

## **Degradação térmica de resíduos de resinas dentárias reticuladas a base de PMMA: Recuperação do MMA**

### **Thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps: Recovery of MMA**

DOI:10.34117/bjdv7n7-149

Recebimento dos originais: 07/06/2021

Aceitação para publicação: 07/07/2021

#### **Petterson Felipe Lacerda Santos**

Faculdade de Engenharia Química-UFPA

Endereço: Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brazil

E-mail: p.lacerda1990@gmail.com

#### **Haroldo Jorge da Silva Ribeiro**

MSc Eng<sup>a</sup> Química

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

Endereço: Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: harold\_lr@hotmail.com

#### **Paulo Bisi dos Santos Jr**

MSc Odontologia

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

Endereço: Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-970, Belém-Pará-Brazil

E-mail: p.bisi@yahoo.com.br

#### **Armando Costa Ferreira**

MSc Odontologia

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

Endereço: Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: armandocostaferreira@hotmail.com

#### **Lucas Pinto Bernar**

MSc Química

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

Endereço: Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: lucas.bernar7@gmail.com

#### **Douglas Alberto Rocha de Castro**

Dr. Eng<sup>a</sup> de Recursos Naturais

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

Endereço: Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: douglascastro87@hotmail.com

#### **Sergio Duvoisin Jr**

Dr. Química

Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia/Escola Superior de Tecnologia-UEA

Endereço: Av. Darcy Vargas, N°. 1200, CEP: 69050-020, Manaus-AM-Brazil  
E-mail: sjunior@uea.edu.br

**Marcelo Costa Santos**

Dr. Eng<sup>a</sup> de Recursos Naturais  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA  
Endereço: Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil  
E-mail: marcelo.santos@ufpa.edu.br

**Luiz Eduardo Pizarro Borges**

Dr. Química de Petróleo  
Laboratório de Preparação de Catalisadores e Craqueamento Catalítico-IME/RJ  
Endereço: Praça General Tibúrcio N°. 80, CEP: 22290-270, Rio de Janeiro-RJ-Brazil  
E-mail: luiz@ime.eb.br

**Nélio Teixeira Machado**

Dr. Eng<sup>a</sup> de Processos Químicos  
Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFPA  
Endereço: Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brazil  
E-mail: machado@ufpa.br

**RESUMO**

Neste trabalho, os resíduos de resina dentária reticulado a base de PMMA, foi submetido a pirólise para recuperar o MMA (Metilmetacrilato). A degradação térmica de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado, foi analisada por termo-gravimetria (TG) e termo-gravimetria derivada (DTG) para orientar as condições de operação em escala piloto. A pirólise foi realizada em um reator de 143L, a 420°C e 1,0 atm. A composição química da reação de produtos líquidos de reação obtidos a 420°C, 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos determinados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). O rendimento da fase líquida foi 48.20% (m./m.), enquanto o da fase gasosa foi 40.13% (m./m.). O GC-MS identificou nos produtos líquidos de reação a 420°C e 1,0 atm, ésteres do ácido acrílico e cetonas, mostrando concentrações de MMA (Metilmetacrilato) entre 94.51 e 98.85% (área). As concentrações de MMA (Metilmetacrilato) na fase líquida, entre 40 e 80 minutos, alcançaram purezas acima de 98% (área), diminuindo com o aumento do tempo de reação após 100 minutos, tornando assim possível despolimerizar os resíduos de resinas dentais reticuladas à base de PMMA por pirólise para recuperar o MMA (Metilmetacrilato).

**Palavras-Chaves:** PMMA, Pirólise, Análise de Processo, Recuperação do MMA.

**ABSTRACT**

In this work, the cross-linked PMMA-based dental resins scraps submitted to pyrolysis to recover MMA (Methylmethacrylate). The thermal degradation of cross-linked PMMA-based dental resins scraps analyzed by TG/DTG to guide the operating conditions in pilot scale. The pyrolysis carried out in a reator of 143L, at 420°C and 1.0 atm. The chemical composition of reaction liquid products obtained at 420°C, 40, 60, 80, 100, 110, and 130 minutes determined by GC-MS. The liquid phase yield was 48.20% (wt.), while that of gas phase was 40.13% (wt.). The GC-MS identified in the reaction liquid products during pyrolysis at 420°C and 1.0 atm, esters of acrylic acid and ketones, showing concentrations of MMA (Methylmetacrylate) between 94.51 and 98.85% (area.). The concentrations of

MMA (Methylmethacrylate) in the liquid phase, between 30 and 80 minutes, reach purities above 98% (area.), decreasing with increasing reaction time after 100 minutes, thus making it possible to depolymerize the cross-linked PMMA-based dental resins scraps by pyrolysis to recover MMA (Methylmethacrylate).

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

## 1 INTRODUÇÃO

Polimetilmetacrilato (PMMA) é um polímero acrílico (éster de ácido acrílico) com propriedades e/ou características superiores, incluindo alta resistência aos raios ultravioleta (UV), alta transmissão de luz, transparência óptica, alta estabilidade, alto brilho e dureza, boa resistência à abrasão, boa rigidez, baixa-média densidade (1.17-1.20 g/cm<sup>3</sup>), entre outras propriedades [1]. O PMMA é um dos mais importantes industriais materiais poliméricos industriais, amplamente usado na indústria automobilística, construção civil, eletrônicos, mídia ótica, comunicação móvel, cosméticos, e medicina/odontologia [1-4].

O PMMA é compatível com o tecido humano, tornando-o um material importante para transplantes e próteses, especialmente no campo da oftalmologia por causa de suas propriedades transparentes, biocompatibilidade, não toxicidade e ausência de irritação do tecido (ex: lente intraocular) [3], bem como no campo da deontologia/odontologia devido à sua boa biocompatibilidade, não toxicidade, cor e estabilidade mecânica, não permeabilidade de corpos fluidos, boa aparência estética, ausência de sabor, odor, irritação dos tecidos, e particularmente a aderência aos dentes (ex: cimento ósseo, resinas dentais, etc.) [4].

A maioria dos polímeros pode ser pirolisada em hidrocarbonetos (olefinas, compostos aromáticos e alifáticos) [6]. No entanto, na pirólise de polimetilmetacrilato e poliestireno, os principais produtos líquidos da reação são seus monômeros precursores, metilmetacrilato (MMA) e estireno [6-8]. Neste contexto, a pirólise, é um dos mais promissores processos para converter polímeros orgânicos de elevada massa molecular (macromoléculas) em fragmentos mais pequenos [7], provou-se ser um meio alternativo para a despolimerização de polimetilmetacrilato (PMMA) em metilmetacrilato (MMA) [6-8], e a literatura descreve vários estudos sobre o assunto [6-8, 10-47].

A decomposição térmica do PMMA é uma reação heterogênea, uma vez que o PMMA é um sólido enquanto um produto gasoso é formado [12]. Na pirólise de PMMA,

os produtos de reação incluem um gás (não condensável), um líquido (condensável) e uma fase sólida [6-8, 10-17, 34-35].

Os produtos líquidos de reação compostas principalmente de MMA [6-8, 11-17, 34-35], bem como pequenas concentrações de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos (ácido acrílico, propanóico, propiônico, isobutírico e benzóico) [7, 11-17, 35], ésteres de etílicos e butílicos de ácido acrílico [14-15], hidrocarbonetos (penteno, 2-penteno, ciclopenteno, tolueno, benzeno, propilbenzeno, etilbenzeno, etc.) [7, 11-16, 35], álcoois (metanol) [7-8, 11-12, 35], diésteres de ácidos carboxílicos (dimetacrilato de etileno glicol) [17], ftalatos (anidrido ftálico, dibutilo ftálico) [34], cetonas (dimetilciclopentenona) [35], ácidos carboxílicos (ácido metacrílico), entre outras funções químicas [7, 11-16].

Este trabalho avaliou a degradação térmica (pirólise) de resíduos de resinas dentárias com ligações cruzadas à base PMMA, utilizando um reator de 143 L, a 420°C e 1.0 atm, objetivando determinar o rendimento do produto líquido de reação e concentração de MMA (metilmetacrilato) na fase líquida ao longo do tempo, possibilitando otimizar a recuperação de MMA (metilmetacrilato). Em acréscimo, este estudo investigou sistematicamente a influência do tempo de reação no perfil de concentração de MMA, assim como o perfil de concentração dos produtos secundários, na despolimerização do PMMA em escala piloto.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 MATÉRIA PRIMA**

Os resíduos de resina dentária à base de PMMA reticulados, ilustrados na Figura 1, foram cedidos pela Dentsply Indústria e Comércio Ltda (Petrópolis, Rio de Janeiro, Brasil). Os resíduos de resina dentária à base de PMMA contêm 1.0% (massa) de propagadores de cor inertes (TiO<sub>2</sub>) e 5.0 % (massa) de agente de reticulação EGDMA (dimetacrilato de etilenoglicol) [17].

Figura 1. Resíduos de resinas dentais à base de PMMA reticulado (Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).



### 2.1.1 Biometria de Resinas Dentais Reticuladas À Base de Pmma

Os resíduos de resina dentária à base de PMMA reticulado foram pesados com uma balança sem-analítica (Marte Balanças e APARELHOS de Precisão Ltda, Brasil, Modelo: AL200C) e os diâmetros horizontais e verticais determinados utilizando um micrômetro digital paquímetro (India Machine Tools and Hardware, India, Model: DANIU 150 mm), sendo os diâmetros verticais e longitudinais médios e a massa definidos pelas Eqs (1), (2) e (3), como descrito a seguir:

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

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

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

Onde,  $d_{i,T}$ ,  $d_{i,L}$ , possuem diâmetros transversais e longitudinais, e a massa da  $i$ -ésima partícula,  $\varnothing_{M,T}$ ,  $\varnothing_{M,L}$ , e  $M_M$  e são as médias transversais e longitudinais dos diâmetros, e a massa de partículas aglomeradas.

### 2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) DE RESÍDUOS DE RESINA DENTÁRIA À BASE DE PMMA RETICULADA

A perda de massa de resíduos de resinas dentais à base de PMMA reticulado foi determinado por TG/DTG usando um analisador térmico (Shimadzu, Japão, Modelo:

DTG 60-H), e as seguintes condições operacionais utilizadas: A amostra (5.575 mg) colocada dentro um cadinho de platina no mecanismo de equilíbrio, a temperatura selecionada na faixa de 25°C-600°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosférica inerte de N<sub>2</sub> com de fluxo volumétrico de 50mL/min, conforme descrito em detalhes na literatura [46].

## 2.3 PIRÓLISE DE PMMA

### 2.3.1 Aparato e Procedimento Experimental

O aparelho experimental, um reator de 143 L (Unidade de Craqueamento Térmico-Catalítico), descrito em detalhes na literatura [46, 48-50], usado na a pirólise dos resíduos de resinas dentárias à base de PMMA, ilustrado na Figura 2. O aparelho é descrito em detalhes na literatura [46-48], opera em modo batelada a 420°C e 1.0 atm, sob pressão atmosférica. A massa média  $M_M$  do agregado de partículas foi de  $100.00 \pm 47.70$  mg, enquanto as médias dos diâmetros transversais  $\phi_{M,T}$  e longitudinais  $\phi_{M,L}$  foram  $5.94 \pm 1.49$  e  $8.69 \pm 1.83$  mm, respectivamente. Os gases condensáveis coletados no tanque (V-02) a cada 10 e/ou 20 minutos foram pesados, e a massa cumulativa dos produtos líquidos da reação computada. Em seguida, as amostras foram submetidas à filtração.

Figura 2. Aparelho experimental (Unidade de Craqueamento Térmico-Catalítico) para a pirólise de resíduos dentários reticulados base de PMMA em escala piloto (Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).



## 2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PRODUTOS LÍQUIDOS DE REAÇÃO

A separação e identificação de todos os compostos químicos presentes na fase líquida determinada por CG-MS utilizando um cromatógrafo gasoso (Agilent Technologies, EUA, Modelo: CG-7890B), acoplado ao Espectrômetro de Massa MS-5977A, SLBTM-5ms (30m x 0.25 mm x 0.25 mm) coluna capilar de sílica fundida. O programa de temperatura utilizado no CG-MS foi: temperatura do injetor: 290°C; divisão: 1:20, temperatura do detector: 320°C, temperatura do quadrupolo: 150°C; volume de injeção: 1.0 µL; temperatura do forno: 70°C/1.0 min; 10°C/min, 280°C; 280°C/13 min. A intensidade, o tempo de retenção e a identificação do composto foram registrados para cada pico analisado de acordo com a biblioteca de espectros de massa NIST (Standard Reference Database 1A, V14). A identificação é feita com base na similaridade do espectro de massa de pico obtido com os espectros no banco de dados da biblioteca, incluído no software. Foram calculadas as concentrações, expressas em área (área %), de todos os compostos químicos identificados em cada amostra e determinada a composição química.

## 2.5 BALANÇO DE MATERIAL POR PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE RESINAS DENTAIS À BASE DE PMMA RETICULADO

A aplicação do princípio de conservação de massa na forma de um equilíbrio geral de massa em estado estacionário dentro do reator de tanque agitado, operando em modo de lote, sistema termodinâmico fechado, produz as seguintes equações.

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

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

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

Onde  $M_{i,In}$  é a massa da  $i$ -ésima corrente que entra no reator,  $M_{j,Saída}$  é a massa da  $j$ -ésima corrente que sai do reator,  $M_{Alimentação} = M_{PMMA}$  é a massa de resíduos de resinas dentais à base de PMMA reticulado,  $M_{SP}$  é a massa da fase sólida (coque),  $M_{LP}$  é a massa dos produtos líquidos de reação,  $M_{Gas}$  é a massa de gás. O desempenho do processo avaliado pelo cálculo dos rendimentos líquidos e dos produtos da reação dos líquidos, são definidos pelas Eqs. (7) e (8), e o rendimento da diferença do gás, usando a Eq. (9).

$$Y_{LP}[\%] = \frac{M_{LP}}{M_{PPMA}} \times 100 \quad (7)$$

$$Y_{SP}[\%] = \frac{M_{SP}}{M_{PPMA}} \times 100 \quad (8)$$

$$Y_{Gas}[\%] = 100 - (Y_{LP} + Y_{SP}) \quad (9)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 BIOMETRIA DE RESÍDUOS DE RESINAS DENTÁRIAS À BASE DE PMMA

A Tabela 1 mostra a biometria do agregado de partículas dos resíduos de resinas dentárias reticuladas à base de PMMA. A massa média dos agregados das partículas foi de  $100,00 \pm 47,70$  mg, enquanto que a média dos diâmetros transversais  $\varnothing_{M,T}$  e diâmetros longitudinais  $\varnothing_{M,L}$  foram  $5,94 \pm 1,49$  e  $8,69 \pm 1,83$  mm, respectivamente, muito maior do que os tamanhos de partículas e/ou os diâmetros  $\varnothing_{Particula}$  da matéria-prima de PMMA (PMMA, PMMA-ATH, PMMA-SiO<sub>2</sub> e PMMA-Granito) relatados na literatura por Kaminsky e Franck (1991) ( $\varnothing_{Particula}$  de 0.5-1.5 mm), Kaminsky e Eger (2001) ( $\varnothing_{Particula}$  de 0.01–0.1 mm e 0.1–1.0 mm), Smolders e Baeyens (2004), ( $\varnothing_{Particula}$  de 0.5-1.0 mm), Kang et. al. (2008) ( $\varnothing_{Particula}$  de 1.0-1.5 mm) e Braido et. al. (2018) ( $\varnothing_{Particula}$  de 0.2 mm) e da mesma ordem que os tamanhos e/ou diâmetros das partículas relatados por Kaminsky e t. al. (2004) ( $\varnothing_{Particula}$  de 2-4 mm), Lopez et. al. (2010) ( $\varnothing_{Particula}$  de 3.0 x 4.0 mm), Braido et. al. (2018) ( $\varnothing_{Particula}$  de 1.0-10.0 mm) e Popescu et. al. (2009) ( $\varnothing_{Particula}$  de 5.0-15.0 mm).

Tabela 1. Biometria de retalhos de resinas dentárias à base de PPMA.

Biometria	Média	Desvio	Variância	Kaminsky e Franck	Kaminsky et. al.	Kaminsky and Eger	Smolders and Baeyens	Kang et. al.	Lopez et. al.	Braido et. al.	Popescu et. al.	Kaminsky et. al.
$\varnothing_{M,T}$ [mm]	5.94	1.49	2.23									
$\varnothing_{Max,T}$ [mm]	9.80											
$\varnothing_{Min,T}$ [mm]	3.10											
$\varnothing_{M,L}$ [mm]	8.69	1.83	3.34									
$\varnothing_{Max,L}$ [mm]	12.2											
$\varnothing_{Min,L}$ [mm]	5.90											

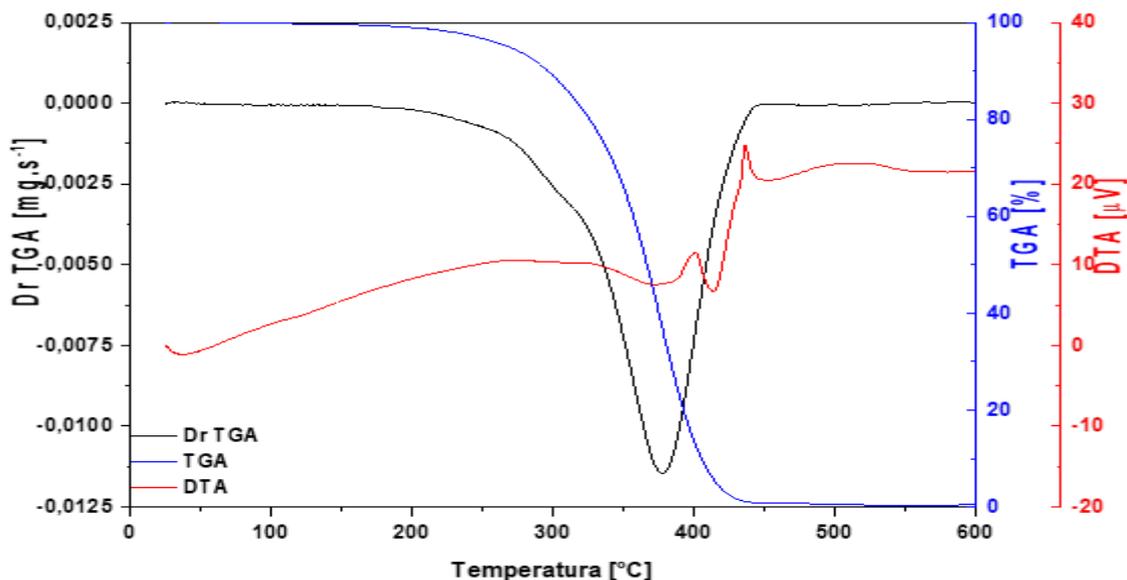
$M_M$ [mg]	100	47.7	2.27									
$M_{Max}$ [mg]	231											
$M_{Min}$ [mg]	41											
$\phi_{partícula}$ [mm]	-			0.5-0.15	2-4	0.01-0.1 0.1-1.0	0.5-1.0	1.0-1.5	4.0 x 3.0	0.2 1-10	5-15	0.1-0.6

(Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).

### 3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) DOS RESÍDUOS DE RESINA DENTÁRIA À BASE DE PMMA

Para analisar o comportamento de decomposição térmica e/ou características dos resíduos de resina dentária à base de PMMA, foi aplicada a técnica TG/DTG, a fim de melhor orientar as condições experimentais. A Figura 3 mostra a análise de termo gravimetria (TG) e termo gravimetria derivada (DTG) de resíduos de resina dentária à base de PMMA. Como se observa, os resíduos de resina dentários à base de PMMA reticulados são termicamente estáveis entre 25°C e 200°C. A degradação térmica de resíduos de resina dentária à base de PMMA reticulado começa em torno de 200°C, perdendo aproximadamente 5.0% (massa) de massa a 300°C, 40.0% (massa) de massa a 350°C, 90.0% (massa) de massa a 405°C, 95.0% (massa) de massa a 420°C, e de massa 100.0% (massa) a 420°C, mostrando uma degradação térmica do comportamento semelhante ao relatado por Braido et. al. (2018), para o PMMA. A presença de 1.0% (massa) de TiO<sub>2</sub> e 5.0% (massa) de agente reticulante etilenoglicol dimetacrilato [17] é provavelmente responsável pela ausência de 02 (dois) estágios de reação, conforme observado pela degradação térmica do homopolímero PMMA [17, 19]. Conforme relatado na literatura [19, 21], na degradação térmica do PMMA sob atmosfera contendo oxigênio (O<sub>2</sub>, Ar), ocorre um processo complexo de oxidação [19]. Além disso, a degradação térmica do PMMA sob atmosfera contendo oxigênio (O<sub>2</sub>, Ar) causa um aumento na estabilidade térmica do PMMA, aumentando entre 50°C e 70°C, a temperatura do início da perda de massa [19, 21]. Porém, acima de 230°C, a atmosfera contendo oxigênio em fase gasosa (O<sub>2</sub>, Ar) desestabiliza o PMMA, causando uma aceleração do processo de degradação térmica [19, 21]. Hirata et. al. [19] e Peterson et. al. [21], relataram que a degradação térmica do PMMA virgem sob atmosfera contendo oxigênio (O<sub>2</sub>, Ar), tem uma perda de massa de aproximadamente de 90.0% e ocorre a 350°C, enquanto a 400°C o PMMA foi completamente decomposto.

Figura 3. Análise termogravimétrica (TG/DTG) de resíduos de resina dentária à base de PMMA reticulado (Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).



### 3.3 CONDIÇÕES DE PROCESSO, BALANÇOS DE MATERIAIS E RENDIMENTOS DE PRODUTOS DE REAÇÃO POR PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE RESINAS DENTAIS À BASE DE PMMA

As condições do processo, balanços de matéria e rendimentos de produtos de reação (sólido, líquido e gás) após a pirólise dos resíduos de resinas dentais de PMMA reticulado a 420°C, tempos de reação de 130 minutos, usando um reator em escala piloto de 143 L são ilustrados na Tabela 2. Os dados experimentais mostram um rendimento da fase líquida de 48.20% (m./m.), rendimento da fase sólida de 11.67% (m./m.), e rendimento da fase gás de 40.13% (m./m.). O rendimento da fase líquida é menor, mas próximo aos relatados por Szabo et. al. (65.0%) [16] e Braido et. al. (66.30%) [17], que utilizou a mesma matéria prima (resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado) [17], menor que os relatados por Kaminsky (96.60%) [6], Kaminsky e Frank (92.13%) [7], Kang et. al. (96.80 e 98.40%) [13] e Popescu et. al. (90.0%) [34], e superiores aos relatados por Kaminsky et. al. (24.83%) [8], Kaminsky e Eger (27.87-28.07%) [11] e Grause et. al. (18.0-31.0%) [35], para a degradação térmica de PMMA e resíduos de PMMA [6-8, 11, 13, 16-17, 34-35]. O rendimento da fase líquida é menor do que os relatados na literatura [6-7, 13], provavelmente devido não apenas ao modo de operação [6-7], mas também devido os tamanhos de partículas menores ( $\phi_{Particula}$ ) utilizados [7, 11, 13, 35], como mostrados na Tabela 1. O PMMA tem uma baixa condutividade térmica [6], e quanto maior for o

tamanho da partícula ( $\emptyset_{\text{Partícula}}$ ), menos eficiente será a transferência de calor, a conversão de PMMA em MMA, e menor o rendimento da fase líquida.

De acordo com a Tabela 3, as concentrações de MMA até 98.85% (área) pode ser alcançada na fase líquida a 420°C, 1.0 atm, e 40 minutos, mais elevada do que aqueles relatados por Kaminsky e Frank (97.20%) [6], Kaminsky e Frank (90.99%) [7], Kaminsky et. al. (18,1 0%) [8], Kaminsky e Eger (86.60-90.50%) [11], Kang et. al. (95.65-97.29%) [13], Szabo et. al. (21.50%) [16], Braido et. al. (82.20-95.40%) [17] e Grause et. al. (53.0-69.0%) [35]. Além disso, os únicos produtos secundários identificados por GC-MS nos produtos da reação líquida obtidos por pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA a 420°C, 1.0 atm e 40, 80, e 100 minutos, foi o isobutirato de metila, mostrando que não ocorreram reações secundárias, em comparação com a reação de diversos produtos secundários relatados na literatura [7-8, 11, 13-17, 34-35], corroborando para afirmar que a degradação do PMMA deve ocorrer em tempos de reação de cerca de 80 minutos. Isso provavelmente se deve ao fato de que altos tempos de residência, assim como altas temperaturas de operação dos vapores dos monômeros dentro do reator, contribuem para a formação de produtos de degradação [6-7].

Tabela 2. Parâmetros do processo e balanços de material em estado estacionário geral por degradação térmica de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA a 420°C, 1.0 atm.

Parâmetros do processo	Temperatura de Craqueamento [°C]
	420
Massa de resinas dentais [kg]	15.00
Massa de GLP [kg]	7.65
Tempo de craqueamento térmico [min]	140
Velocidade do agitador mecânico [rpm]	0
Temperatura inicial de condensação de líquido [°C]	83
Temperatura inicial de produção de gás [°C]	102
Temperatura Final de Rachadura [°C]	420
Massa de sólidos [kg]	1.75
Massa de líquidos [kg]	7.23
Massa de gás [kg]	6.02

Rendimento de líquidos [kg]	48.20
Rendimento de sólidos [kg]	11.67
Rendimento de gás [kg]	40.13

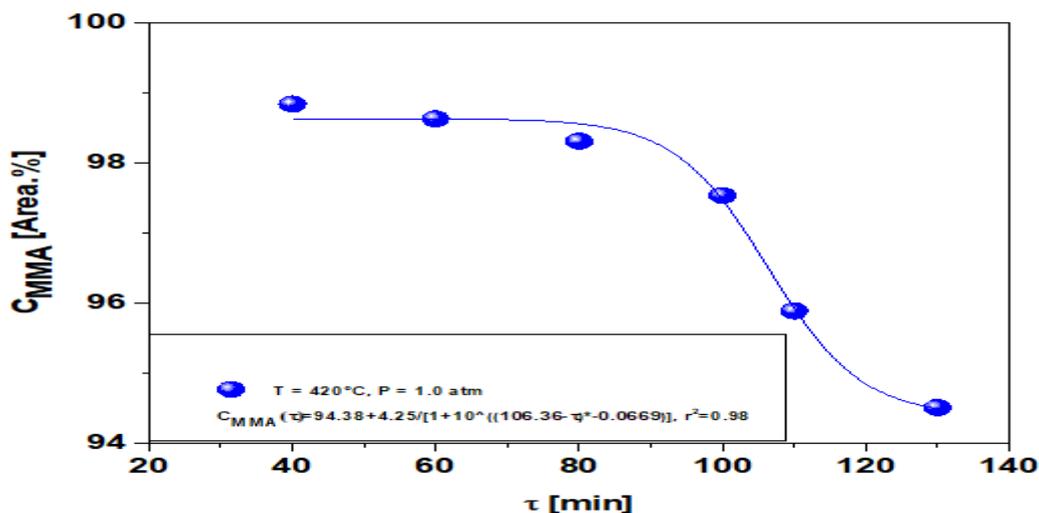
(Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).

### 3.4 ANÁLISE QUÍMICA DE PRODUTOS LÍQUIDOS DE REAÇÃO

#### 3.4.1 Composição de Mma Nos Produtos Líquidos de Reação

A Tabela 3 ilustra a classes de compostos, somatório de áreas de pico, números CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS de produtos de reação líquida obtidos por pirólise de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA a 420°C, 1,0 atmosfera, e 40, 60, 80, 100, 110, 130 minutos. As composições químicas apresentadas na Tabela 3 foram plotadas na Figura 4, objetivando analisar a influência do tempo de reação na concentração do MMA nos produtos líquidos de reação. Analisando o perfil de concentração do MMA nos produtos líquidos de reação versus o tempos de reação, observa-se que altas concentrações de MMA são alcançadas no início da condensação de vapores monômeros em torno de 40 minutos, diminuindo com o tempo de reação de forma suave até 100 minutos, enquanto uma redução mais acentuada na concentração de MMA ocorre entre 100 e 130 minutos para a degradação térmica de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA a 420°C, corroborando afirmar que o tempo de reação não deve exceder 80-100 minutos.

Figura 4. Perfil de concentração de metacrilato de metila (MMA) na pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado a 420 °C, 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos, 1.0 atm. (Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).



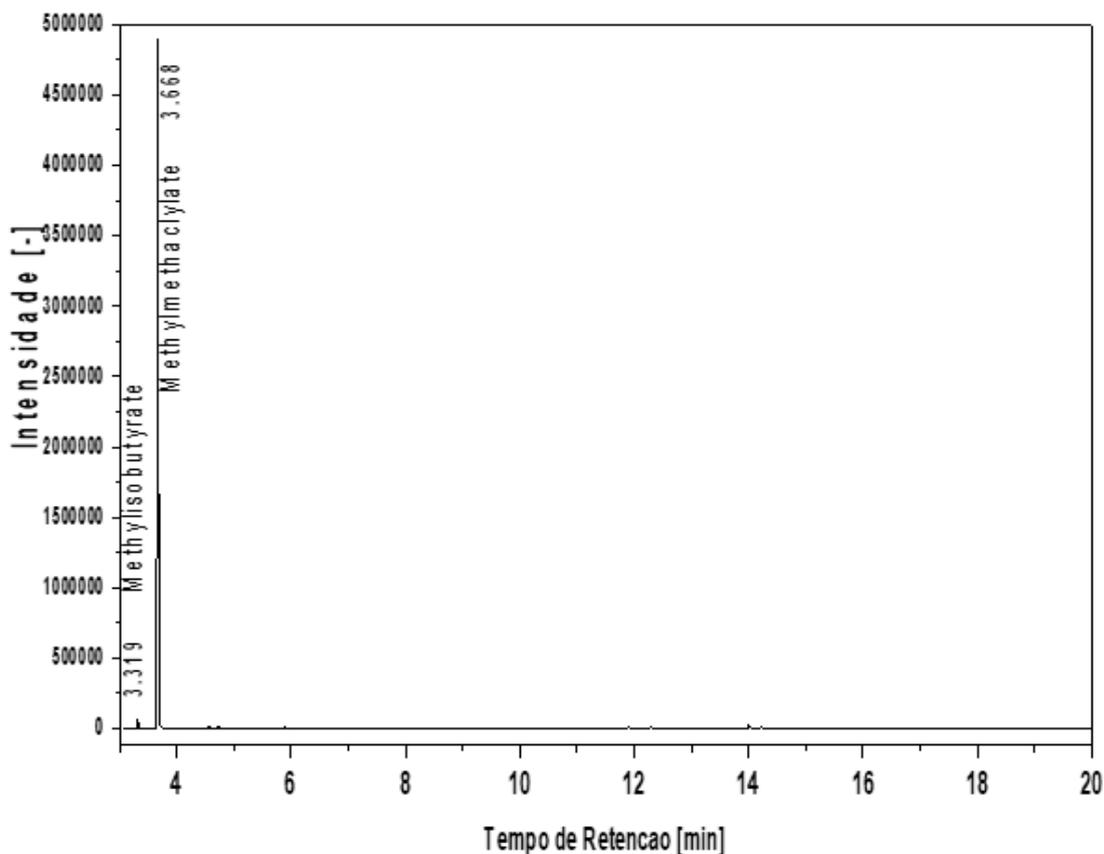
A Figura 5 ilustra o GC-MS de produtos líquidos de reação após a pirólise de resinas dentárias transversais baseadas em PMMA a 420°C, atmosfera 1,0 e 40 minutos. Conforme descrito na Tabela 3, foram identificados apenas 02 (dois) compostos químicos, MMA (metilmetacrilato) com concentração de 98,85% (área.) e isobutirato de metila com concentração de 1,15% (área.), mostrando que a pirólise de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA a 420°C, 1.0 atmosfera, e 40 minutos, produziu MMA de alta pureza e, portanto, grandes quantidades de resinas de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA poderiam ser recuperadas.

Tabela 3. Classes de compostos, soma das áreas de pico, número CAS e tempos de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS de produtos de reação líquidos obtidos por pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado a 420 °C, 1.0 atm e 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos.

[min]	Classe de Compostos Químicos	RT [min]	CAS	□ (Area.%)
40	<b>Ésteres de Ácido Acrílico</b>			
	Isobutira de metila	3.319	547-63-7	1.155
	Metacrilato de metila	3.668	80-62-6	98.845
	<b>Σ (Área.%) =</b>			<b>100.000</b>
60	<b>Ésteres de Ácido Acrílico</b>			
	Isobutira de metila	3.319	547-63-7	1.365
	Metacrilato de metila	3.667	80-62-6	98.635
	<b>Σ (Área.%) =</b>			<b>100.000</b>
80	<b>Ésteres de Ácido Acrílico</b>			
	Isobutira de metila	3.318	547-63-7	1.685
	Metacrilato de metila	3.666	80-62-6	98.315
	<b>Σ (Área.%) =</b>			<b>100.000</b>
100	<b>Ésteres de Ácido Acrílico</b>			
	Isobutira de metila	3.317	547-63-7	2.462
	Metacrilato de metila	3.665	80-62-6	97.538
	<b>Σ (Área.%) =</b>			<b>100.000</b>
110	<b>Ésteres de Ácido Acrílico</b>			
	Isobutira de metila	3.318	547-63-7	2.059
	Metacrilato de metila	3.668	80-62-6	95.887
	<b>Σ (Área.%) =</b>			<b>97.946</b>
	<b>Cetones</b>			
	Platambin-1,6-dione	18.498	58556-83-5	2.054
<b>Σ (Área.%) =</b>			<b>2.054</b>	
130	<b>Ésteres de Ácido Acrílico</b>			
	Isobutira de metila	3.317	547-63-7	2.676
	Metacrilato de metila	3.664	80-62-6	94.506
	<b>Σ (Área.%) =</b>			<b>97.182</b>
	<b>Cetones</b>			
	Platambin-1,6-dione	18.494	58556-83-5	2.818
<b>Σ (Área.%) =</b>			<b>2.818</b>	

(Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).

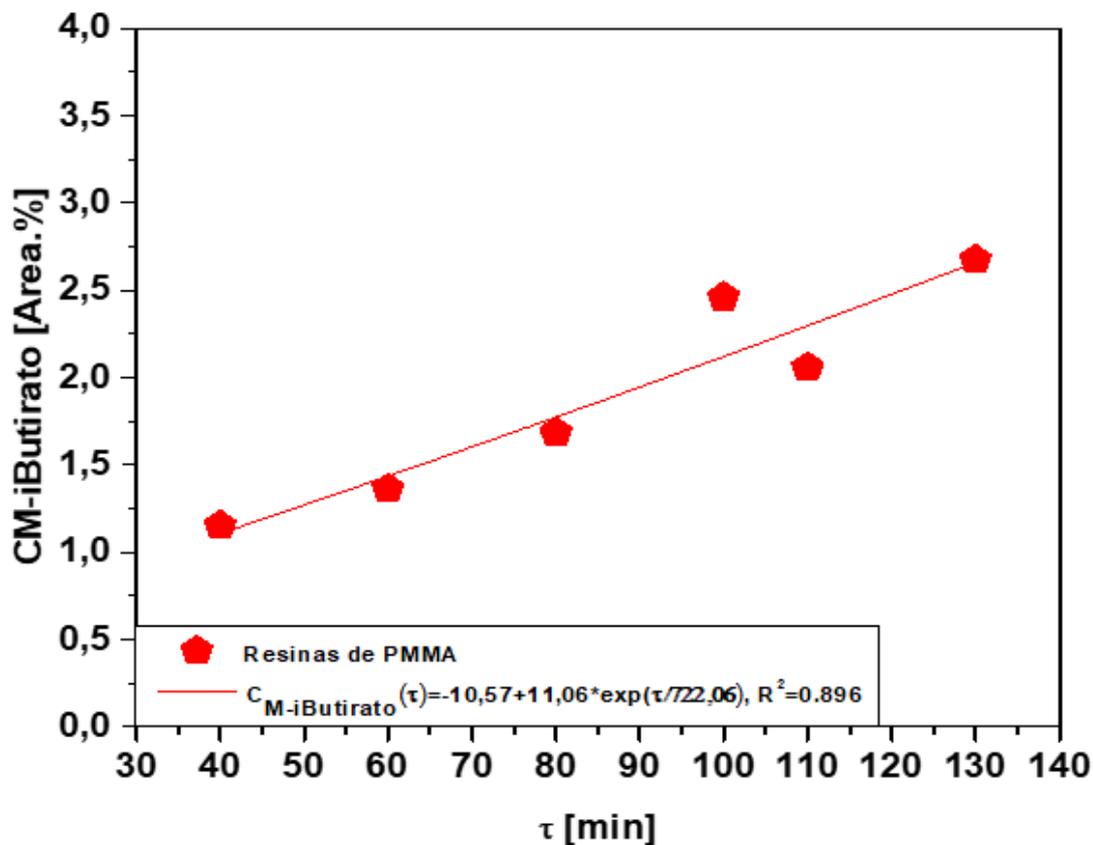
Figura 5. GC-MS de produtos líquidos de reação após a pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado a 420 °C, 40 minutos, 1.0 atm. (Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).



### 3.4.2 Influência do Tempo de Reação Nos Produtos Secundários da Reação (Isobutirato De Metila)

O perfil de concentração de isobutirato de metila, um produto de reação intermediário, em função do tempo de reação, na pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado a 420 °C, 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos, 1.0 atmosfera, é mostrado na Figura 6. Pode-se observar que a concentração de isobutirato de metila aumenta com aumento do tempo de reação, atingindo cerca de 2.46% (área.), em 100 minutos. Isso provavelmente se deve aos altos tempos de residência e temperaturas de operação dos vapores dos monômeros no interior do reator, contribuindo assim para a formação de produtos de degradação [6 -7]. De fato, outros produtos de reações secundários, incluindo cetonas, foram identificados por CG-MS a partir de 100 minutos, conforme descrito na Tabela 3. A formação de produtos de reação intermediários na degradação térmica de PMMA virgem, PMMA reticulado e PMMA residual foi relatada extensivamente na literatura [7-8, 11, 13-17, 34-35].

Figura 6. Perfil de concentração de isobutirato de metila, um produto de reação intermediária, na pirólise de resíduos de resinas dentárias à base de PMMA reticulado a 420 °C, 40, 60, 80, 100, 110 e 130 minutos. (Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Tese 2021).



#### 4 CONCLUSÕES

Analisando os resultados experimentais, observa-se que altas concentrações de MMA são alcançadas em torno de 40 minutos, diminuindo com o tempo de reação até 100 minutos, enquanto uma redução mais acentuada na concentração de MMA ocorre entre 100 e 130 minutos, corroborando afirmar que o tempo de reação não deve exceder 80-100 minutos. A concentração de isobutirato de metila aumenta com aumento do tempo de reação, atingindo cerca de 2,46% (área.), em 100 minutos. A pirólise de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA a 420°C, 1.0 atmosfera, até 100 minutos, produziu MMA de alta pureza e, portanto, as resinas de resíduos de resinas dentárias a base de PMMA podem ser recuperadas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Umar Ali; Khairil Juhanni Bt. Abd Karim; Nor Aziah Buang. A Review of the properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PPMA). *Journal Polymer Reviews*, Volume 55, 2015, Issue 4, 678-705
- [2] Frazer R. Q; Byron R. T; Osborne P. B; West K. P. PMMA: an essential material in medicine and dentistry. *J Long Term Eff Med Implants*. 2005; 15(6):629-639.
- [3] Gozum N; Unal E. S; Altan-Yaycioglu R; Gucukoglu A; Ozgun C. Visual performance of acrylic and PMMA intraocular lenses. *Eye (Lond)*. 2003 Mar;17(2):238-242
- [4] Pavle Spasojevic; Milorad Zrilic; Vesna Panic; Dragoslav Stamenkovic; Sanja Seslija; Sava Velickovic. The Mechanical Properties of a Poly(methyl methacrylate) Denture Base Material Modified with Dimethyl Itaconate and Di-n-butyl Itaconate.
- [5] Polymethyl Methacrylate (PMMA) Market Analysis By Product (Extruded Sheets, Pellets, And Acrylic Beads), By End-Use (Automotive, Construction, Electronics, Signs & Displays), Competitive Landscape, And Segment Forecasts 2018 - 2025. Market research report, 2017, March, Report ID: 978-1-68038-056-9, 105 pages, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polymethyl-methacrylatepmma-industry>
- [6] W. Kaminsky. Recycling of polymers by pyrolysis. *Journal de Physique IV Colloque*, 1993, 03 (C7), 1543-1552
- [7] W. Kaminsky; J. Franck. Monomer recovery by pyrolysis of poly( methyl methacrylate) (PMMA). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19 (1991) 311-318
- [8] W. Kaminsky; M. Predel, A. Sadiki. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 1045-1050
- [9] Plastics – the Facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data. 44 pages, <[https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics\\_the\\_facts\\_2017\\_FINAL\\_for\\_website\\_one\\_page.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf)>
- [10] H. Arisawa; T. B. Brill. Kinetics and Mechanisms of Flash Pyrolysis of Poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Combustion and Flame*, 109 (1997) 415-426 (flash pyrolysis in micro scale)
- [11] W. Kaminsky; Christian Eger. Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59 (2001) 781–787
- [12] K. Smolders; J. Baeyens. Thermal degradation of PMMA in fluidized beds. *Waste Management* 24 (2004) 849–857

- [13] Bo-Sung Kang; Sang Guk Kim; Joo-Sik Kim. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 (2008) 7–13
- [14] Dimitris S. Achilias. Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer. *European Polymer Journal* 43 (2007) 2564–2575
- [15] Gartzen Lopez; Maite Artetxe; Mainer Amutio; Gorka Elordi; Roberto Aguado; Martin Olazar; Javier Bilbao. Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 1089–1094
- [16] Eniko Szabo; Marton Olah; Ferenc Ronkay; Norbert Miskolczi; Marianne Blazso. Characterization of the liquid product recovered through pyrolysis of PMMA–ABS waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (2011) 19–24
- [17] Rayany Stôcco Braidó; Luiz Eduardo Pizarro Borges; José Carlos Pinto. Chemical recycling of cross linked poly(methyl methacrylate) and characterization of polymers produced with the recycled monomer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 132 (2018) 47–55
- [18] W. R. Zeng; S. F. Li; W. K. Chow. Review on Chemical Reactions of Burning Poly(methyl methacrylate) PMMA. *Journal of Fire Sciences*, 20 (2002) 401-433
- [19] Toshimi Hirata; Takashi Kashiwagi; James E. Brown. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss. *Macromolecules* 1985, 18, 1410-1418
- [20] Lewis E. Manring. Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer. *Macromolecules* 1989, 22, 2673-2677
- [21] Jeffery D. Peterson; Sergey Vyazovkin; Charles A. Wight. Kinetic Study of Stabilizing Effect of Oxygen on Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 8087-8092
- [22] Yu-Hsiang Hu; Chuh-Yung Chen. The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability* 82 (2003) 81–88
- [23] M. Ferriol; A. Gentilhomme; M. Cochez; N. Oget; J. L. Mieloszynski. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 271–281
- [24] Zhiming Gao; Tsuyoshi Kaneko; Dongyan Hou; Masahiro Nakada. Kinetics of thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied with the assistance of the fractional conversion at the maximum reaction rate. *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 399-403
- [25] Tshwafo Elias Motaung; Adriaan Stephanus Luyt; Federica Bondioli; Massimo Messori; Maria Luisa Saladino; Alberto Spinella; Giorgio Nasillo; Eugenio Caponetti.

PMMA-titania nanocomposites: Properties and thermal degradation behaviour. *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 1325-1333

[26] Talal Fateha; Franck Richard; Thomas Rogaume; Paul Joseph. Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of polymethyl methacrylate in nitrogen and air. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 120 (2016) 423–433

[27] Abhishek Bhargava; Patrick van Hees; Berit Andersson. Pyrolysis modeling of PVC and PMMA using a distributed reactivity model. *Polymer Degradation and Stability* 129 (2016) 199-211

[28] Jie Cheng; Yong Pan; Jun Yao, Xiaoping Wang; Fei Pan; Juncheng Jiang. Mechanisms and kinetics studies on the thermal decomposition of micron Poly (methyl methacrylate) and polystyrene. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 40 (2016) 139-146

[29] B. J. Holland; J. N. Hay. The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer* 42 (2001) 4825–4835

[30] Suriye Ozlem; Evren Aslan-Gürel; Rene M. Rossi; Jale Hacaloglu. Thermal degradation of poly(isobornyl acrylate) and its copolymer with poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100 (2013) 17–25

[31] Suriye Özlem-Gundogdu; Evren Aslan Gurel; Jale Hacaloglu. Pyrolysis of poly(methyl methacrylate) copolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113 (2015) 529–538

[32] Lewis E. Manring. Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 4. Random Side-Group Scission. *Macromolecules* 1991, 24, 3304-3309

[33] Chirag B. Godiya; Serena Gabrielli; Stefano Materazzi; Maria Savina Pianesi. Depolymerization of waste poly(methyl methacrylate) scraps and purification of depolymerized products. *Journal of Environmental Management* 231 (2019) 1012–1020

[34] Violeta Popescu; Cornelia Vasile; Mihai Brebu; George Liviu Popescu; Marioara Moldovan; Cristina Prejmorean; Lucica Stanulet; Corneliu Trisca-Rusu; Ileana Cojocar. The characterization of recycled PMMA. *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 432–436

[35] G. Grause; M. Predel; W. Kaminsky. Monomer recovery from aluminium hydroxide high filled poly(methyl methacrylate) in a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75 (2006) 236–239

[36] M. Newborough; D. Highgate; P. Vaughan. Thermal depolymerization of scrap polymers. *Applied Thermal Engineering* 22 (2002) 1875–1883

- [37] Sasaki A, Tsuji T. Poly(methyl methacrylate) pyrolysis by two fluidized bed process. In: The 5<sup>th</sup> symposium on feedstock and mechanical recycling of polymeric materials (ISFR2009). Chengdu (China), 79–83
- [38] W. R. Zeng; S. F. Li; W. K. Chow. Preliminary Studies on Burning Behavior of Polymethylmethacrylate (PMMA). *Journal of fire sciences* 20 (2002) 297-317
- [39] Ruiyu Chen; Mingjun Xu. Kinetic and volatile products study of micron-sized PMMA waste pyrolysis using thermogravimetry and Fourier transform infrared analysis. *Waste Management* 113 (2020) 51-61
- [40] Ruiyu Chen; Quanwei Li; Xiaokang Xu; Dongdong Zhang. Pyrolysis kinetics and reaction mechanism of representative non-charring polymer waste with micron particle size. *Energy Conversion and Management* 198 (2019) 111923
- [41] J. V. Jayarama Krishna; Sai Srivatsa Kumar; O. P. Korobeinichev; R. Vinu. Detailed kinetic analysis of slow and fast pyrolysis of poly(methyl methacrylate)-Flame retardant mixtures. *Thermochimica Acta* 687 (2020) 178545
- [42] Gamzenur Özsin. Assessing thermal behaviours of cellulose and poly(methyl methacrylate) during co-pyrolysis based on an unified thermoanalytical study. *Bioresource Technology* 300 (2020) 122700
- [43] O. P. Korobeinichev; A. A. Paletsky; M. B. Gonchikzhapov; R. K. Glaznev; I. E. Gerasimov; Y. K. Naganovsky; I. K. Shundrina; A. Yu. Snegirev; R. Vinu. Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range. *Thermochimica Acta* 671 (2019) 17–25
- [44] Simoní da Rosa; Rayany Stocco Braido; Nathany Lisbôa de Souza e Castro; Amanda L. T. Brandão; Marcio Schwaab; José Carlos Pinto. Modelling the chemical recycling of cross-linked poly (methyl methacrylate): Kinetics of depolymerisation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 144 (2019) 104706
- [45] Poudel, J.; Lee, Y.M.; Kim, H. J. Methyl methacrylate (MMA) and alumina recovery from waste artificial marble powder pyrolysis. *J Mater Cycles Waste Manag* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01120-4>
- [46] Paulo Bisi dos Santos Jr.; Haroldo Jorge da Silva Ribeiro; Caio Campos Ferreira; Lucas Pinto Bernar; Sammy Jonatan Bremer; Douglas Alberto Rocha de Castro; Armando Costa Ferreira; Conceição de Maria Sales da Silva; Maria Elizabeth Gemaque Costa; Marcelo Costa Santos; Sergio Duvoisin Junior; Luiz Eduardo Pizarro Borges; Nélio Teixeira Machado. Kinetics of thermal degradation of PMMA-based dental resins scraps. *Asian Journal of Green Chemistry* 4 (2020) 202-219
- [47] A. Yu. Snegirev, V. A. Talalov, V. V. Stepanov, O. P. Korobeinichev, I. E. Gerasimov, A. G. Shmakov. Autocatalysis in thermal decomposition of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 137, March 2017, Pages 151-16
- [48] S. A. P. Mota, A. A. Mancio, D. E. L. Lhamas, D. H. de Abreu, M. S. da Silva, W. G. dos Santos, D. A. R. de Castro, R. M. de Oliveira, M. E. Araujo, L. E. P. Borges,

N. T. Machado, Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude 968 palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 1–11

[49] M. C. Santos; R. M. Lourenço; D. H. de Abreu; A. M. Pereira; D. A. R. de Castro; M. S. Pereira; H. S. Almeida; A. A. Mâncio; D. E. L. Lhamas; S. A. P. da Mota; J. A. da Silva Souza; S. D. Júnior; M. E. Araújo; L. E. P. Borges; N. T. Machado. Gasoline-like hydrocarbons by catalytic cracking of soap phase residue of neutralization process of palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 71 (2017) 106-119

[50] Alisson Caio Magalhães Serrão, Conceição Maria Sales Silva, Fernanda Paula da Costa Assunção, Haroldo Jorge da Silva Ribeiro, Marcelo Costa Santos, Hélio da Silva Almeida, Sergio Duvoisin Jr., Luiz Eduardo Pizarro Borges, Douglas Alberto Rocha de Castro, Nélio Teixeira Machado. ANÁLISE DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE SEMENTES DE AÇAÍ (*EUTERPE OLERACEA*, MART): INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO E NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIO-ÓLEO. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v.7, n.2, p.18200-18220 feb. 2021