



INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO  
Universidade Técnica de Lisboa



**PARAGLAS**  
SOCIEDADE DE ACRÍLICOS, LDA.

*Grupo Sado*

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE DESPOLIMERIZAÇÃO TÉRMICA DO  
POLI( METACRILATO DE METILO)**

Escolha de solventes compatíveis com PMMA

**Nsingi Ngoma António**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Química**

**Júri**

Presidente: Professor João Carlos Moura Bordado

Orientadores: Professor João Carlos Moura Bordado  
Doutor Carlos Carvalheira

Vogal: Professor José Madeira Lopes

**SETEMBRO 2007**

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos pelo apoio moral, espiritual, material e por tudo quanto tem feito e sido para mim.

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar a Deus pela vida e saúde.

Aos meus orientadores Professor Doutor João Bordado e Doutor Carlos Carvalheira pelo acompanhamento.

À Paraglas pelo estagio concedido.

Aos meus professores pelos conhecimentos transmitidos ao longo destes 4 anos.

Aos meus Colegas pela amizade e pelo companheirismo.

## Resumo

Neste trabalho estudou-se o mecanismo de despolimerização do PMMA, a incidência da formação de produtos secundários com efeito negativo no rendimento em MMA. Fez-se um estudo bibliográfico de patentes e de processos descritos para a despolimerização do PMMA. Desenvolveu-se um estudo teórico e experimental de dissolução do PMMA em diferentes solventes orgânicos, para selecção de solventes que sirvam de base para preparação de adesivos acrílicos. O mecanismo de despolimerização do PMMA é estudado há mais de 6 décadas. Consiste em três etapas distintas, nomeadamente, a iniciação, despropagação e terminação. A iniciação pode ocorrer por cisão  $\beta$  de um grupo insaturado terminal, ou aleatória da cadeia principal, ou de um grupo metoxicarbonil, originando macroradicalis que durante a etapa de despropagação promovem a formação do MMA. O PMMA degrada-se sob acção do calor quase exclusivamente em MMA com rendimentos que podem atingir 97%. Os principais produtos secundários formados são CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, hidrocarbonetos leves e resíduos carbonizados. A proporção destes produtos depende da temperatura de despolimerização. Os processos mais comuns de despolimerização do PMMA baseiam-se na pirólise, diferenciando-se pelo modo como o calor necessário à reacção é transmitido. Distinguem-se dois grupos: processos de aquecimento directo e processos de aquecimento indirecto. A previsão da dissolução PMMA feita a partir do método tridimensional de Hansen e da energia de Gibbs de mistura, concorda com os resultados experimentais, excepto nos casos do Nitrometano e o Acetonitrilo. Como potenciais solventes para preparação de adesivos acrílicos aponta-se as seguintes misturas: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CHOOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CHOOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO; CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO e CH<sub>3</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO.

**Palavras-chave:** Despolimerização, Pirólise, PMMA, Degradação Térmica, dissolução.

## **Abstract**

In this work was studied the mechanism of depolymerization of the PMMA, the incidence of the formation of by-product with negative effect in the yield of MMA. A bibliographical study of patents and processes for the depolymerization of the PMMA was described. A theoretical and experimental study of dissolution of the PMMA in different organic solvent was developed, for selection of solvent that they can serve of base for acrylic adhesive preparation. The depolymerization mechanism of PMMA has been studied more than 6 decades. It consists of three distinct stages, nominated, the initiation, depropagation and termination. The initiation can occur by chain end scission, or random chain scission, or by elimination of metoxicarbonil side-chains, originating macro-radicals that during the depropagation promote the formation of the MMA. The PMMA is degraded almost exclusively under action of the heat in MMA with yields up to 97%. The main by-product formed are CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, light Hydro-carbons and to char. The ratio of these products depends on the temperature of depolymerization. The processes most common of depolymerization of the PMMA are based on the pyrolysis, differentiating themselves for the way as the necessary heat to the reaction is transmitted. Two groups are distinguished: processes of direct heating and processes of indirect heating. The forecast of dissolution PMMA made from the three-dimensional method of Hansen and of the energy of Gibbs of mixture, agrees to the experimental results, except in the cases of the Nitrometano and Acetonitrile. As potential solvents for the acrylic adhesive preparation are the following mixtures: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CHOOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CHOOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO; CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO and CH<sub>3</sub>COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO.

**Keywords:** Depolymerization, Pyrolysis, PMMA, Thermal Degradation, dissolution

# Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	ii
Abstract .....	iii
Índice .....	iv
Índice de figuras .....	vi
Índice de tabelas .....	vii
Abreviaturas .....	viii
Capítulo 1. Introdução .....	1
1.1. Objectivos .....	2
Capítulo 2. Mecanismos de despolimerização do Poli(metacrilato de metilo) .....	3
2.1. Generalidades .....	3
2.2. Estrutura e propriedades do PMMA .....	3
2.3. Mecanismo de despolimerização .....	5
2.3.1. Etapas de despolimerização .....	6
a. Iniciação .....	6
b. Despropagação .....	7
c. Terminação .....	8
2.4. Macroradical primário ( $MP\bullet$ ) .....	8
2.5. Iniciação do processo de despolimerização por cisão de um grupo ramificado metoxicarbonil ( $MC\bullet$ ) .....	9
2.6. Efeito das condições de polimerização na cinética e mecanismo de degradação térmica do PMMA .....	11
2.7. Acção inibidora do oxigénio e efeito catalítico dos sulfatos sobre a despolimerização do PMMA .....	12
2.8. Ocorrência de produtos secundários com efeito negativo no rendimento em metacrilato de metilo .....	13
Capítulo 3: Processos de Despolimerização do poli(metacrilato de metilo) .....	16
3.1. Generalidades .....	16
3.2. Processos de aquecimento directo .....	16
3.2.1. Destilação seca .....	16
3.2.2. Processo de Extrusão .....	17
3.3. Processos de aquecimento indirecto .....	18
3.3.1. Processos de aquecimento indirecto com líquidos orgânicos .....	18
3.3.2. Processos de aquecimento indirecto com metal fundido .....	18
3.3.3. Processos de aquecimento indirecto com leitos fluidizados .....	19
a) Processo de leito fluidizado por acção de gás .....	19
b) Processos de leitos fluidizados mecanicamente .....	21

I.	VMB (vibratory mobile bed) .....	21
II.	Fluidização mecânica por intermédio de um parafuso sem fim .....	21
3.3.4.	Processos de aquecimento indirecto com esferas metálicas.....	22
3.4.	Vantagens e desvantagens dos diferentes processos de despolimerização do PMMA .....	23
Capítulo 4:	Previsão da dissolução do PMMA em diferentes solventes orgânicos.....	26
4.1.	Generalidades .....	26
4.2.	Previsão da dissolução do PMMA pelo método tridimensional de Hansen .....	28
4.3.	Previsão da dissolução do PMMA a partir da energia livre de Gibbs.....	29
Capítulo 5:	Apresentação dos resultados experimentais de dissolução do PMMA em diferentes solventes orgânicos e discussão .....	33
5.1.	Apresentação dos resultados experimentais .....	33
5.2.	Discussão dos resultados .....	35
5.3.	Potenciais solventes para preparação de adesivos acrílicos.....	37
Capítulo 6:	Conclusões .....	38
Bibliografia.....		39
Anexos .....		41

# Índice de figuras

Figura 1. Unidade química de repetição do Poli( metacrilato de metilo) .....	4
Figura 2. Estrutura do PMMA-H .....	4
Figura 3. Estrutura do PMMA-HH.....	4
Figura 4. Estrutura do PMMA-MA=.....	4
Figura 5. Degradação térmica do PMMA-HH (—, DP, = 57) e PMMA-H (---, DP, = 61). Quando uma amostra de 5 µm Espessura é aquecida a taxa de 20 °C/min <sup>[3]</sup> .....	5
Figura 6. (a) Degradação térmica do PMMA-H: DP = 61 (—), 193 (---) e 1250 (...). Espessura da amostra 1-1.5-µm aquecido a taxa de 20 °C/min; (b) Degradação térmica do PMMA-HH: DP = 119 (—), 379 (---) e 664 (...). Espessura da amostra 10-15 µm, aquecido a taxa de 20 °C/min. <sup>[3]</sup> .....	6
Figura 7. (a) Degradação térmica de PMMA-H, quando um filme de 60 µm é aquecido a taxa de 20 °C/min; (b) Degradação térmica de PMMA-CH=CH <sub>2</sub> , quando um filme de 60 µm é aquecido a taxa de 20 °C/min <sup>[4]</sup> .....	6
Figura 8. Produtos secundários detectados por Manring durante a degradação térmica de PMMA-H	14
Figura 9. Esquema do processo de despolimerização do PMMA num leito fluidizado por acção de um gás <sup>[15]</sup> .....	20
Figura 10. Esquema do processo de despolimerização do PMMA num VMB <sup>[15]</sup> .....	21
Figura 11. Esquema do processo despolimerização do PMMA num leito fluidizado por intermédio de parafuso sem fim. A – corrente do MMA produzido; B – gás de exaustão; C -Cinza; 1- Recipiente de descarga de PMMA; 2-Metering screw; 3-Reactor; 4-Ciclone; 5-Condensador; 6-Tanque (MMA); 7-Bomba; 8-Refrigerador; 9 – recipiente do meio de transferência frio; 10-Riser; 11- recipiente do meio de transferência quente; 12-Separador; 13- separador de cinzas; 14- ventilador de ar do queimador; 15- Câmara de combustão; 16- ventilador dos gás de exaustão; 17- linha de fuel <sup>[18]</sup> .....	22
Figura 12. Esquema da esfera de solubilidade no sistema tridimensional de Hansen .....	28
Figura 13. Foto dos ensaios de dissolução.....	33

## **Índice de tabelas**

Tabela 1. Parâmetros de Arrhenius para o PMMA obtido em diferentes condições de polimerização <sup>[6]</sup> .	12
Tabela 2. Principais produtos da pirólise de PMMA <sup>[9]</sup> .....	15
Tabela 3. Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em diferentes solventes orgânicos.....	30
Tabela 4. Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas tetracloreto de carbono/metanol de composição variável .....	31
Tabela 5. Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Diclorometano/Nitrometano de composição variável. ....	31
Tabela 6. Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida de composição variável. ....	32
Tabela 7. Resultados dos ensaios de dissolução do PMMA em Solventes orgânicos puros.....	34
Tabela 8. Resultados dos ensaios de dissolução do PMMA em misturas de Solventes de composição determinada.....	35

## Abreviaturas

PMMA – Poli (metacrilato de metilo)	CO <sub>2</sub> – Dióxido de carbono
MMA – Metacrilato de metilo	CO – Monóxido de carbono
MIB – Macro radical isobutiril (radical terciário)	CH <sub>4</sub> – Metano
PM – Macro radical primário	CH <sub>3</sub> OH – Metanol
MC (– COOCH <sub>3</sub> ) – Radical metoxicarbonil	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> – Diclorometano
IB – Radical isobutiril	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> – Nitrometano
PMMA-H – Cadeia de Poli( metacrilato de metilo) saturado	CHOOCH <sub>3</sub> – Formato de metilo
PMMA-HH – cadeia PMMA caracterizada por ligações cabeça - cabeça	CHOOC <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> – Formato de etilo
PMMA-CH=CH <sub>2</sub> – PMMA com um grupo vinil terminal	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> – Acetato de metilo
CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> – Acetato de butilo	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> – Acetato de etilo
PMMA-MA= – PMMA com um grupo metallyl terminal	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO – N,N-Dimetilformamida
$\delta_D$ - Parâmetro de Hansen de dispersão [MPa <sup>1/2</sup> ]	A – Factor pré-exponencial [s <sup>-1</sup> ]
$\delta_P$ – Parâmetro de Hansen polar [MPa <sup>1/2</sup> ]	n.d – não disponível
$\delta_H$ – Parâmetro de Hansen de ligações por ponte de hidrogénio [MPa <sup>1/2</sup> ]	T – temperatura [°K]
$\delta_{i,p}$ - Parâmetros de solubilidade de Hansen do polímero [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\Phi_p$ - Fracção molar do Polímero
$\delta_{i,s}$ - Parâmetros de solubilidade de Hansen do solvente [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\Phi_s$ - Fracção molar do solvente
$\Delta G_m$ - Variação da energia livre de Gibbs de mistura [kJ/mol]	V - Volume molar da mistura [m <sup>3</sup> /mol]
$\Delta S_m$ - Variação da entropia de mistura [kJ/mol.°K]	$\Delta H_m$ - Variação de entalpia de mistura [kJ/mol]
$\delta_P$ - Parâmetro de solubilidade de Hildebrand do polímero [MPa <sup>1/2</sup> ]	GP – Grau de Polimerização
$\delta_s$ - Parâmetro de solubilidade de Hildebrand do solvente [MPa <sup>1/2</sup> ]	IP – Radical isopropil
$R_a$ - Distancia do parâmetro de solubilidade [MPa <sup>1/2</sup> ]	
$R_o$ - Raio de interacção [MPa <sup>1/2</sup> ]	
DRE – Densidade Relativa de energia	

# **Capítulo 1. Introdução**

Nos últimos anos, a procura e o consumo global de plásticos tem crescido exponencialmente. A gestão e eliminação dos detritos sólidos resultantes do uso destes materiais são um desafio cada vez maior, especialmente nos grandes centros urbanos. Até há bem pouco tempo os resíduos eram depositados em aterros sanitários ou incinerados. No entanto, devido ao aumento dos custos associados a estas operações, e da legislação ambiental cada vez mais rigorosa por causa dos problemas ambientais relacionados com estas actividades, requerem-se alternativas e métodos mais eficientes que permitam a recuperação e reutilização de materiais plásticos. A degradação térmica controlada de polímeros ou pirólise é uma alternativa viável aos métodos tradicionais de tratamento. Neste processo os resíduos podem ser convertidos em produtos valiosos como os combustíveis, ou em monómeros através da despolarimerização.

Os adesivos para materiais acrílicos apresentam-se sobre as mais variadas formas, ou seja, como adesivos voláteis, adesivos à base de ésteres e poliésteres acrílicos ou metacrílicos em soluções orgânicas, emulsões aquosas, suspensões etc. O poli( metacrilato de metilo) é largamente empregado como adesivo quando dissolvido num solvente apropriado, ou no seu monómero. O uso do monómero previne a necessidade de remover solventes assim como a secagem rápida de junções. Usualmente adicionam-se pequenas quantidades de plastificantes e catalizadores. Recorre-se a esta composição quando se pretendem obter adesivos de alta resistência a condições ambientais adversas.

Este trabalho está dividido em duas partes independentes. Na primeira, dividida em dois em dois capítulos, estudou-se os mecanismos (capítulo 2) e os principais processos de despolarimerização do PMMA (capítulo 3).

A segunda parte, também constituída por dois capítulos, apresenta um estudo teórico e experimental de dissolução do PMMA em diferentes solventes orgânicos, que permitiu a selecção de um conjunto de solventes orgânicos que podem servir de base para a preparação de adesivos acrílicos.

## **1.1. Objectivos**

Estudar os mecanismos despolimerização térmica do Poli (metacrilato de metilo) e a incidência da formação de produtos secundários com efeito negativo no rendimento em metacrilato.

Fazer o estudo bibliográfico de patentes e de processos descritos para a despolimerização térmica do PMMA.

Seleccionar solventes ou misturas de solventes orgânicos para preparação de adesivos acrílicos, através de estudos teóricos e experimentais de dissolução do PMMA em diferentes dissolventes.

## **Capítulo 2. Mecanismos de despolimerização do Poli(metacrilato de metilo)**

### **2.1. Generalidades**

Nos últimos anos, a procura e o consumo global de plásticos tem crescido exponencialmente, no final década de 90 a produção mundial de polímeros já rondava os 110 milhões de toneladas. A gestão e eliminação dos detritos sólidos daí resultantes são um desafio cada vez maior, especialmente nos grandes centros urbanos. Até há bem pouco tempo os resíduos eram depositados em aterros sanitários ou incinerados, no entanto devido ao aumento dos custos associados a estas operações, e da legislação ambiental cada vez mais rigorosa por causa dos problemas ambientais relacionados com estas actividades, requer-se alternativas e métodos mais eficientes que permitam a recuperação e reutilização de materiais plásticos.

A degradação térmica controlada de polímeros ou pirólise é uma alternativa viável aos métodos tradicionais de tratamento. Neste processo os resíduos podem ser convertidos em produtos valiosos tal como os combustíveis (líquidos e/ou gasosos), ou em monómeros através da despolimerização.

Actualmente a maior parte dos processos industriais de pirólise estão direcionados para a produção do MMA a partir do PMMA, (por exemplo, Enyiebulan, 1988; Kaminsky e Eger, 2001). Este procedimento deve-se ao facto de o preço do poli( metacrilato de metilo) ser relativamente elevado (cerca de 2,5-2,75 EUR/kg<sup>[1]</sup>) quando comparado com os outros polímeros, e por outro lado devido a possibilidade de atingir rendimentos em monómero cerca de 97%.

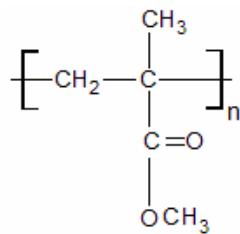
Por exemplo, a reciclagem de polioleifinas empregando este processo dá como resultado combustíveis líquidos e/ou gasosos. A obtenção destes produtos a partir do crude é muito mais económica, assim a utilização da pirólise para este fim não é rentável.

O PMMA, é um termoplástico de grande interesse, e amplamente usado nos mais variados campos devido às suas excelentes propriedades, tal como a transparência e baixa densidade. É uma matéria-prima para resinas de revestimento de superfície, plásticos, resinas de troca de iónica, prótese dentária. Utiliza-se ainda em substituição do vidro em aviões e barcos, clarabóias, iluminação exterior, painéis para anúncios de publicidade, lentes para as luzes traseiras dos automóveis, protecções de segurança, óculos de protecção, puxadores e maçanetas.

### **2.2. Estrutura e propriedades do PMMA**

O poli( metacrilato de metilo) é um termoplástico duro, rígido e transparente, que tem boa resistência as condições ambientais e é mais resistente ao impacto do que o vidro. Este material é

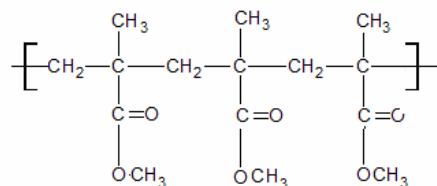
mais conhecido pelos nomes de plexiglas e perspex. É o material mais importante do grupo de termoplásticos designados por acrílico, apresenta a seguinte unidade química de repetição:



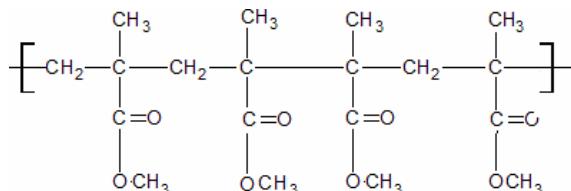
**Figura 1.** Unidade química de repetição do Poli( metacrilato de metilo)

A ligação à cadeia principal de grupos metilo e metacrilato, átomo de carbono sim, átomo de carbono não, origina bloqueios espaciais consideráveis, tornando o PMMA rígido e relativamente resistente. A configuração aleatória dos átomos de carbono assimétricos origina uma estrutura completamente amorfa, que é muito transparente à luz visível.

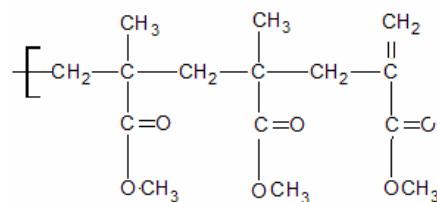
O PMMA comercial, consoante o processo utilizado para sua preparação, pode conter a totalidade ou algumas das seguintes cadeias na sua composição: cadeias saturadas como o PMMA-H, cadeias saturadas caracterizadas por ligações cabeça-cabeça (PMMA-HH), ou ainda cadeias insaturadas tal como o PMMA com um grupo vinil (PMMA-CH=CH<sub>2</sub>) ou metallyl (PMMA-MA=) terminal. Nas figuras de 2 a 4 apresenta-se a estrutura das cadeias anteriormente mencionadas.



**Figura 2.** Estrutura do PMMA-H



**Figura 3.** Estrutura do PMMA-HH



**Figura 4.** Estrutura do PMMA-MA=

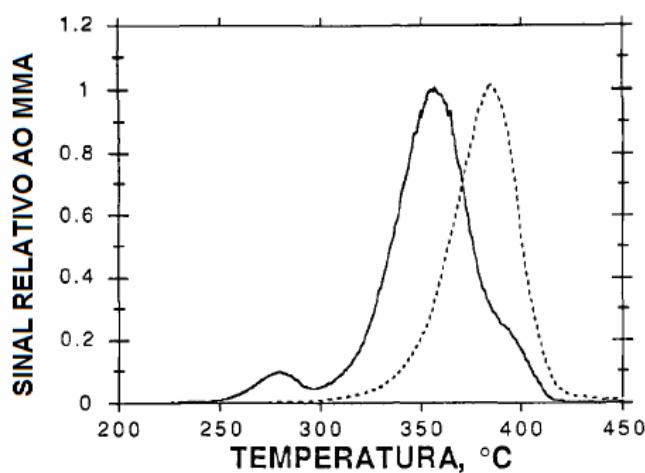
## 2.3. Mecanismo de despolimerização

**Definição:** “Despolimerização é um processo mediante o qual se decompõe um polímero no monómero puro a partir do qual foi obtido originalmente”.

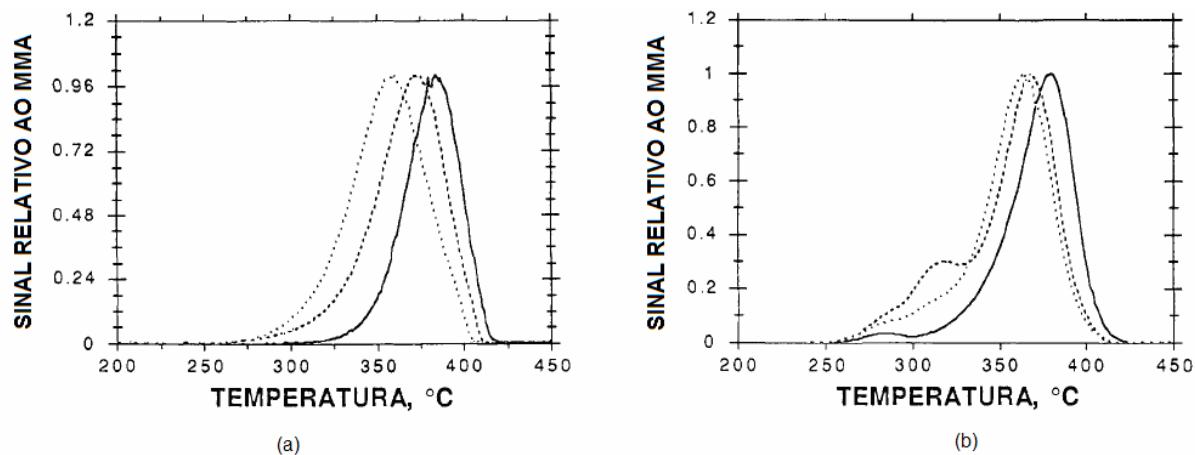
O mecanismo de degradação térmica do poli( metacrilato de metilo) é estudado há mais de 6 décadas. Consiste em três etapas distintas, nomeadamente, a iniciação, despropagação e terminação. A última etapa pode não existir se o processo de despropagação da cadeia se prolongar até ao final.

A despolimerização do PMMA ocorre em dois estágios [2], o primeiro que sucede no intervalo de temperatura entre 220 a 300°C é consequência da degradação das estruturas caracterizadas por ligações mais fracas, isto é, o PMMA-HH e fundamentalmente cadeias com um grupo insaturado terminal (PMMA-CH=CH<sub>2</sub> ou PMMA-MA=). O último estagio também designado de despolimerização a alta temperatura, processa-se no intervalo de temperatura entre 300 a 400°C nele predomina a despolimerização do PMMA-H.

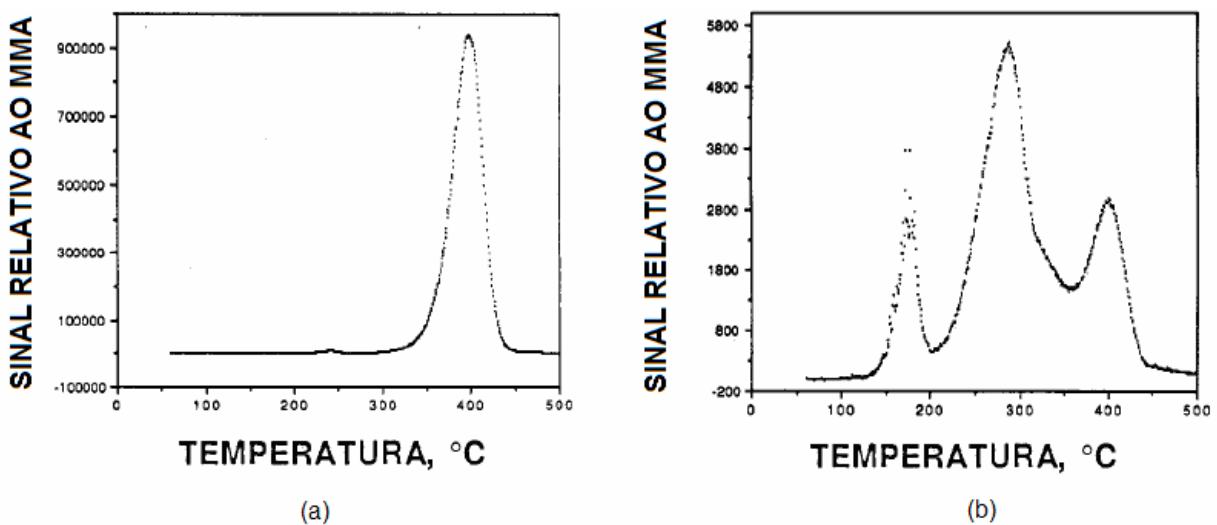
Quando o grau de polimerização (GP) do polímero é maior que 200, a degradação térmica do PMMA-HH é similar a do PMMA-H. Assim, a despolimerização a baixa temperatura se houver, será exclusivamente devido à presença de cadeias com grupos insaturados terminais. No entanto, quando GP é menor que 100, o PMMA-HH é mais fácil de degradar do que o PMMA-H, e contribui de certo modo na despolimerização a baixa temperatura. As figuras 5 a 7 representam a dependência da degradação térmica do PMMA do tipo de estrutura da cadeia, do grau de polimerização e da temperatura.



**Figura 5.** Degradação térmica do PMMA-HH (—, DP, = 57) e PMMA-H (- - -, DP, = 61). Quando uma amostra de 5 µm Espessura é aquecida a taxa de 20 °C/min [3]



**Figura 6.** (a) Degradação térmica do PMMA-H: DP = 61 (—), 193 (- - -) e 1250 (...). Espessura da amostra 1-1.5- $\mu\text{m}$  aquecido a taxa de 20 °C/min; (b) Degradação térmica do PMMA-HH: DP = 119 (—), 379 (- - -) e 664 (...). Espessura da amostra 10-15  $\mu\text{m}$ , aquecido a taxa de 20 °C/min. <sup>[3]</sup>



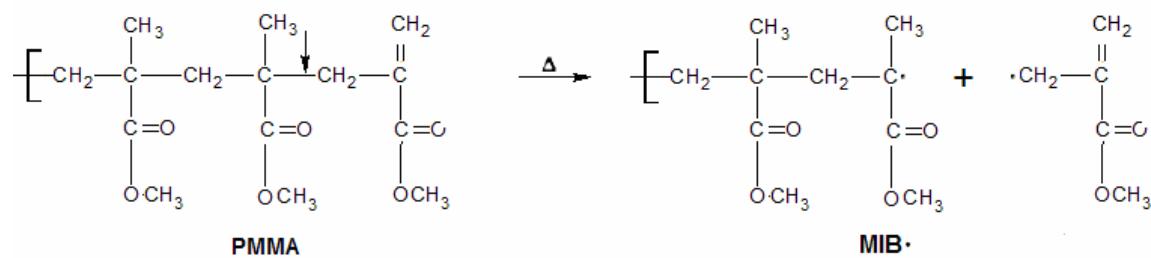
**Figura 7.** (a) Degradação térmica de PMMA-H, quando um filme de 60  $\mu\text{m}$  é aquecido a taxa de 20 °C/min; (b) Degradação térmica de PMMA-CH=CH<sub>2</sub>, quando um filme de 60  $\mu\text{m}$  é aquecido a taxa de 20 °C/min <sup>[4]</sup>

### 2.3.1. Etapas de despolimerização

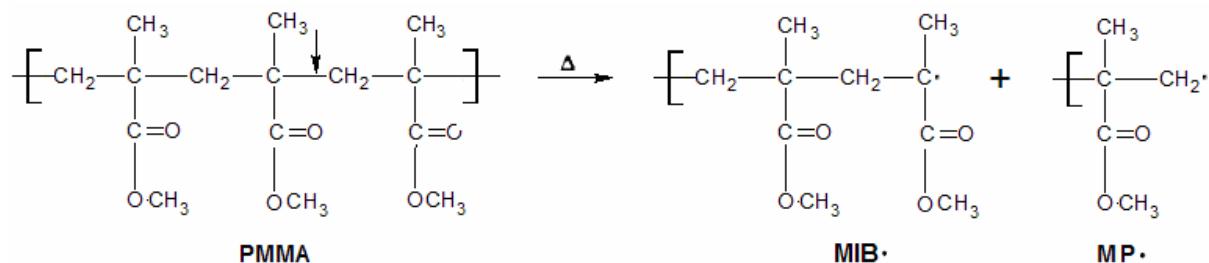
#### a. Iniciação

Nesta etapa o polímero sofre uma cisão  $\beta$  num grupo vinil (ou metallyl) terminal, ou na cadeia principal promovendo a formação de macroradicalis, ou seja, os macroradicalis terciário isobutiril (*MIB* •) e primário (*MP* •). No caso de cadeias constituídas por um grupo insaturado terminal forma-se o *MIB* • e um pequeno radical contendo o grupo insaturado. As equações 1,2 e 3, mostram 3 tipos diferentes de iniciação.

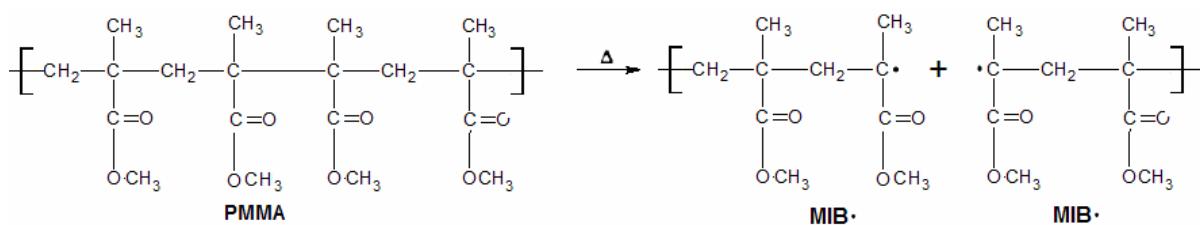
**Equação 1:** Iniciação com cisão de grupo metallyl terminal:



**Equação 2:** Iniciação por cisão aleatória na cadeia principal:



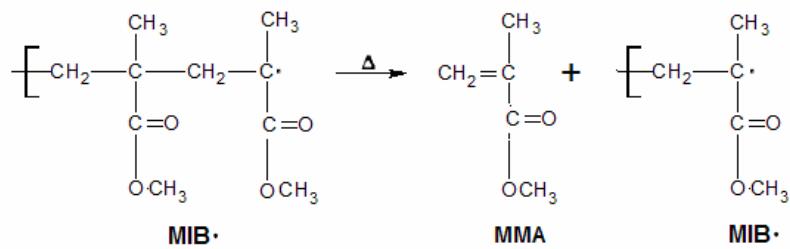
**Equação 3:** Iniciação em cadeias com ligações cabeça-cabeça:



### **b. Despropagação**

Os radicais formados na fase anterior, mais concretamente o macroradical isobutilil (*MIB*•), despolimeriza-se produzindo o metacrilado de metilo (MMA). Esta etapa é o inverso do processo de propagação que ocorre na polimerização.

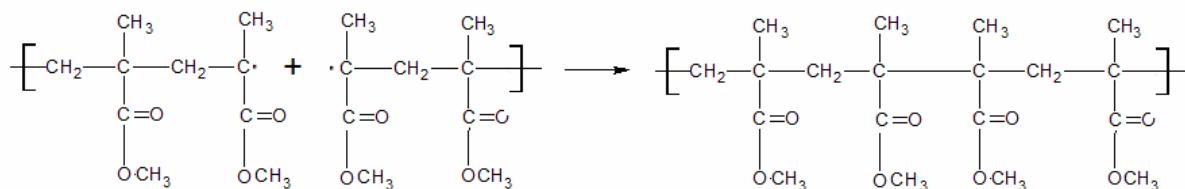
#### **Equação 4: Etapa de despropagação:**



### c. Terminação

O processo de despropagação pode ser interrompido se dois radicais recombinarem inibindo deste modo a sua prossecução.

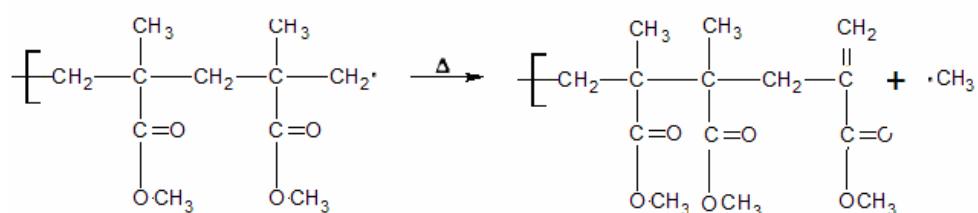
**Equação 5:** Etapa de terminação:



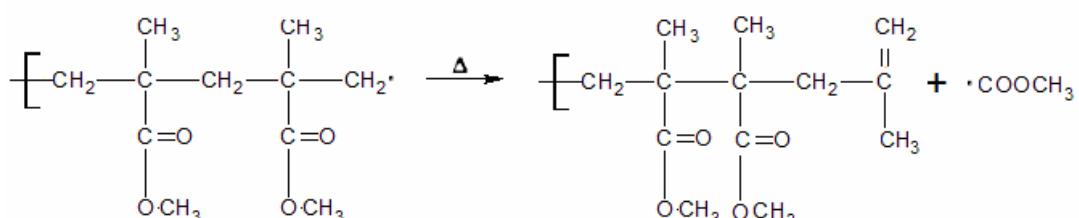
### 2.4. Macroradical primário ( $MP\bullet$ )

A despropagação, e consequentemente a produção do monómero a partir do macroradical primário ( $MP\bullet$ ) na fase inicial não é tão eficiente, como acontece com o macroradical terciário ( $MIB\bullet$ ). Na literatura existem vários processos propostos para despropagação do  $MP\bullet$ , os mais importantes estão expostos nas equações 6 a 9. Kashiwagi e col. sugeriram o mecanismo apresentado no *Esquema I*<sup>[5]</sup>.

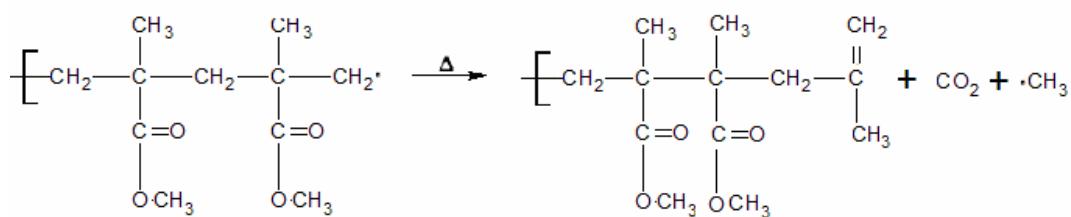
**Equação 6**



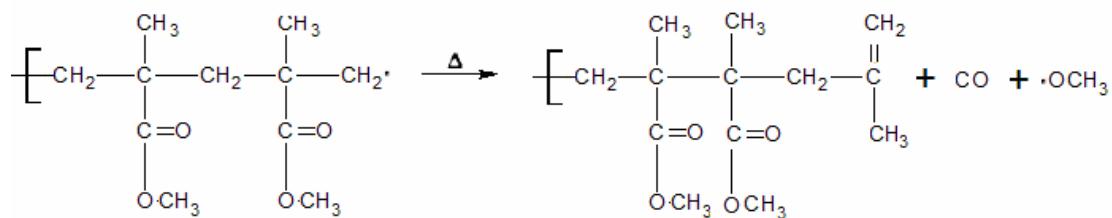
**Equação 7**



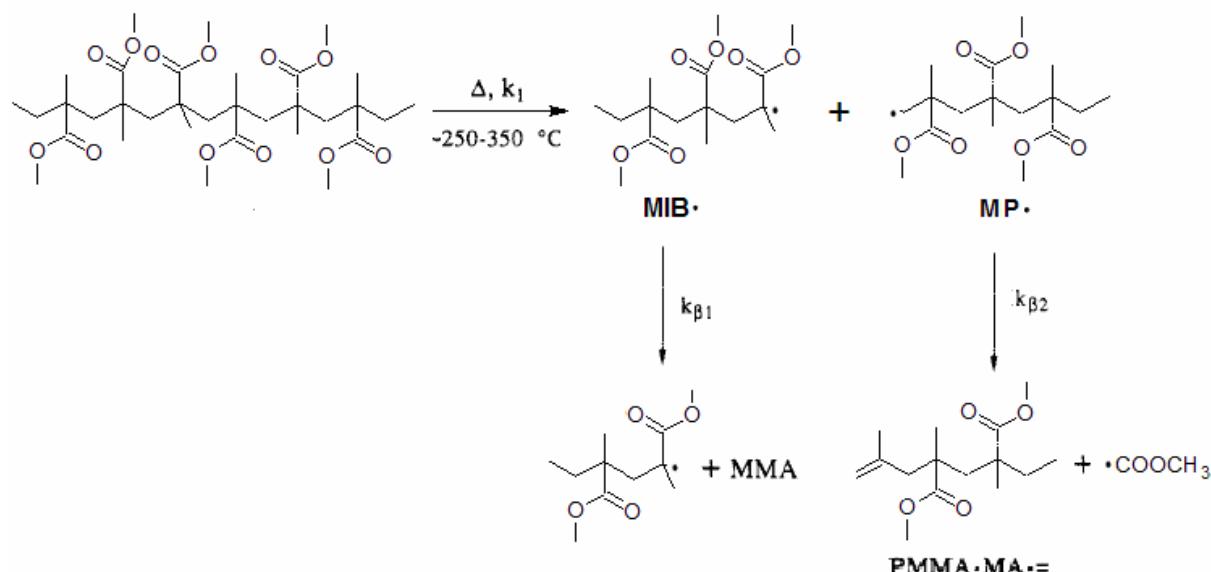
**Equação 8**



**Equação 9**



**Esquema I** [5]



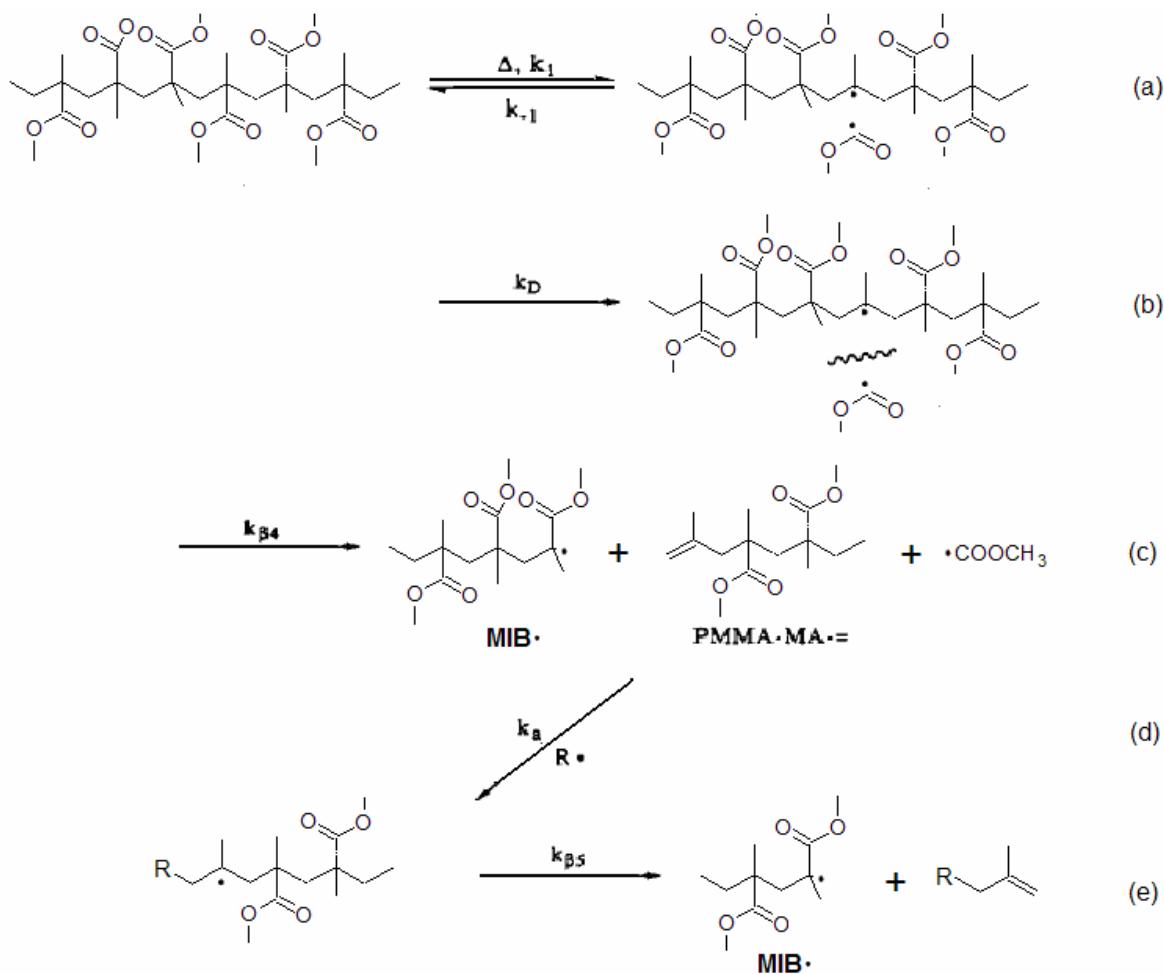
Em suma, o macroradical  $MP \cdot$  degrada-se produzindo o PMMA-MA= que se despolimeriza de acordo com os mecanismos descritos na secção anterior (equações 1 a 4).

## 2.5. Iniciação do processo de despolimerização por cisão de um grupo ramificado metoxicarbonil ( $MC \cdot$ )

Os mecanismos apresentados anteriormente sugerem que o processo de degradação térmica do PMMA inicia com uma cisão  $\beta$  na cadeia principal. O aparecimento de compostos de secundários,

como por exemplo os resíduos carbonizados, não previstos nos mecanismos anteriores levou os pesquisadores a suspeitar sobre a possibilidade de ocorrência de outro tipo de processos não contemplados nos mecanismos anteriores. No início da década 90 Manring propôs<sup>[5]</sup>, para decomposição térmica do PMMA-H, o mecanismo descrito no esquema a seguir:

**Esquema II**<sup>[5]</sup>



Neste caso o processo de despolimerização começa com uma cisão homolítica de um grupo metoxicarbonil ou  $MC \bullet$  (etapa (a) reacção directa). Depois desta cisão o radical  $MC \bullet$  formado, ou recombina com o macroradical polimérico (etapa (a) reacção inversa), ou se difundi para longe daquele (etapa (b))<sup>[5]</sup>. Segundo Manring esta reacção acontece sempre que envolver energia menor ou igual a uma cisão  $\beta$  na cadeia principal. Refere ainda que esta reacção é favorecida em relação a uma ruptura na cadeia principal, devido a considerações cinéticas através de um efeito conhecido como “cage recombination”.

O radical polirimérico que resulta da fase anterior por sua vez, sofre uma cisão (etapa (c)) gerando o radical  $MIB \bullet$  e PMMA-MA-•. Que se decompõem de acordo os processos vistos anteriormente produzindo o MMA (equações 1 a 5).

## **2.6. Efeito das condições de polimerização na cinética e mecanismo de degradação térmica do PMMA.**

Análises de termogravimetria diferencial <sup>[2]</sup> revelaram que a decomposição ou estabilidade térmica do PMMA dependem da estrutura do polímero, como por exemplo o tipo grupos ésteres, modo de terminação, formação ou não de co-polímeros com outros monómeros, grau de polimerização, presença de oxigénio, etc.

Holland e Hay <sup>[6]</sup> fizeram um estudo sobre o efeito das condições de polimerização na cinética e no mecanismo de degradação térmica do PMMA, que levou às seguintes constatações:

- As grandes variações que se observam na degradação térmica do Poli( metacrilato de metilo), podem ser explicadas em termos da estrutura do PMMA usado e das condições experimentais utilizadas para o preparar.
- O processo de degradação acontece em duas etapas se o polímero tiver sido preparado na presença de ar, que promove a co-polimerização com oxigénio, e não devido a fracas ligações formadas por combinação de radicais livres durante o processo de polimerização (ligações cabeça-cabeça).
- O PMMA polimerizado termicamente é tanto mais estável quanto maior for a extensão da iniciação por radicais livres na ausência de impurezas de oxigénio e peróxidos, pois apresenta elevado peso molecular e consequentemente uma baixa concentração de grupos terminais instáveis.
- O PMMA polimerizado anionicamente apresenta estabilidade similar à dos polímeros preparados termicamente ou iniciados com radicais livres na ausência de oxigénio.
- À excepção de grupos insaturados terminais e a co-polimerização com oxigénio, não existe evidencia de que as ligações fracas contribuem para o aumento da taxa de degradação do PMMA.

Na tabela 1 apresentam-se os parâmetros cinéticos para o PMMA obtido em diferentes condições de polimerização.

**Tabela 1.** Parâmetros de Arrhenius para o PMMA obtido em diferentes condições de polimerização<sup>[6]</sup>.

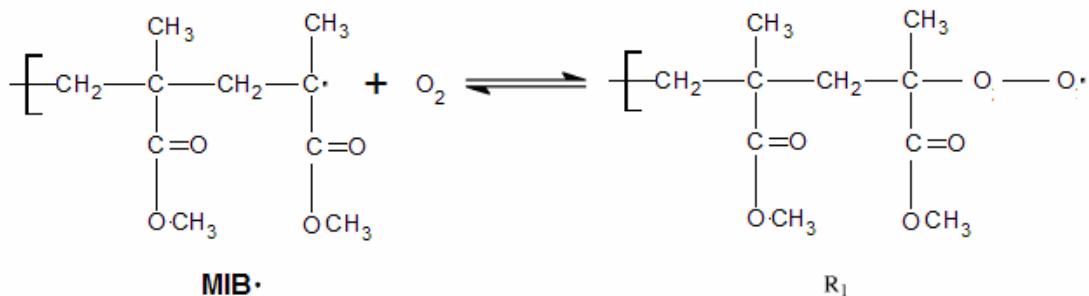
Processo de Polimerização	Peso molecular kg/mol	Energia de activação kJ/mol	A/s <sup>-1</sup>
Free radical. Benzoyl peroxide initiated in presence of air.	36–179	130	n.d.
Free radical. Benzoyl peroxide initiated in presence of air.	150	140	$1.96 \times 10^9$
Thermally polymerised.	5100	230	$2.89 \times 10^{16}$
Free radical. Contained residual monomer and additives	402	Etapa 1: 30  Etapa 2: 220	1.1  $2.9 \times 10^{16}$
Anionic. Contained transfer agent.	6.1–19.0	260  260	$2 \times 10^{16}$ $2 \times 10^{16}$
Anionic.	131	280	$1.29 \times 10^{19}$
Free radical. Lauryl mercaptan transfer agent.	10.7–297	< 400 °C: 130  > 400 °C: 250	n.d.
Anionic. 2,2-diphenyl hexyl end-groups.	12.7–1520	< 370 °C: 160–190  > 370 °C: 200–320	< 370 °C: $3.47 \times 10^9$ to $4.26 \times 10^{11}$ > 370 °C: $1.06 \times 10^{13}$ to $5.06 \times 10^{22}$
Free radical.	996	Etapa 1: 60  Etapa 2: 190	n.d.
Free radical.	n.d.	210	$4.15 \times 10^{14}$

## 2.7. Acção inibidora do oxigénio e efeito catalítico dos sulfatos sobre a despolimerização do PMMA

Em atmosferas com oxigénio, o macroradical isobutiril pode eventualmente reagir com aquele formando um novo radical tal como se pode ver na equação 10. O peróxido radical ( $R_1$ ) é termicamente mais estável do que o radical,  $MIB\cdot$  e inibe despolimerização.

Assim, para colmatar esta situação deverá fornecer-se mais calor, de modo a decompor o radical  $R_1$  em  $MIB\cdot$  e oxigénio<sup>[7]</sup>.

**Equação 10**

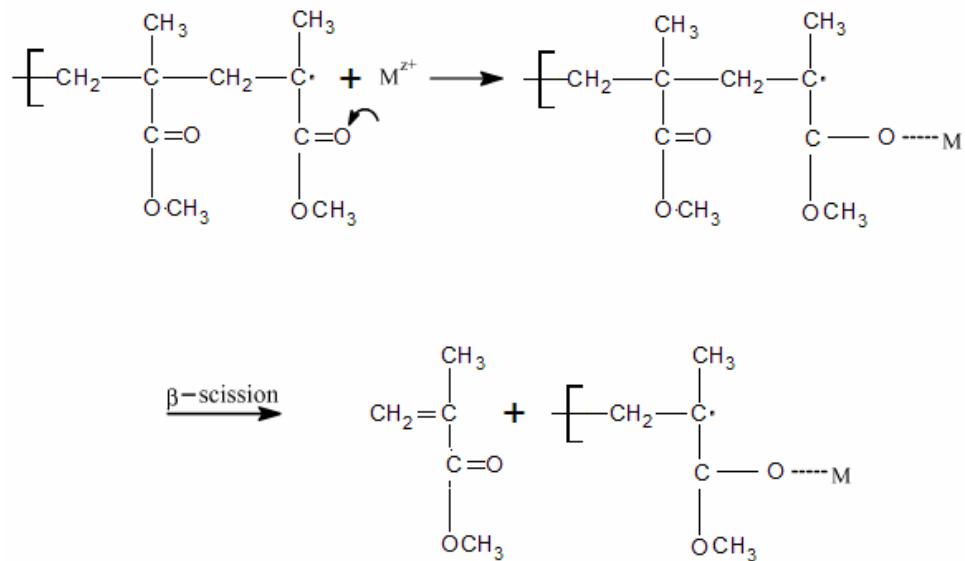


Tal como se viu anteriormente quando o PMMA é aquecido formam-se radicais que se degradam produzindo o MMA. Entretanto, o efeito conjugado do grupo éster ( $-COOCH_3$ ) ramificado a corrente principal reduz a actividade<sup>[7]</sup> dos radicais formados.

A presença de sulfatos, tem efeito catalítico na degradação térmica do polímero quando há “cooperação” entre o ião metálico dos sulfatos e o oxigénio do grupo carbonil do polímero tal como mostrado no *esquema III*.

A “cooperação” não somente enfraquece o efeito conjugado do grupo éster, como também inibe a transferência de electrão dentro dos radicais, o que promove a cisão da cadeia principal e acelera a degradação térmica. Experimentalmente determinou-se que a ordem de actividade catalítica dos 5 sulfatos utilizados como catalizadores é:  $Fe_2(SO_4)_3 > Al_2(SO_4)_3 > MgSO_4 > CuSO_4 > BaSO_4$ <sup>[7]</sup>.

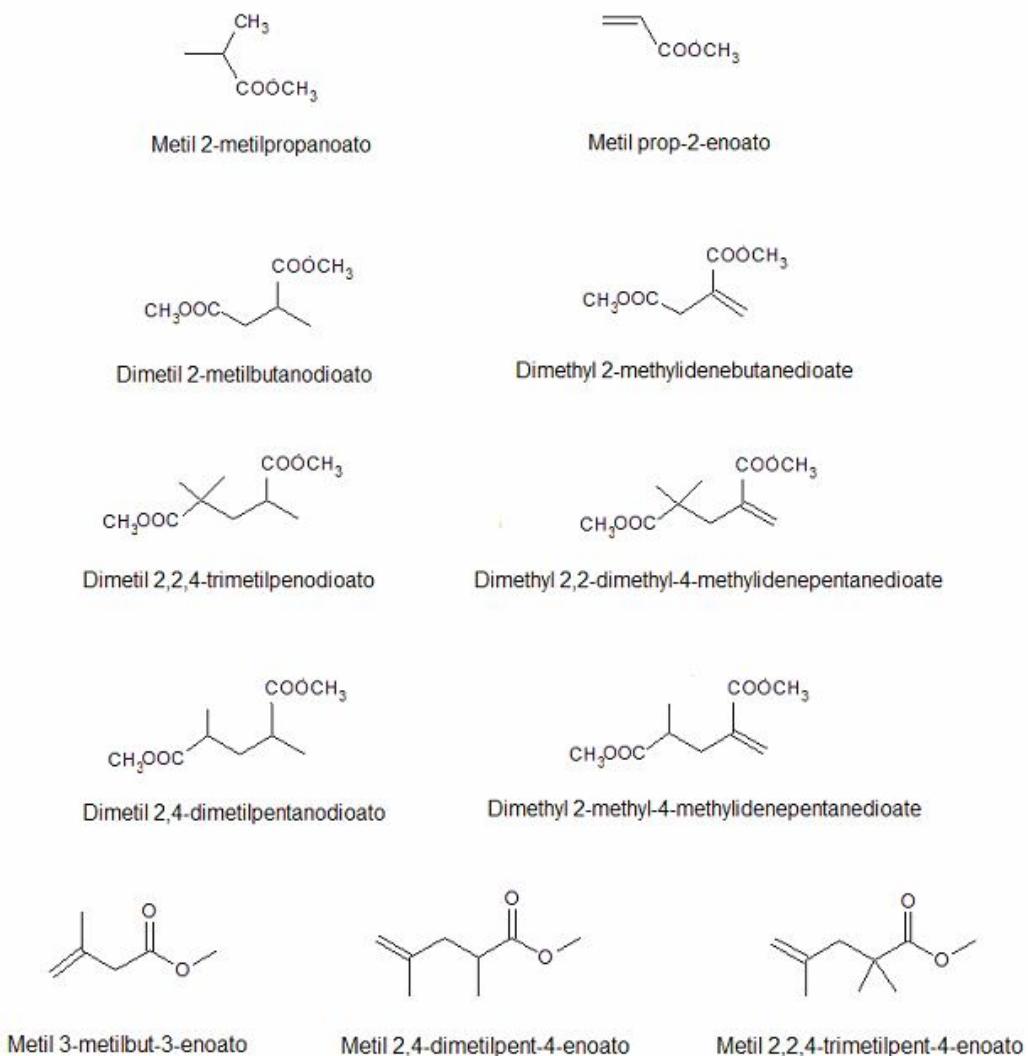
**Esquema III**<sup>[7]</sup>



## 2.8. Ocorrência de produtos secundários com efeito negativo no rendimento em metacrilato de metilo.

O poli( metacrilato de metilo) degrada-se sob acção do calor quase exclusivamente em metacrilato de metilo, com rendimentos que podem atingir 97%. Para além do monómero, a maioria dos pesquisadores aponta como produtos secundários os compostos  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ , hidrocarbonetos e resíduos carbonizados<sup>[8]</sup>.

Manring<sup>[5]</sup> contudo, para além dos produtos mencionados anteriormente, identificou (na decomposição do PMMA-H) os compostos apresentados na figura 8.

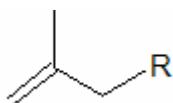


**Figura 8.** Produtos secundários detectados por Manring durante a degradação térmica de PMMA-H

A presença dos produtos secundários  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , está justificada se atendermos aos mecanismos apresentados para decomposição do radical  $MP \bullet$ , expostos nas equações 6 a 9.

Os primeiros 8 compostos apresentados na figura 8, são resultado de uma série de reacções (“Disproportionation” e Recombinação) envolvendo radicais de pequeno tamanho que se formam durante processo de despolimerização, nomeadamente, isobutiril ( $IB \bullet$ ), isopropionil ( $IP \bullet$ ) e metoxicarbonil ( $MC \bullet$ )<sup>[5]</sup>.

O PMMA-MA= formado na etapa (c) no *Esquema II* desagrega nas etapas (d) e (e) originando produtos estáveis com estrutura geral:



Os três últimos compostos da figura 8 são resultado destas últimas etapas. A partir do *Esquema II* prevê-se assim, que a quantidade destes produtos é função do número de cadeias de polímero presentes (ou inversamente proporcional ao peso molecular).

A proporção de produtos secundários indesejados produzida durante a degradação térmica do PMMA é directamente proporcional a temperatura de despolimerização. Isto é, quanto maior for a temperatura de despolimerização menor será o rendimento em monómero, e consequentemente a quantidade de produtos gasosos (CO<sub>2</sub>, CO e hidrocarbonetos) aumenta<sup>[9]</sup>.

Na Tabela 2 apresentam-se as percentagens dos principais produtos da pirólise do PMMA obtidos a diferentes temperaturas de despolimerização.

**Tabela 2.** Principais produtos da pirólise de PMMA<sup>[9]</sup>.

Produto % (p)	450 °C	490 °C	590 °C
Gás	1.37	2.63	42.46
Metano	11.8	10.3	9.2
Eteno	4.7	4.4	5.87
Etano	3.4	2.6	1.6
Propano	1.3	6.8	16.3
Iso-butano	0.21	1.85	4.9
CO <sub>2</sub>	75.8	55	20.4
CO	0.78	14.3	31.9
Líquido	98.48	97.08	57.27
Metanol	0.03	0.07	0.06
Metilisobutanol	0.11	0.13	0.54
MA	0.28	0.34	2.18
MMA	98.66	98.34	95.8
MMA-dimero	0.14	0.26	0.51
Resíduos carbonizados	0.15	0.29	0.27

## **Capítulo 3. Processos de Despolimerização do poli(metacrilato de metilo)**

### **3.1. Generalidades**

A despolimerização do PMMA envolve uma reacção heterogénea. Durante o processo reaccional o polímero apresenta-se como um sólido ou líquido viscoso à medida que se forma o MMA gasoso. Neste tipo de reacção a velocidade pode ser drasticamente diminuída por limitações difusoriais de massa e/ou de calor.

A dinâmica da despolimerização do PMMA é caracterizada por uma combinação da cinética química da reacção e dos processos físicos de transferência. A baixas temperaturas (abaixo de 230°C) a velocidade do processo é controlada pela cinética, e a temperaturas mais elevadas (acima de 230°C) pela taxa de transferência de calor<sup>[9]</sup>.

Uma vez que a nível industrial a maioria dos processos opera a temperaturas superiores a 230°C, a garantia de taxas transferência de calor adequada é um dos factores mais relevantes. Outra condição de extrema importância é o tempo de permanência do produto (MMA) no reactor, quanto maior for o valor deste parâmetro maior será a degradação do MMA formado em produtos secundários indesejáveis.

Os processos mais comuns de despolimerização do PMMA baseiam-se na pirólise diferenciando-se uns dos outros pela maneira como o calor necessário à reacção é transmitido aos reagentes (polímero). Assim, podem-se distinguir dois grupos: processos em que o calor é transferido directamente ao material polimérico (por ex. através de paredes quentes de um reactor metálico), e aqueles em que o calor é comunicado indirectamente por intermédio de um meio determinado, que pode ser um líquido orgânico, metal fundido, um leito fluidizado ou esferas metálicas.

### **3.2. Processos de aquecimento directo**

#### **3.2.1. Destilação seca**

Estes processos são os mais antigos, a despolimerização é realizada introduzindo o Poli(metacrilato de metilo) num reactor apropriado, e depois aquecido a temperaturas superiores a 300°C. Dos vapores obtidos resulta um monómero (por condensação) de baixa qualidade e com forte coloração<sup>[10]</sup>.

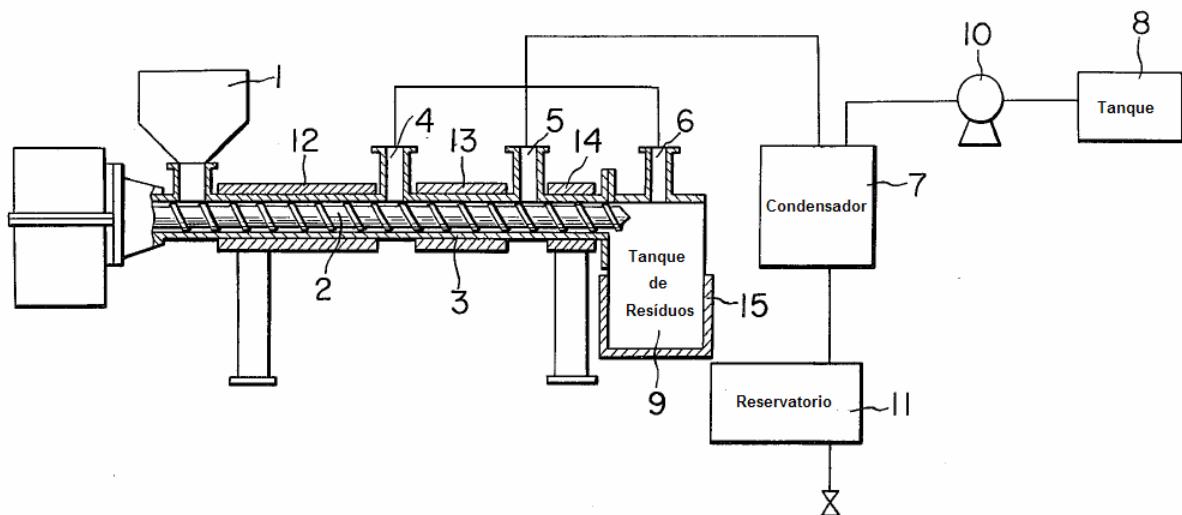
A patente [11] de 1935 descreve uma variante deste processo, em que o PMMA é aquecido à pressão atmosférica e a uma temperatura superior ao seu ponto de decomposição térmica (acima de 350 °C). O vapor resultante do processo é condensado, e submetido de seguida a uma destilação fraccionada para a recuperação do monómero.

### 3.2.2. Processo de Extrusão

A despolimerização do PMMA pode ser levada a cabo empregando o processo de extrusão descrito na patente [12] (1974). Na figura 9 apresenta-se um esquema do referido processo; o material polimérico é alimentado no funil **(1)**, e depois transportado pelo parafuso sem fim **(2)** ao longo do reactor, onde é degradado termicamente pelo calor gerado na fricção entre o material polimérico e o parafuso, e pelo calor transmitido por uma fonte externa através das paredes do cilindro **(3)**. O aquecimento é feito por um meio apropriado como, por exemplo, aquecedores eléctricos, representado na figura 9 por **(12)**, **(13)** e **(14)**.

A patente [12] refere ainda que o aquecimento deve ser efectuado preferencialmente de forma separada nas zonas de “*melting*” (onde se derrete o polímero) e de decomposição térmica, de modo a que a temperatura de operação nestas zonas se mantenha respectivamente cerca de 250°C e 300-600°C.

Os produtos da degradação térmica são conduzidos para o condensador (7) através dos orifícios de descarga (4-6) onde são condensados. O condensado obtido é armazenado no reservatório (11) e os gases não condensados são encaminhados para o tanque (8). Os resíduos de carbono formados durante o processo reaccional e assim como as partículas de polímero não degradadas são recolhidos no tanque de resíduos (9).



**Figura 9.** Esquema do processo de extrusão 1-Funil; 2-Parafuso sem fim; 3-Silíndro; 4, 5 e 6 – orifícios de descarga dos produtos da despolimerização; 7-Condensador; 8-Tanque para os gases não condensador; 9-Tanque de resíduos; 10-Ventilador; 11-Reservatório de condensado; 12, 13 e 14- aquecedores [12]

A adesão dos produtos carbonados formados durante o processo reaccional e de outras impurezas na parede do cilindro (que podem diminuir a eficiência) é prevenida pelo movimento do parafuso sem fim ao longo do reactor, ou alternativamente pela introdução de jactos de um gás inerte em determinados períodos do processo. O uso de aquecedores eléctricos para o aquecimento do reactor pode ser desvantajoso tendo em conta os custos relativamente elevados associados a energia eléctrica.

### 3.3. Processos de aquecimento indirecto

Consoante o meio intermediário de aquecimento utilizado podemos classificá-los em:

- Processos de aquecimento indirecto com líquidos orgânicos
- Processos de aquecimento indirecto com metal fundido
- Processos de aquecimento indirecto com leitos fluidizados
- Processos de aquecimento indirecto com esferas metálicas

#### 3.3.1. Processos de aquecimento indirecto com líquidos orgânicos

Nestes processos o calor necessário à reacção é transmitido por intermédio de um líquido orgânico, ou seja, o *líquido de aquecimento*. Este deverá apresentar as seguintes características: ser estável, molhar o polímero, possuir densidade igual ou maior que o PMMA, e uma temperatura de ebullição superior ao ponto de degradação térmica do polímero.

A patente [13] (1945) descreve um processo deste tipo. Como *líquido de aquecimento* utiliza-se o maleato de dimetilo, ftalato de dibutilo (DBP) ou uma mistura dos compostos anteriores. Estes líquidos (apesar de não ser indispensável) dissolvem parcial ou completamente os produtos da reacção. A *temperatura* de ebullição do DBP (340°C) é inferior à temperatura de degradação do PMMA, pelo que só poderá ser utilizado misturado com outro composto<sup>[13]</sup>.

É mais vantajoso usar preferencialmente<sup>[13]</sup> um *líquido de aquecimento*, que interage com o polímero assim como sobre os diversos produtos da reacção. O resíduo da destilação atmosférica obtido durante o processo recuperação do metacrilato de metilo (MMA), constituído por uma mistura de compostos de baixo peso molecular derivados do próprio polímero durante o processo reacional, possui esta característica<sup>[13]</sup>.

De modo geral o processo consiste no seguinte: O material polimérico é introduzido num reactor onde contacta com o *líquido de aquecimento* previamente aquecido a temperatura de reacção (entre 200 a 340°C). O vapor resultante é condensado e de seguida enviado à coluna de destilação para recuperação do monómero.

#### 3.3.2. Processos de aquecimento indirecto com metal fundido

Neste caso o calor necessário à reacção é transmitido por intermédio de um metal fundido. A patente [14] (1972) descreve um processo deste grupo que usa como intermediário de aquecimento chumbo, cádmio, estanho ou ligas destes metais. O processo consiste em promover o contacto entre o polímero e o metal líquido a uma temperatura entre 400 e 700°C num ambiente inerte, seguido da condensação dos vapores formados e recuperação subsequente do monómero. O polímero pode ser introduzido no reactor sob a forma de grânulos, chapas, pó ou até líquido, deste que haja um mecanismo apropriado para determinada forma da alimentação.

A decomposição térmica do PMMA origina resíduos carbonados sólidos, particularmente poeiras finas de carbono, que se depositam na superfície do metal fundido, alguns depósitos podem resultar de impurezas presentes inicialmente no polímero. Em certos casos, a agitação mecânica da superfície do metal fundido, provocada introdução do material polimérico no reactor, permite remover os detritos existentes sobre ela (por exemplo quando o polímero é depositado violentamente sobre o metal fundido). Contudo, a “regeneração” da superfície efectua-se preferencialmente empregando (na superfície ou na sua vizinhança) um meio adequado, como por exemplo um agitador.

Este procedimento permite manter taxas elevadas de transferência de calor do metal fundido para o polímero. Assegurando-se assim a manutenção de velocidades elevadas de despolimerização durante períodos de tempo consideráveis, apesar de haver acumulação de resíduos carbonados ou outros tipo impurezas no seio do metal fundido.

Entre os processos de despolimerização, estes foram durante muito tempo os mais usados, sobre tudo empregando chumbo fundido a uma temperatura cerca de 500 °C<sup>[14]</sup> (processo de Clementi). Entretanto, nos últimos anos esta prática tem vindo a ser abandonada (ainda é usado no Reino Unido<sup>[15]</sup>) por questões ambientais, e por outro lado porque pequenas quantidades de chumbo como contaminante são difíceis de remover do monómero, diminuindo assim a margem de produtos comerciais para os quais o monómero recuperado é aceitável.

### 3.3.3. Processos de aquecimento indirecto com leitos fluidizados

Estes processos são mais recentes que os métodos de degradação térmica de PMMA mencionados anteriormente. A fluidização do leito pode ser efectuado mediante a utilização de um gás *fluidizante*, ou mecanicamente utilizando para tal um dispositivo apropriado. Sabe-se que os processos de leitos fluidizado são caracterizados por temperaturas uniformes e por taxas de transferência de calor muito elevadas (do leito para superfície ou partícula nele imerso).

Assim, estes processos constituem uma forte alternativa aos processos que usam como meio de transferência de calor metais fundidos (fundamentalmente o processo de Clementi), para proporcionar o ambiente térmico indispensável à despolimerização do polímero. Adicionalmente permitem contornar as dificuldades operacionais de manter taxas de transferência de calor adequadas na interface entre meio de transferência de calor e as partículas do polímero, e para além disso, as quantidades de resíduos sólidos por unidade de massa de polímero processado obtidas são relativamente pequenas.

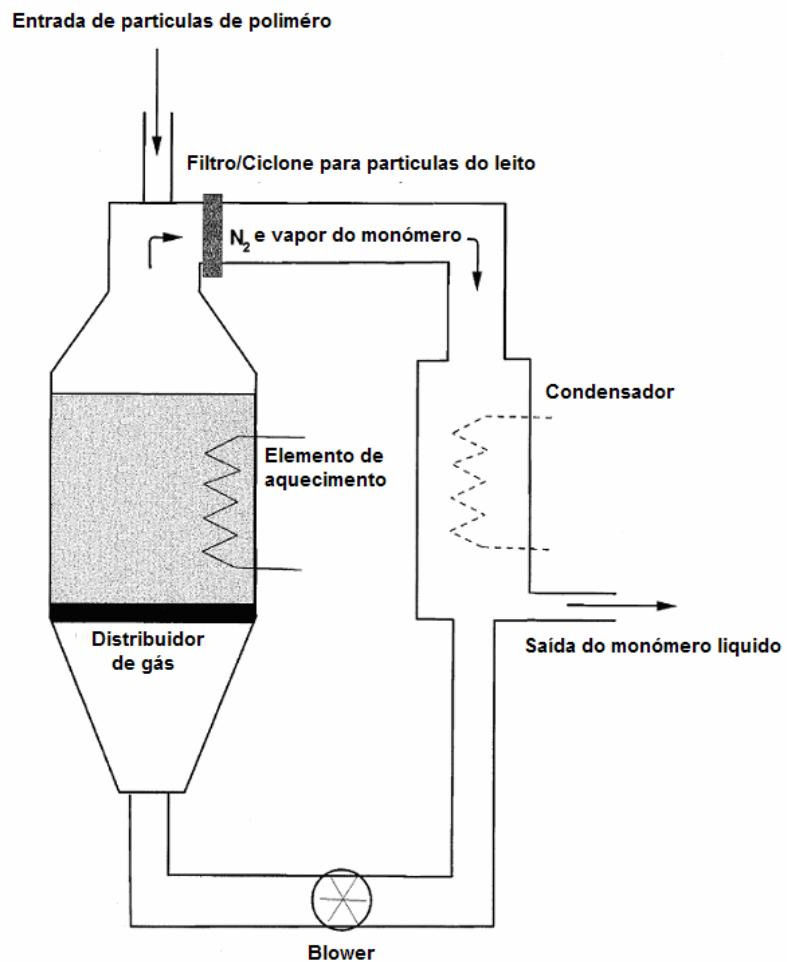
#### a) Processo de leito fluidizado por acção de gás

Um processo deste tipo está descrito na patente [16] (1994). Tal como se referiu anteriormente, o calor necessário à reacção é transmitido ao polímero por intermédio de um leito fluidizado. Este comprehende preferencialmente partículas de um material sólido inerte tal como SiC, Sílica ou Alumina. O aquecimento do leito pode ser efectuado directa ou indirectamente por um meio

adequado. Por exemplo, através de elementos de aquecimento na câmara de fluidização. Alternativamente podem utilizar-se lâmpadas de quartzo-iodo, ou ainda de lâmpadas de mercúrio que emitem descargas no UV com comprimentos de onda entre 200 a 300 nm<sup>[16]</sup>. Na figura 9 apresenta-se um esquema do processo.

Consegue-se com este processo, uma despolimerização eficaz do PMMA numa câmara de leito fluidizado a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 420°C) mantendo um fluxo de gás fluidizante, inicialmente de um gás inerte (ex. azoto) e posteriormente vapor do monómero, de modo a que o coeficiente de transferência de calor se mantenha num valor suficientemente elevado que permita a decomposição do polímero.

O vapor do monómero resultante do processo é encaminhado para um ciclone onde se retiram os sólidos (partículas do leito) arrastados, e por fim condensado recuperando-se assim o MMA.

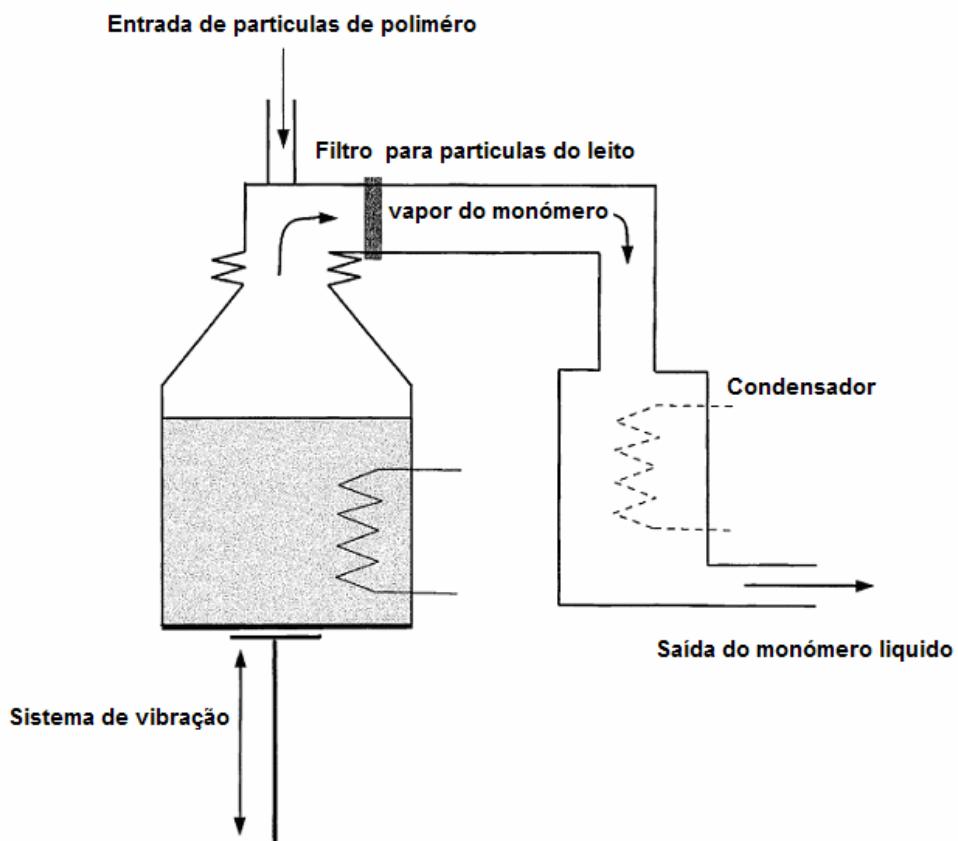


**Figura 9.** Esquema do processo de despolimerização do PMMA num leito fluidizado por acção de um gás<sup>[15]</sup>

b) Processos de leitos fluidizados mecanicamente

I. VMB (vibratory mobile bed)

O Processo está descrito na patente [17] (2001). O leito é fluidizado por vibração através de um mecanismo apropriado acoplado ao reactor (utilizam-se frequências nos intervalos 20-500 Hz e 10-30 KHz<sup>[15]</sup>) tal como apresentado na Figura 10. Utilizando frequências entre 20 a 100Hz à pressão atmosférica consegue-se coeficientes de transferência de calor acima de 600 W/m<sup>2</sup>K, e sob vácuo atingem-se valores superiores a 330 W/m<sup>2</sup>K<sup>[15]</sup>. O Polímero é introduzido na câmara de fluidização previamente aquecido à temperatura de reacção (cerca de 380°C)<sup>[17]</sup>, onde se decompõe num vapor constituído principalmente por MMA, que depois é condensado e recuperado.



**Figura 10.** Esquema do processo de despolimerização do PMMA num VMB<sup>[15]</sup>

II. Fluidização mecânica por intermédio de um parafuso sem fim

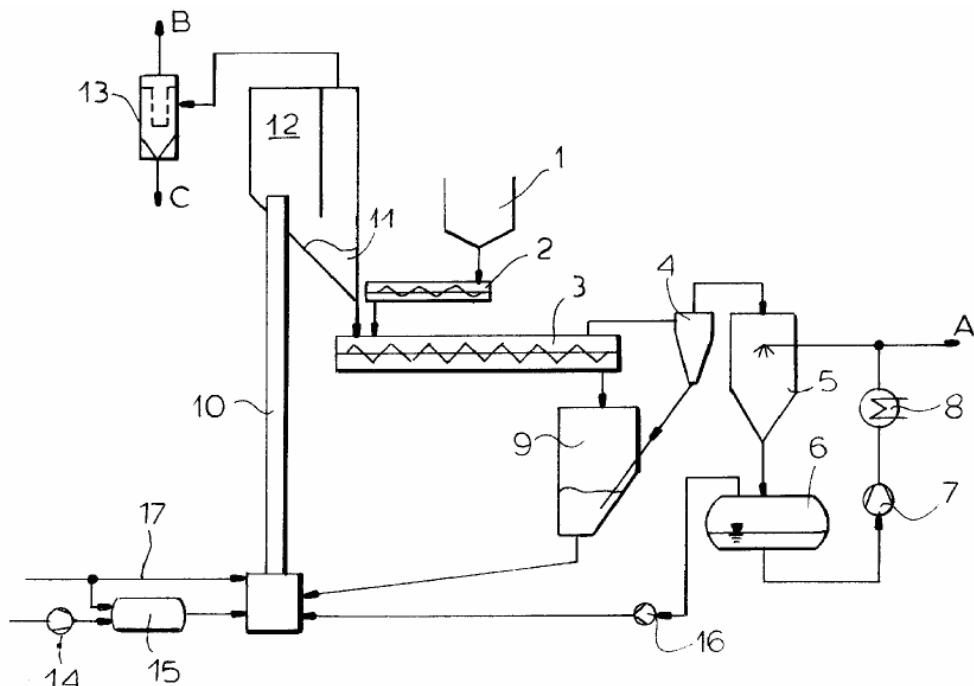
Este processo é dos mais recentes, está descrito na patente [18] (2002). Neste caso a fluidização é efectuada mecanicamente por intermédio de um *parafuso sem fim*. Na figura 11 apresenta-se um esquema do processo.

O processo é constituído por um reactor (3) onde o PMMA contacta com o leito fluidizado mecanicamente. Tal como se pode observar na figura 11, depois da passagem pelo reactor o material

fluidizado é descarregado do reactor para o recipiente (9) e enviado de seguida para o riser (10), onde é novamente aquecido pelos gases quentes resultantes da queima de fuel na câmara de combustão (15).

O meio de transferência de calor aquecido é encaminhado para o recipiente (11), e dai é enviado outra vez ao reactor e o ciclo recomeça.

O vapor de MMA resultante do processo é separado (cyclone (4)) e condensado (condensador (5)) e recuperado. Neste arranjo o monómero constitui entre 89 a 97% (em peso) do condensado, e o rendimento do processo é cerca de 97% [18].



**Figura 11.** Esquema do processo despolimerização do PMMA num leito fluidizado por intermédio de parafuso sem fim. A – corrente do MMA produzido; B – gás de exaustão; C - Cinza; 1- Recipiente de descarga de PMMA; 2-Metering screw; 3-Reactor; 4-Cyclone; 5-Condensador; 6-Tanque (MMA); 7-Bomba; 8-Refrigerador; 9 – recipiente do meio de transferência frio; 10-Riser; 11- recipiente do meio de transferência quente; 12-Separador; 13- separador de cinzas; 14- ventilador de ar do queimador; 15- Câmara de combustão; 16- ventilador dos gás de exaustão; 17- linha de fuel<sup>[18]</sup>

### 3.3.4. Processos de aquecimento indirecto com esferas metálicas

Dos processos de despolimerização estudados este é o mais recente, está descrito na patente [19] (2005). Consiste em um reactor cilíndrico munido de movimento rotativo (durante o processo reaccional) e aquecido por um meio apropriado (por exemplo electricamente), onde se promove o contacto entre o meio de transferência de calor e o material polimérico.

O meio de transferência de calor é constituído por um conjunto de esferas de aço refinado ou ligas de aço, cromo e níquel com diâmetros compreendidos entre 0,075 a 0,25 mm, envolvidas por um material que impede o ataque pelos produtos da reacção.

O reactor apresenta um sistema de agitação que permite em primeira instância a agitação das esferas, e em segundo lugar da mistura relacional. A temperatura no reactor varia entre 250 a 600°C. No entanto, para a recuperação do metacrilato de metilo é preferível que se manha abaixo de 425°C (temperatura de auto-ignição do PMMA). O gás resultante do processo (constituído fundamentalmente pelo monómero) é extraído e condensado.

Este arranjo conduz a resultados excelentes sem a complexidade associadas aos processos de leito fluidizado, sobre tudo quando o meio de transferência de calor estiver constituído por um número elevado de esféricas.

Este surpreendente resultado poderá estar associado ao facto de as esféricas (durante a despolimerização) deslizarem-se com muita facilidade entre si, em relação as superfícies do reactor ou qualquer peça de equipamento no seu interior (por exemplo sistema de aquecimento e/ou agitador), e ainda em relação aos fragmentos de polímero. Assim, é possível conseguir uma transferência de calor efectiva do sistema de aquecimento para o material polimérico e uma distribuição homogénea de temperatura <sup>[19]</sup>.

### **3.4. Vantagens e desvantagens dos diferentes processos de despolimerização do PMMA**

Tal como se viu anteriormente, a degradação térmica do PMMA é controlada a baixa temperatura (inferior a 230°C) pela cinética química da reacção e a temperaturas mais elevadas pela taxa de transferência de calor <sup>[9]</sup>.

Tendo em conta que a nível industrial a maioria dos processos opera a temperaturas superiores a 230°C, a garantia de taxas transferência de calor adequadas é um dos factores mais importantes. O calor necessário à reacção pode ser transferido directamente ao material polimérico através de paredes quentes de um reactor metálico, ou indirectamente por intermédio de um meio determinado, que pode ser um líquido orgânico, metal fundido, um leito fluidizado ou esferas metálicas.

Os primeiros processos usados para a despolimerização de PMMA foram os processos de destilação “seca”. O MMA obtido por este processo é de baixa qualidade, contém muita impureza e uma forte coloração. É extremamente difícil eliminar as substâncias que causam a coloração e por outro lado, alguns contaminantes promovem a repolimerização subsequente do monómero recuperado <sup>[10]</sup>.

Tentativas feitas no sentido de ultrapassar os problemas anteriormente mencionados, envolvendo uma série de destilações fraccionada, e/ou jactos de vapor de água sobre o efluente

reacional, revelaram-se bastantes complexas e pouco práticos de ponto de vista económico. Assim, os processos de destilação “seca” não são adaptáveis de forma vantajosa a nível industrial<sup>[10]</sup>.

O processo de extrusão pode ser empregado de forma conveniente na despolimerização do PMMA, se os produtos carbonados formados durante o processo reacional e outro tipo de impurezas não se acumulem nas paredes interiores do reactor, por outro lado se, se dispor de um meio adequado de transferência de calor em alternativa ao aquecimento eléctrico (que é relativamente caro).

Os processos de aquecimento indirectos por intermédio de solventes orgânicos apesar do seu enorme potencial são pouco comuns a nível industrial. Como vantagens do processo destacam-se os seguintes aspectos: a despolimerização pode ser efectuada a temperaturas relativamente baixas (comparado com outros processos); o processo pode se realizar em contínuo ou descontínuo; Simplicidade e facilidade de controlo; não existe tendência de repolimerização do monómero. A principal desvantagem é o rendimento relativamente baixo em comparação com os outros processos, alem do facto de ter de ligar com quantidades elevadas de solventes orgânicos.

O processo de Clementi foi utilizado durante muito tempo na indústria. Entretanto, nos últimos anos têm vindo a ser abandonado por questões ambientais, e por outro lado porque os produtos obtidos podem apresentar teores em chumbo não permitido em determinadas aplicações.

Como vantagens do processo destacam-se o facto de ser relativamente barato, a simplicidade e facilidade de controlo, emprego de equipamentos simples, rendimento elevado, produtos de elevada qualidade (até 98%). E como desvantagens apontam-se os efeitos prejudiciais que têm sobre o meio ambiente, o reduzido leque de produtos comercialmente aceitáveis (devido a presença de chumbo), e os grandes consumos de energia que requer para garantir taxas adequadas de transferência de calor<sup>[15]</sup>.

Os processos de leito fluidizado são caracterizados por temperaturas uniformes e taxas de transferência de calor muito elevadas. Deste modo, constituem uma forte alternativa aos processos que utilizam metais fundidos.

A fluidização do leito pode ser efectuado mediante a utilização de um gás *fluidizante*, ou mecanicamente utilizando para tal um dispositivo apropriado. O critério de escolha de um ou outro processo deve ser baseado em considerações económicas, uma vez que grosso modo podem ser considerados equivalentes.

Como vantagens do processo apontam-se a facilidade de controlo, rendimento elevado, produtos de qualidade elevada, versatilidade e o facto de ser bom para o ambiente. E como desvantagens destaca-se a maior complexidade.

O processo de aquecimento indirecto com esferas conduz a resultados excelentes sem a complexidade associadas aos processos de leito fluidizado, sobre tudo quando o meio de transferência de calor estiver constituído por um número elevado de esferas, que proporcionam taxas elevadas transferência de calor e distribuição homogénea de temperatura.

Como vantagens do processo apontam-se os seguintes aspectos: rendimento elevado; produtos de qualidade elevada. A principal desvantagem é o facto do processo ser muito recente (2005).

Para além da taxa de calor, outro factor de extrema importância a levar conta na decomposição térmica do PMMA (e principalmente durante dimensionamento) é o tempo de permanência do produto no reactor. Está provado que quanto maior for o valor deste parâmetro, maior será a degradação do MMA formado em produtos secundários indesejáveis<sup>[9]</sup>. Com os processos de leito fluidizados consegue-se valores excelentes para este parâmetro.

Para implementação a nível industrial os processos de leito fluidizado são os mais adequados pelas seguintes razões: em primeiro lugar existem muitas variantes, proporcionam elevadas taxas de transferência de calor e temperaturas uniformes, tempos de permanência relativamente curtos, a tecnologia associada a eles é bastante conhecida, e por último são ecológicos.

# **Capítulo 4. Previsão da dissolução do PMMA em diferentes solventes orgânicos**

## **4.1. Generalidades**

A dissolução dos materiais “não poliméricos” é completamente diferente da observada para os polímeros, aqueles se dissolvem instantaneamente, e a dissolução é geralmente controlada pela resistência à transferência de massa através da camada de líquido adjacente a interface sólido-líquido.

No caso de matérias plásticas, para além da dissolução não ser instantânea, envolve dois processos de transporte, nomeadamente, a difusão do solvente para o interior do plástico e o “desembaraçamento” das cadeias poliméricas.

A solubilidade de um dado polímero num determinado solvente é amplamente dependente da sua estrutura química. Em geral o polímero dissolve-se num dado solvente, se os parâmetros de solubilidade do primeiro forem muito semelhantes aos do segundo. Este princípio é conhecido como “like dissolves like” (igual dissolve igual) <sup>[20]</sup>. Assim, a similaridade estrutural favorece a solubilidade. Os outros factores que afectam a dissolução são: o peso molecular, a composição, tipo de solventes utilizado e aditivos adicionados, as condições ambientais e de processamento.

Segundo Ueberreiter <sup>[20]</sup>, durante o processo de dissolução de um polímero num solvente puro formam-se 4 camadas distintas, nomeadamente, camada de infiltração, camada de swelling, camada de gel e a camada de líquido. A camada de infiltração é a camada adjacente ao polímero puro; é a partir desta camada que as moléculas de solvente se difundem para outras partes do sólido. A segunda camada ou seja, camada de swelling é a zona de transição entre a parte sólida e líquida do sistema. Seguidamente tem-se a camada de gel que é um material gelatinoso semelhante à goma, e por fim tem-se a camada de líquido que é a camada mais externa, está em contacto directo com o solvente puro e é daí que o material polimérico passa para a solução.

A dissolução pode ocorrer segundo dois mecanismos diferentes, o primeiro caso caracteriza-se pela formação de todas as camadas descritas anteriormente, e é conhecido como dissolução normal. O segundo caso difere do anterior pela ausência da camada de gel no decurso do processo de dissolução. A ocorrência de um ou outro mecanismo é condicionada pela temperatura.

Experimentalmente <sup>[20]</sup> observou-se que à medida que se diminui a temperatura do processo, há um decréscimo progressivo da espessura da camada de gel, acabando por desaparecer por completo num dado valor de temperatura. Abaixo deste valor, o processo de dissolução é caracterizada pela formação de uma série fissuras em toda extensão da superfície do polímero. Por fim, as fissuras reúnem-se formando pequenos blocos, que abandonam a superfície do sólido (polímero) deixando-a completamente “corroída”. A ocorrência deste fenómeno pode ser explicada em termos da acumulação localizada de grandes quantidades de energia.

A temperatura de gel (ponto onde ocorre a transição do tipo mecanismo de dissolução para outro) é formalmente definido como sendo a temperatura a partir da qual a camada de gel desaparece. O valor deste parâmetro para um dado material varia de um solvente para outro.

Os adesivos acrílicos podem apresentar-se sob as mais variadas formas, mais concretamente, como adesivos voláteis, adesivos à base de ésteres e poliésteres acrílicos ou metacrílicos em soluções orgânicas, emulsões aquosas, suspensões etc.

O poli( metacrilato de metilo) é largamente empregado como adesivo quando dissolvido num solvente apropriado, ou no seu monómero. O uso do monómero previne a necessidade de remover solventes assim como para a secagem rápida de junções, usualmente adicionam-se pequenas quantidades de plastificantes e catalizadores. Recorre-se a esta composição quando se pretendem obter adesivos de alta resistência a condições ambientais adversas.

#### *Adesivos voláteis*

São preparados a partir de um ou mais solventes orgânicos voláteis. A ação adesiva resulta do ataque do solvente à superfície do plástico antes de se evaporar completamente. Estes adesivos empregam-se quando se pretende um ajuste perfeito entre as peças que se pretende unir. O ponto de ebulição deve situar-se preferencialmente entre 30 a 150°C (a pressão normal).

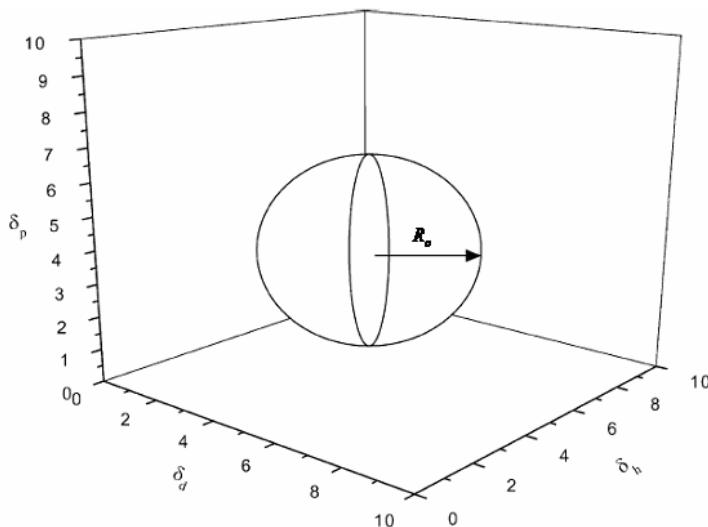
#### *Adesivos a base de Soluções orgânicas de polímeros*

Estes adesivos são constituídos por soluções orgânicas de um polímero num solvente apropriado. Depois da evaporação do componente volátil o material polimérico permanece na junção, permitindo assim a ligação entre as peças que se pretende unir. São vantajosos quando as peças que se pretendem unir apresentam uma configuração tal que não permita um ajuste perfeito, ou ainda quando é necessário preservar distâncias de 0,1 a 1 mm entre elas<sup>[23]</sup>. O polímero dissolvido deve apresentar uma adesão suficiente aos materiais que se deseja colar, e ser suficientemente resistente.

## 4.2. Previsão da dissolução do PMMA pelo método tridimensional de Hansen

A dissolução de um polímero num determinado solvente pode ser prevista pelo método desenvolvido por Hansen, que consiste em uma esfera com o centro em  $\delta_D$ ;  $\delta_P$ ; e  $\delta_H$  (parâmetros de solubilidade do polímero em questão, ou seja do soluto, e neste caso em particular do PMMA) num sistema tridimensional tal como apresentado na figura 12.

Onde,  $\delta_D$  [MPa<sup>1/2</sup>] parâmetro de dispersão;  $\delta_P$  [MPa<sup>1/2</sup>] parâmetro polar e  $\delta_H$  [MPa<sup>1/2</sup>] parâmetro de ligações por ponte de hidrogénio.



**Figura 12.** Esquema da esfera de solubilidade no sistema tridimensional de Hansen

O raio da esfera  $R_o$  (cerca de 8,6 MPa<sup>1/2</sup> [21] para o PMMA) é denominado raio de interacção. O limite da esférica é definido de maneira a que os “bons” solventes estejam a uma distância  $R_a$  (também conhecido como distância do parâmetro de solubilidade [20]) do centro da esfera, tal que  $R_a < R_o$ . Esta distância ( $R_a$ ) é calculada pela expressão:

$$R_a^2 = 4(\delta_{D,p} - \delta_{D,s})^2 + (\delta_{P,p} - \delta_{P,s})^2 + (\delta_{H,p} - \delta_{H,s})^2 \quad (1)$$

Onde,  $\delta_{D,p}$ ,  $\delta_{P,p}$  e  $\delta_{H,p}$  representam os parâmetros de solubilidade de Hansen do polímero e  $\delta_{D,s}$ ,  $\delta_{P,s}$  e  $\delta_{H,s}$  os parâmetros de solubilidade de Hansen do solvente.

A qualidade de um determinado solvente pode ser convenientemente visualizada pelo valor da diferença relativa de energia (DRE) definido como:

$$DRE = R_a/R_o \quad (2)$$

Se DRE for igual a 0 quer dizer que não existe diferença de energia entre o polímero e o solvente. De modo geral, valores de DRE inferiores a 1 indicam grande afinidade. DRE igual a 1 representa a condição limite, e valores progressivamente maiores a 1 implicam uma diminuição progressiva da afinidade.

### 4.3. Previsão da dissolução do PMMA a partir da energia livre de Gibbs

A solubilidade de um polímero num determinado solvente pode ser prevista através da energia livre de Gibbs de mistura, que é dada pela expressão:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3)$$

Onde,  $\Delta G_m$  [kJ/mol] representa a variação da energia livre de Gibbs de mistura,  $\Delta H_m$  [kJ/mol] a variação de entalpia de mistura, T [°K] é a temperatura e  $\Delta S_m$  [kJ/mol.°K] a variação da entropia de mistura.

Um valor negativo de  $\Delta G_m$  significa que a mistura ou dissolução de um dado material polimérico ocorrerá espontaneamente. De outro modo o resultado é uma mistura de duas ou mais fases.

A dissolução de polímeros está quase sempre associada a pequenas variações de entropia (de sinal sempre positivo), assim, para uma dada temperatura o termo  $\Delta H_m$  é o factor crucial na definição do sinal de  $\Delta G_m$ . Pela teoria de Hildebrand a entalpia da mistura pode ser descrita em termos de parâmetros de solubilidade pela expressão <sup>[20]</sup>:

$$\Delta H_m/V = (\delta_p - \delta_s)^2 \Phi_p \Phi_s \quad (4)$$

Onde,  $\delta_i$  [MPa<sup>1/2</sup>] representa o parâmetro de solubilidade de Hildebrand do componente i, V [m<sup>3</sup>/mol] o volume molar da mistura e  $\Phi_i$  fração molar do componente i.

Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand podem obtidos da literatura <sup>[21]</sup>, ou alternativamente podem ser determinados a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen pela seguinte expressão:

$$\delta_t = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (5)$$

Para que  $\Delta G_m$  tome um negativo, e consequentemente o polímero se dissolva espontaneamente, o valor de  $\Delta H_m$  deve ser menor do que o termo da entropia na expressão 3, isto consegue-se quando para uma dada composição da mistura, a diferença entre parâmetros de solubilidade das substâncias envolvidas for diminuta.

Na Tabela 3 apresenta-se o resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em diferentes solventes orgânicos através dos métodos anteriormente mencionados.

**Tabela 3.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em diferentes solventes orgânicos

<b>Solventes estudados</b>	<b>Método da energia de Gibbs</b>	<b>Método de Hansen</b>	
	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
Acetona	6,957	6,221	0,723
Acetonitrilo	3,106	10,088	1,173
Acetato de metilo	15,505	7,024	0,817
Acetato de etilo	20,590	7,648	0,889
Acetato de propilo	21,507	9,319	1,084
Acetato de butilo	27,432	8,890	1,034
Clorofórmio	0,004	8,750	1,017
Clorometano	31,782	8,711	1,013
Diclorometano	5,464	4,499	0,523
Tetracloreto de carbono	23,402	12,666	1,473
1,1-dicloroetano	14,727	5,738	0,667
1,2-dicloroetano	3,019	4,670	0,543
Tricloroetano	13,232	7,813	0,908
Dietilenoglicol	52,743	14,480	1,684
Disopropil cetona	32,920	9,211	1,071
N,N dimetilformamida	4,676	5,517	0,642
Formato de metilo	3,754	7,198	0,837
Formato de etilo	15,505	7,024	0,817
Metil Etil cetona	13,232	5,920	0,688
Metil isobutil cetona	31,782	8,630	1,004
Metil propil cetona	17,957	8,194	0,953
Nitrometano	6,064	10,296	1,197
Nitroetano	0,004	7,813	0,908
2-nitropropano	4,152	6,096	0,709
Etanol	14,918	13,261	1,542
Metanol	48,475	16,471	1,915
1-propanol	3,469	11,779	1,370
2-propanol	0,744	11,399	1,325
Metacrilato de metilo	22,445	9,924	1,154

O termo  $(\delta_p - \delta_s)^2$  na Tabela 3 é um indicativo da espontaneidade do processo, o DRE tal como se viu anteriormente representa a afinidade entre o polímero e solvente. Uma análise dos valores apresentados na Tabela 3 permite prever que o Diclorometano e 1,2-Dicloetano constituem

os melhores solventes para o PMMA, ao passo que o tetracloreto de carbono, etanol e o metanol apresentam menor afinidade.

Os métodos anteriores também podem ser utilizados na previsão da solubilidade do polímero em misturas de dois ou mais solventes. Os parâmetros de solubilidade da mistura neste caso serão a média ponderada dos parâmetros de solubilidade dos compostos puros.

Nas Tabelas 4 a 6 apresentam-se a previsão da solubilidade do PMMA em misturas binárias de composição variada, onde pode se observar que este procedimento permite em determinadas situações, melhorar de forma significativa a capacidade de dissolução dos solventes orgânicos.

**Tabela 4.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas tetracloreto de carbono/metanol de composição variável.

Mistura tetracloreto de carbono/metanol			
Metanol % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	13,378	10,625	1,235
25	3,563	8,125	0,945
50	7,687	7,281	0,847
65	8,023	9,181	1,068
90	33,436	14,198	1,651

Dos resultados apresentados na Tabela 4, prevê-se que no intervalo de composições entre 25 a 65% (metanol), a mistura de dois “maus” solventes, isto é o tetracloreto de carbono e metanol, dissolve o poli( metacrilato de metilo).

**Tabela 5.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Diclorometano/Nitrometano de composição variável.

Mistura Diclorometano/Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	3,451	3,548	0,413
25	1,294	2,807	0,326
30	2,695	2,848	0,331
50	0,004	4,249	0,494
90	3,930	9,011	1,048

A análise dos resultados apresentados na tabela 5 mostra que com uma mistura binária de Diclorometano 75% /Nitrometano 25%, consegue-se reduzir o  $R_a$  de 4,499 (no solvente puro) para 2,807. Assim, prevê-se que a mistura é mais activo que os solventes puros.

Na prática muitas das vezes depara-se com situações em que solventes com grande capacidade de dissolução, não poderem ser empregados para o fim desejado, isto porque ou são muito tóxicos, ou apresentam efeitos prejudiciais sobre o meio, ou possuem preço demasiado elevado ou ainda por serem inadequados para o fim pretendido. Nestas circunstâncias o recurso à mistura de solventes pode ser uma mais valia.

Previu-se que Diclorometano e o 1,2-Dicloetano constituem os melhores solventes para a dissolução do PMMA. No entanto, acredita-se que estas substâncias possuem efeitos prejudiciais à saúde (consideram-se cancerígenas). Como alternativa a estes produtos pode-se recorrer a uma mistura de solventes. Por exemplo, com uma mistura acetato de Etilo 25% /N,N-Dimetilformamida 75% (Tabela 6) consegue-se um DRE inferior ao Diclorometano puro (Tabela 3).

No anexo A nas tabelas de A1 a A29, apresenta-se uma série de misturas entre vários compostos que podem ser utilizadas para a dissolução do poli( metacrilato de metilo).

**Tabela 6.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida de composição variável.

Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida			
Dimetilformamida % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	14,958	6,848	0,796
25	8,194	5,760	0,670
75	9,696	4,376	0,509
80	0,676	4,520	0,526
90	2,227	4,946	0,575

# **Capítulo 5. Apresentação dos resultados experimentais de dissolução do PMMA em diferentes solventes orgânicos e discussão**

## **5.1. Apresentação dos resultados experimentais**

Para estudar a dissolução do poli(metacrilato de metilo) nos diferentes solventes orgânicos puros assim como em misturas de composição determinada, utilizou-se o seguinte procedimento:

- Em frascos de vidro (tal como se pode observar na figura 13) adicionou-se 100 ml de um solvente puro ou de uma mistura de composição conhecida.
- De seguida, em cada frasco previamente preparado, introduziu-se um provete de PMMA (50x30x3 mm).
- Por fim, deixou-se em repouso durante um período de 24 horas.



**Figura 13. Foto dos ensaios de dissolução**

Os ensaios foram realizados à temperatura média de 17,5°C e à pressão atmosférica. Nas Tabelas 7 e 8 apresentam-se as substâncias estudadas assim como os resultados finais obtidos.

**Tabela 7.** Resultados dos ensaios de dissolução do PMMA em Solventes orgânicos puros.

Solvente	Peso inicial do Provete [g]	Peso final do Provete [g]	Resultado
Acetonitrilo	1,812	3,682	Inchado
Acetona	1,715	1,210	Parcialmente dissolvido
Diclorometano	1,729	0	Completamente dissolvido
N,N-dimetilformamida	1,820	1,377	Parcialmente dissolvido
Acetato de Etilo	1,668	1,325	Parcialmente dissolvido
Nitrometano	1,701	3,637	Inchado
1,2-dicloroetano	1,784	0	Completamente dissolvido
Dietilenoglicol	1,647	1,647	Nenhum
Clorofórmio	1,656	≈0	Completamente dissolvido
Acetato de Butilo	1,759	1,673	Parcialmente dissolvido
Acetato de Metilo	1,504	1,044	Parcialmente dissolvido
Tricloroetano	1,832	0,652	Parcialmente dissolvido
Metacrilato de metilo	1,752	1,121	Parcialmente dissolvido
Tetracloreto de carbono	1,748	1,748	Nenhum
Metil Etil cetona	1,670	1,1	Parcialmente dissolvido

**Tabela 8.** Resultados dos ensaios de dissolução do PMMA em misturas de Solventes de composição determinada.

Mistura	Peso inicial do Provete [g]	Peso final do Provete [g]	Resultado
Diclorometano/Nitrometano (90%/10%)	1,719	0	Completamente dissolvido
Diclorometano/Nitrometano (75%/25%)	1,601	0	Completamente dissolvido
Diclorometano/Nitrometano (50%/50%)	1,660	0	Completamente dissolvido
Diclorometano/Nitrometano (25%/75%)	1,548	0	Completamente dissolvido
Diclorometano/ acetato de metilo (50%/50%)	1,754	0	Completamente dissolvido
Diclorometano/ acetato de metilo (75%/25%)	1,727	0	Completamente dissolvido
Diclorometano/ acetato de etilo (50%/50%)	1,625	0	Completamente dissolvido
Diclorometano/ acetato de etilo (75%/25%)	1,639	0	Completamente dissolvido
Acetato de metilo/Nitrometano (70%/30)	1,806	-	Gelificado e parcialmente dissolvido
Acetato de etilo/Nitrometano (65%/35)	1,774	-	Gelificado e parcialmente dissolvido
Acetato de butilo/Nitrometano (55%/45)	1,684	-	Gelificado e parcialmente dissolvido
Acetato de metilo/N,N-Dimetilformamida (35%/65)	1,764	-	Gelificado e parcialmente dissolvido
Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida (25%/75)	1,670	-	Gelificado e parcialmente dissolvido
Acetato de butilo/N,N-Dimetilformamida (25%/75)	1,790	-	Gelificado e parcialmente dissolvido

## 5.2. Discussão dos resultados

Os provetes imergidos em alguns dos solventes descritos na Tabela 7, nomeadamente, Acetona, Metil Etil Cetona e Metacrilato de metilo no final do ensaio (24h depois) tinham a superfície fortemente “corroída”. Daqui se deduz que a temperatura de gel do PMMA nestes compostos é superior a 17,5°C.

Uma análise dos resultados apresentados na Tabela 7, permite ver que há concordância entre os resultados experimentais e a previsão feita no capítulo anterior em relação ao Diclorometano, 1,2-Dicloroetano, Tetracloreto de carbono e Dietilenoglicol. Isto é, os dois primeiros constituem os melhores solventes para o PMMA, e os dois últimos, tal como se previu, não apresentaram qualquer interacção com polímero.

No capítulo anterior (tabela 3), viu-se que o Acetato de etilo, Acetato de metilo e N,N-Dimetilformamida apresentavam valores de  $R_a$  menores que a do Clorofórmio, o que significa que aqueles solventes tem maior afinidade ao PMMA. No entanto, experimentalmente observou-se que o provete de poli(metacrilato de metilo) imergido no clorofórmio dissolveu completamente em 24h,

enquanto que o acetato de etilo, Acetato de metilo e N,N-Dimetilformamida a dissolução foi parcial (tabela 7).

Se por outro lado atendermos aos valores do termo  $(\delta_p - \delta_s)^2$ , verifica-se que este para o Clorofórmio é próximo de zero (tabela 3), o que quer dizer que os parâmetros de solubilidade de Hildebrand para este solvente e o PMMA são muito semelhante. Nesta conformidade a dissolução do polímero em clorofórmio é mais favorecida<sup>[20]</sup>. Assim, conclui-se que os resultados experimentais concordam com a previsão teórica.

Na tabela 7 observa-se ainda que o Nitrometano e o Acetonitrilo provocam inchamento dos provetes neles inseridos, quando segundo a previsão feita na secção anterior era de esperar que não houvesse qualquer interacção entre estes solventes e o PMMA. Para se perceber a razão deste comportamento “estranho”, deve-se atender ao facto de o processo de dissolução de um polímero num determinado solvente não depender apenas da energia envolvida. Para além da componente energética, o tamanho das moléculas dos compostos envolvidos desempenha um papel preponderante.

Está provado que as moléculas mais pequenas se difundem mais facilmente para o interior do polímero provocando o swelling. Em suma a interacção que se observou entre os solventes mencionados e o poli( metacrilato de metilo) deveu-se fundamentalmente ao seu tamanho reduzido. O metanol e etanol (constituídos por moléculas de tamanho reduzido) apresentam um comportamento semelhante<sup>[20]</sup>. Uma vez que os métodos utilizados para a previsão não levam em consideração o tamanho das moléculas, era de esperar que em situações em que este factor fosse o principal agente motivador da acção do solvente sobre o polímero aqueles processos falhassem. No anexo B apresentam-se os volumes molares dos diferentes compostos estudados.

Os resultados experimentais obtidos para as misturas de solventes (tabela 8) concordam com a previsão teórica. Tal como previsto anteriormente, os ensaios mostraram que a mistura Diclorometano /Nitrometano de composições entre 10 a 50% (v/v) em Nitrometano são muito activos.

Experimentalmente observou-se que as misturas Diclorometano/acetato de metilo e Diclorometano/ acetato de etilo são menos activos que o Diclorometano puro e mais activos que o acetato de metilo e de etilo puros, tal como previsto teoricamente (tabelas A10 e A11 anexo A).

As misturas Acetato de metilo/Nitrometano, Acetato de etilo/Nitrometano, Acetato de butilo/Nitrometano, Acetato de metilo/N,N-Dimetilformamida, Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida e Acetato de butilo/N,N-Dimetilformamida, tal como previsto teoricamente (Tabelas A12 a A14 no anexo A) atacam o polímero.

Observou-se que as misturas formadas pelo acetato de metilo com o Nitrometano ou N, N-dimetilformamida são mais activas que as misturas formadas pelo acetato de etilo e butilo com os mesmos compostos. Tal situação pode ser compreendida, se atendermos ao facto de a dissolução de um polímero num determinado solvente depender, tal como se viu anteriormente, da difusão das moléculas deste ultimo para o seu interior.

Assim, sendo o acetato de metilo constituído por moléculas mais pequenas comparativamente ao acetato de etilo e butilo, era de esperar que as misturas formadas por aquele composto fossem mais activas que as formadas pelos dois últimos.

### **5.3. Potenciais solventes para preparação de adesivos acrílicos**

Baseando-se nos resultados dos estudos teóricos e experimentais realizados neste trabalho apontam-se como potenciais solventes para preparação de adesivos acrílicos as seguintes misturas:

- **Misturas Diclorometano/Nitrometano, Diclorometano/Nitroetano, Clorometano/Nitrometano e Clorometano/Nitroetano**

Pode-se usar misturas Diclorometano/Nitrometano de composições entre 25 a 50% em Nitrometano, (Tabela A2), alternativamente pode-se utilizar a mistura Diclorometano/Nitroetano de composições de 25 a 65% em Nitroetano (tabela A3); ou ainda as misturas Clorometano/Nitrometano de composições entre 30 a 75 % de Nitrometano (tabela A28) e ainda Clorometano/Nitroetano de composição entre 30 a 80% de Nitroetano (tabela A29).

- **Misturas Formato de metilo/Nitrometano, Formato de metilo/Nitroetano, Formato de etilo/Nitrometano e Formato de etilo/Nitroetano**

Estas soluções podem ser utilizadas em substituição ás misturas cloradas anteriormente mencionadas, emprega-se misturas Formato de metilo/Nitrometano e Formato de etilo/Nitrometano de composições entre 25 a 65% em Nitrometano (Tabelas A15 e A17), ou soluções Formato de metilo/Nitroetano e Formato de etilo/Nitroetano de com composições entre 25 a 75% de Nitroetano (tabela A16 e A18). A patente [23] menciona um método de preparação de adesivos acrílicos que emprega a misturas supracitadas.

- **Misturas Acetato de metilo /Nitrometano, Acetato de Etilo/Nitrometano, Acetato de metilo /Nitroetano e Acetato de Etilo/Nitroetano**

Estes solventes, à semelhança do caso anterior, podem ser usados em alternativa ás misturas cloradas. Podem-se utilizar misturas Acetato de metilo /Nitrometano e Acetato de Etilo/Nitrometano de composição entre 25 a 65% de Nitrometano (Tabelas A4 e A6), ou alternativamente misturas Acetato de metilo /Nitroetano e Acetato de Etilo/Nitroetano com composições entre 25 a 75% de Nitroetano (Tabela A5 e A7).

- **Misturas Acetato de metilo/N,N-Dimetilformamida, Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida e Acetato de butilo/N,N-Dimetilformamida.**

Tal como nos casos anteriores, podem-se usar estas misturas em substituição aos solventes clorados, obtendo-se bons resultados empregando misturas Acetato de metilo/N,N-Dimetilformamida, Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida e Acetato de butilo/N,N-Dimetilformamida com composições entre 25 a 85% de N,N-Dimetilformamida (Tabelas A12 a A14).

## Capítulo 6. Conclusões

O mecanismo de despolimerização do PMMA consiste em 3 etapas distintas, nomeadamente, iniciação, despropagação e terminação.

A iniciação pode ocorrer de três maneiras distintas, por cisão  $\beta$  de um grupo vinil (ou metallyl) terminal, ruptura aleatória da cadeia principal, ou ainda segundo Manring mediante uma cisão homolítica de um grupo metoxicarbonil ( $MC\bullet$ ). Promovendo a formação de macroradicalis que durante a etapa de despropagação promovem a formação do metacrilato de metilo.

A decomposição ou estabilidade térmica do PMMA depende da estrutura do polímero, como por exemplo o tipo grupos ésteres, modo de terminação, formação ou não de Co-polímeros com outros monómeros, grau de polimerização, presença de oxigénio, etc.

Em atmosfera com oxigénio a despolimerização é mais difícil, por outro lado a presença de sulfatos, como por exemplo  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $CuSO_4$ , e  $BaSO_4$ , acelera a degradação térmica.

Na despolimerização do PMMA a nível industrial a garantia de uma taxa transferência de calor adequada é o factor mais relevante. Para fornecer o calor necessário à reacção utilizam-se vários processos, que se podem classificar em dois grupos: processos em que o calor é transferido directamente ao material polimérico, e aqueles em que o calor é comunicado indirectamente por intermédio de um meio determinado, que pode ser um líquido orgânico, metal fundido, um leito fluidizado ou esferas metálicas.

Os processos de aquecimento indirecto são os mais comuns, entre estes destacam-se o processo de Clementi, e os processos de leito fluidizado. No entanto, devido a problemas associados a presença de chumbo o primeiro processo está ser abandonado a favor dos segundos.

O poli( metacrilato de metilo) degrada-se sob acção do calor quase exclusivamente em metacrilato de metilo, com rendimentos que podem atingir 97%. Para além do monómero, os principais produtos secundários são  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ , Hidrocarbonetos de baixo peso molecular e resíduos carbonizados. A quantidade destes produtos depende da temperatura de despolimerização.

A previsão da dissolução PMMA feita a partir do método tridimensional de Hansen e da energia de Gibbs de mistura, está em concordância com os resultados experimentais, excepto nos casos do Nitrometano e o Acetonitrilo.

Baseando-se nos resultados dos estudos teóricos e experimentais realizados neste trabalho apontam-se como potenciais solventes para preparação de adesivos acrílicos as seguintes misturas (de composição variável): Diclorometano/Nitrometano, Formato de metilo/Nitrometano, Formato de etilo/Nitrometano, Acetato de metilo /Nitrometano, Acetato de Etilo/Nitrometano, Acetato de metilo/N,N-Dimetilformamida, Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida e Acetato de butilo/N,N-Dimetilformamida.

## Bibliografia

- [1] <http://www.icispricing.com>
- [2] Pavlinec, J, Lazair, M, Csomorovsi, K. *Thermal degradation of multilayermethacrylate-acrylate particle-bead polymer powders and melts.* *Polymer Degradation and Stability* 55 (1997) 65-71.
- [3] Higashi, N, Shiba, H, Niwa, M. *Thermal Degradation of Poly(methy1methacrylate).* 3. *Polymer with Head-to-Head Linkages.* *Macromolecules* 1989, **22**, 4652-4654.
- [4] Manring, L. E. *Thermal Degradation of Poly(methy1 methacrylate).* 2. *Vinyl-Terminated Polymer.* *Macromolecules* 1989, 22, 2673-2677
- [5] Manring, L. E. *Thermal Degradation of Poly(methy1 methacrylate).* 4. *Random Side-Group Scission.* *Macromolecules* 1991, 24, 3304-3309.
- [6] Holland, B.J, Hay, J.N. *The effect of polymerisation conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA.* *Polymer Degradation and Stability* 77 (2002) 435–439.
- [7] Xi, G.X., Song, S.L, Liu, Q. *Catalytic effects of sulfates on thermal degradationof waste poly(methyl methacrylate).* *Thermochimica Acta* 435 (2005) 64–67.
- [8] Arisawa, H, Brill, T. B. *Kinetics and Mechanisms of Flash Pyrolysis of Poly(methyl methacrylate) (PMMA).* *COMBUSTION AND FLAME* 109:415-426 (1997).
- [9] Smolders, K, Baeyens, J. *Thermal degradation of PMMA in fluidised beds.* *Waste Management* 24 (2004) 849–857.
- [10] Rzonca, M. J. *Perfectionnements à la récupération de déchets de matières plastiques.* FR. Patente 2.101.684
- [11] Daniel, E. *Process for Depolymerizing Alpha Substituted Acrylic Acid Esters.* U.S. Patente 2.030.901.
- [12] Tokushige, H, Kosaki, A, Sakai, T. *Method for Continuously Thermally Decomposing Synthetic Macro-Molecule Materials.* US. Patente 3959357.
- [13] Miller, I. M, Beiser, L. A. *Improvements in Art of Reclaiming Plastic Scrap.* GB. Patente 628.876.
- [14] Rzonca, M. J. *Depolymerisation of Acrylic polymers.* G.B. Patente 1.350.612.
- [15] Newborough, M, Highgate, D, Vaughan P. *Thermal depolymerisation of scrap polymers* *Applied Thermal Engineering* 22 (2002) 1875–1883.
- [16] Vaughan, W. P, Highgate, J.D. *Depolymerisation.* U.S. Patente 5.663.420
- [17] Newborough, M, Vaughan, W. P, Highgate, J.D, Augood, P. *Thermal energy transfer in Chemical reactions/Physical Systems By vibration.* GB. Patente 2.362.335
- [18] Welss , J. H, Schmalfeld, J, Zentner, U, Groschang,T,Gropp, U, Fuss, W, Goedecke, R, Shöla, E. *Method for Depolymerizing Polymethylmethacrylate.* U.S. Patente 6.469.203 B1
- [19] Mojmir, R. M.X. *Metodo de despolimerization y Aparato.* Patente PA05013109 A
- [20] Miller-Chou, B.A, Koenig, J.L. *A review of polymer dissolution.* *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1223–1270.
- [21] Barton, A.M. *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters,* Second edition 1991.

- [22] Wang F. C. *Polymer Degradation Mechanism Reselection through Derivatization for Qualitative Pyrolysis Gas Chromatography Analysis*. *Anal Chem*, 1998, 70, 3642-3648
- [23] Michael, B, Michael, M. *Adhesive for Methacrylate Plastics*. Patente 2140303.
- [24] Smolders, K , Baeyens ,J. *Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery*. *Waste Management* 24 (2004) 849–857.
- [25] Kaminsky ,W, Predel, M, Sadiki, A. *Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed*. *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 1045-1050.
- [26] Kang, B, Kim, S, Kim, J. *Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) Polymers: Kinetics and Recovery of Monomers Using a Fluidized Bed*. *ReactorAne aFaculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90 Jeonnong-Dong, Dongdaemun-Gu, Seoul 130-743, Rep. of Korea*.
- [27] Stoliarov S, Westmoreland, P, Nydenb, M, Forney, G. *A reactive molecular dynamics model of thermal decomposition inpolymers: I. Poly(methyl methacrylate)*. S.I. Stoliarov et al. / *Polymer* 44 (2003) 883 – 894.
- [28] Pavlinec, J, Lazair, M, Csomorovsi K. Thermal degradation of multilayer methacrylate-acrylate particle-bead polymer powders and melts. *Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava 842 36, Slovak Republic*.
- [29] Sogah, D, Hertler W , Webster O, Cohen, G. *Group Transfer Polymerization. Polymerization of Acrylic Monomers*. *Macromolecules* 1987,20, 1473-1488 1473.
- [30] Gaoa, Z, Kanekob, T, Houc, D, Nakadab, M. *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.
- [31] Wake,W. *Adhesion and the formulation of Adhesives*. Second edition 1982.
- [32] Skeit,I *Handbook of adhesives*. Third edition 1989.
- [33] Smith, W. *Princípios de ciência e Engenharia dos Materiais*. Terceira edição 1998.

## Anexos

Anexo A. Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas binárias de composição variável

**Tabela A1.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Tetracloreto de carbono/Metanol de composição variável

Mistura Tetracloreto de carbono/Metanol			
Metanol % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	13,378	10,625	1,235
25	3,563	8,125	0,945
50	7,687	7,281	0,847
65	8,023	9,181	1,068
90	33,436	14,198	1,651

**Tabela A2.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Diclorometano/Nitrometano de composição variável

Mistura Diclorometano/Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	3,451	3,548	0,413
25	1,294	2,807	0,326
30	2,695	2,848	0,331
50	0,004	4,249	0,494
90	3,930	9,011	1,048

**Tabela A3.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Diclorometano/Nitroetano de composição variável.

Mistura Diclorometano/Nitroetano			
Nitroetano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	4,400	3,838	0,446
25	3,019	3,234	0,376
60	3,958	3,178	0,370
65	1,294	3,742	0,435
90	0,032	6,883	0,800

**Tabela A4.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas de composição Acetato de metilo /Nitrometano variável.

Mistura Acetato de metilo /Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	10,874	6,504	0,756
25	5,464	6,086	0,708
30	9,058	6,058	0,704
50	0,544	6,510	0,757
90	3,321	9,362	1,089

**Tabela A5.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de metilo/Nitroetano de composição variável.

Acetato de metilo/Nitroetano			
Nitroetano% (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	12,514	6,584	0,766
25	8,629	6,112	0,711
65	9,907	6,234	0,725
75	0,879	6,573	0,764
90	0,114	7,261	0,844

**Tabela A6.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de Etilo/Nitrometano de composição variável.

Mistura Acetato de Etilo/Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	14,727	6,815	0,792
25	7,771	5,947	0,692
55	12,041	5,715	0,664
65	0,000	6,849	0,796
90	3,106	9,190	1,069

**Tabela A7.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de etilo/Nitroetano de composição variável.

Mistura Acetato de etilo/Nitroetano			
Nitroetano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	16,627	6,979	0,812
25	11,476	6,182	0,719
65	13,170	5,898	0,686
75	1,183	6,285	0,731
90	0,158	7,124	0,828

**Tabela A8** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de butilo /Nitrometano de composição variável.

Mistura Acetato de butilo /Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	19,959	7,816	0,909
25	10,973	6,539	0,760
55	15,585	5,864	0,682
65	0,054	6,661	0,775
90	2,864	9,092	1,057

**Tabela A9.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de butilo/Nitroetano de composição variável.

Mistura Acetato de butilo/Nitroetano			
Nitroetano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	22,161	8,025	0,933
25	15,308	6,913	0,804
65	17,563	5,907	0,687
75	1,594	6,229	0,724
90	0,219	7,071	0,822

**Tabela A10.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Diclorometano/Aacetato de metilo de composição variável.

Mistura Diclorometano/Aacetato de metilo			
Acetato de metilo % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	6,238	4,500	0,523
25	7,494	4,634	0,539
50	6,852	5,171	0,601
65	11,408	5,641	0,656
90	14,270	6,598	0,767

**Tabela A11.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Diclorometano/Aacetato de etilo de composição variável.

Mistura Diclorometano/Aacetato de etilo			
Acetato de etilo % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	6,541	4,668	0,543
25	8,338	5,007	0,582
50	7,412	5,749	0,669
65	14,195	6,274	0,729
90	18,641	7,238	0,842

**Tabela A12.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de metilo/N,N-Dimetilformamida de composição variável.

Mistura Acetato de metilo/N,N-Dimetilformamida			
N,N-Dimetilformamida % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	11,073	6,412	0,746
25	5,821	5,605	0,652
75	7,468	4,587	0,533
85	1,556	4,930	0,573
90	2,410	5,099	0,593

**Tabela A13.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida de composição variável.

Mistura Acetato de etilo/N,N-Dimetilformamida			
N,N-Dimetilformamida % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	14,958	6,848	0,796
25	8,194	5,760	0,670
75	9,696	4,376	0,509
80	0,676	4,520	0,526
90	2,227	4,946	0,575

**Tabela A14.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de butilo/N,N-Dimetilformamida de composição variável.

Mistura Acetato de butilo/N,N-Dimetilformamida			
N,N-Dimetilformamida % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	20,228	7,875	0,916
25	11,476	6,445	0,749
75	13,433	4,151	0,483
80	0,466	4,304	0,500
90	2,023	4,809	0,559

**Tabela A15.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Formato de metilo/Nitrometano de composição variável.

Mistura Formção de metilo/Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	2,243	6,536	0,760
25	0,702	5,928	0,689
55	1,287	6,460	0,751
65	0,851	7,098	0,825
90	4,090	9,278	1,079

**Tabela A16.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Formato de metilo/Nitroetano de composição variável.

Mistura Formato de metilo/Nitroetano			
Nitroetano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	3,019	6,576	0,765
25	2,067	5,861	0,681
65	2,380	5,816	0,676
75	0,191	6,242	0,726
90	0,019	7,115	0,827

**Tabela A17.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Formato de etilo/Nitrometano de composição variável.

Mistura Formato de etilo/Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	10,874	6,504	0,756
25	5,464	6,086	0,708
55	7,671	6,750	0,785
65	0,049	7,353	0,855
90	3,321	9,362	1,089

**Tabela A18.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Formato de etilo/Nitroetano de composição variável.

Mistura Formato de etilo/Nitroetano			
Nitroetano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	12,514	6,584	0,766
25	8,629	6,112	0,711
65	9,907	6,234	0,725
75	0,879	6,573	0,764
90	0,114	7,261	0,844

**Tabela A19.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Diclorometano/Metil etil cetona de composição variável.

Mistura Diclorometano/Metil etil cetona			
Metil etil cetona % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	6,089	4,385	0,510
25	7,089	4,331	0,504
50	6,580	4,553	0,529
65	10,129	4,856	0,565
90	12,303	5,575	0,648

**Tabela A20.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de metilo/Metil etil cetona de composição variável.

Mistura Acetato de metilo/Metil etil cetona			
Metil etil cetona % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	15,269	6,853	0,797
25	14,920	6,618	0,770
55	15,073	6,225	0,724
65	14,007	6,137	0,714
90	13,451	5,961	0,693

**Tabela A21.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de etilo/Metil etil cetona de composição variável.

Mistura Acetato de etilo/Metil etil cetona			
Metil etil cetona % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	19,781	7,383	0,858
25	18,598	7,015	0,816
55	19,126	6,409	0,745
65	15,623	6,253	0,727
90	13,895	5,979	0,695

**Tabela A22.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Acetato de butilo/Metil etil cetona de composição variável.

Mistura Acetato de butilo/Metil etil cetona			
Metil etil cetona % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	25,782	8,483	0,986
25	23,402	7,904	0,919
55	24,459	6,892	0,801
65	17,620	6,610	0,769
90	14,422	6,064	0,705

**Tabela A23.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Metil etil cetona/Nitrometano de composição variável.

Mistura Metil etil cetona/ Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	9,166	5,787	0,673
25	4,463	5,895	0,685
55	6,372	7,090	0,824
65	0,107	7,700	0,895
90	3,431	9,500	1,105

**Tabela A24.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Metil etil cetona/Nitroetano de composição variável.

Mistura Metil etil cetona/ Nitroetano			
Nitroetano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	10,677	5,815	0,676
25	7,358	5,793	0,674
65	8,450	6,500	0,756
75	0,744	6,823	0,793
90	0,095	7,390	0,859

**Tabela A25.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Dietilenoglicol/ Nitrometano de composição variável.

Mistura Dietilenoglicol/ Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	46,001	13,281	1,544
25	36,753	11,663	1,356
65	39,872	9,185	1,068
75	13,413	9,175	1,067
90	8,658	9,668	1,124

**Tabela A26.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Dietilenoglicol/ Nitroetano de composição variável.

Mistura Dietilenoglicol/ Nitroetano			
Nitroetano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	42,803	13,104	1,524
25	29,838	11,152	1,297
75	32,861	7,075	0,823
80	2,257	7,048	0,820
90	0,612	7,266	0,845

**Tabela A27.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Mistura Dietilenoglicol/ N, N-Dimetilformamida de composição variável.

Mistura Dietilenoglicol/ N,N-Dimetilformamida			
N,N-Dimetilformamida % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	45,595	13,547	1,575
25	35,849	12,155	1,413
50	40,576	9,860	1,146
75	11,816	7,623	0,886
90	7,142	6,335	0,737

**Tabela A28.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Clorometano/Nitrometano de composição variável.

Mistura Clorometano/Nitrometano			
Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	23,306	8,010	0,931
30	10,289	7,109	0,827
60	14,865	7,393	0,860
75	0,191	8,233	0,957
90	2,730	9,395	1,092

**Tabela A29.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Clorometano/Nitroetano de composição variável.

Mistura Clorometano/Nitroetano			
Nitroetano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	25,680	8,004	0,931
35	15,426	7,088	0,824
75	19,216	7,351	0,855
80	1,857	8,185	0,952
90	0,258	9,343	1,086

**Tabela A30.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Clorometano/Nitrometano/Aacetato de metilo de composição variável.

Mistura Clorometano/Nitrometano/Aacetato de metilo				
Nitrometano % (v/v)	Acetato de metilo % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	80	1,802	8,107	0,943
15	75	1,045	7,684	0,894
25	25	2,364	17,975	2,090
70	25	5,097	4,030	0,469
80	10	9,844	6,035	0,702

**Tabela A31.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Clorometano/MEK/Acetato de metilo de composição variável.

Mistura Clorometano/MEK/Acetato de metilo				
MEK % (v/v)	Acetato de metilo % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	80	14,044	6,427	0,747
25	70	14,308	4,862	0,565
25	25	9,379	18,158	2,111
70	25	13,305	4,353	0,506
80	10	12,514	5,624	0,654

**Tabela A32.** Resumo dos resultados da previsão da solubilidade do PMMA em de misturas Clorometano/MEK/Nitrometano de composição variável.

Mistura Clorometano/MEK/Nitrometano				
MEK % (v/v)	Nitrometano % (v/v)	$(\delta_p - \delta_s)^2$ [MPa]	$R_a$ [MPa $^{1/2}$ ]	DRE
10	80	1,884	8,243	0,958
25	70	0,486	6,683	0,777
25	25	2,139	17,766	2,066
70	25	4,193	4,101	0,477
80	10	8,396	5,381	0,626

**Anexo B.** Volumes molares a 25ºC dos diferentes compostos estudados.

Solventes estudados	V (cm <sup>3</sup> /mol)
Acetona	74
Acetonitrilo	52,6
Acetato de metilo	79,7
Acetato de etilo	98,5
Acetato de propilo	115,1
Acetato de butilo	132,5
Clorofórmio	80,7
Clorometano	55,4
Diclorometano	63,9
Tetracloreto de carbono	97,1
1,1-dicloroetano	79
1,2-dicloroetano	79,4
Tricloroetano	90,2
Dietilenoglicol	95,3
Disopropil cetona	139,7
N,N dimetilformamida	77
Formato de metilo	62,1
Formato de etilo	80,2
Metil Etil cetona	90,1
Metil isobutil cetona	124,9
Metil propil cetona	125,8
Nitrometano	54,3
Nitroetano	71,5
2-nitropropano	86,9
Etanol	58,5
Metanol	40,7
1-propanol	75,2
2-propanol	76,8
Metacrilato de metilo	107,6

## Anexo C. Parâmetros de solubilidade

**Tabela C1.** Parâmetros de solubilidade dos solventes estudados líquidos a 25°C

Solventes estudados	Parâmetros de solubilidade			
	$\delta_D$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_H$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [MPa <sup>1/2</sup> ]
Acetonitrilo	15,3	18	6,1	24,4
Acetona	15,5	10,4	7	20
Diclorometano	18,2	6,3	6,1	20,3
Clorometano	15,3	6,1	3,9	17
N,N dimetilformamida	17,4	13,7	11,3	24,8
Acetato de etilo	15,8	5,3	7,2	18,1
Acetato de metilo	15,5	7,2	7,6	18,7
Nitroetano	16	15,5	4,5	22,7
Nitrometano	15,8	18,8	5,1	25,1
1,1-dicloroetano	17	6,8	4,5	18,8
1,2-dicloroetano	19	7,4	4,1	20,9
Dietilenoglicol	16,2	14,7	20,5	29,9
Clorofórmio	21,5	4,1	6,1	22,7
Acetato de butilo	15,8	3,7	6,3	17,4
tricloroetileno	18	3,1	5,3	19
Tretracloreto de carbono	17,8	0	0,6	17,8
MEK	16	9	5,1	19
Metacrilato de metilo	13,7	9,8	6,1	17,9
MPK	14,6	8,8	7	18,4
Metil isobutil cetona	15,3	6,1	4,1	17
Disopropil cetona	16	3,7	4,1	16,9
Acetato de propilo	14,1	8,1	7,8	18
Formato de metilo	15,82	7,56	11	20,7
Formato de etilo	15,5	7,2	7,6	18,7
2-nitropropano	16,2	12,1	4,1	20,6
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,5
Metanol	15,1	12,3	22,3	29,6
1-propanol	16	6,8	17,4	24,5
2-propanol	15,8	6,1	16,4	23,5

**Tabela C2.** Parâmetros de solubilidade e raio de interacção do PMMA

$\delta_D$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_H$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_t$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$R_o$ [MPa <sup>1/2</sup> ]
18,8	10,5	7,5	22,64	8,6