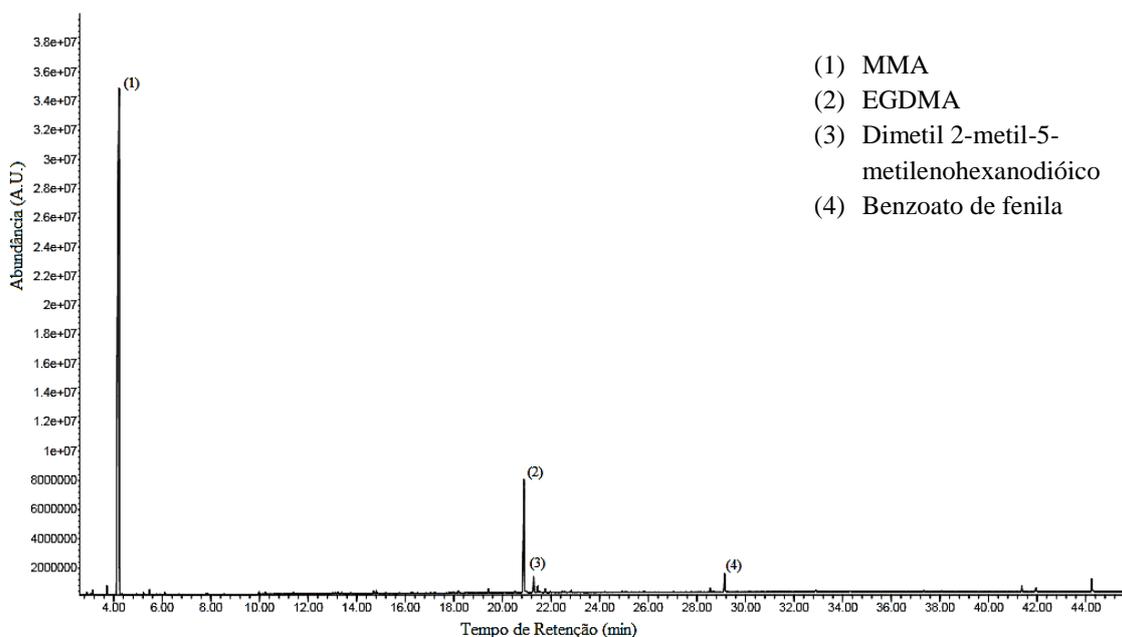


Figura 36 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 36.

A Figura 37 mostra o cromatograma do líquido obtido na reação a 350 °C e 1,5 h no mini-reator com PMMA homopolímero (Experimento 44), sendo possível observar a presença dos mesmos picos contidos no cromatograma do Experimento 37, em que foi realizada a despolimerização de aparas de PMMA a 350 °C e 1,5 h no mini-reator, com exceção do agente reticulante EGDMA, uma vez que o PMMA homopolímero não contém EGDMA. Da mesma forma, o dimetil 2-metil-5metileno hexanodióico é proveniente, provavelmente, da reação secundária de degradação do dímero de MMA, enquanto o benzoato de fenila provém do iniciador, BPO, utilizado na reação de polimerização.

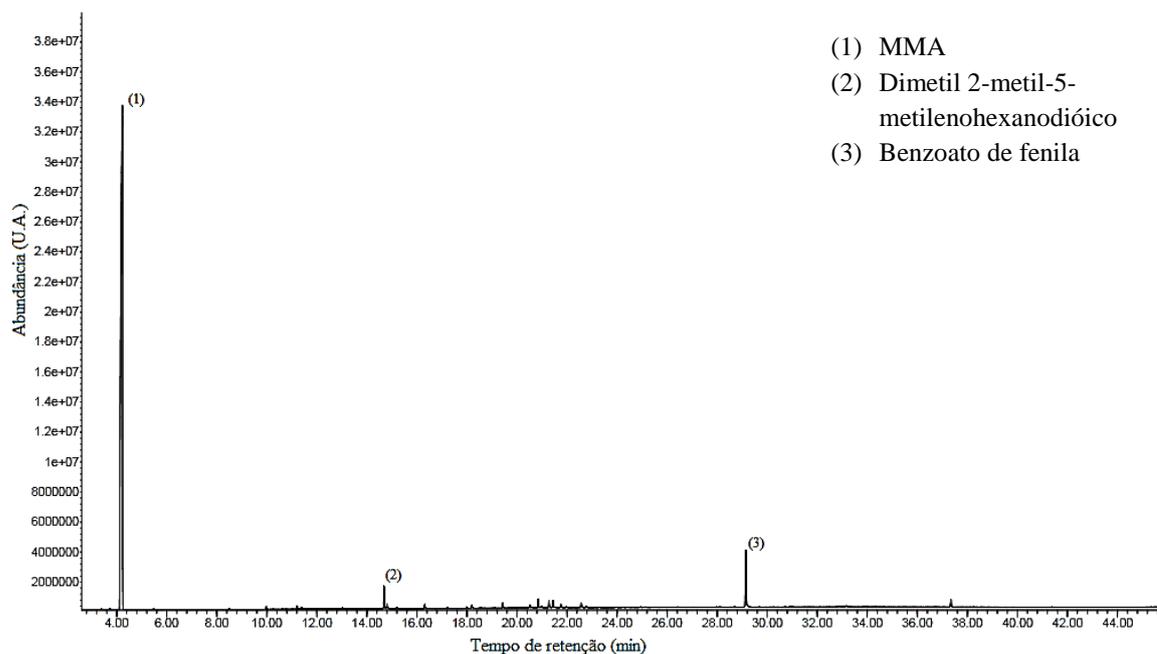


Figura 37 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 44.

Desta forma, a partir dos cromatogramas obtidos, observa-se que os líquidos analisados são compostos basicamente de MMA e que contêm poucas impurezas, sendo uma delas o dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), o composto utilizado como agente reticulante na produção da resina dentária. Portanto, o comonômero também pode ser recuperado durante a despolimerização. O benzoato de fenila é formado a partir dos resíduos do iniciador utilizado na polimerização, que é o peróxido de benzoíla (BPO). Percebe-se também uma intensificação dos picos de impurezas com o aumento da temperatura de reação, uma vez que a 250 e 300 °C os cromatogramas apresentam-se com uma menor quantidade de picos de impurezas.

Não há relatos na literatura de tentativas de despolimerização de PMMA reticulado, inviabilizando a comparação dos resultados obtidos a partir das análises de GC-MS com outros obtidos de forma independente por outros autores.

4.3.3 Cromatografia Gasosa para Quantificação de Monômero

Como descrito no capítulo anterior, amostras dos líquidos obtidos nos ensaios conduzidos no mini-reator com aparas de PMMA reticulado foram diluídas e analisadas por cromatografia gasosa, a fim de quantificar os teores de MMA nas amostras. Como mostrado na Tabela 16, todas as amostras continham MMA em grandes quantidades, a maioria acima de 90 % (em peso). Assim, todas as condições operacionais utilizadas mostraram-se capazes de recuperar MMA em grandes quantidades. Os resultados mostram que o conteúdo de MMA da fração líquida é muito menos sensível às condições operacionais que as conversões, que são máximas ao redor de 400 °C.

No Apêndice B são apresentados os resultados obtidos nas análises de GC das amostras líquidas obtidas nos experimentos em mini-reator.

4.3.4 Conclusões Parciais Respectivas ao Mini-Reator

Com base em tudo o que foi descrito, conclui-se que todas as condições experimentais praticadas acima de 350 °C resultaram em conversões satisfatórias de líquidos, ao redor de 90%. Os cromatogramas de GC-MS mostraram a presença de pequenas quantidades de impurezas frente à grande quantidade de monômero. De acordo com as análises de GC, os teores de MMA superaram 90% em massa em praticamente todas as amostras, com baixa sensibilidade às condições operacionais. Contudo as melhores condições de operacionais observadas foram a temperatura de 400 °C e o tempo de reação de 1 h (Experimento 33), resultando em maior conversão de líquido com coloração pouco mais escura que a do líquido obtido a temperaturas mais baixas.

Tabela 16 - Porcentagem de MMA contido nas amostras líquidas obtidas nas reações em mini-reator.

<i>Experimento</i>	<i>MMA na amostra líquida (%)</i>
29 (250 °C e 1 h)	89,5
30 (250 °C e 2 h)	91,4
31 (300 °C e 1 h)	90,9
32 (300 °C e 2 h)	99,9
33 (400 °C e 1 h)	82,2
34 (400 °C e 2 h)	92,8
35 (450 °C e 1 h)	95,4
36 (450 °C e 2 h)	92,0
37 (350 °C e 1,5 h)	90,2
38 (350 °C e 1,5 h)	84,4
39 (350 °C e 1,5 h)	86,1

4.4 Ensaios de Despolimerização em Unidade Semi-Piloto

Com base nos resultados da seção anterior, o principal objetivo das reações 49, 50 e 51, foi avaliar a possibilidade de adotar uma unidade de aço inox de capacidade de 2 ℓ e obter conversões similares às obtidas no mini-reator, nos ensaios de despolimerização das aparas de PMMA. Todas as reações foram feitas nas mesmas condições experimentais, de acordo com a Tabela 7 da Seção 3.3.3.

4.4.1 Produtos de Reação

A Tabela 17 mostra as conversões obtidas na unidade semi-batelada. Deve-se observar a excelente reprodutibilidade dos ensaios. Pode-se observar que a despolimerização não se completou ao fim de 1 h de reação, ficando muito sólido remanescente no reator e que ainda poderia ser despolimerizado. No mini-reator, as mesmas condições operacionais resultaram em uma conversão de aproximadamente 90 % de líquido. Isso mostra a importância do projeto e escalonamento do processo, dada a relevância do processo de transferência de calor para a operação. Parece ser necessário aperfeiçoar as condições experimentais e o reator utilizado, uma vez que o aquecimento foi realizado nas paredes do reator por meio de resistência elétrica. Como o termopar ficava localizado no meio da massa reacional, quando o termopar detectava a temperatura indicada no programador, provavelmente a temperatura da parede do reator já se encontrava bastante acima da temperatura desejada para a reação, possivelmente carbonizando a matéria-prima que se encontrava em contato com a parede e promovendo reações secundárias, gerando subprodutos indesejados. Além disso, o aquecimento por meio de resistência elétrica ocorria somente nas laterais do reator, enquanto

que o fundo do reator não era aquecido, fazendo com que o material que se encontrava em contato com o fundo sofresse menos a ação do calor.

Tabela 17 - Resultado das conversões obtidas em experimentos em unidade semi-piloto com aparas de PMMA.

<i>Experimento</i>	<i>Gás (%)</i>	<i>Líquido (%)</i>	<i>Sólido (%)</i>
49	7,8	64,9	27,3
50	6,9	66,8	26,3
51	7,4	67,2	25,4

A Figura 38 mostra a coloração que o líquido apresentou ao sair do reator semi-piloto. A coloração escura pode ser explicada pela dificuldade de controle de temperatura do reator utilizado, uma vez que o termopar se encontrava no centro do reator e o aquecimento era efetuado por meio de manta de aquecimento acoplada à parede do vaso. Desta forma, quando o termopar detectou a temperatura de 400 °C no meio reacional, possivelmente a parede do reator encontrava-se acima desta temperatura, carbonizando o material e resultando no líquido escuro em questão. Isso parece mostrar que o projeto do sistema de troca de calor precisa ser adequadamente realizado, com introdução de elementos de mistura e possível aquecimento por via gasosa.



Figura 38 - Coloração do líquido obtido nas reações de despolimerização conduzidas na unidade semi-piloto.

O líquido efluente obtido foi caracterizado por meio de análise de GC-MS, para identificação dos compostos presentes na amostra, e por meio de análise de GC, para quantificação de MMA da amostra líquida obtida, como apresentado nas próximas seções.

4.4.2 Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas

A identificação dos compostos presentes no líquido obtido no experimento 51 foi realizada por meio de análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massas, permitindo a identificação de mais de 85% dos compostos presentes nos líquidos provenientes da pirólise das aparas de PMMA no reator semi-piloto. A Figura 39 mostra o cromatograma do líquido obtido na reação a 400 °C e 1 h no reator semi-piloto (Experimento 51). Como os experimentos 49, 50 e 51 continham as mesmas condições operacionais e apresentaram

excelente reprodutibilidade para as conversões, realizou-se a análise de GC-MS em amostra líquida de apenas uma delas.

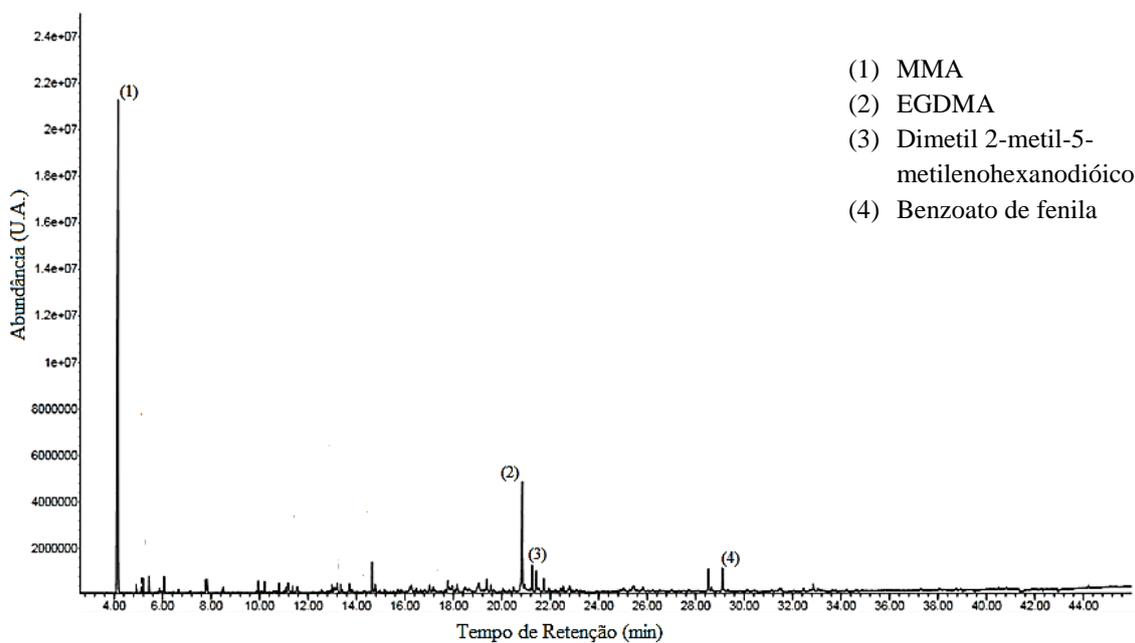


Figura 39 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 51.

A Figura 39 mostra que o líquido obtido na unidade semi-piloto possui os mesmos picos característicos observados nos cromatogramas dos experimentos no mini-reator, como o pico de MMA, EGDMA, dimetil 2-metil-5metileno hexanodióico e benzoato de fenila. Entretanto, o cromatograma apresenta também muitos picos de impurezas, embora o pico de mais intenso seja o de MMA. Esse fato resulta provavelmente da carbonização parcial das amostras de polímero. No Apêndice B encontra-se o cromatograma com todos os picos identificados e estruturas dos compostos.

4.4.3 Cromatografia Gasosa para Quantificação de Monômero

A fim de quantificar o teor de MMA nas amostras líquidas obtidas na unidade semi-piloto, as amostras foram diluídas e analisadas por cromatografia gasosa. A Tabela 18 mostra que todas as amostras continham MMA em grandes quantidades, acima de 70 % (em peso). Esses teores foram bastante inferiores aos valores reportados nas seções anteriores, indicando a maior quantidade de impurezas, como já esperado. Como os resultados uma vez mais foram muito reprodutíveis, parece claro que o projeto térmico pode afetar a conversão em líquido e a pureza do MMA obtido. Deve ser observado que parte desse resultado pode estar relacionado à presença de água na amostra, que não é detectada por análise de GC. A solubilidade de água em MMA na temperatura ambiente é igual a 15 g/l.

Tabela 18 - Porcentagem de MMA contido nas amostras líquidas obtidas nas reações em unidade semi-piloto.

<i>Experimento</i>	<i>MMA na amostra líquida (%)</i>
49	74,9
50	77,8
51	76,5

4.4.4 Conclusões Parciais Respectivas a Unidade Semi-Piloto

Os resultados obtidos evidenciam que os experimentos realizados na unidade semi-piloto não foram completamente bem sucedidos, sendo necessário aperfeiçoar as condições experimentais e o reator utilizado, uma vez que a forma de aquecimento e de controle de

temperatura do reator podem não ser compatíveis com as necessidades do processos em questão.

A análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas registrou algumas impurezas não identificadas nas amostras obtidas no reator semi-piloto, mostrando que é necessária a realização da etapa de purificação do líquido obtido para posterior polimerização do mesmo. De qualquer maneira, ficou caracterizada, pela análise de cromatografia gasosa, a capacidade de produzir grande quantidade de monômero, apesar de o polímero utilizado ser reticulado.

4.5 Ensaios de purificação

Com intuito de retirar as impurezas identificadas pelos estudos de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas e clarificar os líquido obtido nas reações de despolimerização realizadas no reator semi-piloto, realizaram estudos de purificação do monômero resultante de despolimerização. Inicialmente utilizou-se peneira molecular 4A, fornecida pela Sigma Aldrich, para a retirada destas impurezas; entretanto, análises de GC-MS comprovaram a ineficácia deste método. Em seguida, utilizou-se o método de extração com hidróxido de sódio (muito usado para purificar monômeros vinílicos); porém, mais uma vez análises de GC-MS identificaram muitas impurezas no líquido final. Os cromatogramas obtidos antes e depois destes ensaios encontram-se no Apêndice B. Desta forma, optou-se pelo método da destilação fracionada. Como a temperatura de ebulição do monômero MMA é de aproximadamente 101 °C, tudo o que condensou abaixo e acima desta temperatura foi descartado, sendo descartada cerca de 30% em massa da amostra inicial. Na Figura 40 é possível observar a diferença de cores entre o líquido obtido na reação em unidade semi-

piloto, antes e depois da etapa de purificação por destilação. O líquido obtido foi caracterizado por meio de análise de GC-MS para identificação dos compostos presentes na amostra e por meio de análise de GC para quantificação de MMA da amostra líquida obtida, como apresentado a seguir.



Figura 40 - Coloração do líquido obtido nas reações na unidade semi-piloto antes e depois da etapa de purificação.

4.5.1 Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas

A identificação dos compostos presentes no líquido obtido após a etapa de purificação foi realizada por meio de análise em cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas, permitindo a identificação de mais de 85% dos compostos presente. A Figura 41 mostra o cromatograma do líquido obtido após a etapa de purificação. É possível perceber que a etapa de purificação retirou grande parte das impurezas contidas no líquido obtido na reação de despolimerização na unidade semi-piloto, restando basicamente o monômero MMA. Além dele, restaram ainda os compostos ácido 2-metilpropenóico e tolueno, possivelmente,

resultantes da reação secundária de degradação do monômero MMA e de resíduo do BPO, respectivamente.

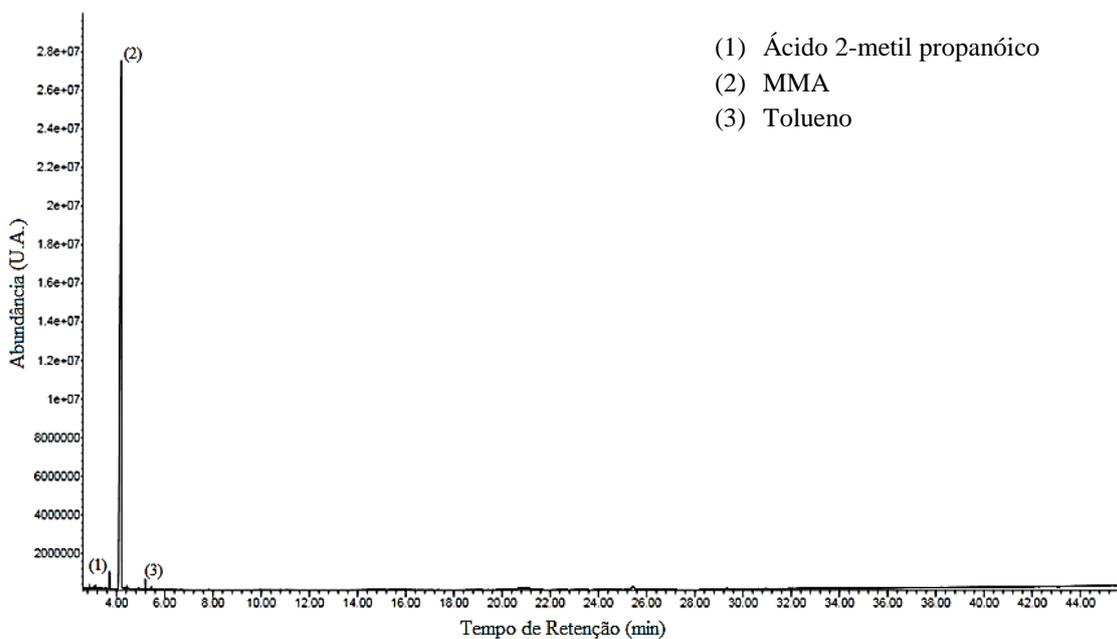


Figura 41 - Cromatograma do líquido obtido no experimento 46 após etapa de destilação.

4.5.2 Cromatografia Gasosa para Quantificação de Monômero

Como descrito no capítulo anterior, uma amostra do líquido obtido após a etapa de purificação foi diluída e analisada por cromatografia gasosa, a fim de quantificar o teor de MMA. A análise demonstrou que a amostra em questão possui 92,5% (em peso) do monômero MMA, confirmando o que foi demonstrado pela análise de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, de que a amostra continha basicamente o monômero MMA e que as impurezas haviam sido retiradas pela destilação na etapa de purificação. Possivelmente, uma parte significativa dos 7,5% (em peso) restantes da amostra era composta por água, uma vez que o ponto de ebulição (PE) da água é muito próximo do ponto de

ebulição do monômero MMA (PE da água = 100 °C; PE do monômero MMA = 101 °C), e de a água não ser detectada pela coluna utilizada no cromatógrafo gasoso. Além disso, como já relatado, a solubilidade de água em MMA na temperatura ambiente é igual a 15 g/l.

4.5.3 Conclusões Parciais Respectivas a Etapa de Purificação

Pode-se afirmar que é possível clarificar o líquido obtido na unidade semi-piloto de forma eficiente por meio de destilação fracionada. Além disso, as análises realizadas com o líquido demonstraram que é possível retirar as impurezas e aumentar a porcentagem, em peso, do monômero na amostra (de 75% para 92,5%), embora ainda seja possível detectar a presença de tolueno e ácido acrílico na amostra final.

4.6 Ensaios de Polimerização

Para saber se seria possível repolimerizar o monômero obtido a partir da reação de despolimerização na unidade semi-piloto, após a etapa de purificação, foi proposto um conjunto de reações em que se variaram as quantidades relativas de monômero comercial e reciclado, como indica a Tabela 19. A reação realizada com 100% de monômero comercial tece o objetivo de comparar as características dos polímeros formados com monômeros reciclados a um polímero produzido somente por monômero comercial. As demais composições empregadas foram utilizadas como forma de entender como o monômero reciclado poderia interferir nas características do polímero final.

Para todas as reações consideradas, o tempo de reação foi de 2 horas, a temperatura foi igual a 85 °C e a velocidade de agitação foi igual a 900 rpm. Os polímeros obtidos foram caracterizados por meio de análises de FTIR, GPC, MEV e distribuição de tamanhos de partícula, como apresentado a seguir.

Tabela 19 - Quantidades dos reagentes empregadas na síntese dos PMMAs.

<i>PMMA</i>	<i>MMA comercial (g)</i>	<i>MMA reciclado (g)</i>	<i>Água (g)</i>	<i>PVA (g)</i>	<i>BPO (g)</i>
100% MMA comercial	25	-	74,325	0,675	0,675
100% de MMA reciclado	-	25	74,325	0,675	0,675
50% de MMA comercial e 50% de MMA reciclado	12,5	12,5	74,325	0,675	0,675
90% de MMA comercial e 10% de MMA reciclado	22,5	2,5	74,325	0,675	0,675

- Não houve adição deste componente.

4.6.1 Produtos de Reação

As reações de polimerização em suspensão conduzidas com monômero reciclado foram realizadas com sucesso, demonstrando ser claramente possível repolimerizá-lo. Por meio da inspeção visual dos produtos obtidos, ilustrados na Figura 42, nota-se que os polímeros apresentam a mesma coloração para todas as composições de monômero reciclado, podendo ser comparados ao polímero produzido somente com monômero comercial, além de que a quantidade de polímero gerada foi aproximadamente a mesma para todas as variações,

mostrando que as conversões obtidas foram similares. Desta forma, pode-se dizer que os aspectos visuais dos polímeros produzidos são idênticos. A partir da avaliação do rendimento, foi possível também perceber que todas as reações atingiram aproximadamente a mesma conversão de 100%. Vale ressaltar ainda que, inicialmente, as aparas de PMMA reticulado foram enviadas para uma empresa do Rio Grande do Sul (RS) para que fossem despolimerizadas de acordo com um processo comercial que usa catalisador de chumbo. A partir do monômero produzido, foi possível produzir um polímero de baixíssima qualidade com coloração escura e baixo rendimento. Desta forma, é possível perceber que o monômero produzido neste trabalho apresenta boa qualidade.

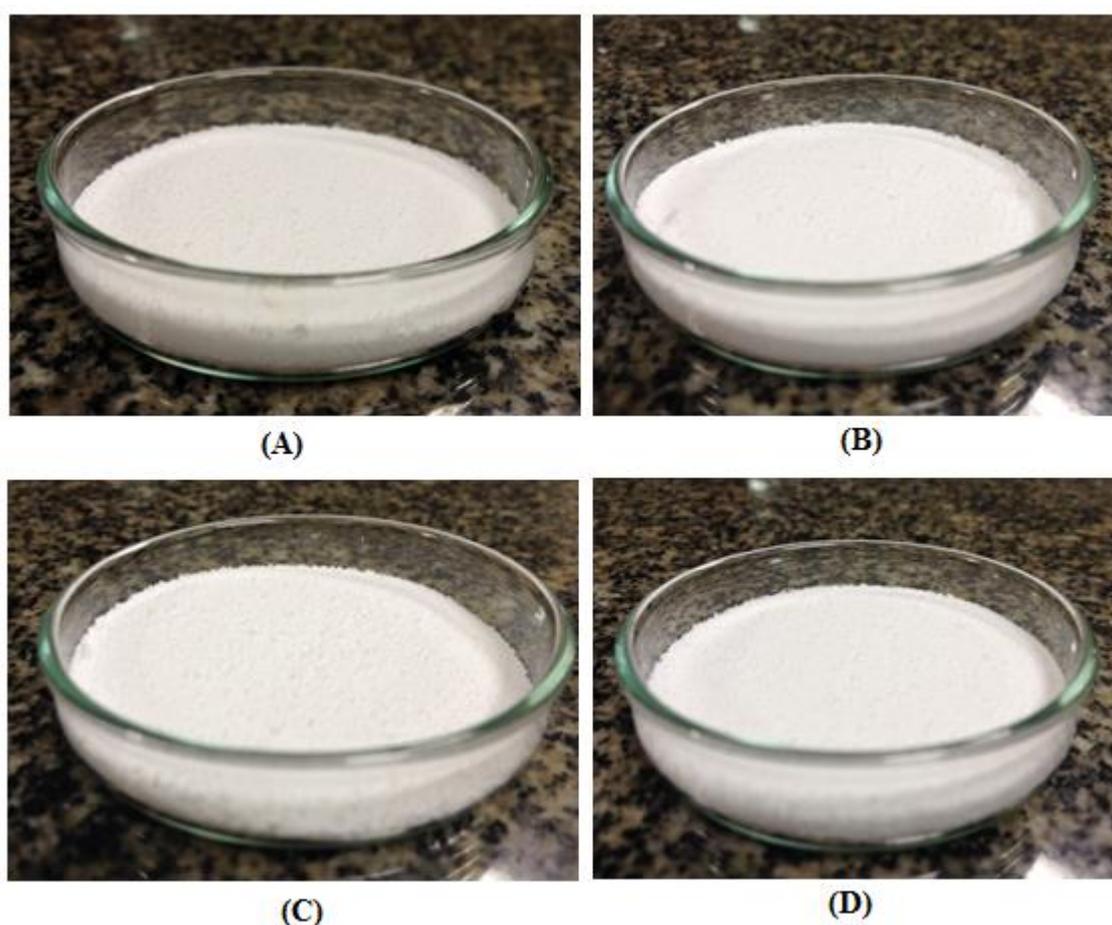


Figura 42 - Produtos obtidos através das reações de polimerização em suspensão sendo: (A) PMMA com 100% de MMA comercial; (B) PMMA com 100% de MMA reciclado; (C) PMMA com 50% de MMA comercial e 50% de MMA reciclado; (D) PMMA com 90% de MMA comercial e 10% de MMA

4.6.2 Infravermelho por Transformada de Fourier

Analisando na Figura 43, os espectros obtidos para os produtos das reações de polimerização contendo de 0 a 100% de monômero reciclado são essencialmente iguais. Percebe-se a presença de bandas características do polímero PMMA extremamente próximas àquelas obtidas por Ramesh *et al.* (2007). Observam-se bandas características do grupo funcional $-OCH_3$ em 1195 cm^{-1} , designada na Figura 33 com o número 1; do grupo CH_3 em 1439 cm^{-1} , identificada com o número 2; do grupo $C=O$ em 1730 cm^{-1} , identificada como número 3 e relatada por Ramesh *et al.* (2007) na faixa de 1700 a 1744 cm^{-1} ; e do grupo $C-H$ na faixa de 2924 a 2986 cm^{-1} , sinalizada como número 4.

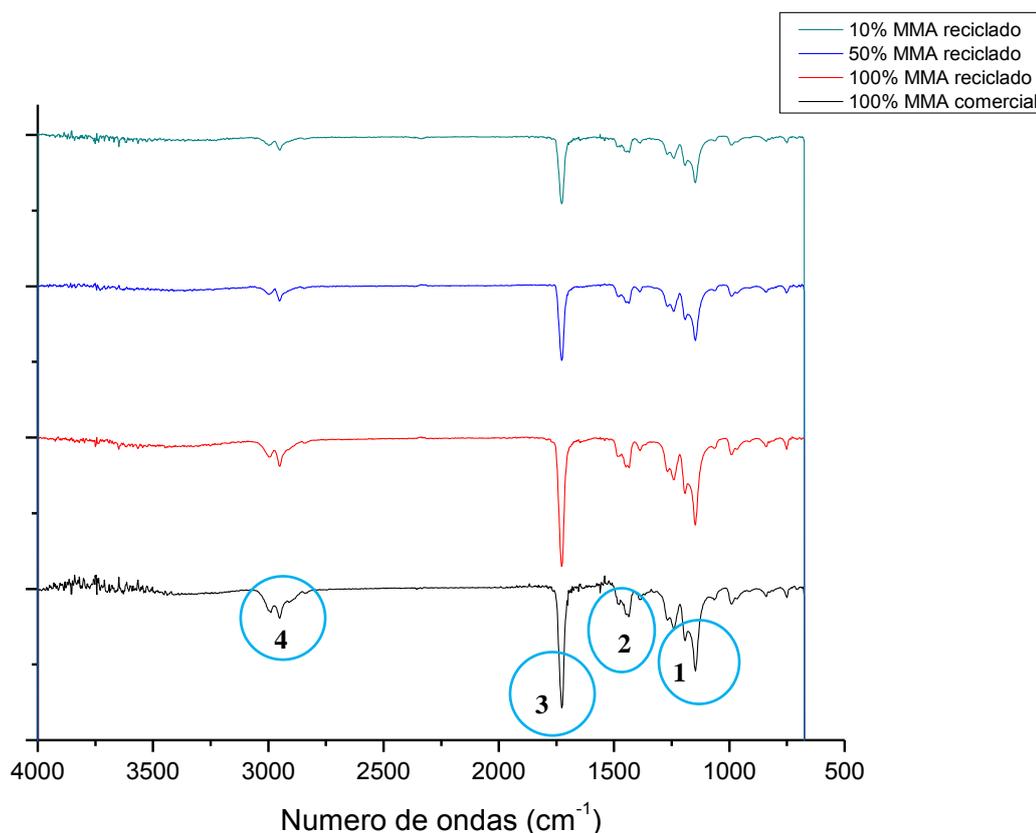


Figura 43 - Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier de amostras dos polímeros preparados com diferentes quantidades de monômero reciclado.

Observando a Figura 43 é possível perceber que todas as amostras analisadas, apresentaram as bandas características do PMMA, não apresentando nenhum outro pico, indicando que os polímeros analisados possuem elevado grau de pureza. A diferença na intensidade dos picos se deve à diferença na quantidade de amostra inserida no equipamento para a realização da análise, uma vez que todos os picos diminuem ou aumentam de tamanho proporcionalmente.

4.6.3 Cromatografia de Permeação em Gel

O conhecimento da massa molar dos polímeros produzidos é indispensável para possibilitar correta compreensão das propriedades finais. Desta forma, foram feitas análises de GPC, utilizando THF como fase móvel. Os resultados são apresentados na Figura 44 e na Tabela 20. Em primeiro lugar, os valores das massas molares numéricas médias (M_n) e a porcentagem de monômero reciclado estão diretamente correlacionadas, uma vez que os valores de M_n diminuem com o aumento da quantidade de monômero reciclado utilizado durante a produção do polímero. Entretanto, considerando que o erro da análise de GPC é da ordem de 10%, pode-se considerar que as massas molares numéricas médias são estatisticamente similares, como ilustrado na Figura 45. Em segundo lugar, os índices de polidispersão (M_w/M_n) aumentam com o aumento da porcentagem de monômero reciclado na amostra, indicando que polímeros com maiores quantidade de monômero reciclado possuem cadeias de tamanhos mais heterogêneos que polímeros com menores quantidade deste monômero. Isso pode ser explicado pela existência de impurezas no monômero reciclado, que afetam a evolução das massas molares ao longo da reação. Em terceiro lugar, a massa molar ponderal média (M_w) aumenta com o aumento da quantidade de monômero

reciclado na amostra, como pode ser visto também na Figura 46, fato que pode estar relacionado com o inibição do iniciador pelas impurezas ainda presentes no monômero reciclado após a etapa de purificação (de um modo geral, quando a reação possui menor quantidade de iniciador efetivo, as massas molares tendem a ser maiores) ou mais provavelmente à presença do ácido acrílico na carga. Como é sabido, o ácido acrílico polimeriza com alta velocidade e leva à formação de cadeias longas, justificando plenamente o aumento de M_w com a carga reciclada.

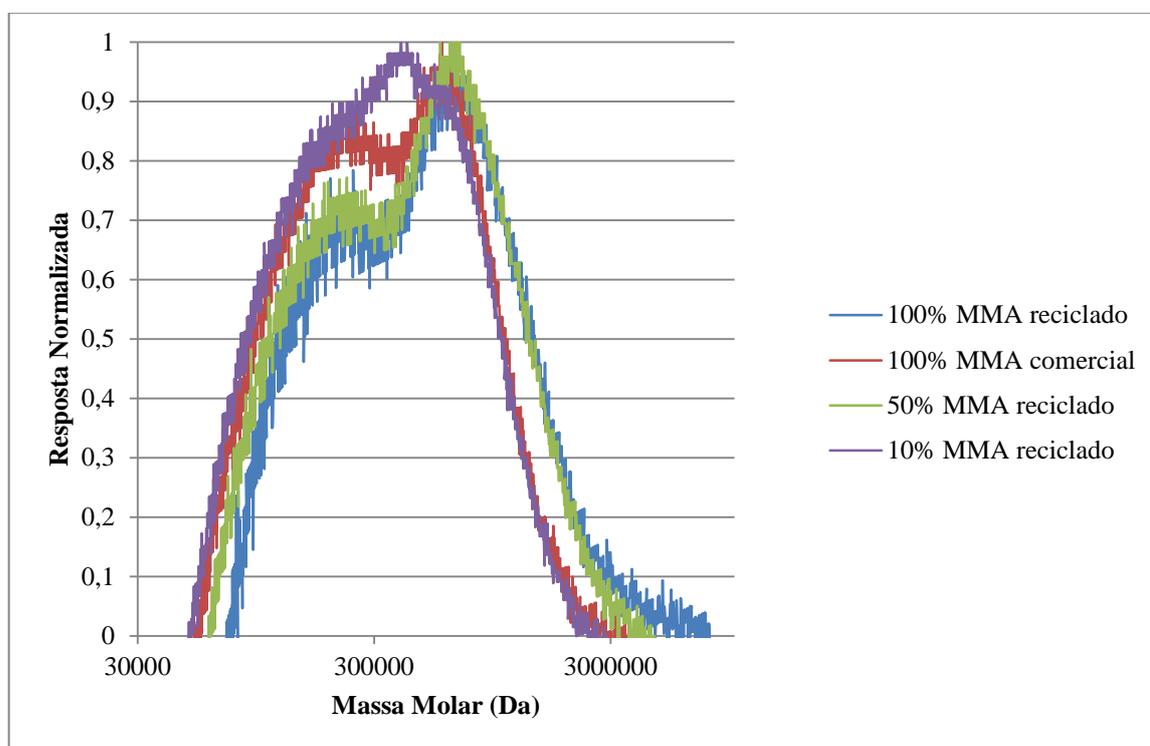


Figura 44- Distribuição de massas molares dos polímeros produzidos com diferentes proporções de monômero reciclado.

Tabela 20 - Massas molares médias obtidas por GPC para os diferentes polímeros produzidos.

Polímero	Mn (Da)	Mw(Da)	Mw/Mn
PMMA com 100% de monômero comercial	15,4 x 10 ⁴	38,6 x 10 ⁴	2,506
PMMA com 100% de monômero reciclado	14,0 x 10 ⁴	52,3 x 10 ⁴	3,726
PMMA com 50% de MMA comercial e 50% de MMA reciclado	14,5 x 10 ⁴	46,5 x 10 ⁴	3,212
PMMA com 90% de MMA comercial e 10% de MMA reciclado	14,7 x 10 ⁴	36,2 x 10 ⁴	2,469

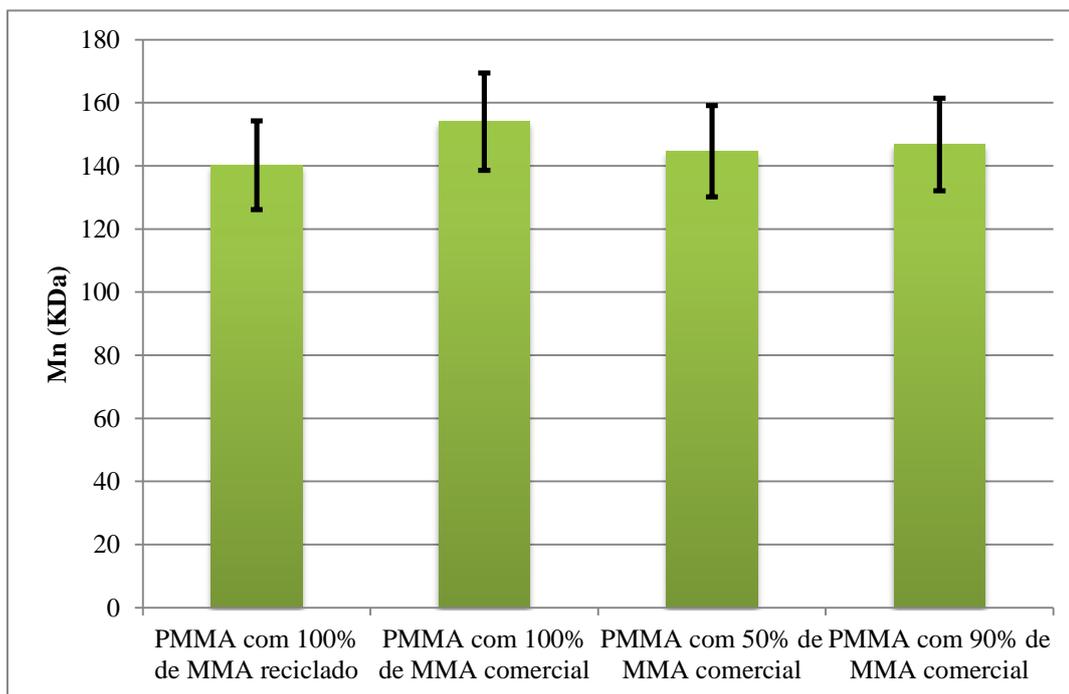


Figura 45 -Massas molares numéricas médias (Mn) para os polímeros produzidos com diferentes quantidades de monômero reciclado.

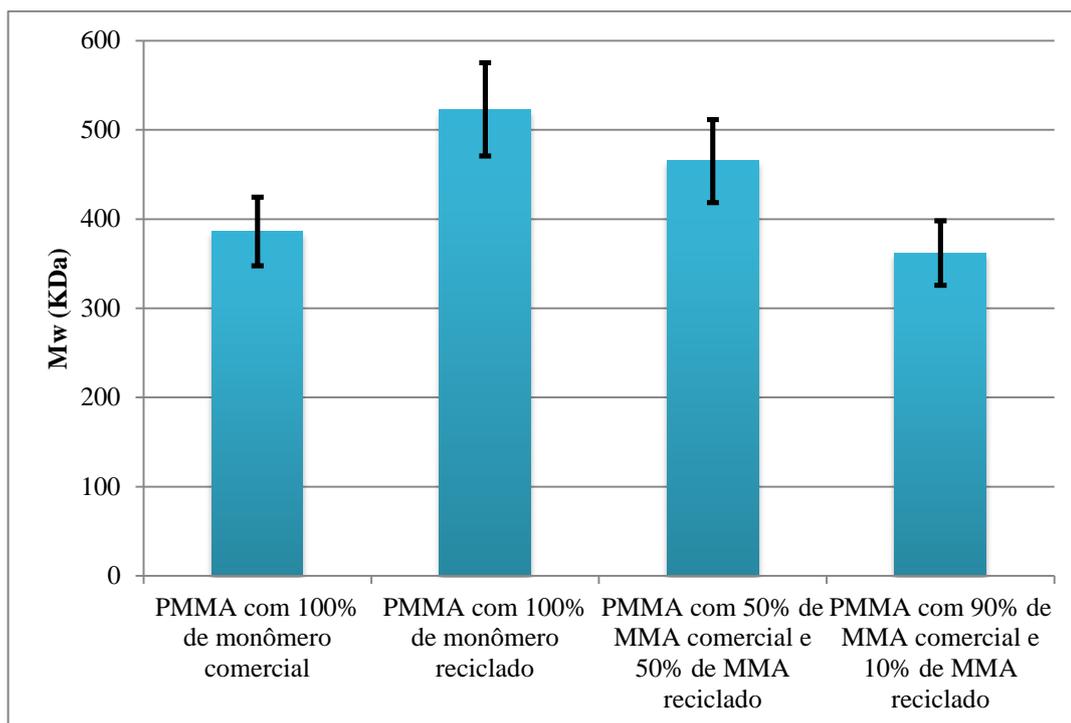


Figura 46 - Massas molares ponderais médias (M_w) para os polímeros produzidos com diferentes quantidades de monômero reciclado.

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias de MEV de amostras dos polímeros produzidos com o monômero reciclado, após a etapa de purificação do líquido obtido na despolimerização das aparas de PMMA na unidade semi-piloto, e com o monômero comercial permitem visualizar, na Figura 47, que os materiais possuem morfologia esférica semelhante. De acordo com a Figura 47, é possível observar que os polímeros produzidos com alguma quantidade do monômero reciclado apresentam uma camada de polímero irregular na superfície de esfera. Quanto maior a quantidade relativa do monômero reciclado, mais acentuada é a presença desta camada. Essa camada está provavelmente associada à presença de impurezas hidrofílicas no monômero reciclado que ficam aderidas na superfície da partícula. Particularmente, esse material deve

ser resultante da polimerização do ácido acrílico presente como impureza e sabiamente usado com agente tensoativo.

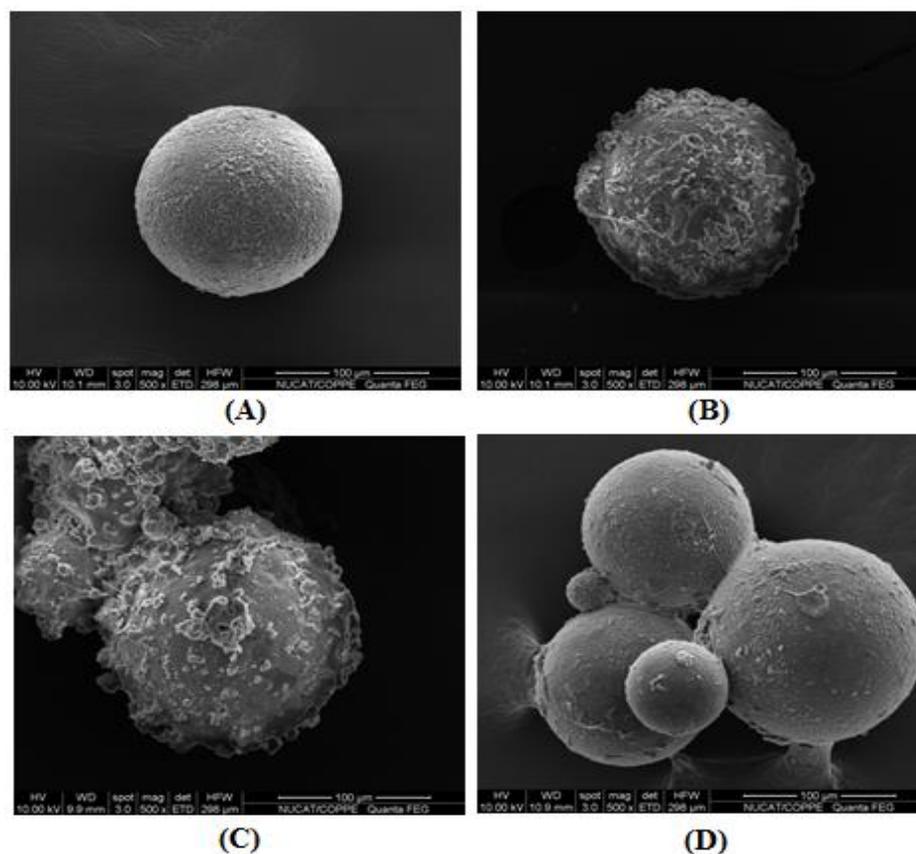


Figura 47 - Micrografias obtidas para os polímeros produzidos, sendo: (A) PMMA com 100% de MMA comercial; (B) PMMA com 100% de MMA reciclado; (C) PMMA com 50% de MMA comercial e 50% de MMA reciclado; e (D) PMMA com 90% de MMA comercial e 10% de MMA reciclado.

4.6.5 Distribuição de Tamanhos de Partícula

Analisando a Figura 48, é possível perceber que as distribuições de tamanhos de partículas dos polímeros produzidos são muito similares, estando situadas na mesma faixa de tamanhos de partículas e com diâmetro médio de 120 μm . Desta forma, pode-se dizer que o

polímero produzido com monômero reciclado é bastante similar ao polímero produzido somente com monômero comercial.

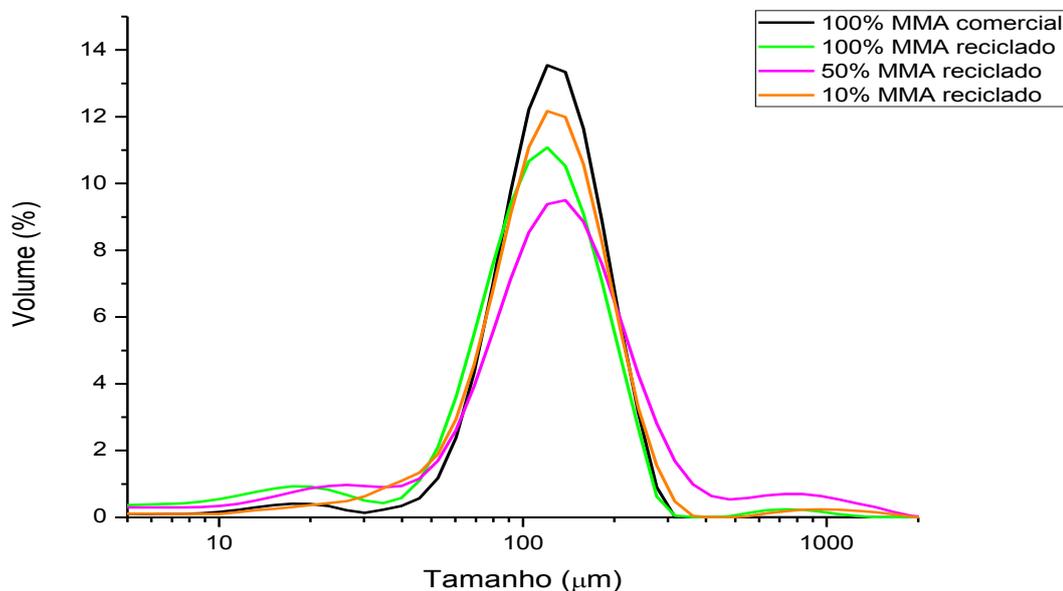


Figura 48 - Distribuições de tamanhos de das resinas produzidas com deferentes quantidades relativas de monômero reciclado.

4.6.6 Conclusões Parciais Relativas às Reações de Polimerização

Após análise dos dados referente às reações de polimerização, pode-se afirmar que é possível polimerizar o monômero reciclado adquirido a partir da purificação do líquido obtido na despolimerização das aparas de PMMA na unidade semi-piloto, tendo os polímeros produzidos coloração comparável àquele produzido somente com monômero comercial. É importante salientar ainda que os polímeros contendo monômero reciclado apresentaram considerável pureza, confirmado pelas análises de FTIR, e morfologias bastante semelhantes às do polímero produzido com monômero comercial, apresentando forma esférica e distribuições de tamanhos de partículas similares. Finalmente, apesar das distribuições de

massas molares terem sido levemente afetadas pela presença do monômero reciclado, o material obtido com monômero reciclado é similar ao obtido com monômero comercial. Assim, pode-se afirmar que é plenamente viável tecnologicamente a produção do polímero PMMA a partir da reciclagem do resíduo proveniente da produção de dentes artificiais para próteses dentárias. As diferenças observadas são possivelmente decorrentes da presença de ácido acrílico no material destilado, cuja remoção pode ser aprimorada.

4.7 Avaliação Preliminar da Cinética de Despolimerização por TGA

O mecanismo cinético de degradação do PMMA depende da estrutura molecular do polímero, e, conseqüentemente, do método de polimerização usado para sua síntese. Por isso, diversos ensaios termogravimétricos (TGA) dinâmicos foram realizados para analisar a evolução da reação de despolimerização das aparas de PMMA. Desta forma, os ensaios foram realizados utilizando as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 25 e 50 °C/min. De acordo com tudo o que foi discutido anteriormente, as taxas de degradação do PMMA podem depender significativamente das taxas de aquecimento.

Pode ser observado na Figura 49 que todas as amostras exibiram três picos nas curvas termogravimétricas diferenciais, indicando a presença de três etapas distintas de degradação. Coincidentemente, a Figura 24 mostra que as análises de DR-X sugerem a existência de ao menos 3 fases distintas, que podem estar relacionadas às diferentes velocidades de degradação. O pico na menor temperatura, posicionado entre 160 e 260 °C, é usualmente atribuído à degradação do polímero devido à quebra de ligações irregulares do tipo H-H na estrutura do PMMA. O segundo pico, que aparece nas temperaturas intermediárias entre 260 e 320 °C, é atribuído à degradação devido à presença de ligações insaturadas no final da cadeia.

Por fim, o último pico, que apresenta um máximo nas maiores temperaturas, é usualmente associado à degradação devida a cisões aleatórias na estrutura do PMMA (KASHIWAGI *et al.*, 1986; FERRIOL *et al.*, 2003). É importante observar que todos os picos se deslocam para temperaturas mais altas com o aumento da taxa de aquecimento, confirmando a importância das taxas de transferência de calor para o processo de degradação. Os dados também parecem confirmar que o mecanismo de cisão aleatória domina o processo de degradação, já que o pico mais intenso é sempre posicionado nas temperaturas mais altas.

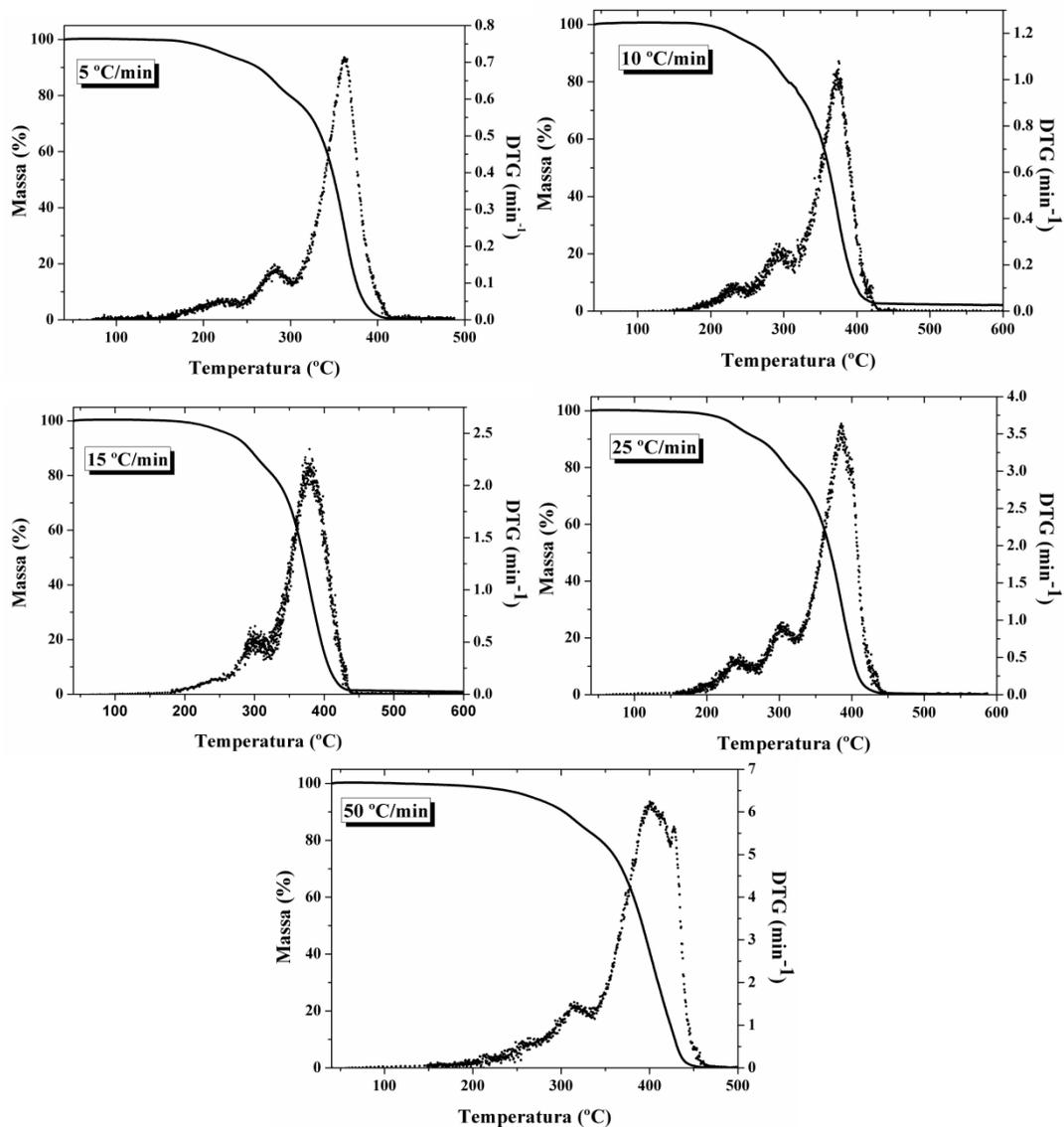


Figura 49 - Degradação de aparas de PMMA por análise termogravimétrica a diferentes taxas de aquecimento.

Capítulo V

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Com base nos resultados apresentados e discutidos nos capítulos anteriores, pode-se concluir que é possível recuperar grandes quantidades de monômero MMA (cerca de 90%) com boa pureza (em torno de 92%) a partir do resíduo da fabricação de dentes para próteses dentárias.

Inicialmente, experimentos em estufa a vácuo evidenciaram o fato de que as aparas de PMMA despolimerizam mais rapidamente que amostras de PMMA homopolímero. Isto se deve ao fato de que o PMMA homopolímero, quando aquecido, funde e forma uma massa compacta, diminuindo a área específica de troca de calor e massa. Em contrapartida, as aparas de PMMA, por serem reticuladas, não fundem, permanecendo com o mesmo formato até o fim da reação e permitindo mais trocas com o ambiente que as circundam. Isso mostrou que os aspectos morfológicos são fundamentais para a compreensão do processo de pirólise, fator até aqui negligenciado na literatura.

Experimentos em mini-reator demonstraram ser possível recuperar até 90% (em peso) de líquido, contendo cerca de 90% (em peso) de líquidos a 400 °C e 1 hora de reação, com teor de MMA de aproximadamente 90%, indicando ser possível recuperar grandes quantidades do monômero MMA a partir da resina dentária à base de PMMA reticulado.

Experimentos conduzidos em reator semi-piloto, a 400 °C e 1 hora de reação, resultaram na produção de aproximadamente 60% (em peso) de líquido com coloração escura, comprovando a necessidade de realizar etapa adicional de purificação. Mostrou-se que a técnica de destilação é bastante eficiente para purificar o MMA produzido, embora tenham sido detectados ácido acrílico e tolueno na fração final destilada.

O líquido obtido após a etapa de purificação foi polimerizado em suspensão e os polímeros produzidos apresentaram propriedades bastante semelhantes às do polímero produzido somente com monômero comercial, indicando a viabilidade de reciclar o monômero na unidade industrial.

De forma geral, portanto, o estudo mostra que é possível recuperar o monômero MMA do resíduo da produção de dentes artificiais para próteses dentárias em grandes quantidades, apesar das cadeias poliméricas que formam a resina apresentarem-se na forma reticulada. Além disso, foi possível polimerizar o monômero obtido, produzindo polímero bastante semelhante ao polímero produzido com monômero comercial, mostrando que a reciclagem química das aparas pode ser bem sucedida.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para sugestões para trabalhos futuros, podem ser feitos experimentos em reator de leito fluidizado, tanto em escala laboratorial quanto em escala piloto, visando a reduzir os tempos de reação, a minimizar a produção de sólido carbonizado e produzir líquido mais puro. Além disso, a operação em leito fluidizado pode permitir a troca mais eficiente de calor e massa no meio, tornando o processo mais eficiente.

Sugere-se também a confecção de corpos de prova com o polímero produzido a partir de monômero reciclado, para a realização de ensaios mecânicos e confirmação das propriedades mecânicas adequadas ao produto final.

Finalmente, sugere-se a realização de um estudo de viabilidade econômica, para melhor avaliar a potencialidade do processo de pirólise do resíduo da produção de dentes artificiais para reciclagem química de resina em grande escala.

Capítulo VI

Referências Bibliográficas

ACHILIAS, D.S., 2007, “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, pp. 2564-2575.

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.

ANDRADE, C.K.Z., MATOS, R.A.F., OLIVEIRA, V.B., DURÃES, J.A., SALES, M.J.A., 2010, “Thermal study and evaluation of new menthol-based ionic liquids as polymeric additives”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 99, pp. 539-543.

ÁNTONIO, N.N., 2007, *Estudo dos mecanismos de despolimerização térmica do Poli(Metacrilato de Metilo)*. Dissertação de M.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

ANUSAVICE, K.J., 1998, *Phillips Materiais Dentários*, 10 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan.

APPELBAUM, M., 1984, “Theories of posterior tooth selection: porcelain versus acrylic”, *Dent. Clin. N. Amer.*, v. 28, n. 2, pp. 299-306.

ARSHADY, R., 1992, “Suspension, Emulsion and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey”, *Colloid and Polymer Science*, v. 270, pp. 717-732.

ARSHADY, R., LEDWITH, A., 1983, “Suspension Polymerization and its Application to the Preparation of Polymer Supports”, *Reactive Polymers, Ions Exchangers, Sorbents*, v. 1, pp. 159-174.

BANTING, D.W., HILL, S.A., 2001, “Microwave disinfection of dentures for the treatment of oral candidiasis”, *Spec. Care Dentist*, v. 21, pp. 4-8.

BESTETI, M.D., 2009, *Produção e Caracterização de Partículas Casca- Núcleo Obtidas pela Polimerização Simultânea em Suspensão e Emulsão*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BRANDUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A., 1999, *Polymer Handbook*, 4 ed., United States of America, John Wiley & Sons.

BRÁS, D.M., 2011, *Estudo da Pirólise de Resíduos Plásticos provenientes do Abate de Automóveis*, Dissertação de M.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

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

CABRITA, I., BONGARDT, A., GULYURTLU, Y., JOYCE, A., 2007, “The Need to Bridge the Gap Between Science and Technology in Energy for a Sustainable Future”, *20th World Energy Congress*, Rome, Italy.

CANEVAROLO, S.V., 2006, *Ciência dos Polímeros*, 2 ed., São Paulo, Artliber.

CAPUTO, A.C., PELAGAGGE, P.M., 2002, “RDF Production Plants: I Design and Costs”, *Applied Thermal Engineering*, v. 22, pp. 423-437.

CARNEIRO, D.S., 2007, *Co-Pirólise de resíduos de polietileno com gás-óleo da Bacia de Campos*, Dissertação de M. Sc., UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CHASSOT, A.L.C., 2001, *Avaliação da eficácia do ácido peracético como desinfetante de resinas acrílicas*, Dissertação de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

CONESA, J.A., MARCILLA, A., CABALLERO, J.A., FONT, R., 2001, “Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, pp. 617-633.

CORNELL, J.A., JORDAN, J.S., ELLIS, S., ROSE, E.E., 1957, “A method of comparing the wear resistance of various materials used for artificial teeth”, *Journal of the American Dental Association*, v. 54, n. 5, pp. 608-614.

COSTA, P.A.C., 2006, *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.

COSTA, R.I.T.M., 2009, *Utilização de catalisadores de cracking catalítico na despolimerização do poli(metacrilato de metilo)*, Dissertação de M.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

DIOGO, D.D., 2011, *Avaliação da influência da interação polímero-solvente sobre a porosidade de copolímero de acrilonitrila e divinilbenzeno obtidos por polimerização em suspensão*, Dissertação de M.Sc., UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FERRIOL, M., GENTILHOMME, A., COCHEZ, M., OGET, N., MIELOSZYNSKI, J.L., 2003, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modeling of DTG and TG curves", *Polymer degradation and stability*, v. 79, p. 271-281.

FORTES, C.B.B., 2007, *Caracterização e propriedades das resinas acrílicas de uso odontológico – Um enfoque voltado para a biossegurança*, Tese de D. Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

GOMES, F.W., 2013, *Estudo da polimerização do Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)*, Dissertação de M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GOULART, E.A., MARIOTONI, C.A., SÀNCHEZ, C.G., 1999, "A utilização da Gaseificação de Pneus Usados em Leito Fluidizado para a Produção de Energéticos", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 9, n. 4, pp. 123-128.

HENRIQUES, A.J.A., 2012, *Produção de Combustíveis Líquidos por Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e Óleos Vegetais*, Dissertação de M.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

HOLLAND, B.J., HAY, J.N., 2002, "The effect of polymerisation conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA", *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, pp. 435-439.

KALOW, S., 2007, *Pirólise de Polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos*, Dissertação de M.Sc., UTFPR, Curitiba, PR, Brasil.

KAMINSKY, W., EGER, C., 2001, "Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, pp. 781-787.

KAMINSKY, W., FRANCK, J., 1991, "Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA)", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 19, pp. 311-318.

KAMINSKY, W., PREDEL, M., SADIKI, A., 2004, "Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed", *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, pp. 1045-1050.

KASHIWAGI, T., INABA, A., BROWN, J.E., 1986, "Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates)", *Macromolecules*, v. 19, p. 2160-2168.

KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reaction Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1637-1659.

LIMA, L.M.Q., 1991, *Lixo – Tratamento e Biorremediação*, 1 ed., São Paulo, Hemus.

LIN, Y.H., YEN, H.Y., 2005, "Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons", *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, pp. 101-108.

LOPEZ, G., ARTETXE, M., AMUTIO, M., ELORDI, G., AGUADO, R., OLAZAR, M., BILBAO, J., 2010, "Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, pp. 1089-1094.

LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E.E.C., 2001, *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, Rio de Janeiro, E-papers.

MACHADO, F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2007, "Uma Revisão sobre os Processos de Polimerização em Suspensão", *Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, pp. 166-179.

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

MARTINI, P.R.R., 2009, *Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos*, Dissertação de M.Sc., UFSM, Santa Maria, RS, Brasil.

MASCHIO, G., BELLO, T., SCALI, C., 1994, "Optimal Operation Strategies to Control the Molecular Weight Distribution of Polymer Products", *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 24 B, pp. 5071-5086.

McNEILL, I.C., McGUINNESS, R.C., 1984, “The effect of Zinc Bromide on the Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate): Part 2 – Reaction Products, Structural Changes and Degradation Mechanism”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 9, pp. 209-224.

MIRANDA, M.N.M.M., 2009, *Reciclagem Termoquímica de Resíduos Plásticos e de Pneus por Pirólise*, Tese de D. Sc., Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

MORRISON, R., BOYD, R., 1993, *Química orgânica*, 10 ed., Lisboa, Fundação CalousteGulbenkian, p.146.

MUNIZ, A.R.C., 2004, *Otimização da operação de um reator de pirólise de resíduos sólidos industriais*, Tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

NEWBOROUGH, M., HIGHGATE, D., VAUGHAN, P., 2002, “Thermal depolymerisation of scrap polymers”, *Applied Thermal Engineering*, v. 22, pp. 1875-1883.

ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4 ed., New Jersey, John Wiley & Sons.

PADILHA, D.M.P., SOUZA, M.A.L., 1997, “Estado dentário e edentulismo observados em dois grupos de idosos no Brasil e na Inglaterra”, *Revista Odonto Ciência.*, v. 12, pp. 67-85.

PANDA, A. K., SINGH, R. K., MISHRA, D. K., 2010, “Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added—A world prospective”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, pp. 233–248.

PARADELA, F.M.R., 2007, *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*, Dissertação de M.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

PEIXOTO, L.S., 2007, *Produção de partículas esféricas de PVA/PVAc com morfologia casca-núcleo para uso em embolização vascular*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Perfil 2012 da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico – Associação Brasileira da Indústria do Plástico, 2012, Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf>. Acesso em 01 de outubro de 2013.

PIRELLA, L.B., RENZINI, S., ANUNZIATA, O.A., 2005, “Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 81, pp. 155-159.

PINTO, J.C., MAGRINI, A., MELO, C.K., CASTOR, C.A., GAIOTO, C.C., SANTOS, D.P., BORGES, G., ROSA, I.S., DELGADO, J.J.S., SOUZA, M.N., OLIVEIRA, M.C.B.R., SOUZA, P.N., MELO, P.A., ADERNE, R., VASCONCELOS, S.M.R., 2012, *Impactos ambientais causados pelos plásticos – Uma discussão abrangente sobre os mitos e as dados científicos*, 2 ed., Rio de Janeiro, Editora e-papers.

PINTO, M.C.C., SANTOS, J.G.F., PINTO, J.C., MACHADO, F., 2013, “Suspension polymerization processes”, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, United Kingdom, John Wiley & Sons.

PINTO, V.D., 2010, *Polimerização em Suspensão de Monómeros Vinílicos: Monitoração In-Line por FTIR-ATR e Caracterização dos produtos por SEC/RI/MALLS*, Dissertação de M. Sc., Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal.

POLLACO, G., SEMINO, D., PALLA, M., 1996, “Temperature Profiles in Batch Methylmethacrylate Polymerization in Gelled Suspension”, *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 16, pp. 2088-2100.

POPESCU, V., VASILE, C., BREBU, M., POPESCU, G.L., MOLDOVAN, M., PREJMEREAN, C., STĂNULEȚ, L., TRIȘCĂ-RUSU, C., COJOCARU, I., 2009, “The characterization of recycled PMMA”, *Journal of alloys and Compounds*, v. 483, pp. 432-436.

RAMESH, S., LEEN, K.H., KUMUTHA, K., AROF, A.K., 2007, “FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes”, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 66, pp. 1237-1242.

ROY, C., CHAALA, A., DARMSTADT, H., 1999, “The Vacuum Pyrolysis of Used Tires End-uses for Oil and Carbon Black Products”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 51, pp. 201-221.

SANTOS, J.G.F., 2007, *Otimização do Processo de Obtenção do Cimento Ósseo à base de PMMA*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SARON, C., FELISBERTI, M.I., 2006, “Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros”, *Química Nova*, v. 29, pp. 124-128.

SATOH, Y., NAGAI, E., AZAKI, M., MORIKAWA, M., OHYAMA, T., TOYOMA, H., ITOW, S., SAKURAI, H., IWASAWA, A., OHWA, M., OHKI, K., NISHIYAMA, M., OHTA, H., 1993, "Study on high-strength plastic teeth. Tooth discoloration", *The Journal of Nihon University School of Dentistry*, v. 35, n. 3, pp. 192-199.

SCHEIRS, J., KAMINSKY, W., 2006, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, United Kingdom, John Wiley & Sons.

SILVA, F.M., 2002, *Modelagem e Controle da Composição em Sistema de Polimerização em Suspensão*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., 2006, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7ª ed. New York, USA, LTC.

SMOLDERS, K., BAEYENS, J., 2004, "Thermal degradation of PMMA in fluidised beds", *Waste Management*, v. 24, pp. 849-857.

SOUSA, M.E.T., 2008, *Operadores de Gestão de Resíduos de Plástico*. Relatório temático, Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.

TEIXEIRA, K.N., 2012, *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.

TSAI, W.T., LEE, M.K., CHANG, Y.M., 2005, "Fast pyrolysis of rice husk: Products yields na composition", *Bioresource Technology*, v. 98, n. 1, pp. 22-28.

VAUTHIER, C., BOUCHEMAL, K., 2009, "Methods for the Preparation and Manufacture of Polymeric Nanoparticles", *Pharmaceutical Research*, v. 26, n. 5.

WAY, D.V., 2013, "Estudo da Reação de Produção de Partículas de Gelatina para Aplicação na Liberação Controlada de Doxíciclina", Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

WONG, H.W., KRUSE, T.M., WOO, O.S., BROADBELT, L.J., 2006, "Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: polypropylene", *Argonne National Laboratory*, v. 45, pp. 480-484.

WOOTTICHAIWAT, S., PUAJINDANETR, S., BEST, S.M., 2011, "Fabrication of Porous Hydroxyapatite through Combination of Sacrificial Template and Direct Foaming Techniques", *Engineering Journal*, v. 15, n. 2.

YUAN, H.G., KALFAS, G., RAY, W.R., 1991, "Suspension Polymerization – A Review", *Journal of Macromolecular Science - Review of Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C31, pp. 215-299.

Apêndice A

Resultados de DSC

A seguir são apresentados os termogramas de Calorimetria Exploratória Diferencial para o PMMA homopolímero e para as aparas de PMMA reticulado, utilizados como matéria-prima nas reações de despolimerização.

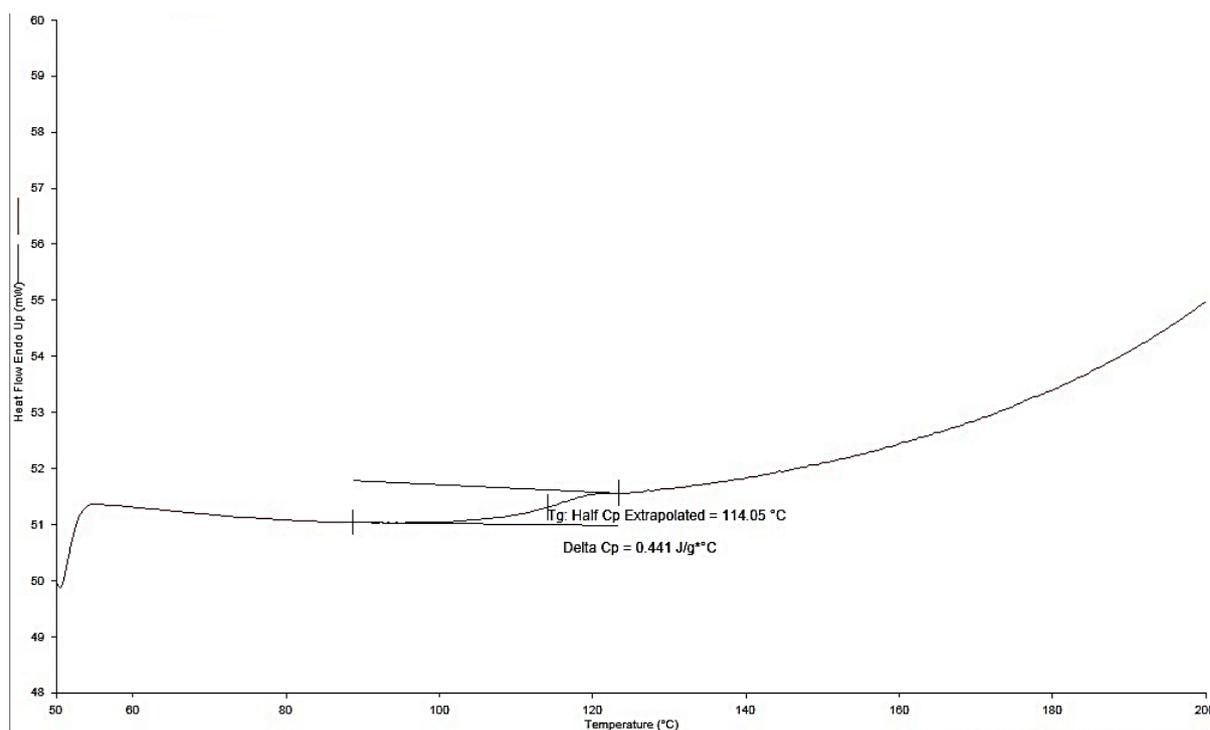


Figura 50 - Termograma de DSC para o PMMA homopolímero utilizado como matéria-prima.

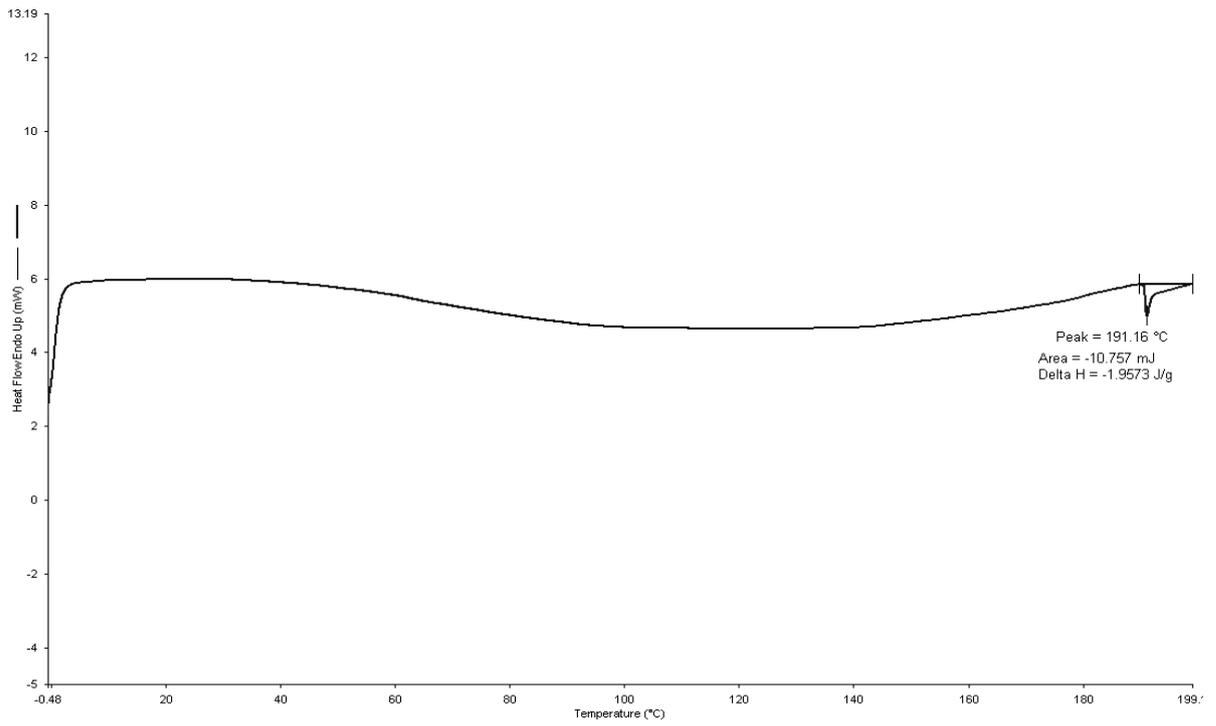


Figura 51 - Termograma de DSC para a apara de PMMA reticulado.

Apêndice B

Resultados de GC-MS

A seguir são apresentados os cromatograma de Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas para os produtos de diversas reações realizadas ao longo do trabalho.

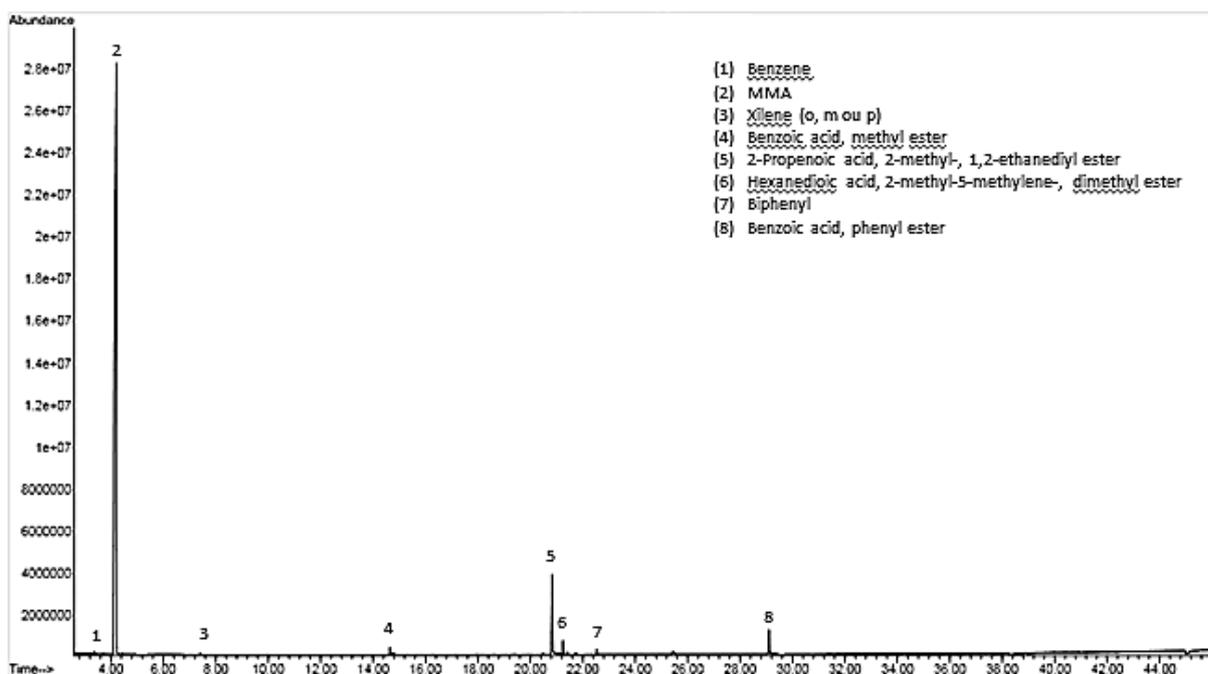


Figura 52 - Cromatograma obtido para o experimento 30.

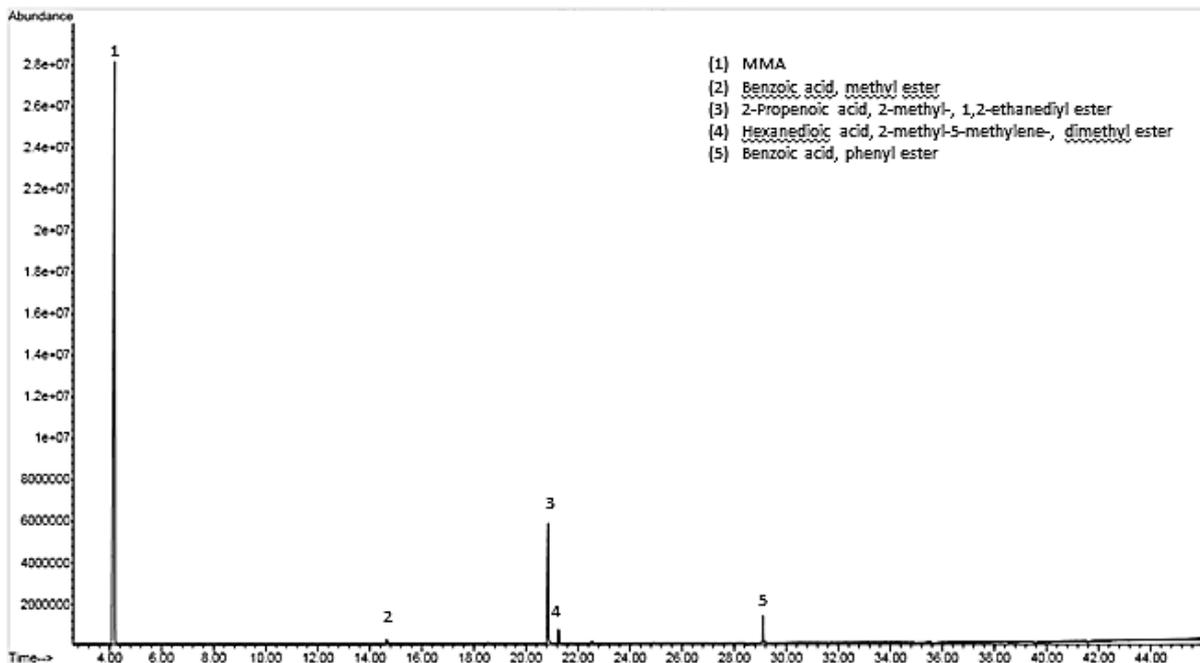


Figura 53 - Cromatograma obtido para o experimento 32.

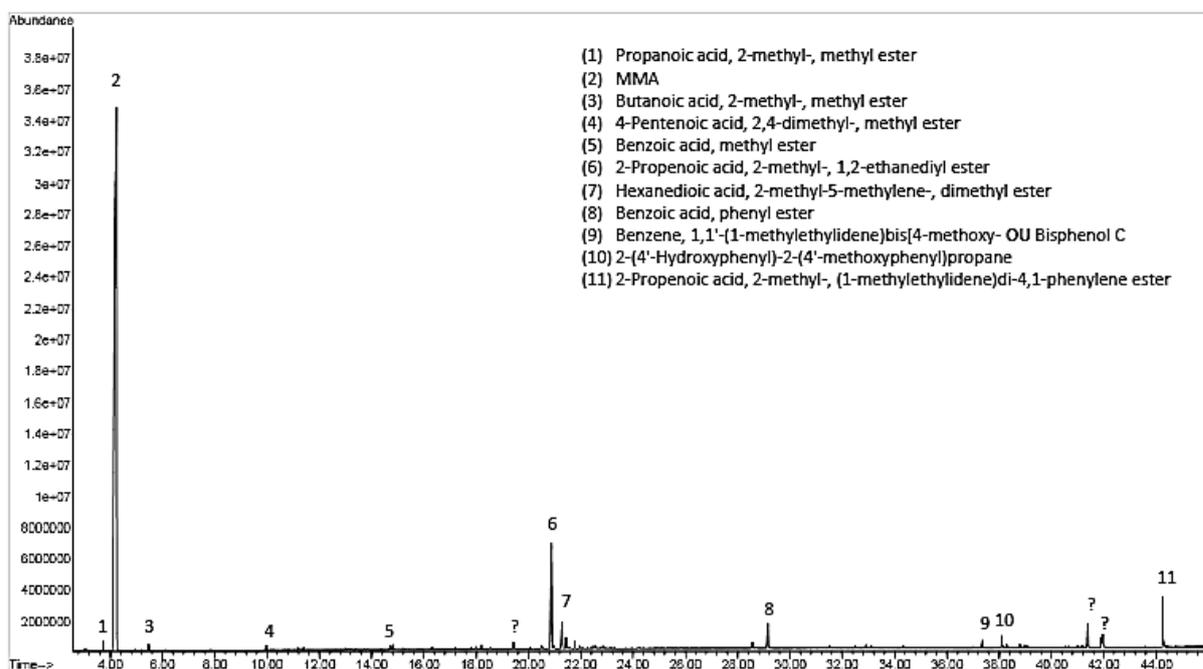


Figura 54 - Cromatograma obtido para o experimento 34.

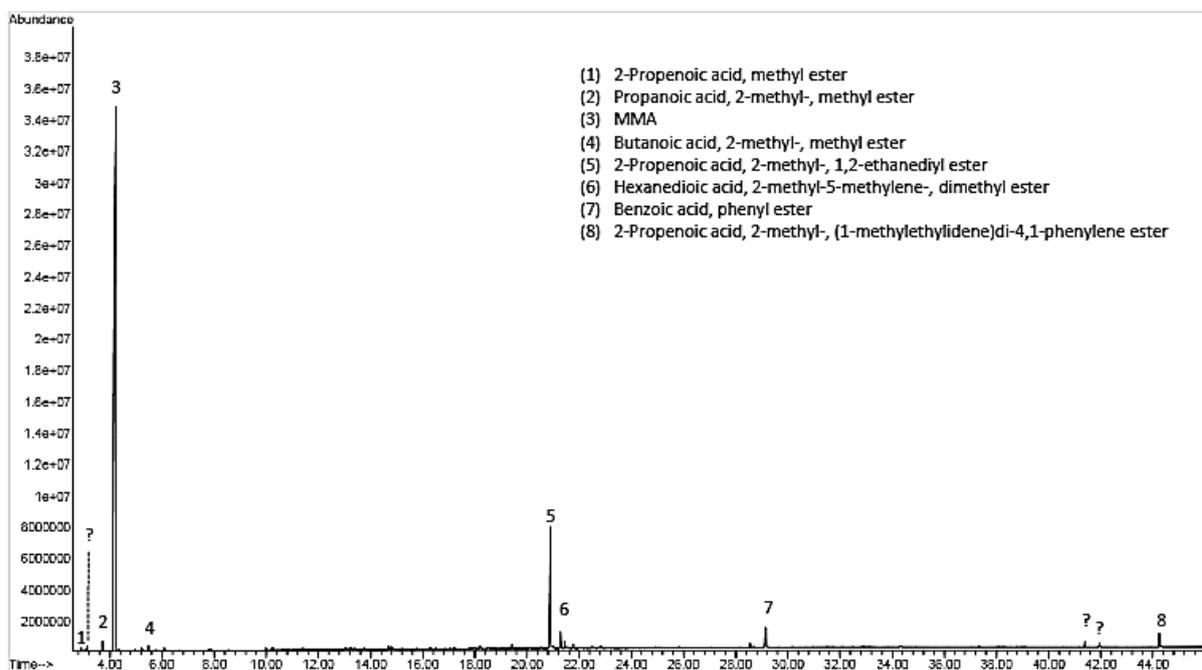


Figura 55 - Cromatograma obtido para o experimento 36.

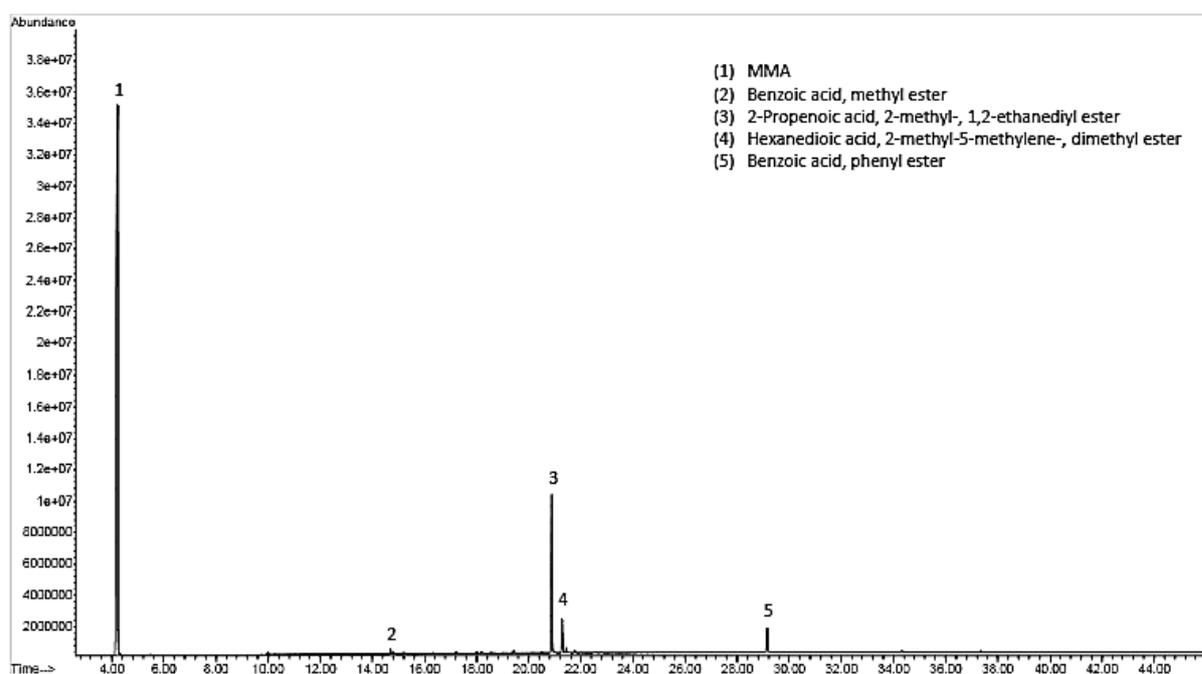


Figura 56 - Cromatograma obtido para o experimento 37.

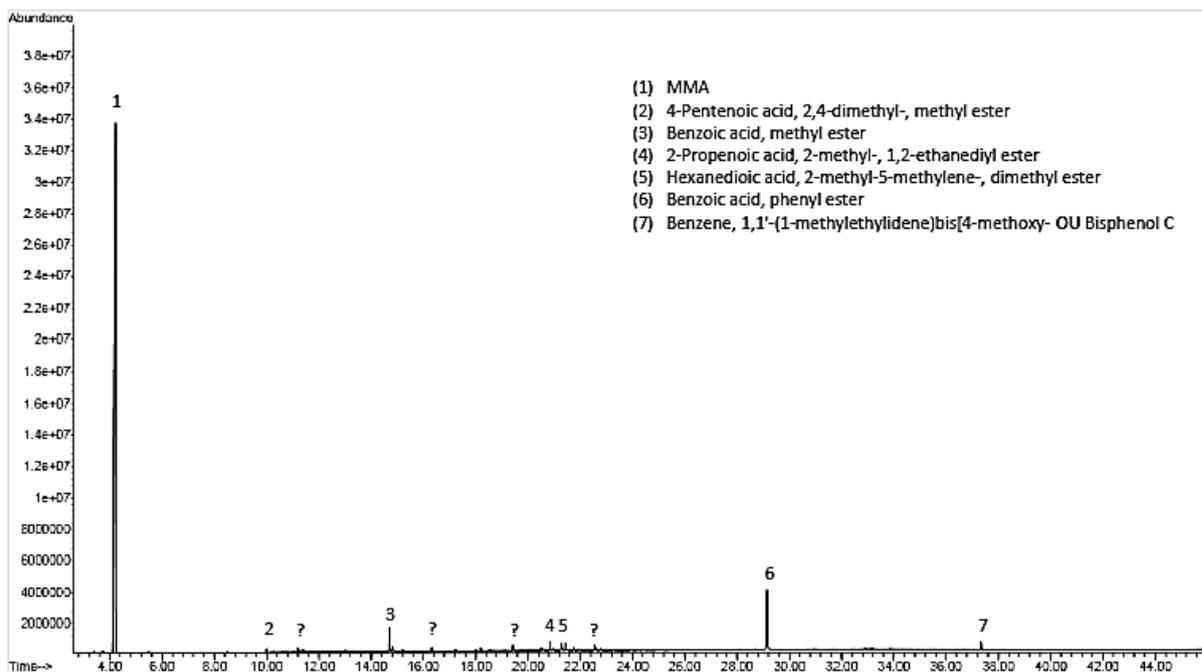


Figura 57 - Cromatograma obtido para o experimento 44.

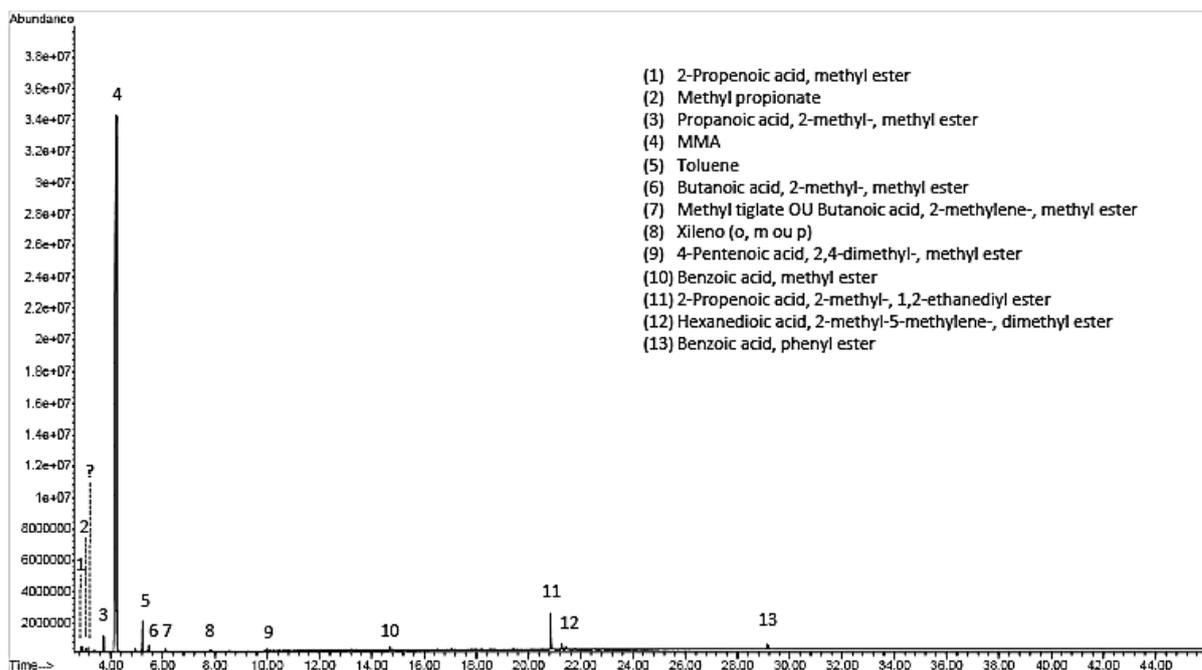


Figura 58 - Cromatograma obtido para o experimento 49.

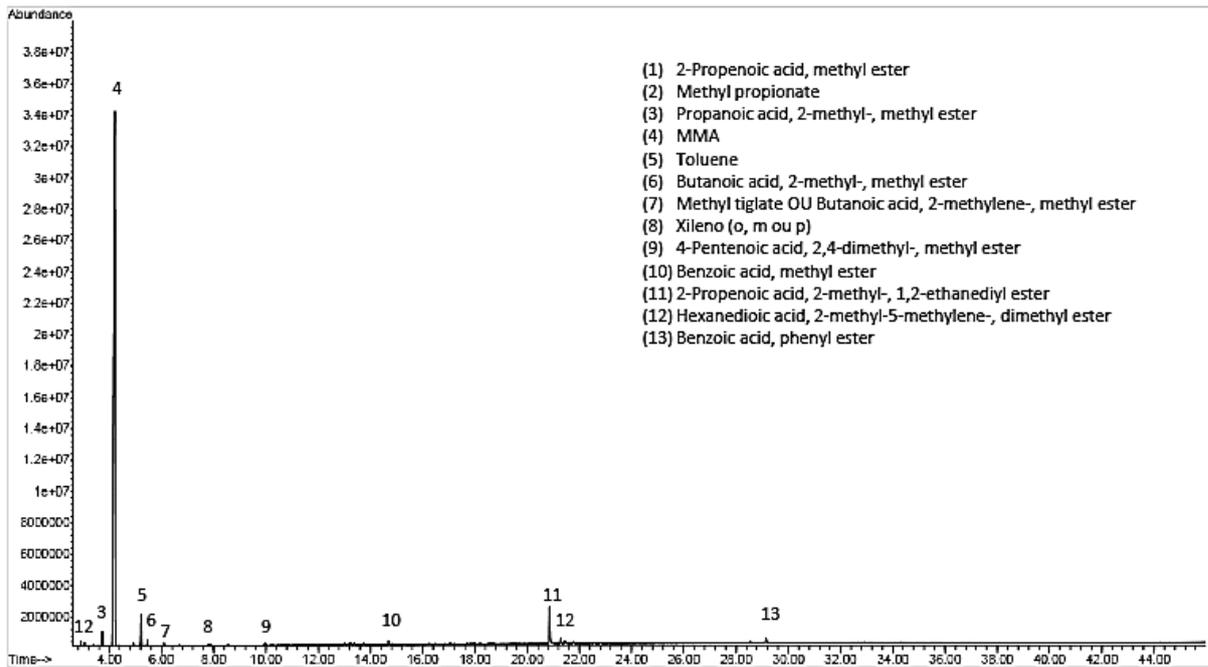


Figura 59 - Cromatograma obtido para o experimento 49 após tratamento com peneira molecular.

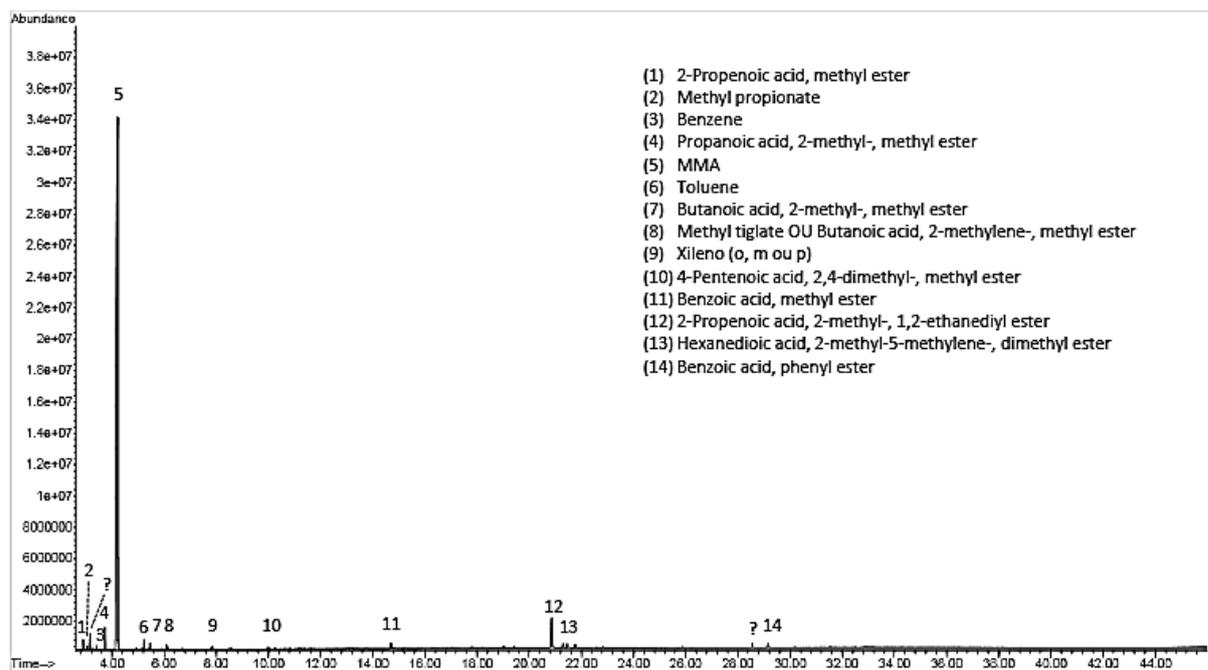


Figura 60 - Cromatograma obtido para o experimento 50.

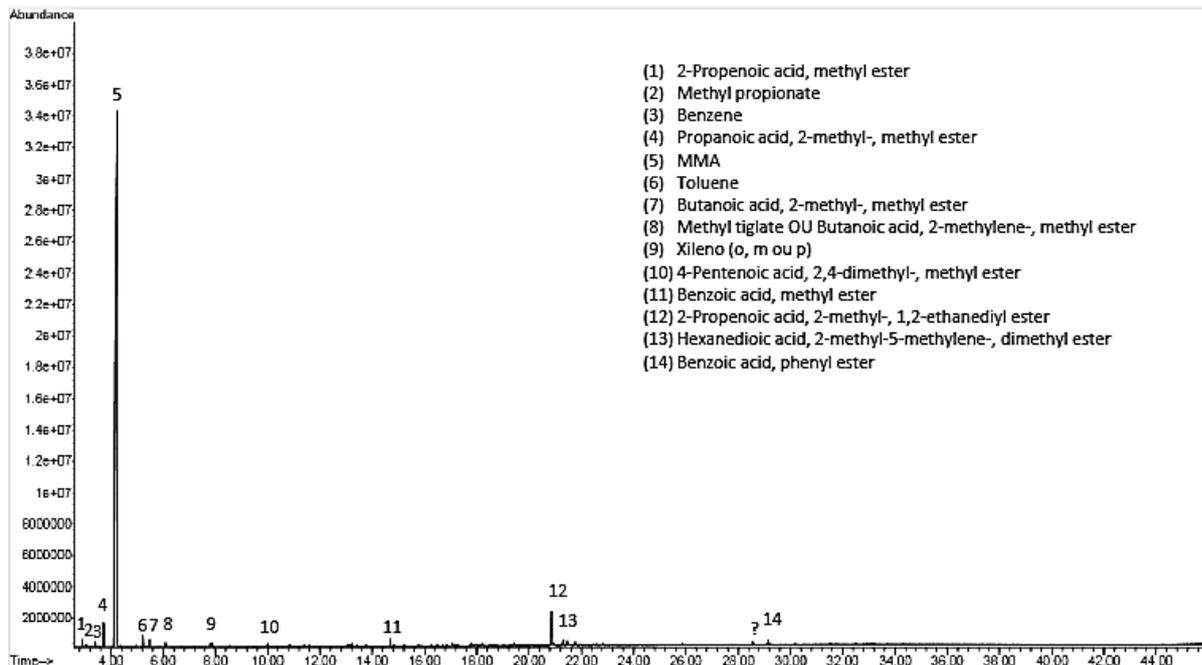


Figura 61 - Cromatograma obtido para o experimento 50 após lavagem com hidróxido de sódio.

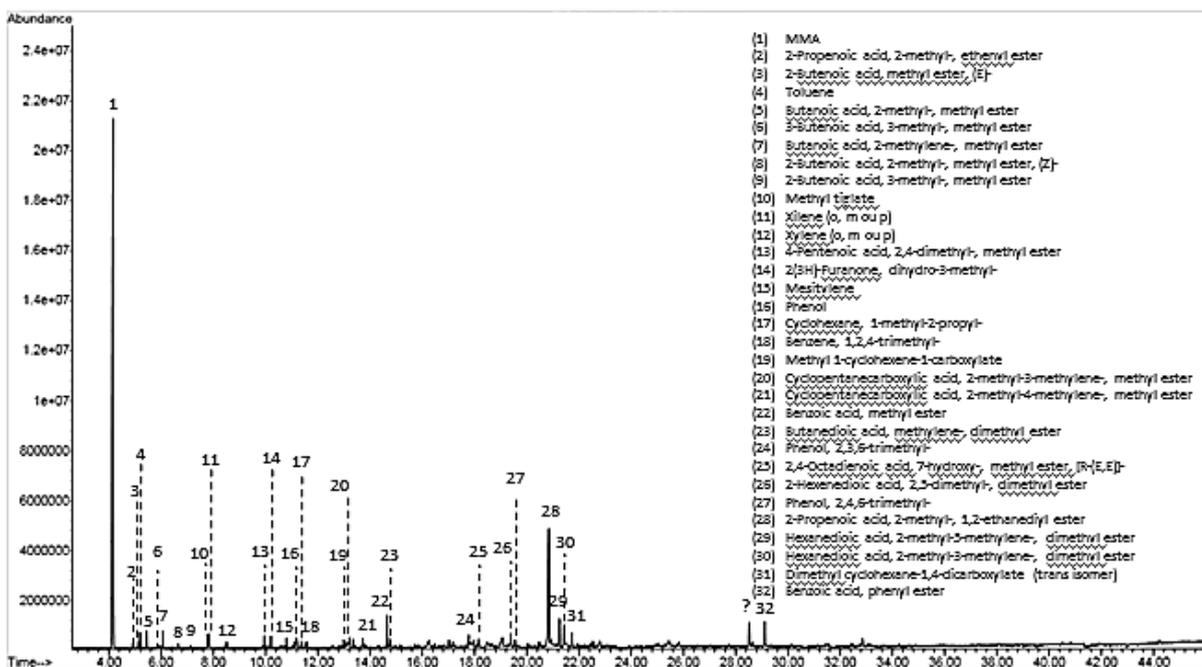


Figura 62 - Cromatograma obtido para o experimento 51.

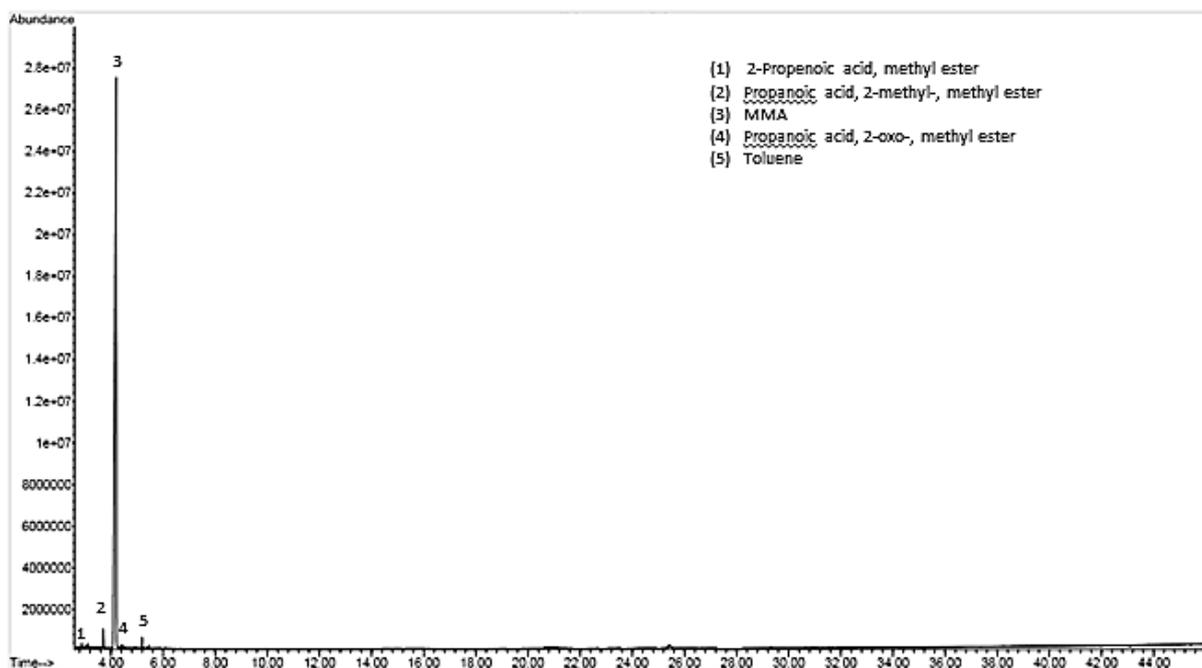


Figura 63 - Cromatograma obtido para o experimento 51 após destilação fracionada.

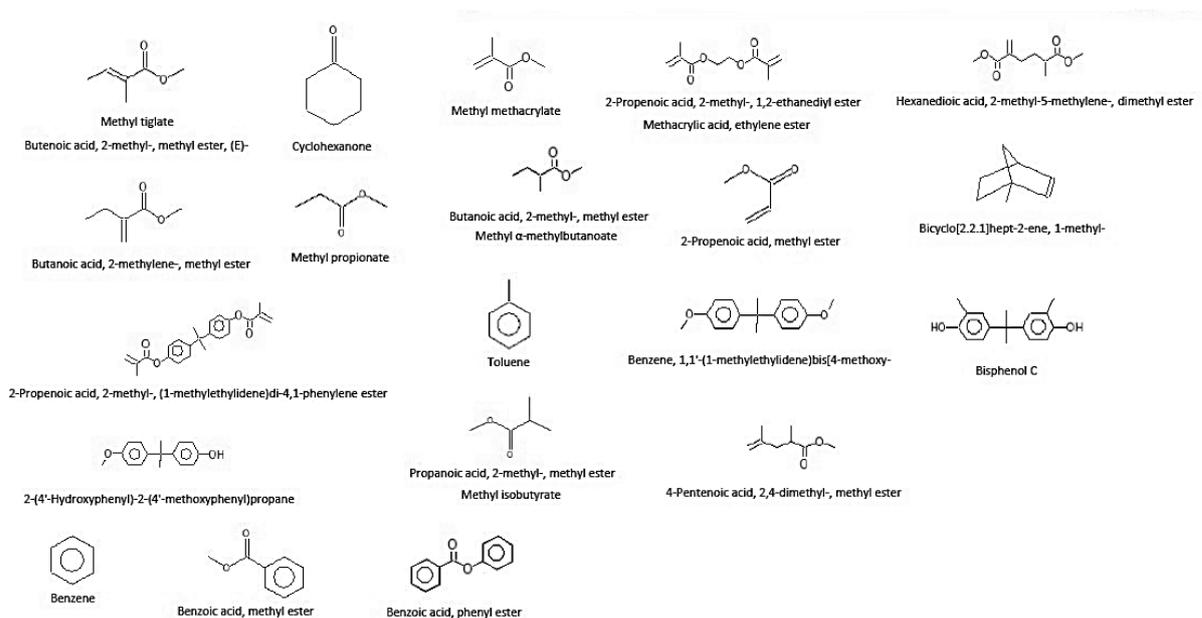


Figura 64 - Estrutura dos compostos identificados nas análises de GC-MS.

Apêndice C

Resultados de GC

A seguir são apresentados os cromatograma de Cromatografia Gasosa para os produtos de diversas reações realizadas ao longo do trabalho.

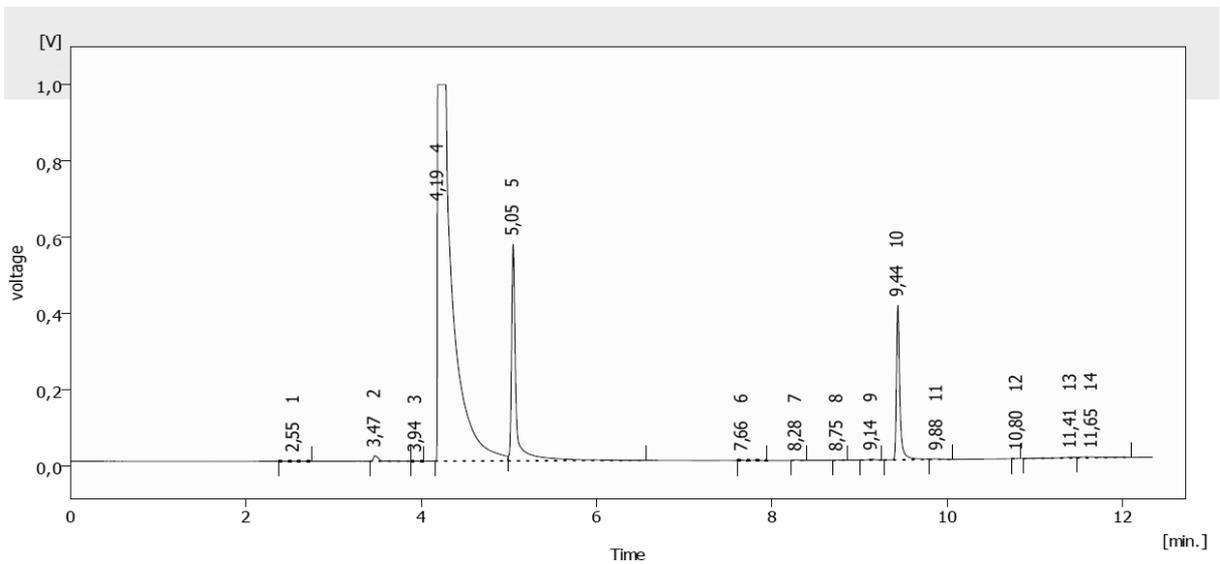


Figura 65 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 29.

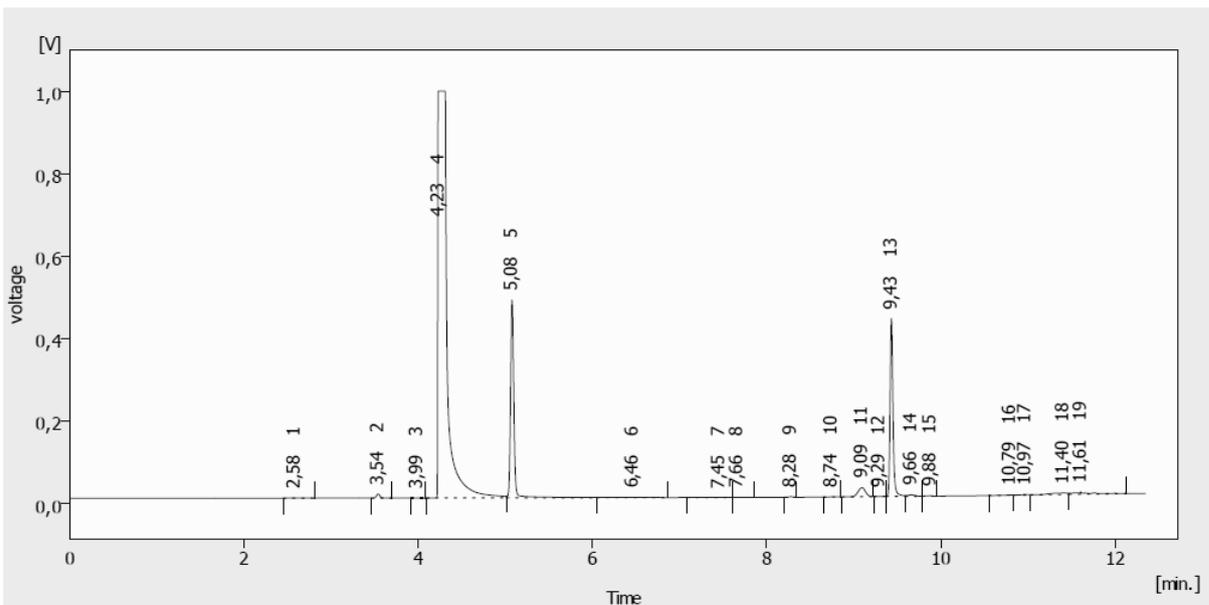


Figura 66 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 30.

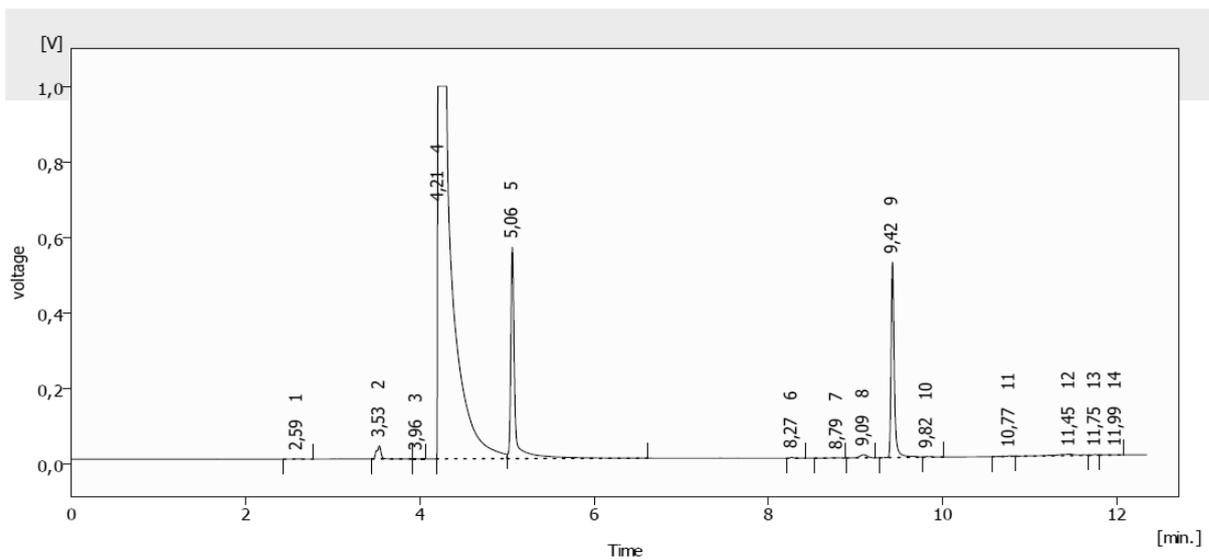


Figura 67 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 31.

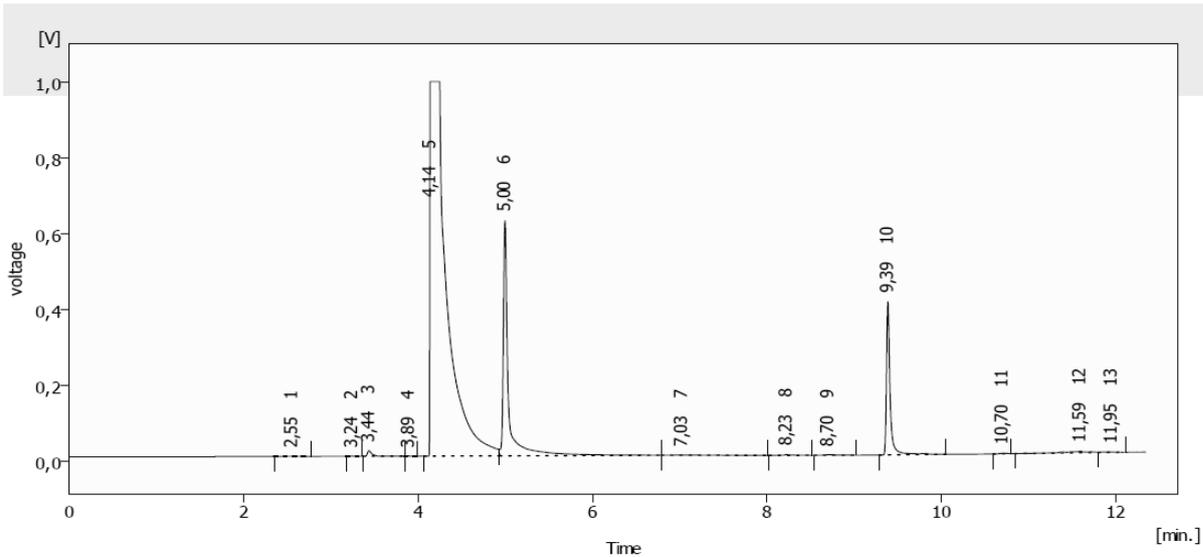


Figura 68 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 32.

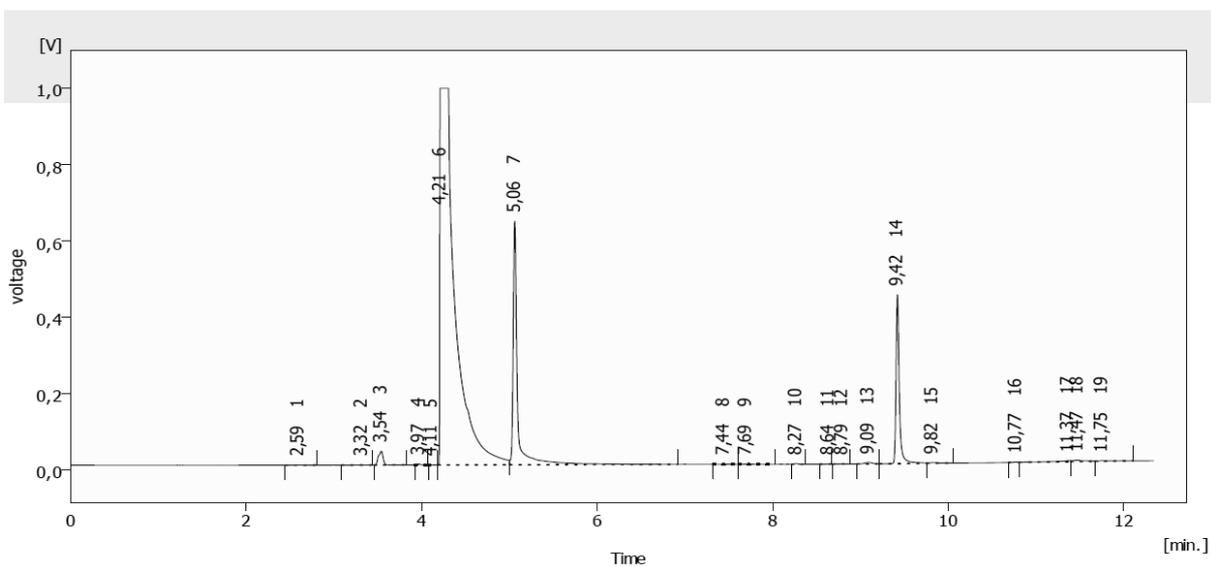


Figura 69 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 33.

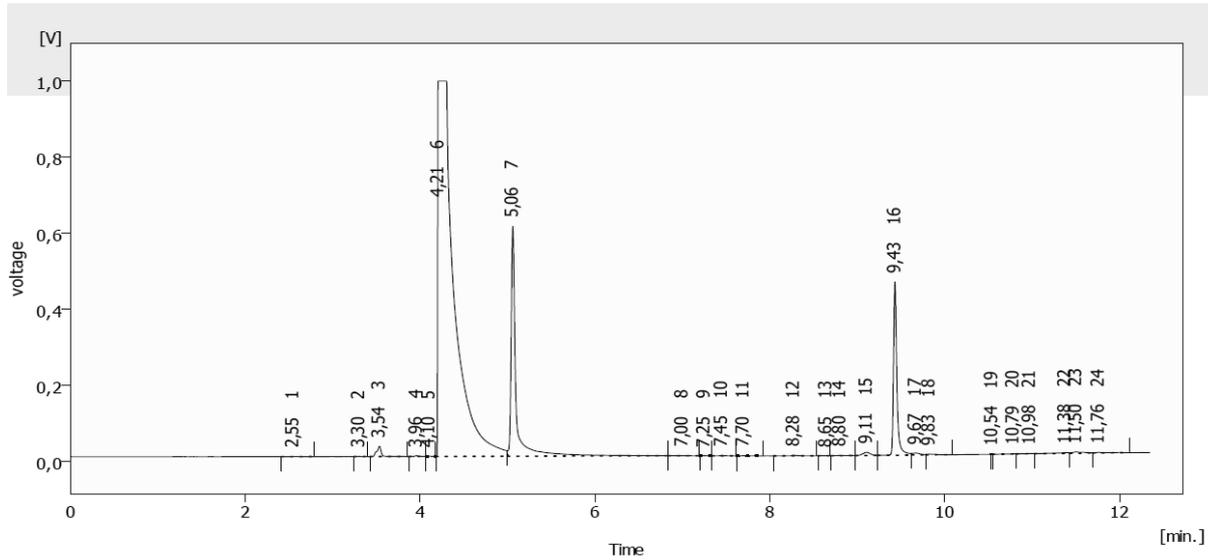


Figura 70 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 34.

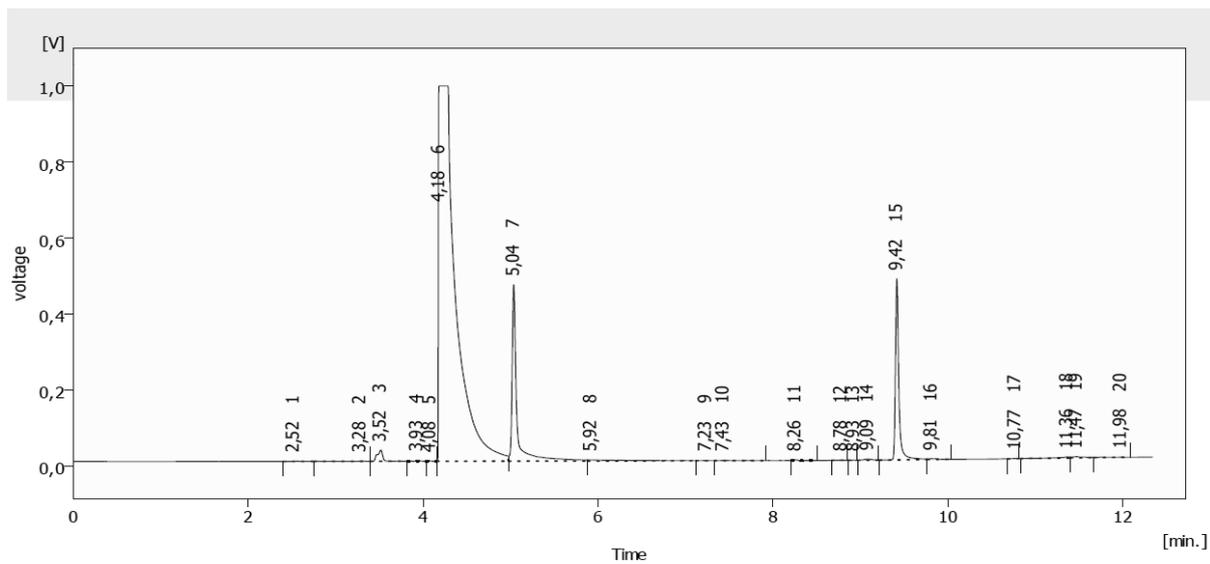


Figura 71 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 35.

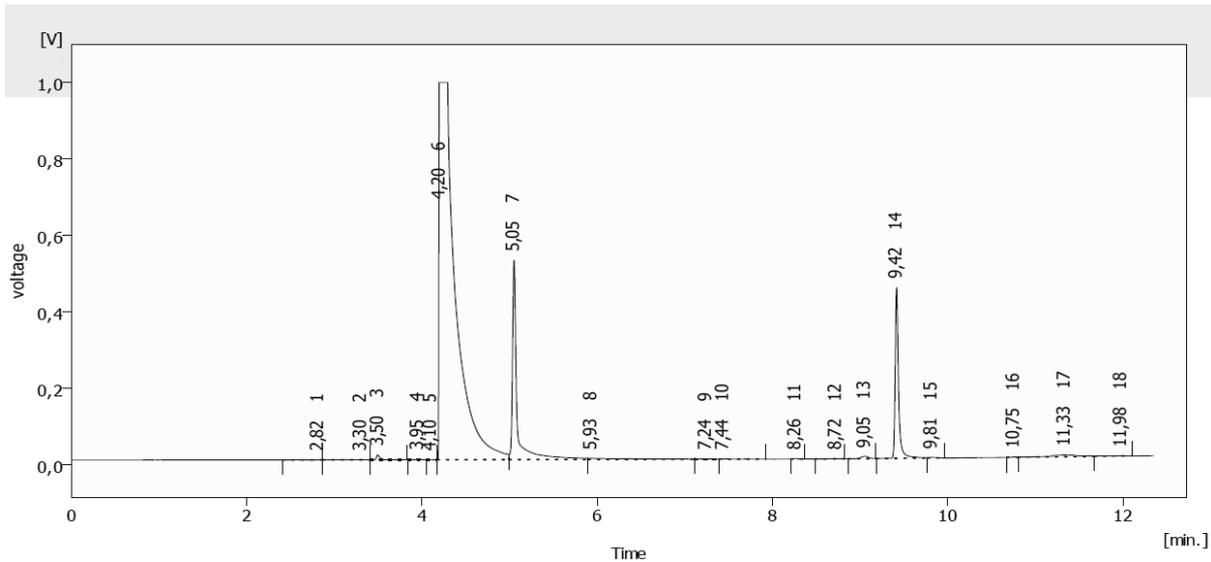


Figura 72 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 36.

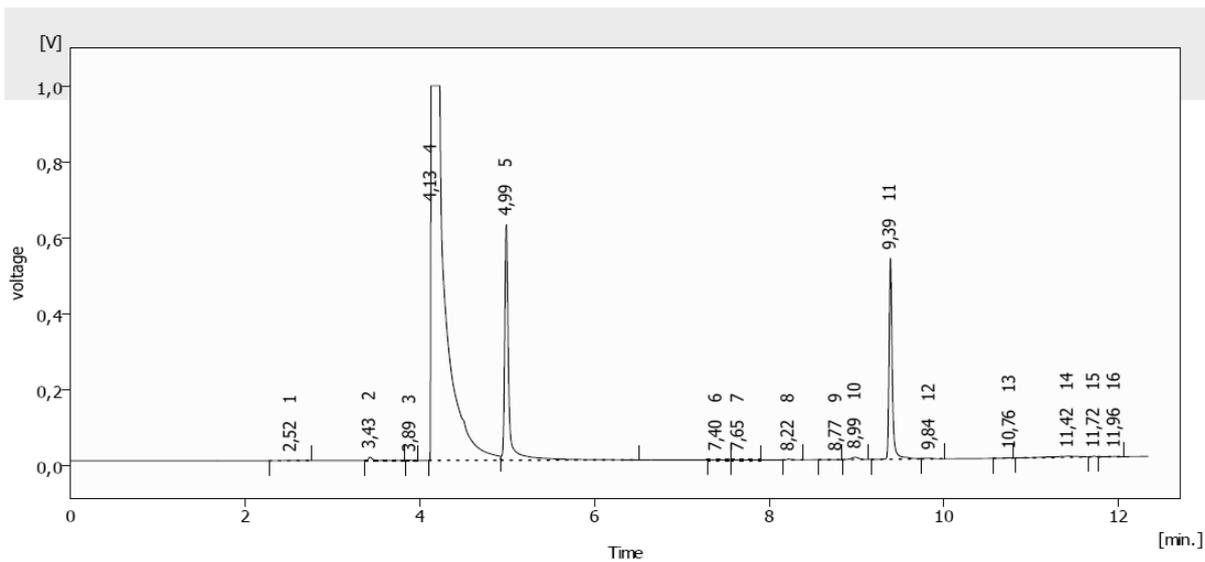


Figura 73 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 37.

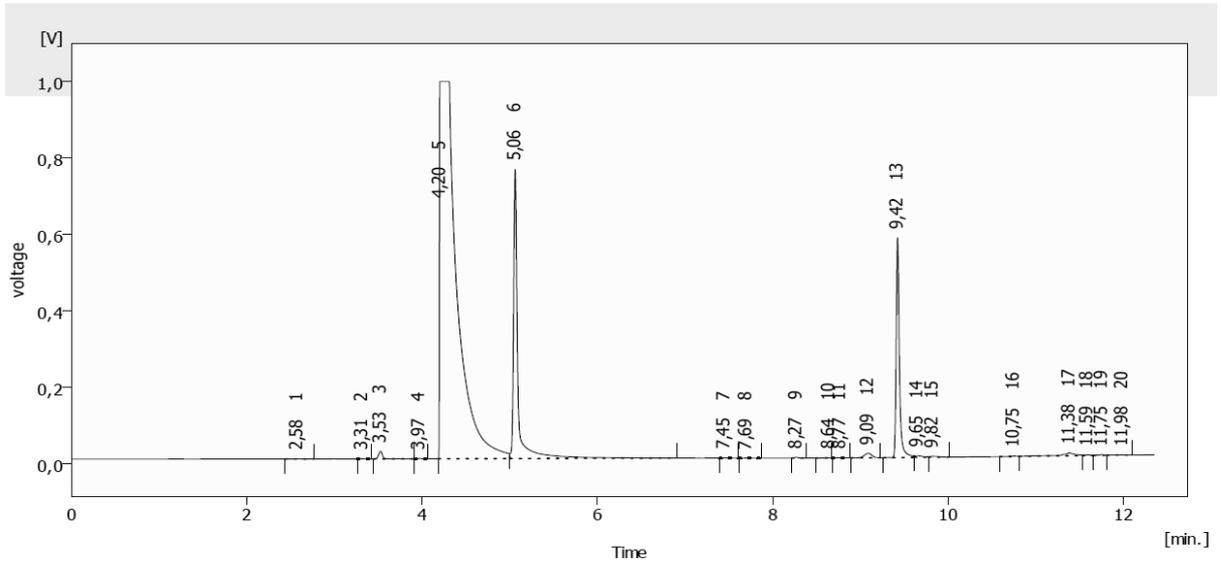


Figura 74 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 38.

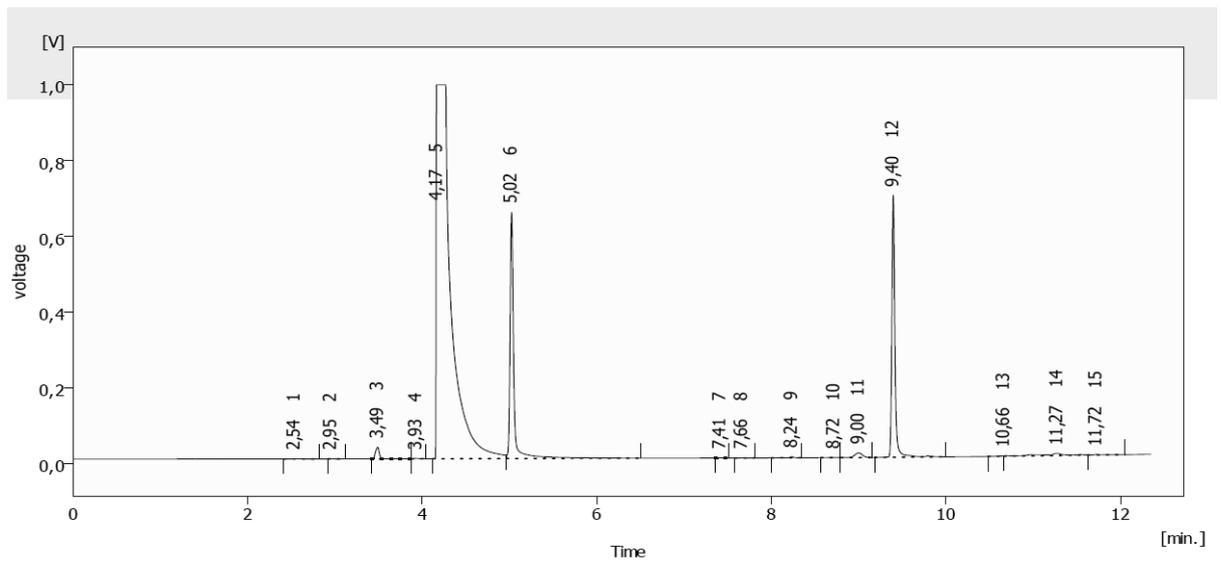


Figura 75 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 39.

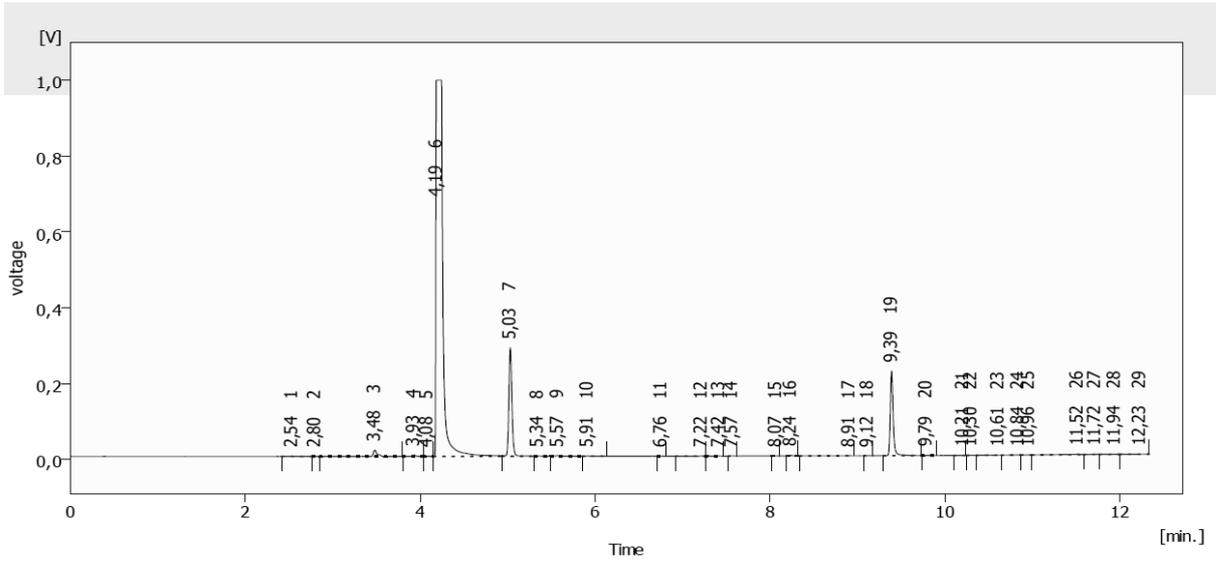


Figura 76 - Cromatograma de GC para o produto obtido no Exp. 51.

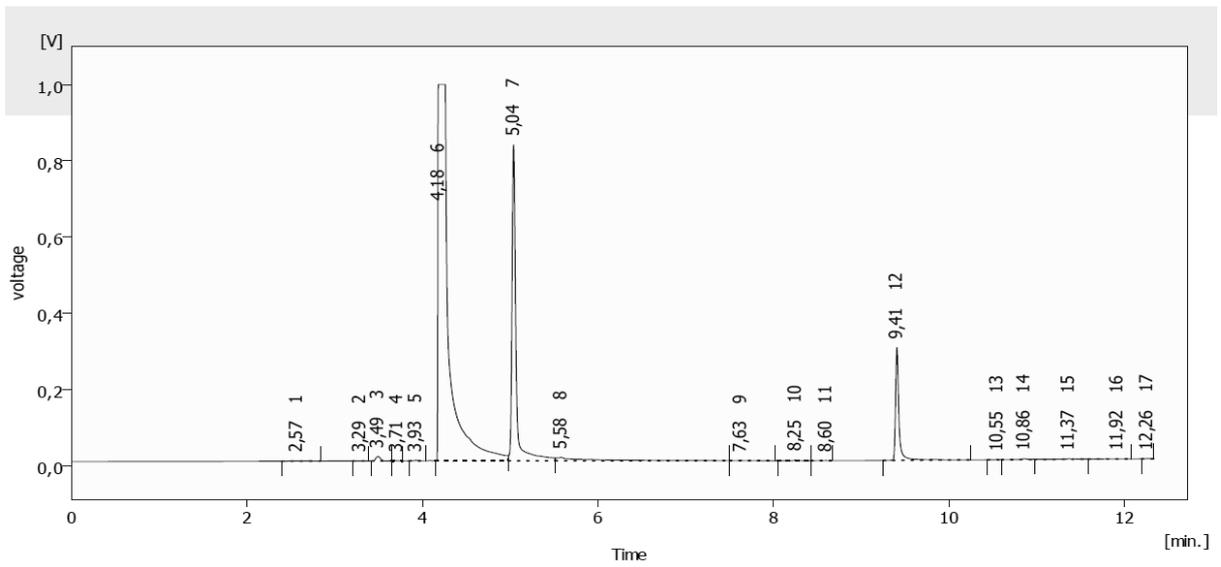


Figura 77 - Cromatograma de GC para o produto obtido após a etapa de destilação.

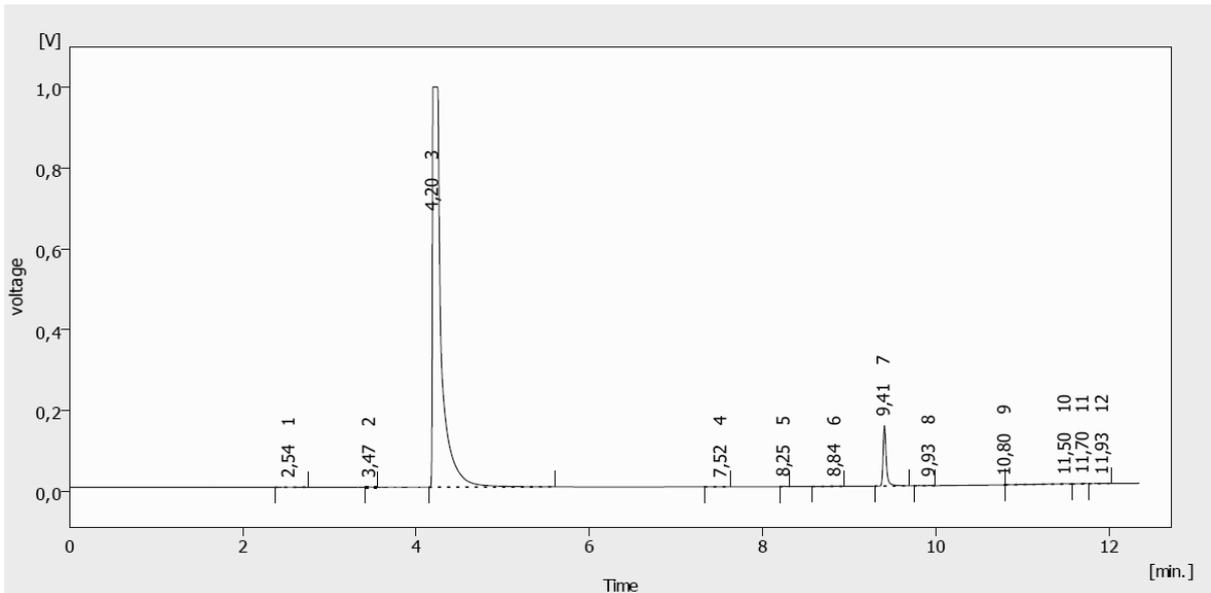


Figura 78 - Cromatograma de GC para a curva de calibração com 0% de MMA.

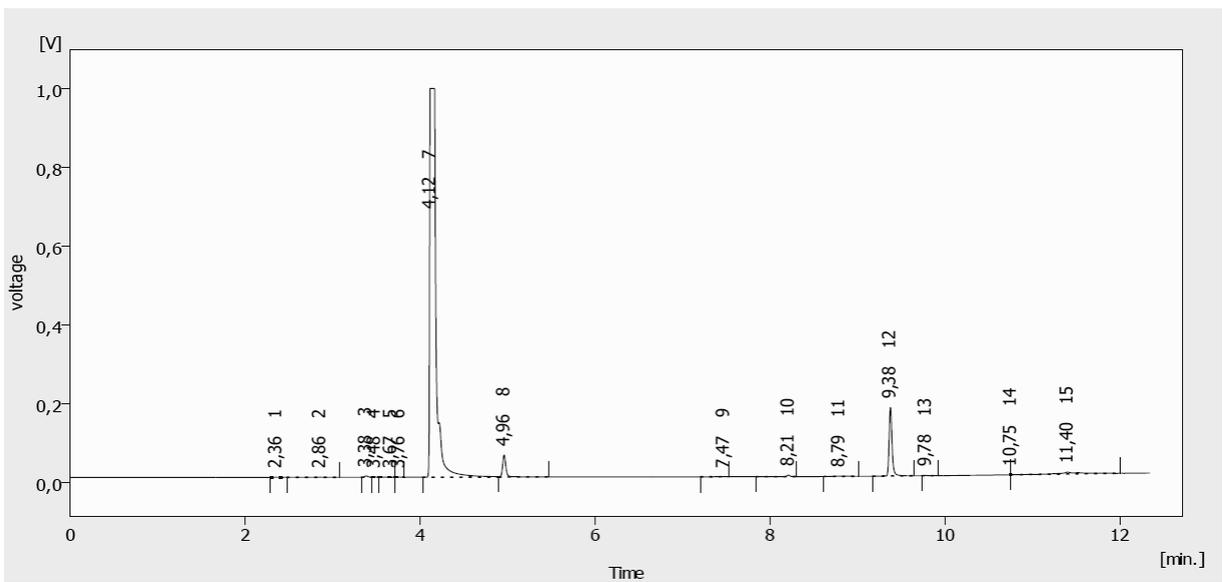


Figura 79 - Cromatograma de GC para a curva de calibração com 50% de MMA.

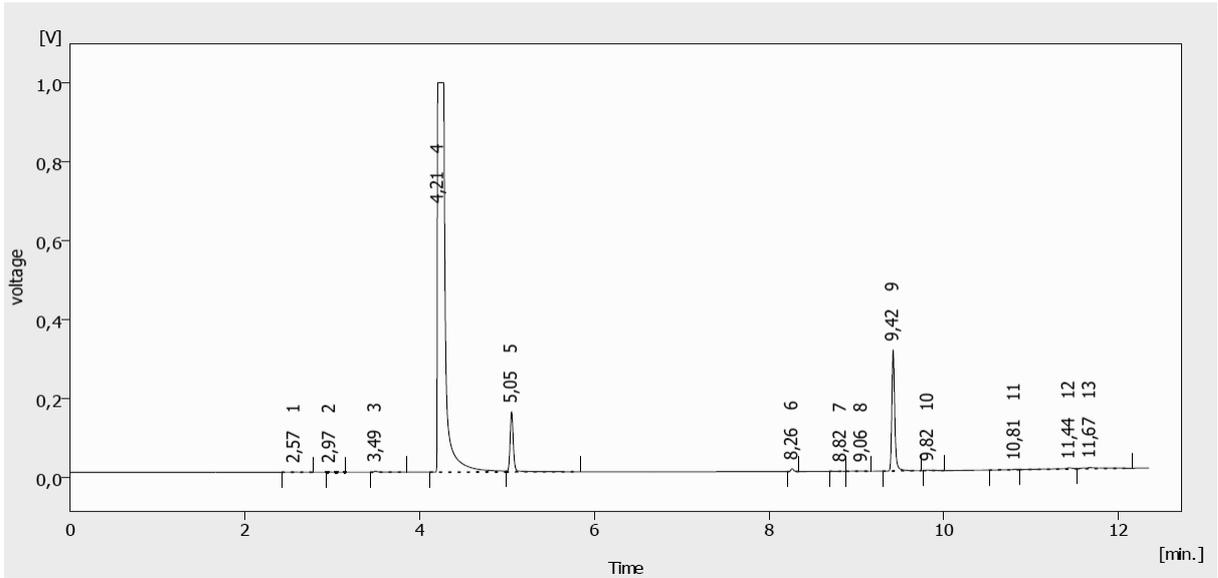


Figura 80 - Cromatograma de GC para a curva de calibração com 75% de MMA.

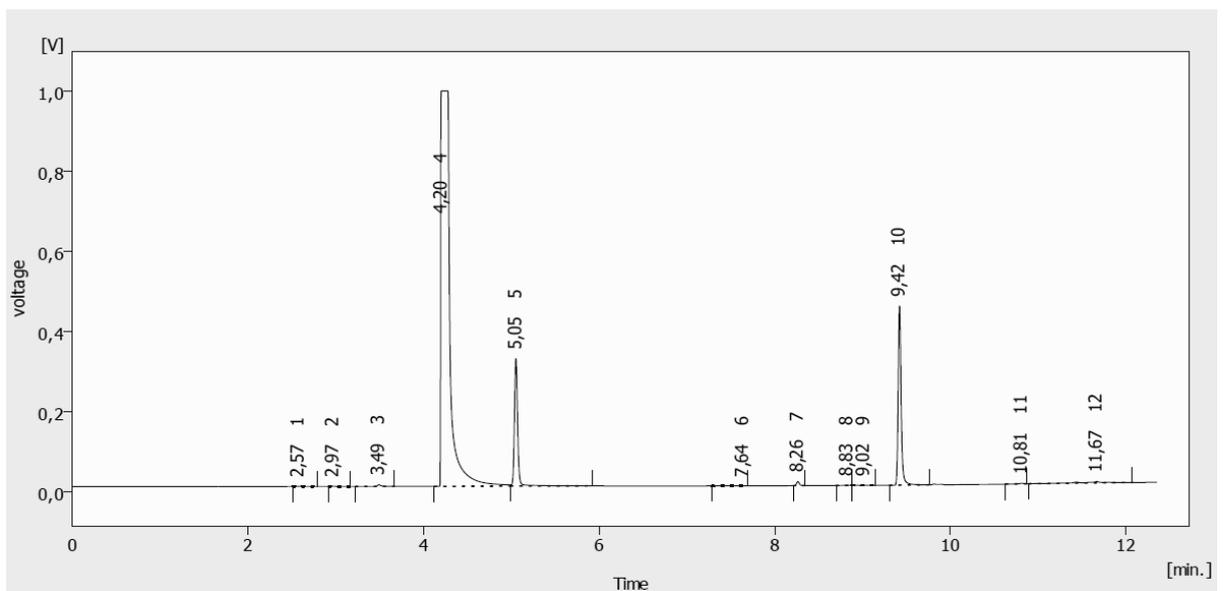


Figura 81 - Cromatograma de GC para a curva de calibração com 100% de MMA.