



TÉCNICO
LISBOA

Desenvolvimento de novas metodologias para a degradação e valorização de resíduos de plástico

Beatriz Ferrão da Silva Nunes

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia do Ambiente

Orientadores: Doutora Maria da Conceição Monteiro André de Oliveira
Doutora Ana Cristina da Silva Fernandes

Júri

Presidente: Doutora Maria Joana Assis Teixeira Neiva Correia

Orientador: Doutora Ana Cristina da Silva Fernandes

Vogal: Doutora Carla Maria Duarte Nunes

Setembro 2020

Agradecimentos

A presente dissertação de mestrado é o resultado de muitos meses de trabalho, em que o apoio e incentivo de várias pessoas foram essenciais. Assim, deixo aqui o meu agradecimento sincero a todos os que estiveram por perto e em particular a:

À Doutora Ana Cristina Fernandes por ter acreditado em mim, pela partilha de conhecimentos, pelas recomendações e paciência. Agradeço-lhe a oportunidade de aprender mais sobre a química orgânica num tema tão importante para a engenharia do ambiente e para a sociedade actual.

À Doutora M^a Conceição Oliveira, pela disponibilidade, recomendações e ensinamentos.

Ao Centro de Química Estrutural, em especial à doutora M^a João Ferreira pelos ensinamentos de RMN, acompanhamento antes do exame e disponibilidade para resolver os problemas com os aparelhos. À doutora Marina Kirillova pelo contributo com o GC e à Joana pela ajuda com a espectroscopia de IV. Aos colegas de laboratório e gabinete pela disponibilidade demonstrada para ajudar e ensinar.

Aos meus amigos, em especial aos “doces”, à Sofia e à Filipa, que partilharam comigo a experiência da universidade e tornaram estes anos inesquecíveis. Obrigada pela amizade, pelas gargalhadas e pelo apoio constante!

À minha família e em especial aos meus pais, a quem dedico este trabalho. O seu apoio, paciência e incentivo foram fundamentais durante a escrita deste trabalho, mesmo quando uma pandemia nos fechou em casa. Agradeço-lhes por terem privilegiado a minha educação, pelas oportunidades que me proporcionaram e por acreditarem em mim e nos meus sonhos.

Ich danke Max für die Geduld, Motivation und Unterstützung, auch über 2000 km Entfernung. Danke, dass du immer an mich geglaubt hast. Ich habe das Spiel verloren.

Obrigada a todos!

Resumo

A poluição por plásticos é um problema ambiental, social, económico e global. Paralelamente à mudança de comportamento e consciencialização do consumidor em relação ao uso do plástico, é importante o desenvolvimento de novas metodologias eficientes para a valorização de resíduos de plástico.

Este trabalho descreve a despolimerização redutiva, eficiente e selectiva de resíduos de plástico PET, PBT, PCL, PLA e PDO em compostos de valor acrescentado e combustíveis, incluindo o 1,6-hexanodiol, o *p*-xileno e o propano, catalisada pelo dioxo-complexo de molibdénio $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, que é um catalisador ecológico, barato e estável ao ar, utilizando silanos como agentes redutores. Este método constitui o primeiro exemplo da aplicação de um catalisador de molibdénio à despolimerização redutiva de resíduos de plástico.

Esta metodologia apresenta ainda as vantagens do catalisador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ poder ser utilizado em pelo menos 8 ciclos catalíticos na despolimerização redutiva de PCL com excelente actividade e ainda o sistema catalítico PMHS/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ser aplicado com sucesso na produção de propano a partir da despolimerização de PLA numa escala maior.

Este método foi também eficientemente aplicado à redução selectiva de uma mistura de PCL, PLA e PET. Por fim, demonstrou-se que esta metodologia pode ser aplicada com sucesso à despolimerização redutiva de uma variedade de resíduos de plástico reais obtido a partir dos resíduos domésticos ou gerados por diferentes indústrias tais como têxtil, hospitalar, electrónica ou automóvel.

Palavras-chave: plásticos, reciclagem, poliésteres, despolimerização redutiva, dioxo-complexo de molibdénio, silanos.

Abstract

Plastic pollution is an environmental, social, economic and global problem. Together with the consumer behaviour change and conscientization towards plastic use, it is important to develop new efficient methodologies to valorize plastic waste.

This work describes the efficient and selective reductive depolymerization of PET, PBT, PCL, PLA and PDO plastic waste into value-added compounds and fuels, including 1,6-hexanediol, *p*-xylene and propane, catalyzed by the eco-friendly, cheap and air-stable dioxomolybdenum complex $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ using silanes as reducing agents. This method is the first application example of a molybdenum catalyst in the reductive depolymerization of plastic waste.

This method presents additional advantages as it allows the catalyst $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ to be used in at least 8 catalytic cycles in the reductive depolymerization of PCL with excellent activity and the catalytic system PMHS/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ to be applied in the production of propane from the reductive depolymerization of PLA on a bigger scale.

Moreover, this method was also efficiently applied in the selective reduction of a PLC, PLA and PET mixture. Furthermore, it was demonstrated that this method can be applied successfully in the reductive depolymerization of a variety of real plastic waste obtained from domestic waste or generated from different industries, such as textile, medical, electronic and automotive.

Keywords: plastics, recycling, polyesters, reductive depolymerization, dioxomolybdenum complex, silanes.

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Figuras	xiii
Lista de Abreviaturas	xv
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Objectivos	1
1.2 Os Plásticos	2
1.2.1 Poli(ϵ -caprolactona)	3
1.2.2 Poli(ácido láctico)	4
1.2.3 Polidioxanona	5
1.2.4 Poli(tereftalato de etileno)	5
1.2.5 Poli(tereftalato de butileno)	6
1.3 Plástico e o Ambiente	7
1.3.1 Degradação de plásticos	9
1.3.2 Gestão e valorização de resíduos	10
1.4 Despolimerização redutiva	11
2 Parte experimental	16
2.1 Considerações gerais	16
2.2 Preparação da solução etérea de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	17
2.2.1 Despolimerização redutiva de PCL com o sistema catalítico $\text{PMHS}/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	18
2.2.2 Despolimerização redutiva de PCL com o sistema catalítico $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	19
2.2.3 Uso do catalisador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em vários ciclos	19
2.2.4 Reacção de 1,6-hexanodiol com o sistema $\text{PMHS}/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	19
2.2.5 Despolimerização redutiva de PLA com o sistema catalítico $\text{PMHS}/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	19
2.2.6 Procedimento geral para a despolimerização redutiva de amostras de PLA com o sistema catalítico $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	19
2.2.7 Despolimerização redutiva de PLA em escala maior com o sistema catalítico $\text{PMHS}/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	20
2.2.8 Reacção de 1,2-propanodiol com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	20

2.2.9	Procedimento geral para a despolimerização redutiva de amostras de PDO com o sistema catalítico $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	20
2.2.10	Procedimento geral para a despolimerização redutiva de amostras de PET com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	20
2.2.11	Reacção do tereftalato de dimetilo com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	20
2.2.12	Procedimento geral para a despolimerização redutiva de amostras de PBT com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	20
2.2.13	Despolimerização redutiva de uma mistura de PCL, PLA e PET com o sistema $\text{PMHS}/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	21
3	Resultados e Discussão	22
3.1	Despolimerização redutiva da PCL	22
3.2	Despolimerização redutiva do PLA	26
3.3	Despolimerização redutiva da PDO	31
3.4	Despolimerização redutiva do PET	32
3.5	Despolimerização redutiva do PBT	35
3.6	Despolimerização redutiva de uma mistura de PCL, PLA e PET	36
4	Conclusões e perspectivas futuras	38
	Bibliografia	40

Lista de Tabelas

3.1	Despolimerização redutiva da PCL utilizando diferentes silanos ^a	23
3.2	Utilização do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em vários ciclos catalíticos na despolimerização de PCL ^a .	25
3.3	Despolimerização redutiva de PLA ^a	26

Lista de Figuras

1.1	Estrutura da poli(ϵ -caprolactona)	3
1.2	Estrutura do poli(ácido láctico)	4
1.3	Estrutura da polidioxanona	5
1.4	Estrutura de poli(tereftalato de etileno)	5
1.5	Estrutura de poli(tereftalato de butileno)	6
1.6	Hidrogenação catalítica de poliésteres catalisada pelos complexos de ruténio 1 e 2 (adaptado de Robertson et al. [42])	12
1.7	Despolimerização redutiva do PLA e PET com o sistema silano/ $B(C_6F_5)_3$ (adaptado de E. Feghali e T. Cantat [41])	13
1.8	Despolimerização redutiva de poliésteres com o sistema silano/complexo de irídio 3 (adaptado de L. Monsigny, J. C. Berthet e T. Cantat [6])	14
1.9	Redução de ésteres com o sistema $PhSiH_3/MoO_2Cl_2$ (adaptado de A. C. Fernandes e C. C. Romão [44])	15
1.10	Redução do 4-clorobenzoato de metilo com o sistema $PhSiD_3/MoO_2Cl_2$ (adaptado de A. C. Fernandes e C. C. Romão [44])	15
2.1	Solução de $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ em éter dietílico ao fim de 10 meses	17
2.2	Espectro de infravermelho da solução de $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ em diclorometano	18
2.3	Montagem de um <i>schlenk</i> fechado equipado com uma torneira J. Young numa placa de aquecimento com agitação magnética	18
3.1	Granulado de PCL	22
3.2	Espectro de 1H RMN de: A) PCL; B) 1,6-hexanodiol; C) Mistura reaccional (entrada 1, tabela 3.1)	23
3.3	Espectro de massa da molécula de 1,6-hexanodiol protonada (m/z 119)	24
3.4	Reacção do 1,6-hexanodiol com o sistema catalítico $PMHS/MoO_2Cl_2(H_2O)_2$	25
3.5	Produtos de PLA	26
3.6	Espectro de 1H RMN de: A) PLA; B) 1,2-propanodiol; C) Mistura reaccional (entrada 1, tabela 3.3)	27
3.7	Cromatogramas de GC: A) Solução de éter dietílico e tolueno; B) Solução de éter dietílico, tolueno e propano; C) Fase gasosa da despolimerização redutiva de PLA	28
3.8	Espectro de 1H RMN de: A) PLA; B) 1,2-propanodiol; C) Mistura reaccional (entrada 2, tabela 3.3)	29

3.9	Reacção do 1,2-propanodiol com o sistema catalítico $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	29
3.10	Espectro de ^1H RMN de: A) 1,2-propanodiol; B) Mistura reaccional da reacção de 1,2-propanodiol com PhSiH_3	30
3.11	Espectro de ^1H RMN de: A) PLA; B) Mistura reaccional (entrada 4, tabela 3.3)	30
3.12	Amostras de PDO	31
3.13	Despolimerização redutiva de PDO com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	31
3.14	Espectro de ^1H RMN de: A) PDO; B) Etileno glicol; C) Mistura reaccional da reacção de PDO com PhSiH_3	32
3.15	Amostras de PET	32
3.16	Despolimerização redutiva do PET com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	33
3.17	Espectro de ^1H RMN de: A) 1,4-Benzenodimetanol; B) Etileno glicol; C) <i>p</i> -xileno; D) Mistura reaccional após 4 dias(PET); E) Mistura reaccional após 7 dias	33
3.18	Desoxigenação de DMT com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	34
3.19	Espectro de ^1H RMN de: A) DMT; B) 1,4-benzenodimetanol; C) <i>p</i> -xileno; D) Mistura reaccional após 24h	34
3.20	Amostras de PBT	35
3.21	Despolimerização redutiva de PBT com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	35
3.22	Espectro de ^1H RMN de: A) 1,4-benzenodimetanol; B) <i>p</i> -xileno; D) Mistura reaccional após 4 dias	36
3.23	Espectro de ^1H RMN de: A) PLA; B)PCL; C) 1,6-hexanodiol; D) Mistura reaccional após 48 h (PCL, PLA, PET)	36

Lista de Abreviaturas

δ	Desvio químico
$^1\text{H RMN}$	Ressonância magnética nuclear de próton
BDM-Si	Benzenodimetanol dissililado
DEG-Si	Dietileno glicol dissililado
DMPS	Dimetilfenilsilano
DMT	Tereftalato de dimetilo, do inglês <i>Dimethyl terephthalate</i>
EG	Etileno glicol
EG-Si	Etileno glicol dissililado
Equiv.	Equivalente
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
h	Hora
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
OMS	Organização Mundial da Saúde
PBT	Poli(tereftalato de butileno), do inglês <i>Polybutylene terephthalate</i>
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PDO	Polidioxanona
PET	Poli(tereftalato de etileno), do inglês <i>Polyethylene terephthalate</i>
PG-Si	Propileno glicol dissililado
Ph₃SiH	Trifenilsilano
PhSiH₃	Fenilsilano
PLA	Poli(ácido láctico), do inglês <i>Polylactic acid</i>

PMHS	Poli(metil-hidrossiloxano)
ppm	Partes por milhão
Pr₃SiH	Tripropilsilano
PU	Poliuretanos
ROP	Polimerização por abertura de anel do inglês <i>Ring-opening polymerization</i>
T_g	Temperatura de transição vítrea
TMDS	Tetrametildissiloxano
TON	Número de <i>turnover</i>
TPA	Ácido tereftálico, do inglês <i>Terephthalic acid</i>
UE	União Europeia

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Objectivos

Actualmente, viver sem plástico é quase impossível. Devido às suas propriedades profícuas, como a baixa densidade, alta resistência mecânica, impermeabilidade à água e baixo custo, o plástico tornou-se num material bastante versátil e muito útil [1].

Além disso, a utilização deste material apresenta várias vantagens. Por exemplo, o primeiro plástico sintético terá sido inventado para substituir a utilização do marfim nas bolas de bilhar e outros produtos [2], as garrafas facilitaram a distribuição de água em locais onde esta é escassa e o uso de seringas descartáveis ajuda na prevenção de infecções [3]. A leveza e o baixo custo dos plásticos contribuíram também para o desenvolvimento de tecnologias como carros e telefones. Os plásticos têm também inúmeras aplicações em diversos sectores, como nas embalagens, construção, indústria automóvel, produtos eléctricos e electrónicos, agricultura e medicina, tendo a sua produção global aumentado significativamente nos últimos 60 anos [4]. A indústria do plástico na Europa tem ainda um enorme impacto social e económico, empregando cerca de 1,5 milhões de pessoas [4].

Consequentemente, a sua utilização generalizada gera milhões de toneladas de resíduos de plástico por ano. Contudo, estima-se que apenas 9% de todos os plásticos produzidos até 2015 tenham sido reciclados e que cerca de 79% estejam acumulados em aterros sanitários ou no ambiente, realçando assim a questão da fraca gestão destes resíduos e da poluição ambiental causada pelos mesmos [5]. Adicionalmente, estima-se também que entre 4 e 6% da produção de recursos fósseis anual sejam utilizados no fabrico dos plásticos consumidos mundialmente [6].

Deste modo, num contexto de sustentabilidade, novas estratégias têm sido investigadas segundo duas abordagens principais: por um lado, procuram-se soluções que permitam substituir os plásticos tradicionais derivados de materiais de origem fóssil por plásticos de fontes renováveis, e por outro, pretende-se diminuir os grandes volumes de plástico que se destinam a aterro, procurando-se formas eficientes de valorização destes resíduos [7].

O presente trabalho enquadra-se na investigação de estratégias para a gestão e tratamento dos resíduos de plástico, estudando-se a despolimerização redutiva dos plásticos e consequente produção de produtos de valor acrescentado.

Neste contexto, foram estabelecidos alguns objectivos para este estudo:

- Investigar a aplicação do sistema catalítico silano/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ à despolimerização redutiva de poliésteres;

- Optimizar as condições reaccionais da despolimerização reductiva;
- Identificar os produtos obtidos;
- Aplicar o sistema silano/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ a diferentes poliésteres e respectivos resíduos.

1.2 Os Plásticos

Os plásticos são polímeros sintéticos, geralmente derivados de materiais de origem fóssil, que se apresentam no estado sólido, mas que durante o seu processamento se tornam fluidos e moldáveis devido à acção do calor e/ou da pressão. Para contextualizar, polímeros são macromoléculas cujas unidades químicas - monómeros - se repetem regularmente ao longo da cadeia, unidas por ligações covalentes [8].

Relativamente aos métodos de polimerização, os mais comuns são a polimerização por adição e por condensação. O primeiro refere-se à formação de plásticos por uma reacção em cadeia sem a obtenção de sub-produtos, enquanto que, da polimerização por condensação resultam pequenas moléculas, como H_2O ou HCl , após uma reacção por passos sucessivos [8].

Os polímeros sintéticos podem dividir-se em termoplásticos e termoendurecíveis (termorrígidos ou termofixos). Os termoplásticos permitem vários ciclos térmicos de fusão e solidificação sem prejuízo para as suas propriedades; este grupo é formado por plásticos lineares ou ramificados. Os termoendurecíveis ao serem aquecidos tornam-se infusíveis, ou seja, não podem ser novamente fundidos sem que as suas propriedades sejam afectadas; estes apresentam estruturas reticuladas com ligações cruzadas [8].

Para melhorar as propriedades mecânicas, processabilidade e durabilidade de um plástico podem ser adicionados aditivos como os de enchimento, plastificantes, estabilizantes, lubrificantes, corantes e retardantes de chama. Os plastificantes podem ser adicionados para reduzir a temperatura de transição vítrea (T_g) e os estabilizantes actuam como antioxidantes ou protectores de radiação ultravioleta (UV) [9]. Alternativamente, há aditivos que podem acelerar a degradabilidade do plástico. No caso dos plásticos oxo-degradáveis, são adicionados aditivos pró-degradantes ou pró-oxidantes que promovem a oxidação, sendo que o tempo do processo de degradação depende da concentração do aditivo e da exposição a agentes de degradação como a radiação UV [10].

Os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica também podem caracterizar os plásticos, sendo de destacar os poliésteres no contexto deste trabalho. Os poliésteres são caracterizados pelos grupos éster presentes na cadeia principal do polímero, sendo que este termo se aplica geralmente a plásticos derivados de ácidos dicarboxílicos e dióis, mas não exclusivamente [11].

Adicionalmente, destaca-se o conceito de bioplástico que para alguns autores refere-se apenas aos plásticos derivados de matérias primas renováveis [1]. Estes apresentam algumas vantagens como, por exemplo, não dependerem de materiais de origem fóssil e do facto das plantas que estão na sua origem absorverem dióxido de carbono durante o seu crescimento [12].

Contudo, no contexto da preocupação ambiental e da sustentabilidade, alguns autores generalizaram este termo, incluindo também os plásticos biodegradáveis independentemente da sua origem. A possibilidade de serem degradados por microorganismos depois da sua utilização permite reduzir as emissões

de dióxido de carbono relativamente a outras formas de tratamento de resíduos, como a incineração convencional [12].

Logo, distinguem-se três tipos de bioplásticos, segundo Niaounakis M. [10] e Payne, J. et al. [13]:

- Bioplásticos produzidos a partir de materiais renováveis e que são biodegradáveis, como o poli(ácido láctico) (ver Secção 1.2.2);
- Bioplásticos produzidos a partir de materiais renováveis e que não são biodegradáveis como o polietileno derivado de bio-etanol (de cana-de-açúcar, por exemplo);
- Bioplásticos produzidos a partir de materiais de origem fóssil e que são biodegradáveis como a poli(ϵ -caprolactona) (ver Secção 1.2.1).

1.2.1 Poli(ϵ -caprolactona)

A poli(ϵ -caprolactona) ou PCL é um poliéster alifático sintético (figura 1.1), obtido através da polimerização por abertura de anel (ROP, do inglês *ring-opening polymerization*) da ϵ -caprolactona, um éster carboxílico cíclico derivado de materiais de origem fóssil. Existem outros métodos para a síntese de PCL mas os polímeros obtidos por ROP apresentam maior peso molecular [14].

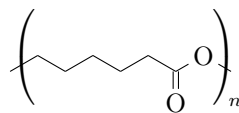


Figura 1.1: Estrutura da poli(ϵ -caprolactona)

Este termoplástico é relativamente barato [14] e tem um ponto de fusão de cerca de 60°C, o que lhe permite ser fundido facilmente por técnicas convencionais. Contudo, por vezes, esta característica pode ser uma desvantagem durante a sua utilização. Assim, uma estratégia comum é utilizá-lo em misturas de polímeros como, por exemplo, misturas biodegradáveis de PCL/PLA e PCL/amido [15], [1].

Apesar de derivar de fontes não renováveis, ou seja, de fontes não renováveis, este polímero pode ser biodegradado por microorganismos encontrados no solo e na água; o mesmo não acontece dentro do corpo humano e animal, onde a degradação hidrolítica é o processo principal. Uma vez que a taxa de degradação por hidrólise pode ser pré-determinada e alterada através da mistura com outros polímeros, este poliéster é útil para aplicações relacionadas com a libertação controlada de fármacos. Adicionalmente, este poliéster apresenta várias propriedades que o tornam útil para o desenvolvimento deste campo de estudo, como a biocompatibilidade, a alta permeabilidade a diversos fármacos, a completa excreção do corpo humano e ainda permitir que se evite a formação de um ambiente ácido durante a sua degradação [15].

Outras aplicações médicas incluem, por exemplo, suturas, implantes contraceptivos e materiais de obturação dentária, por exemplo. Este poliéster é também relevante para a Engenharia de Tecidos, servindo de suporte para a produção de tecidos artificiais utilizados para reparar ou substituir partes de tecidos humanos como ossos e cartilagens [15].

Adicionalmente, o seu ponto de fusão relativamente baixo permite que seja facilmente moldado, tornando este poliéster útil para a fabricação de peças e protótipos rápidos e para a reparação de objectos,

principalmente quando a resistência ao calor não é relevante [16]. Comercialmente, a PCL é também denominada por Polymorph, Instamorph e OOKU, entre outros nomes. Neste sentido, as possíveis aplicações deste poliéster são inúmeras, existindo a possibilidade da sua popularidade aumentar devido, por exemplo, à sua biodegradabilidade, o que sustenta a relevância da gestão dos seus resíduos.

1.2.2 Poli(ácido láctico)

O Poli(ácido láctico) ou PLA (do inglês *Polylactic acid*) é um poliéster linear e alifático (figura 1.2) que tem origem em recursos renováveis como, por exemplo, o milho, cana-de-açúcar, amido ou tapioca, e pode ser uma alternativa aos plásticos feitos a partir de petróleo. De facto, algumas avaliações de ciclo de vida demonstram que, quando comparado com os tradicionais plásticos feitos a partir de recursos não renováveis, o PLA apresenta valores menores nas emissões de gases de efeito de estufa e menor utilização de energia não renovável. No entanto, uma das maiores preocupações com a sua produção é o facto de competir com a segurança alimentar [13].

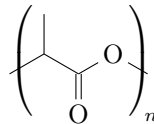


Figura 1.2: Estrutura do poli(ácido láctico)

Este poliéster é sintetizado a partir do ácido láctico que resulta da fermentação de glucose. O PLA pode ser produzido directamente a partir da poli-condensação do ácido láctico, cujo resultado é um produto de baixo peso molecular, ou através da polimerização por abertura do anel da lactida, um dímero do ácido láctico. O PLA obtido por este último método tem peso molecular elevado [17].

O ácido láctico é naturalmente produzido no corpo humano e não é conhecido nenhum efeito tóxico do mesmo para os humanos. Assim, é biocompatível o que o torna relevante para a biomedicina e, deste modo, apresenta algumas aplicações semelhantes às já referidas para a PCL, como suporte para o desenvolvimento de tecidos artificiais e na libertação controlada de fármacos, entre outros [18].

Adicionalmente, a sua temperatura de fusão é 180°C e assim pode ser utilizado em embalagens e outros materiais de uma ou poucas utilizações, como copos descartáveis. À semelhança da PCL, também é utilizado em impressões 3D no fabrico de peças e protótipos e tem ainda utilidade para a agricultura e para remediação ambiental. Pode também ser utilizado em fibras e têxteis e, neste sentido, a indústria automóvel, por exemplo, tem estudado a possibilidade de empregar este poliéster em componentes do interior de automóveis [18].

O PLA é biodegradável e a sua degradação pode ocorrer naturalmente por hidrólise dos grupos éster, uma vez que estes são sensíveis à hidrólise química e enzimática. A taxa de degradação pode variar de acordo com diversas propriedades do poliéster como a cristalinidade e o peso molecular, sendo que com o melhoramento de algumas destas características é possível alcançar taxas de degradação mais lentas, que dependendo da aplicação do poliéster pode ser relevante. Por outro lado, no contexto da economia circular, este pode ser reciclado mecânica e quimicamente, ou compostado. A sua compostagem requer

a presença de microrganismos e temperaturas superiores à sua temperatura de transição vítrea (T_g), ou seja, 60°C , sendo apenas possível em compostagem industrial [13], [1].

1.2.3 Polidioxanona

A Polidioxanona ou PDO é um polímero (figura 1.3) sintetizado através da polimerização por abertura de anel do monómero *p*-dioxanona. Este monómero tem um custo relativamente baixo uma vez que pode ser preparado através de uma reacção de apenas uma etapa com dietileno glicol [19].

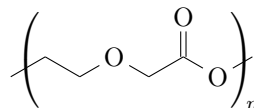


Figura 1.3: Estrutura da polidioxanona

A PDO caracteriza-se pela repetição de unidades de éter-éster e pela sua cristalinidade de cerca de 55%. A presença do grupo éter na sua cadeia principal é responsável pela sua flexibilidade [19].

Além da excelente flexibilidade, este polímero tem também excelente maleabilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. De facto, é possível verificar-se esta última propriedade *in vitro* e *in vivo*, sendo que os produtos resultantes de cada passo da sua degradação estão de acordo com os metabolitos do corpo humano. É de notar, também, que a biodegradabilidade deste poliéster deve-se à fácil hidrólise dos grupos éster. Relativamente à sua degradação microbiana no ambiente, esta tem sido investigada e já foram encontrados diversos microrganismos que degradam este polímero sintético [20].

Devido à sua biocompatibilidade, é principalmente utilizado em suturas cirúrgicas e em aparelhos de fixação de ossos e tecidos. Tal como sucede com a PCL e PLA, a copolimerização pode ser um processo relevante na optimização das propriedades dos polímeros, uma vez que se utilizam diferentes monómeros e se pode combinar as suas características relevantes [20].

1.2.4 Poli(tereftalato de etileno)

O Poli(tereftalato de etileno) ou PET (do inglês *Polyethylene Terephthalate*) é um poliéster semi-cristalino, com uma estrutura parcialmente aromática e alifática (figura 1.4), cuja síntese pode ser realizada através de diferentes métodos como, por exemplo, a condensação do ácido tereftálico (TPA do inglês *terephthalic acid*) com etileno glicol (EG) ou a transesterificação do tereftalato de dimetilo (DMT do inglês *dimethyl terephthalate*) com etileno glicol [21]. Destas reacções resultam também água e metanol, respectivamente.

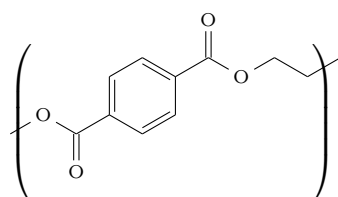


Figura 1.4: Estrutura de poli(tereftalato de etileno)

Apesar de, tipicamente, o TPA e o EG derivarem do petróleo, têm-se investigado formas de produzir PET a partir de fontes renováveis. Por exemplo, PET parcialmente derivado de fontes renováveis já se encontra comercialmente disponível. Neste caso, o EG tem origem renovável (biomassa) e o TPA mantém a sua fonte não renovável. Este último é obtido a partir da oxidação de *p*-xileno, um composto com origem em materiais de origem fóssil, e estudos têm sido feitos de forma a desenvolvê-lo a partir de etanol, que pode ter origem renovável. Assim, existe a possibilidade de obter PET a partir de fontes exclusivamente renováveis o que terá como possíveis consequências a redução de emissões de gases de estufa, bem como a redução da dependência de recursos fósseis dos produtos fabricados a partir deste poliéster [22].

Este polímero termoplástico é considerado um dos mais importantes poliésteres e apresenta propriedades relevantes e úteis, como a sua leveza, facilidade de processamento, óptima estabilidade térmica, excelente resistência ao desgaste e alta resistência química, elevada estabilidade hidrolítica, brilho e transparência, e um baixo preço de mercado. Deste modo, são inúmeras as suas aplicações, destacando-se a sua utilização em embalagens (e.g. garrafas), construção, fibras e têxteis, indústrias automóvel e médica, dispositivos electrónicos, entre outros [21], [22].

Relativamente à sua degradação, o PET é um polímero muito persistente no ambiente; de facto, a presença de anéis aromáticos na sua estrutura estabilizam os grupos éster. Contudo, é possível que ocorra degradação oxidativa e hidrólise [1].

Quanto à gestão dos seus resíduos, o PET tem uma velocidade de degradação em aterro muito baixa o que é uma desvantagem, tal como a possibilidade de emissão de hidrocarbonetos leves (metano e benzeno) gerados durante a combustão do PET para recuperação energética [23]. Adicionalmente, o PET pode ser reciclado mecanicamente ou quimicamente, sendo que a reciclagem mecânica apresenta algumas desvantagens como a perda de algumas das propriedades do material original. Este tema será desenvolvido na secção 1.3.2.

1.2.5 Poli(tereftalato de butileno)

O Poli(tereftalato de butileno) ou PBT (do inglês *polybutylene terephthalate*) é um poliéster termoplástico que pode ser sintetizado através de polimerização por condensação do ácido tereftálico (TPA) com butano-1,4-diol. Deste modo, a sua estrutura química assemelha-se à do PET (figura 1.5) [24].

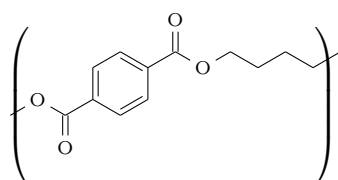


Figura 1.5: Estrutura de poli(tereftalato de butileno)

Apesar das semelhanças, o PBT apresenta menor temperatura de fusão e cristaliza mais rapidamente do que o PET. Esta última propriedade faz com que seja preferido para modelagem à escala industrial. Contudo, quando comparado com o PET, apresenta menor rigidez, resistência química semelhante e maior resistência ao impacto. Adicionalmente, este poliéster apresenta também elevada resistência ao calor e é um bom isolador eléctrico [24], [25].

Relativamente às suas aplicações, este material é especialmente importante para as indústrias eléctrica, electrónica e automóvel. Assim, destaca-se a sua utilização em conectores eléctricos, casquilhos para lâmpadas, interruptores, disjuntores e peças de painéis de instrumentos e de motores, entre outras [24].

1.3 Plástico e o Ambiente

No ano de 2000, Paul Crutzen e Eugene Stoermer sugeriram a mudança da actual época geológica para "Antropoceno", uma vez que consideraram adequado salientar o papel central do Ser Humano, das suas actividades e consequentes impactos na Terra e Atmosfera [26]. Este conceito resultou numa nova e interessante discussão, e em vários estudos, sendo de destacar, no contexto desta tese, a possibilidade do plástico ser um indicador estratigráfico da época sugerida devido à sua vasta distribuição e ao seu alto potencial de preservação nos sedimentos [27].

De facto, a dispersão do plástico pelos vários ecossistemas é elevada, havendo provas da sua presença tanto em ecossistemas naturais terrestres como aquáticos. Destacam-se alguns exemplos de locais remotos onde evidências de contaminação foram identificadas, como no Ponto Nemo no Oceano Pacífico - o local mais distante de qualquer costa no Planeta [28], na Fossa das Marianas - o local mais profundo dos oceanos [29], na Antártida [30] e no Ártico [31]. Note-se ainda que o seu transporte pode ocorrer através do ar, sendo que a descoberta de plástico nas montanhas dos Pirenéus no Sul de França estará associada a este fenómeno [32].

Relativamente aos oceanos, é de salientar o fenómeno dos “grandes depósitos de lixo” ou “ilhas de lixo” que resultam da acumulação do plástico flutuante nos giros oceânicos, sendo talvez o grande depósito de lixo do Pacífico o mais mediático com 1.6 milhões km^2 de área, cerca de 17 vezes a área de Portugal [33]. Segundo o estudo realizado por B. Lebreton et al. [33], estima-se que mais de 75% da massa do depósito seja composto por resíduos maiores que 5cm, sendo as redes de pesca (também conhecidas como “redes fantasma” ou “ghostnets”) um dos principais resíduos encontrados. Por outro lado, cerca de 94% dos fragmentos recolhidos são microplásticos, representando assim 8% da massa total.

Os microplásticos são partículas de tamanho inferior a 5mm que normalmente não são visíveis a olho nu e podem ser classificados como primários ou secundários. Esta classificação apresenta diferentes interpretações, sendo que algumas fontes consideram microplásticos primários aqueles que são intencionalmente produzidos em dimensão reduzida, como os que estão presentes em pastas de dentes, esfoliantes e detergentes, e secundários aqueles que resultam da fragmentação involuntária de itens de maior dimensão. Estima-se que a produção intencional de microplásticos represente cerca de 0.1% do total de plásticos produzidos [3].

Por outro lado, há quem considere que a diferença está no tamanho antes da emissão para o ambiente, e que, portanto, os primários têm dimensão reduzida antes da sua emissão e incluem, também, os que resultam do desgaste de pneus e de solas sintéticas de calçado (“city dust”), do escoamento agrícola - principalmente quando se utilizam lamas provenientes de estações de tratamento de águas residuais (ETAR) ou plásticos (e.g. “mulching”) na agricultura - ou da lavagem de têxteis, estimando-se que uma peça de roupa sintética liberte mais de mil fibras num ciclo de lavagem. Os microplásticos secundários,

neste contexto, resultam da degradação física ou físico-química de itens de maior dimensão como sacos de plástico ou redes de pesca no ambiente, principalmente no ambiente marinho [3],[27],[34].

É expectável que nas ETARs uma grande parte dos microplásticos seja removida mas que, ainda assim, a quantidade de fragmentos libertados na água tratada seja elevada. Neste contexto, é importante considerar também que as ETARs não são uma realidade global e que os tratamentos utilizados em alternativa não são igualmente eficazes. Também o “overflow” dos esgotos combinados é uma questão importante uma vez que estes esgotos transportam águas pluviais e águas residuais domésticas, e quando há excesso de água nestes esgotos (devido, por exemplo, ao aumento das águas pluviais) as ETARs não têm capacidade para fazer o tratamento, sendo que a emissão de microplásticos para o ambiente é directa [3].

Um estudo recente realizado pela Universidade de Newcastle [35] estima que, em média, uma pessoa pode estar a ingerir 5g de plástico por semana, o equivalente a um cartão de crédito. Esta conclusão resulta de extrapolações baseadas em informação disponível sobre a ingestão de plásticos através de comida, bebida ou por inalação. Assim, apresenta algumas limitações e recomenda que mais pesquisa seja feita neste sentido. Contudo, será através da água que bebemos (da torneira e engarrafada) que provêm a maioria dos microplásticos que ingerimos. S. Mason et al. [36] analisaram 259 garrafas de água de 11 marcas diferentes, compradas em 9 países, e concluíram que 93% apresentavam contaminação por microplásticos.

No entanto, ainda não existem conclusões bem documentadas sobre os efeitos do consumo de microplásticos no corpo humano. O relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) [3] sobre os microplásticos presentes na água para consumo conclui que estes apresentam baixo risco para a saúde humana, mas recomenda mais investigação nesta área, nomeadamente em relação à origem e caracterização dos microplásticos, à eficácia do tratamento da água, à toxicologia das partículas de plástico mais comuns e a uma melhor compreensão sobre a sua absorção e destino final após ingestão.

Outro ponto interessante abordado neste relatório são os biofilmes que se podem formar nos microplásticos, e a possibilidade destes microplásticos agirem como vectores de dispersão de patogénicos e contribuir para o aumento da resistência anti-microbiana. Todavia, para já, terão um risco potencial menor para a saúde humana que os biofilmes formados, por exemplo, nas condutas de abastecimento de água [3].

Apesar das consequências para a saúde humana ainda não serem conclusivas, já existem muitas evidências dos efeitos do plástico na vida selvagem. O efeito mais visível é dos animais que ficam presos em resíduos (geralmente de plástico) como as redes de pesca perdidas ou descartadas, cordas, balões, sacos de plástico e os aros de transporte de cerveja, que os pode impedir de se movimentarem, comer e respirar. Pode também acontecer que os animais confundam o plástico com comida, e a sua ingestão pode ser letal, tanto directamente como por acumulação no sistema digestivo. Outros problemas a considerar são o cobrimento de seres vivos por resíduos, o que pode criar ambientes anóxicos, reduzir as taxas de fotossíntese, etc., e ainda a possibilidade do plástico criar novos habitats para espécies que de outra forma não se fixariam (“alien”) [37].

Adicionalmente, a presença de resíduos de plástico na rua, em zonas costeiras e outros locais, pode per-

turbar a qualidade de vida e bem-estar das populações humanas e afectar actividades económicas como o turismo. Existe ainda a possibilidade destes resíduos obstruírem esgotos e impedirem a correcta drenagem das águas, abrindo caminho para potenciais riscos de saneamento [3]. Já os plásticos transportados por via aérea podem adsorver contaminantes, como, por exemplo, HAPs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos) e metais em zonas urbanas [35]. Também a sua incineração pode contribuir para a poluição atmosférica, sendo que os impactos desta actividade para a saúde e ambiente dependem de alguns factores como a tecnologia utilizada para o controlo das emissões [5].

Hoje em dia, a incineração é um dos três principais destinos do plástico após consumo, juntamente com a reciclagem e a deposição em aterros. Segundo R. Geyer et al. [5], estima-se que até 2017 o total de plástico virgem produzido foi 8300 Mt (milhões de toneladas métricas) e que, até 2015, o total de resíduos de plástico produzidos aproximou-se das 6300 Mt. Deste valor, cerca de 9% terá sido reciclado, 12% incinerado e os restantes 79% acumularam-se em aterros sanitários ou no ambiente.

1.3.1 Degradação de plásticos

Relativamente à degradação dos plásticos, ou seja, à alteração das suas propriedades por acção de agentes químicos, físicos e/ou biológicos, destacam-se os principais tipos de mecanismo: despolimerização, cisão de ligações na cadeia principal ou nos grupos laterais, e eliminação de cadeias laterais [10].

Existem diferentes tipos de degradação dependendo dos agentes que iniciam a reacção: se o agente principal for, por exemplo, calor, está-se perante degradação térmica; se ao calor se juntar oxigénio, esta será termo-oxidativa e no caso de agentes biológicos, será biodegradação (aeróbia ou anaeróbia). Se for ataque químico, o tipo de degradação varia, sendo a hidrólise, a ozonólise e a degradação catalítica alguns exemplos. Por fim, à radiação UV está associada a fotodegradação e a degradação foto-oxidativa, e à tensão corresponde a degradação mecânica [10].

Neste contexto, é interessante mencionar os plásticos compostáveis, os biodegradáveis e os oxo-degradáveis, sendo que a informação existente sobre estes nem sempre é consensual. Por um lado, considera-se que a degradação de um material consiste na sua desintegração em pequenas partículas através de diferentes processos, devido à acção de agentes abióticos, como a radiação UV ou a temperatura, e/ou agentes bióticos, como microorganismos. Quando os microorganismos actuam, estamos perante biodegradação e o plástico pode decompor-se em dióxido de carbono (biodegradação aeróbia) ou metano (biodegradação anaeróbia), água e biomassa. Por outro lado, considera-se a compostagem como uma “biodegradação melhorada” na medida em que as condições (por exemplo, o arejamento) são controladas e o produto deste processo pode ser utilizado como “corrector de solos” devido aos seus nutrientes [38].

Teoricamente, a maioria dos materiais, incluindo os plásticos convencionais, podem biodegradar-se em ambiente aberto quando se fragmentam em partículas cuja massa molecular é reduzida o suficiente para permitir a biodegradação. Contudo, esta biodegradação pode demorar centenas de anos ou mais [38].

Relativamente aos plásticos considerados “biodegradáveis” nem todos se decompõem rapidamente em ambiente aberto, sendo muitas vezes necessárias condições específicas para este processo ocorrer em tempo útil. Também os plásticos “compostáveis” podem não ser adequados a compostagem doméstica e afectar a qualidade dos materiais resultantes da sua reciclagem [4].

Deste modo, a União Europeia (UE) defende a criação de um quadro regulamentar claro para estes tipos de plásticos, com as suas definições e rotulagem uniformizadas de forma a que a recolha e tratamento destes produtos seja adequado. Uma vez que estes materiais podem ser interessantes para diversas aplicações, é favorável o melhoramento destes factores [4].

Por fim, os já mencionados plásticos oxodegradáveis contêm aditivos que aceleram a sua fragmentação quando expostos a radiação UV. Esta fragmentação pode levar à formação de microplásticos e, segundo os seus defensores, pode acelerar o processo de biodegradação já referido. No entanto, a UE não considera que estes sejam vantajosos, uma vez que a biodegradação pode não ocorrer em tempo útil no ambiente, pois depende da massa das partículas, e a formação de microplásticos tem consequências negativas associadas. Assim, a UE pretende restringir a utilização destes materiais [4],[38].

1.3.2 Gestão e valorização de resíduos

Na secção anterior é possível concluir que um ponto importante é a gestão dos resíduos, destacando-se a recolha, triagem, eliminação e valorização dos mesmos.

Segundo a directiva da UE relativa aos resíduos (2008/98/CE) [39], define-se como resíduo um objecto ou substância descartado pelo seu proprietário, destacando-se também neste documento o estabelecimento de uma hierarquia para a gestão dos resíduos:

- Prevenção e redução
- Preparação para reutilização
- Reciclagem
- Outros tipos de valorização
- Eliminação

Assim, a prevenção e redução da produção de resíduos está no topo da hierarquia e deve ser incentivada. No caso dos plásticos, os regimes de responsabilidade alargada ao produtor, a redução da utilização de artigos descartáveis e sobre-embalagens e o incentivo à reutilização de embalagens são alguns exemplos de medidas que se podem tomar no sentido da redução e prevenção de resíduos [4]. Por seu lado, processos de eliminação, ou seja, operações que não são de valorização, como deposição em aterros sanitários, devem ser evitados [39].

Considera-se que operações de valorização consistem na transformação de resíduos em materiais, produtos ou substâncias com um fim útil e que permitem a substituição de outros, sendo a compostagem, a digestão anaeróbia e a reciclagem alguns exemplos de operações de valorização [39]. Ao evitar-se que os resíduos sejam eliminados e tornando-os em novos recursos, é possível desenvolver-se uma economia circular, contrária à convencional economia linear.

A reciclagem é um tipo de valorização não energética, em que os resíduos de um material são convertidos num produto que pode ou não ter o mesmo fim do produto original, podendo este processo ser mecânico ou químico [39].

Tipicamente, a reciclagem mecânica consiste em 4 passos: triagem dos materiais, corte em pedaços (“shredding”), lavagem e secagem, e derretimento e reprocessamento em “pellets” ou directamente em

produtos. Este processo apresenta algumas desvantagens como a limitação do número de ciclos de reciclagem e a possível perda de propriedades mecânicas dos materiais; no entanto, o material obtido pode ser utilizado para aplicações com menos exigências ou pode ser misturado com a matéria-prima ou aditivos. Também sistemas de recolha selectiva com incentivo (como reembolso do valor da tara) podem permitir a obtenção de um material reciclado de alta qualidade [13], [40].

A reciclagem química consiste na aplicação de processos químicos para a recaptura da unidade monomérica dos resíduos de plástico ou na conversão directa noutros materiais úteis. Assim, apresenta algumas vantagens relativamente à reciclagem mecânica, como permitir a obtenção de materiais com as suas propriedades iniciais preservadas e ter potencial para a produção de materiais de valor acrescentado a partir dos resíduos. Porém, os custos associados a este tipo de reciclagem podem ser superiores à aquisição de matéria prima para a produção de plásticos (por exemplo, petróleo) [13].

No contexto dos plásticos biodegradáveis, a reciclagem química mantém-se relevante na medida em que permite a conservação da matéria-prima, previne a degradação destes materiais em dióxido de carbono (ou metano) e a sua consequente emissão para o ambiente [6].

1.4 Despolimerização redutiva

A reciclagem química de resíduos plásticos pode ser conseguida através de hidrólise, metanólise, glicólise ou transesterificação [7]. No entanto, estas reacções não apresentam um custo competitivo com o custo da utilização de monómeros derivados de recursos fósseis. Adicionalmente, a baixa solubilidade dos resíduos plásticos e a presença de aditivos ou de misturas de plásticos, contribuem para a baixa selectividade destes métodos e para a necessidade de condições mais rigorosas para a realização das reacções [41].

Assim, outros métodos têm sido estudados, e, no contexto da economia circular, tem-se procurado que os compostos resultantes da despolimerização possam ser utilizados na produção de novos plásticos ou de compostos de valor acrescentado, ou seja, valorizando os resíduos plásticos.

Neste contexto, surge a procura por métodos de despolimerização selectiva, como a despolimerização redutiva que ocorre na presença de agentes redutores e catalisadores redox. A quebra de ligações C-O por redução promove a despolimerização de plásticos oxigenados, como poliéteres, poliésteres e policarbonatos, e a formação de álcoois e alcanos [41].

Na literatura, destacam-se os trabalhos realizados pelos grupos de Robertson [42] e D. Milstein, que iniciaram estudos neste sentido, nomeadamente a despolimerização redutiva de poliésteres em dióis e de policarbonatos em glicol e metanol, por hidrogenação catalítica, utilizando catalisadores de ruténio [7].

Como exemplo, podemos citar a despolimerização de poliésteres realizada por Robertson [42], cujos catalisadores utilizados foram os complexos de ruténio **1** e **2**. Este método foi aplicado com sucesso na redução de um polímero linear alifático na presença do complexo **1**, utilizando uma pressão de hidrogénio de 13,6 atm em anisole a 120°C, produzindo 1,10-decandiol com 80% de rendimento (figura 1.6).

A hidrogenação do PLA foi investigada utilizando o catalisador **2** e H₂ (54,4 atm) em anisole/THF a 160°C, originando 1,2-propanodiol com uma conversão superior a 99% (figura 1.6). Por outro lado, com o catalisador **1** não se deu a despolimerização do PLA. Relativamente ao PET, a sua hidrogenação também

foi estudada com o catalisador **2** e nas mesmas condições reaccionais descritas para o PLA, tendo-se obtido 1,4-benzenodimetanol e etileno glicol com conversão superior a 99%. (figura 1.6).

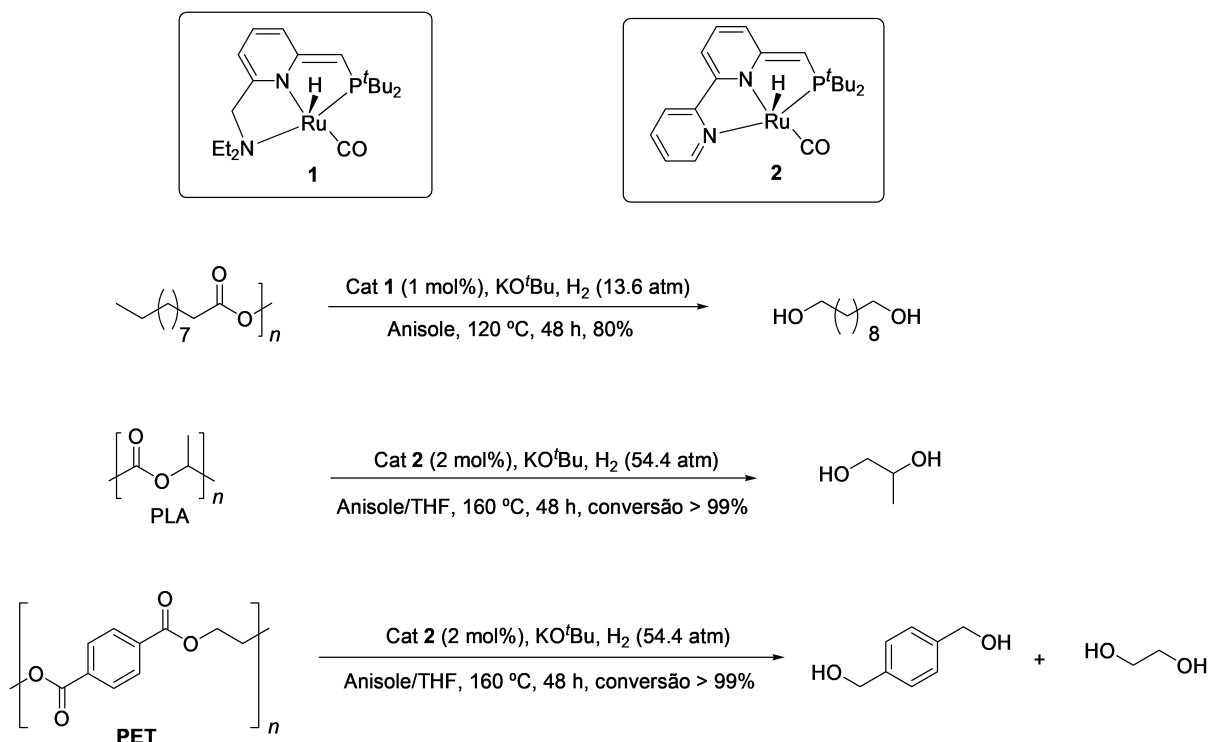


Figura 1.6: Hidrogenação catalítica de poliésteres catalisada pelos complexos de ruténio **1** e **2** (adaptado de Robertson et al. [42])

Apesar deste método utilizar hidrogénio molecular (H_2) como agente redutor que tem um custo viável, apresenta algumas desvantagens como a utilização de equipamento dispendioso, elevada temperatura da reacção e a utilização de um catalisador de metal nobre [41].

Outros grupos de investigação, como o de M. Clarke [43] e o de J. Klankermayer [7], prosseguiram o estudo da hidrogenólise com catalisadores de Ru.

Posteriormente, T. Cantat e os seus colaboradores [41] estudaram a despolimerização redutiva de resíduos de plástico utilizando silanos como agentes redutores, considerando que o moderado potencial de redução da ligação Si-H e a forte afinidade dos átomos de silício com átomos de oxigénio podem facilitar o processo.

Assim, inicialmente, foi estudada a aplicação de dois catalisadores sem metais, disponíveis comercialmente, nomeadamente $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ e $[\text{Ph}_3\text{C}^+, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$. Estes catalisadores mostraram-se compatíveis com a utilização de tetrametildissiloxano (TMDS) e poli(metil-hidrossiloxano) (PMHS) como agentes redutores, que são subprodutos da indústria do silicone, estáveis ao ar, não tóxicos e economicamente viáveis. As reacções foram realizadas à temperatura ambiente e também foram ocorreram de forma eficaz na presença de dez aditivos.

Por exemplo, a despolimerização de uma amostra comercial de PLA com trietilsilano (Et_3SiH ; 3,3 equiv.) usando 5 mol% de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ em diclorometano à temperatura ambiente, originou o éter dissililado com 65% de rendimento (figura 1.7). Quando essa reacção foi realizada com 1,1,3,3-tetrametildissiloxano

(TMDS, 2 equiv.) e 2 mol% de $B(C_6F_5)_3$, foi obtido propano com excelente rendimento (>99%) após apenas 1h de reacção (figura 1.7).

A despolimerização reductiva do PET, obtida a partir de resíduos de uma garrafa Perrier, também foi investigada com Et_3SiH (4,3 equiv.) na presença de 2 mol% de $B(C_6F_5)_3$ à temperatura ambiente, produzindo os dois éteres dissililados com bons rendimentos (figura 1.7). O etileno glicol e o 1,4-benzenodimetanol foram também obtidos por hidrólise desses éteres por reacção com $TBAF \cdot 3H_2O$ (2,1 equiv.).

Estes autores investigaram ainda a despolimerização do PET usando os silanos TMDS (6 equiv.) e PMHS (11 equiv.) como agentes redutores. Curiosamente, estas condições reaccionais originaram a formação de *p*-xileno com 82% e 75% de rendimento, respectivamente, e etano (figura 1.7).

Apesar dos bons resultados apresentados, este método apresenta algumas desvantagens como a necessidade de grandes quantidades de catalisador, a incompatibilidade do catalisador com vários solventes e o seu custo elevado [6].

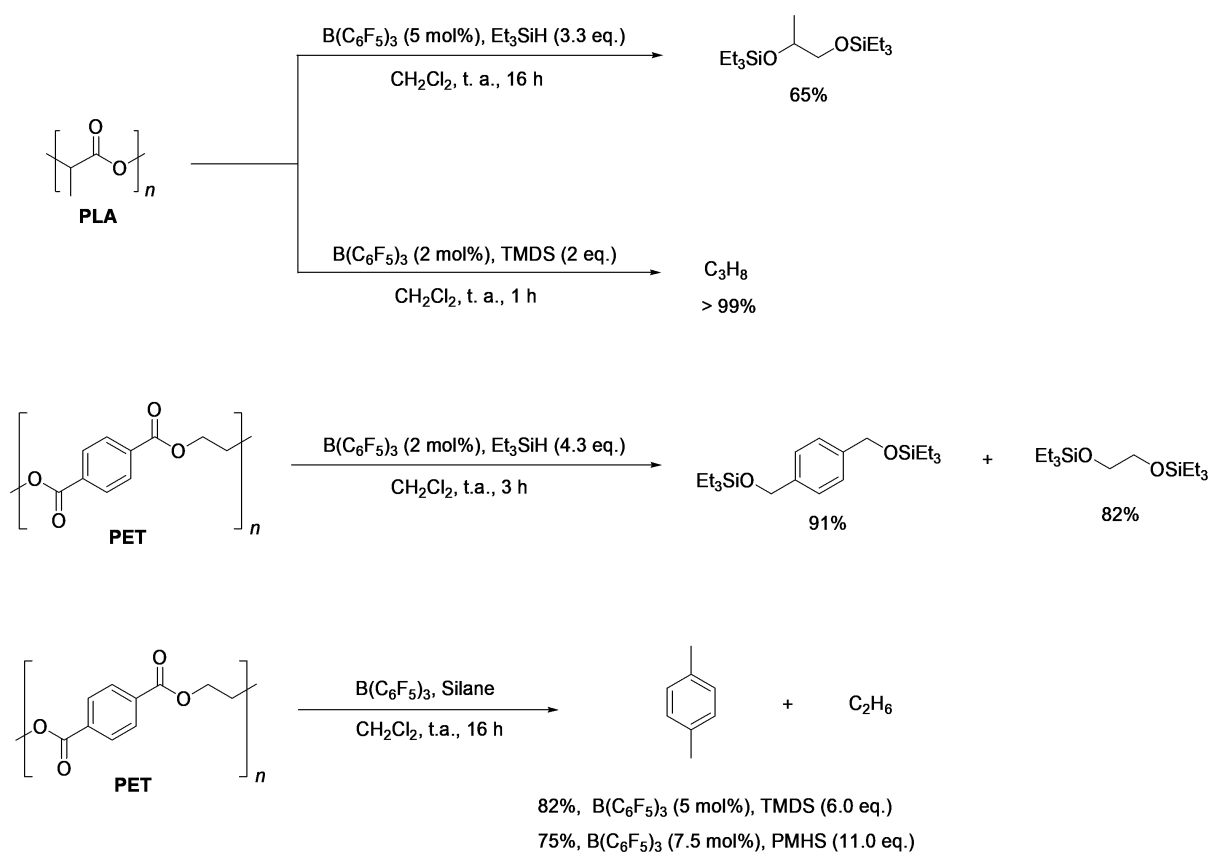


Figura 1.7: Despolimerização reductiva do PLA e PET com o sistema silano/ $B(C_6F_5)_3$ (adaptado de E. Feghali e T. Cantat [41])

T. Cantat [6] também investigou a despolimerização reductiva de poliésteres usando silanos como agentes redutores e o complexo de irídio $[Ir(PCP)H(THF)][B(C_6F_5)_4]$ ($PCP = 1,3-(t-Bu_2P)_2C_6H_3$) **3** como catalisador. Em geral, este novo sistema catalítico conduziu à síntese selectiva de éteres sililados ou hidrocarbonetos, controlando a temperatura de reacção e usando baixa quantidade de catalisador.

Por exemplo, a reacção a partir de uma amostra comercial de PCL granulado com Et_3SiH (3 equiv.) na

presença de 0,3 mol% do catalisador em clorobenzeno à temperatura ambiente, originou o éter dissililado do 1,6-hexanodiol com 99% após 2 h (figura 1.8). A despolimerização reductiva de PCL foi também realizada à temperatura mais alta (110°C) usando 6 equiv. de TMDS e 0,3mol% de catalisador **3**, tendo levado à redução dos éteres intermediários, originando hexano e siloxanos com rendimentos quantitativos (figura 1.8).

O sistema catalítico Et_3SiH /catalisador **3** foi também aplicado na despolimerização de PDO. No entanto, à temperatura ambiente, a redução não ocorreu. A 65°C, o PDO foi eficientemente reduzido, produzindo uma mistura dos dois éteres dissililados - dietileno glicol dissililado (**DEG-Si**) (82%) e etileno glicol dissililado (**EG-Si**) (18%) - juntamente com etano gasoso e o siloxano $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$ (figura 1.8).

A despolimerização do PLA com Et_3SiH (3 equiv.) na presença do complexo de irídio **3** (0,5 mol%) também originou uma mistura de propileno glicol dissililado (**PG-Si**) (64%) e o produto sobre reduzido $n\text{PrOSi}$ (31%); contudo, esta reacção requereu mais tempo (60 h) (figura 1.8). Esta despolimerização do PLA foi também realizada com TMDS (2 equiv.) na presença de 1 mol% do complexo de irídio **3** a 110°C, produzindo propano e polissiloxano com rendimentos quantitativos após 12 h (figura 1.8).

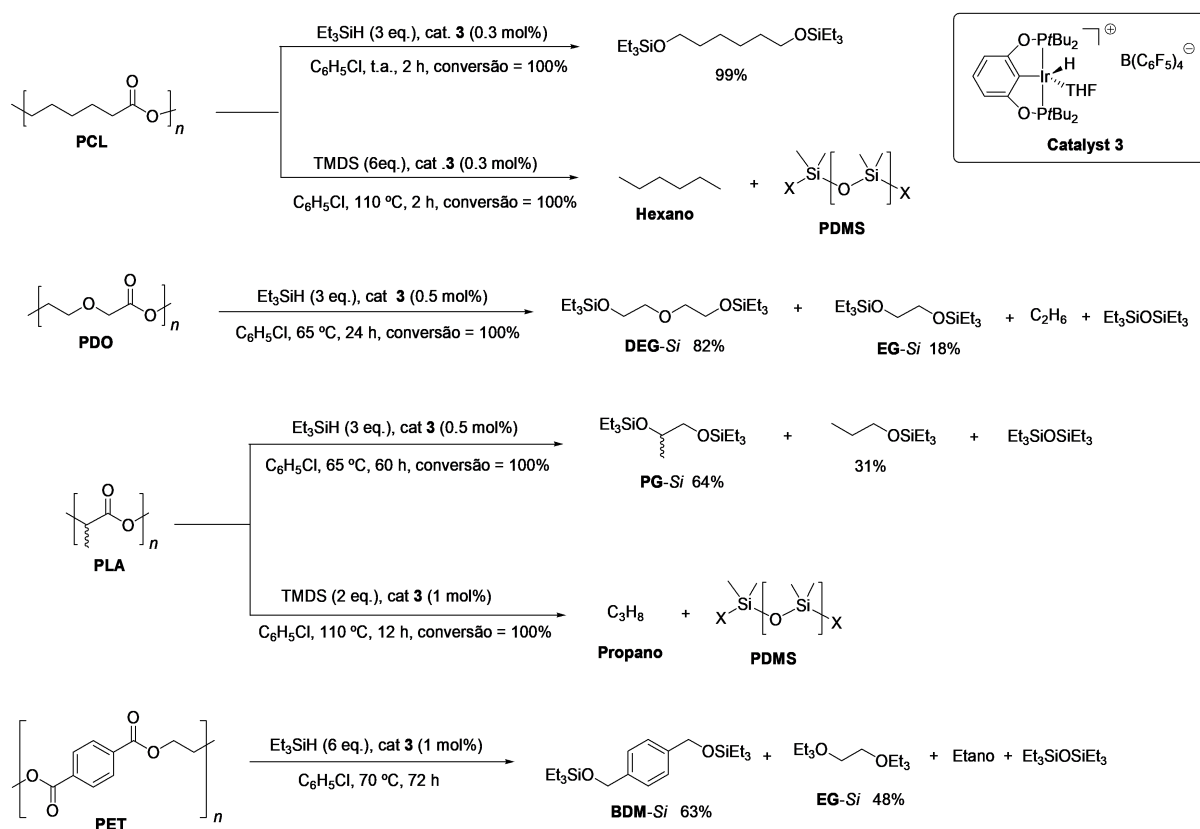


Figura 1.8: Despolimerização reductiva de poliésteres com o sistema silano/complexo de irídio **3** (adaptado de L. Monsigny, J. C. Berthet e T. Cantat [6])

Estes autores testaram ainda a eficiência do complexo de irídio **3** (1 mol%) na despolimerização do PET, obtido a partir de fibras comerciais de Dacron ou pequenos pedaços de garrafas Evian, finamente moídos e secos, utilizando um ligeiro excesso de Et_3SiH (6 equiv.) a 70°C, obtendo uma mistura de

1,4-benzenodimetanol dissililado (**BDM-Si**) e **EG-Si** com 63% e 48% de rendimento, respectivamente (figura 1.8).

Porém, este método também apresenta algumas desvantagens como o facto de ser necessária a hidrólise dos produtos sililados para a obtenção dos álcoois e o preço do catalisador utilizado ser um obstáculo para o desenvolvimento do scale-up [6].

Em 2006, Fernandes e os seus colaboradores [44] demonstraram que o dioxo-complexo molibdénio (MoO_2Cl_2) é um excelente catalisador para a redução de ésteres alifáticos e aromáticos nos respectivos álcoois, utilizando silanos como agentes redutores. Na figura 1.9 são apresentados alguns exemplos da redução de ésteres com o sistema catalítico $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2$.

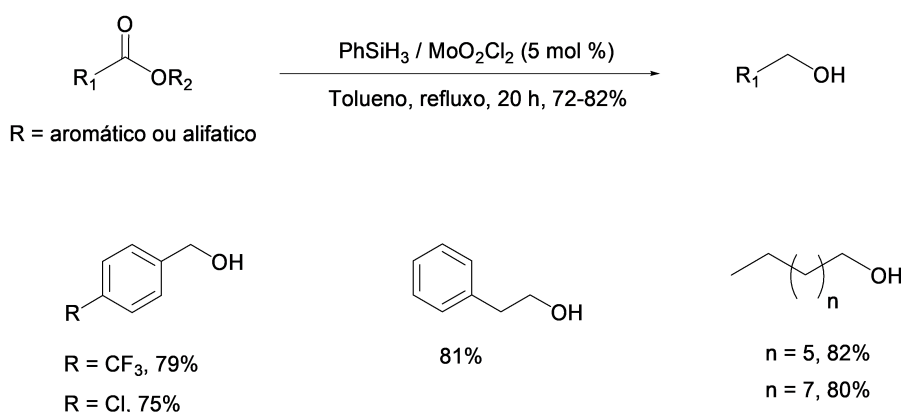


Figura 1.9: Redução de ésteres com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (adaptado de A. C. Fernandes e C. C. Romão [44])

Estes autores verificaram ainda que não ocorre reacção de redução quando o éster 4-clorobenzoato de metilo foi tratado com MoO_2Cl_2 sem fenilsilano ou com excesso de fenilsilano mas sem catalisador em tolueno à temperatura de refluxo. Estes resultados sugerem que o MoO_2Cl_2 catalisa a redução por activação do silano, produzindo um hidreto (Mo-H). Para confirmar este resultado, estes autores realizaram ainda a reacção do éster 4-clorobenzoato de metilo com fenilsilano deuterado (PhSiD_3), nas mesmas condições reaccionais, verificando por ^1H RMN a incorporação de dois átomos de deutério no carbono do grupo carbonilo (figura 1.10). Este resultado é consistente com a formação de um alquil sililacetal, resultante da reacção entre o éster e o hidreto (Mo-H), que é facilmente convertido no aldeído correspondente. Em seguida, o aldeído reage com um segundo equivalente do hidreto (Mo-H), originando um éter sililado, que é rapidamente hidrolisado ao álcool.

Tendo por base estes excelentes resultados obtidos na redução de ésteres, tornou-se interessante estudar nesta tese a eficiência do sistema silano/ MoO_2Cl_2 na despolimerização reductiva de vários poliésteres, nomeadamente na valorização de resíduos plásticos, obtidos dos resíduos domésticos e de várias indústrias.

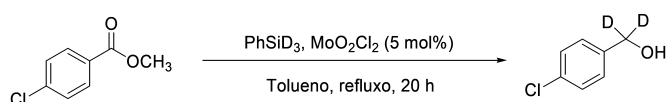


Figura 1.10: Redução do 4-clorobenzoato de metilo com o sistema $\text{PhSiD}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (adaptado de A. C. Fernandes e C. C. Romão [44])

2 Parte experimental

Neste capítulo são apresentadas as técnicas utilizadas para a realização e monitorização das reacções de despolimerização dos vários polímeros utilizando diferentes agentes redutores (silanos), solventes e temperaturas.

2.1 Considerações gerais

Relativamente aos substratos utilizados, os granulados de PCL, PDO, DMT e PBT foram adquiridos comercialmente e utilizados como recebidos.

Quanto ao PLA utilizado neste estudo, foi obtido de um copo de bebida, gentilmente cedido pela C2Catering e de um tinteiro vermelho de impressora 3D, ambos cortados em pedaços pequenos e sem tratamento posterior.

O sistema catalítico silano/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi ainda aplicado a outros resíduos de plástico, tendo-se utilizado um fio de sutura MONOPLUS em PDO, gentilmente cedido pela B Braun Medical Portugal e uma peça de PBT utilizada na indústria automóvel, nomeadamente a tampa do distribuidor de ignição. Foi aplicado o procedimento anterior a ambos: corte em pedaços pequenos e sem tratamento adicional.

Por fim, o PET utilizado neste estudo foi obtido de uma garrafa Evian finamente moída, sem tratamento posterior. Foram ainda utilizados outros produtos para complementar o estudo, nomeadamente o enchimento de uma almofada e uma t-shirt, devidamente cortados em pedaços de dimensão reduzida e sem tratamento posterior.

Todas as reacções foram realizadas em atmosfera ambiente e sem utilização de solventes secos. Os solventes tolueno, dioxano, THF, clorobenzeno e éter dietílico foram adquiridos a partir de fornecedores comerciais, tal como o molibdato de sódio (Na_2MoO_4), o ácido clorídrico (HCl), o sulfato de magnésio (MgSO_4), o mesitileno e o furano e ainda os vários silanos: PhSiH_3 , DMPS, Et_3SiH , Pr_3SiH , Ph_3SiH e PMHS. Nenhum destes reagentes foi purificado antes da sua utilização.

Os espectros de ^1H RMN das misturas reaccionais e dos padrões foram traçados nos espectrómetros Bruker Avance II+ 400 MHz e 300 MHz. Os deslocamentos químicos são apresentados em partes por milhão (ppm).

Para complementar o estudo da despolimerização redutiva da PCL, utilizou-se a técnica de espectrometria de massa para confirmar a formação de 1,6-hexanodiol, recorrendo-se a um espectrómetro de massa com analisador do tipo trapa de iões LQFleet, equipado com uma fonte de ionização por *electrospray* (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). A formação de propano a partir de PLA foi confirmada por cromatografia gasosa (CG) num cromatógrafo de gases da série Agilent Technologies

7820A, utilizando-se Hélio como gás transportador, um detector FID e uma coluna capilar BP20/SGE ($30m \times 0.22mm \times 0.25\mu m$).

Para verificar a estabilidade do catalisador, foi realizada espectroscopia de infravermelhos utilizando-se o espectrômetro DT/IR-4100 type A, com um detector TGS e resolução de 2 cm^{-1} .

As reações descritas neste trabalho foram repetidas várias vezes e apresentaram resultados concordes. No presente trabalho são apresentados os melhores resultados.

2.2 Preparação da solução etérea de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

A uma solução de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 mmol, 4,84g) em água (8 mL), adicionou-se HCl concentrado (200 mmol, 17 g). Seguidamente, a mistura reaccional foi agitada numa placa de agitação magnética durante cerca de 15 minutos à temperatura ambiente, tendo-se obtido NaCl cristalizado. Após filtração, adicionou-se éter dietílico (30 mL) e agitou-se a mistura durante aproximadamente 2 minutos. Posteriormente, procedeu-se à separação da fase etérea numa ampola de decantação. O processo foi repetido duas vezes. Adicionou-se sulfato de magnésio anidro (4 g) aos extractos de éter dietílico e deixou-se em agitação durante 15 minutos. De seguida filtrou-se a solução e o sulfato de magnésio foi lavado com éter. Por fim, o filtrado foi colocado num balão volumétrico e adicionou-se éter de forma a perfazer os 100 mL.

Para determinar a concentração da solução do catalisador foram retiradas várias amostras de 3 mL desta solução, que foram evaporadas de forma a determinar a massa de catalisador. Concluiu-se que a concentração da solução do catalisador é de 0,302 M.

Durante a realização desta tese (dez meses), a solução etérea deste catalisador permaneceu inalterável, mantendo-se límpida e sem alterações na sua cor (figura 2.1). Ao fim de 10 meses após a sua preparação, testou-se a sua estabilidade por espectroscopia de infravermelhos, comparando os desvios obtidos com valores teóricos (figura 2.2).

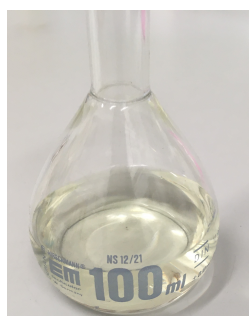


Figura 2.1: Solução de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em éter dietílico ao fim de 10 meses

Na figura 2.2 é apresentado o espectro no infravermelho da solução de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ que foi evaporada à secura e o resíduo foi em seguida dissolvido em diclorometano. A solução foi evaporada uma vez que as bandas do éter dietílico estariam na zona entre 1000 e 800 cm^{-1} e poderia haver sobreposição com as bandas dos grupos oxo do catalisador.

A análise do espectro de infra-vermelho permitiu concluir que as bandas a 705 cm^{-1} , 739 cm^{-1} e 1266 cm^{-1} corresponderiam ao diclorometano.

Verifica-se, assim, que as bandas a 959 cm^{-1} e 920 cm^{-1} pertencentes aos grupos oxo estão de acordo com os valores descritos na literatura (963 cm^{-1} e 924 cm^{-1}) [45], confirmando a estabilidade desta solução ao ar após 10 meses.

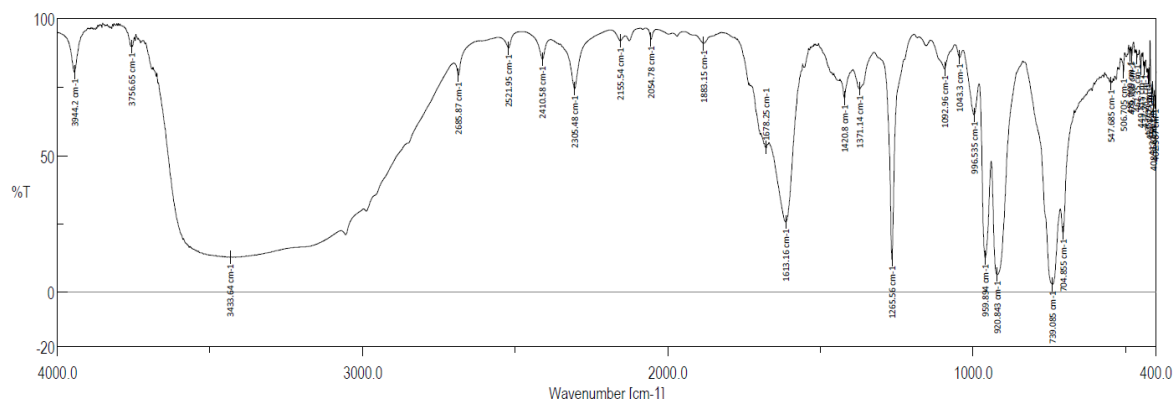


Figura 2.2: Espectro de infravermelho da solução de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em diclorometano

2.2.1 Despolimerização redutiva de PCL com o sistema catalítico PMHS/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young (figura 2.3) contendo granulado de PCL (0,5 mmol, 57 mg) em tolueno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (2 mol%) e PMHS (1,0 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 48 h. O rendimento de 1,6-hexanodiol foi determinado por ^1H RMN usando mesitileno como padrão interno.



Figura 2.3: Montagem de um *schlenk* fechado equipado com uma torneira J. Young numa placa de aquecimento com agitação magnética

2.2.2 Despolimerização redutiva de PCL com o sistema catalítico

PhSiH₃/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo o granulado de PCL (0,5 mmol, 57 mg) em tolueno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (1 mol%) e PhSiH₃ (0,75 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 20 h. O rendimento de 1,6-hexanodiol foi determinado por ¹H RMN usando mesitileno como padrão interno.

2.2.3 Uso do catalisador MoO₂Cl₂(H₂O)₂ em vários ciclos

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo granulado de PCL (0,25 mmol, 28,5 mg) em tolueno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (1 mol%) e PhSiH₃ (0,375 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 24 h. Após arrefecimento, o rendimento do 1,6-hexanodiol foi determinado por ¹H RMN usando mesitileno (0,25 mmol) como padrão interno. Nos ciclos catalíticos seguintes, foi adicionado PCL (0,25 mmol), PhSiH₃ (0,375 mmol) e mesitileno (0,25 mmol) à mistura reaccional e agitou-se a 110°C durante 24 h. Após arrefecimento, repetiu-se o processo já referido para a determinação dos rendimentos.

2.2.4 Reacção de 1,6-hexanodiol com o sistema PMHS/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo granulado de 1,6-hexanodiol (0,5 mmol, 59 mg) em tolueno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (1 mol%) e PMHS (1,0 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 48 h.

2.2.5 Despolimerização redutiva de PLA com o sistema catalítico

PMHS/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo pequenos pedaços de um copo de PLA (0,5 mmol, 36 mg) em tolueno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (2 mol%) e PMHS (1,0 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 40 h. A conversão de PLA foi determinada por ¹H RMN usando mesitileno como padrão interno.

2.2.6 Procedimento geral para a despolimerização redutiva de amostras de PLA com o sistema catalítico PhSiH₃/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo a amostra de PLA (0,5 mmol, 36 mg) em tolueno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (1 mol%) e PhSiH₃ (0,75 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 20 h. A conversão de PLA foi determinada por ¹H RMN usando mesitileno como padrão interno.

2.2.7 Despolimerização redutiva de PLA em escala maior com o sistema catalítico PMHS/ MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um balão de fundo redondo contendo pequenos pedaços de um copo de PLA (10 mmol, 720 mg) em tolueno (30 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (5 mol%) e PMHS (1,0 mmol). A mistura reaccional foi agitada a 110°C. A conversão de PLA foi determinada por ¹H RMN usando mesitileno como padrão interno.

2.2.8 Reacção de 1,2-propanodiol com o sistema PhSiH₃/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo 1,2-propanodiol (0,5 mmol, 0,04 mL) em tolueno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (1 mol%) e PhSiH₃ (0,75 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 30 h.

2.2.9 Procedimento geral para a despolimerização redutiva de amostras de PDO com o sistema catalítico PhSiH₃/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo a amostra de PDO granulado (0,5 mmol, 51 mg) em clorobenzeno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (2 mol%) e PhSiH₃ (1,0 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 20 h. O rendimento do etileno glicol foi determinado por ¹H RMN usando mesitileno como padrão interno.

2.2.10 Procedimento geral para a despolimerização redutiva de amostras de PET com o sistema PhSiH₃/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo a amostra de PET (0,25 mmol, 48 mg) em clorobenzeno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (5 mol%) e PhSiH₃ (1,5 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 160°C durante 4 dias. O rendimento de *p*-xileno foi determinado por ¹H RMN usando furano como padrão interno.

2.2.11 Reacção do tereftalato de dimetilo com o sistema PhSiH₃/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo o granulado de DMT (0,25 mmol, 48,5 mg) em clorobenzeno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (5 mol%) e PhSiH₃ (1,5 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 24 h. A conversão de tereftalato de dimetilo foi determinada por ¹H RMN utilizando furano como padrão interno.

2.2.12 Procedimento geral para a despolimerização redutiva de amostras de PBT com o sistema PhSiH₃/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo pedaços da amostra de PBT (0,25 mmol, 55 mg) em clorobenzeno (2 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (5 mol%) e PhSiH₃

(1,5 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 160°C durante 4 dias. O rendimento de *p*-xileno foi determinado por ¹H RMN usando furano como padrão interno.

2.2.13 Despolimerização redutiva de uma mistura de PCL, PLA e PET com o sistema PMHS/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

A um *schlenk* equipado com uma torneira J. Young contendo granulado de PCL (0,5 mmol, 57 mg), pedaços de copo de PLA (0,5 mmol, 36 mg) e pedaços de garrafa de PET moída (0,5 mmol, 48 mg) em clorobenzeno (6 mL), adicionou-se a solução etérea de MoO₂Cl₂(H₂O)₂ (2 mol%) e PMHS (3 mmol). A mistura reaccional foi agitada no *schlenk* fechado a 110°C durante 48 h. A formação dos produtos foi identificada por ¹H RMN.

3 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a investigação sobre a despolimerização redutiva de diversos poliésteres, nomeadamente PCL, PLA, PDO, PET e PBT, e ainda de produtos fabricados a partir destes materiais, utilizando o sistema catalítico silano/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

O trabalho foi iniciado com a preparação de uma solução etérea do catalisador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ segundo o procedimento proposto por Arnáiz et al. [46] e descrito no capítulo 2. Este catalisador apresenta diversas vantagens como conter um metal não tóxico, ser estável ao ar, o que permite a realização das reacções sob atmosfera ambiente, e ainda ser preparado a partir de um composto de molibdénio relativamente barato.

3.1 Despolimerização redutiva da PCL

O primeiro polímero analisado nesta tese foi a PCL, tendo-se estudado a despolimerização de uma amostra de PCL granulado (figura 3.1) utilizando-se diferentes quantidades do catalisador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, diferentes silanos como agentes redutores e ainda vários solventes, temperaturas e tempos reaccionais. Os resultados são apresentados na tabela 3.1.



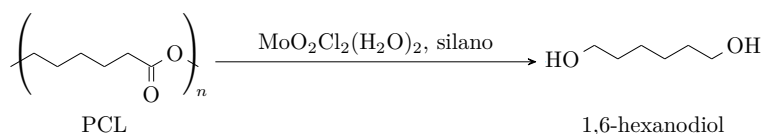
Figura 3.1: Granulado de PCL

A reacção com 2 equiv. do agente redutor PMHS e 2 mol% de catalisador conduziu à obtenção de bons resultados ao fim de 48 h, nomeadamente 95% de conversão e 84% de rendimento de 1,6-hexanodiol (entrada 1, tabela 3.1). Apesar de necessitar de 48 h, esta reacção utiliza PMHS, um sub-produto da indústria do silicone, barato, ecológico e de fácil manuseamento.

Na figura 3.2 é possível observar os espectros de ^1H RMN da mistura reaccional acima descrita ao fim de 48 h (C), da PCL (A) e do 1,6-hexanodiol (B). Através da sua análise, é possível observar o desaparecimento dos sinais pertencentes à PCL e o aparecimento dos sinais correspondentes à formação do 1,6-hexanodiol. Deste modo, destaca-se a ausência do sinal a δ 4,1 ppm, correspondente à PCL e o aparecimento do sinal a δ 3,6 ppm, referente ao 1,6-hexanodiol, confirmando a conversão de PCL no diol esperado.

Adicionalmente, foi possível confirmar a conversão da PCL em 1,6-hexanodiol através de espectrometria

Tabela 3.1: Despolimerização reductiva da PCL utilizando diferentes silanos^a



Reacção	MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₂ (mol%)	Silano	Silano (equiv.)	Solvente	T (°C)	t (h)	Conversão (%)	Produto ^b (%)
1	2	PMHS	2	Tolueno	110	48	95	84
2	1	PhSiH ₃	1,5	Tolueno	110	20	100	85
3	1	PhSiH ₃	1,5	Tolueno	80	24	95	81
4	1	PhSiH ₃	1,5	Tolueno	TAmb	48	sem reacção	-
5	1	PhSiH ₃	1,5	THF	110	24	75	69(25) ^c
6	5	DMPS	3	Tolueno	110	24	80	78(20) ^c
7	5	Ph ₃ SiH	3	Tolueno	110	48	sem reacção	-
8	5	Pr ₃ SiH	3	Tolueno	110	48	sem reacção	-
9	5	Et ₃ SiH	3	Tolueno	110	48	sem reacção	-
10	5	-	-	Tolueno	110	48	sem reacção	-
11	-	PhSiH ₃	2	Tolueno	110	48	sem reacção	-

^a As reacções foram realizadas com 0,5 mmol de PCL;

^b Os rendimentos foram determinados por ¹H RMN usando mesitileno como padrão interno;

^c Rendimento PCL.

de massa. O espectro de massa traçado no modo ESI positivo (figura 3.3) apresentou um pico a m/z 118,95, atribuído à molécula protonada $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2)+\text{H}]^+$, confirmando a conversão da PCL em 1,6-hexanodiol (FM $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$).

Este método tem a vantagem de originar directamente 1,6-hexanodiol a partir da PCL, sem que seja necessária a realização de hidrólise de éteres silílicos. O 1,6-hexanodiol é um diol alifático, sólido, incolor e solúvel em água, cuja produção industrial é realizada através da hidrogenação catalítica de ácidos adípicos.

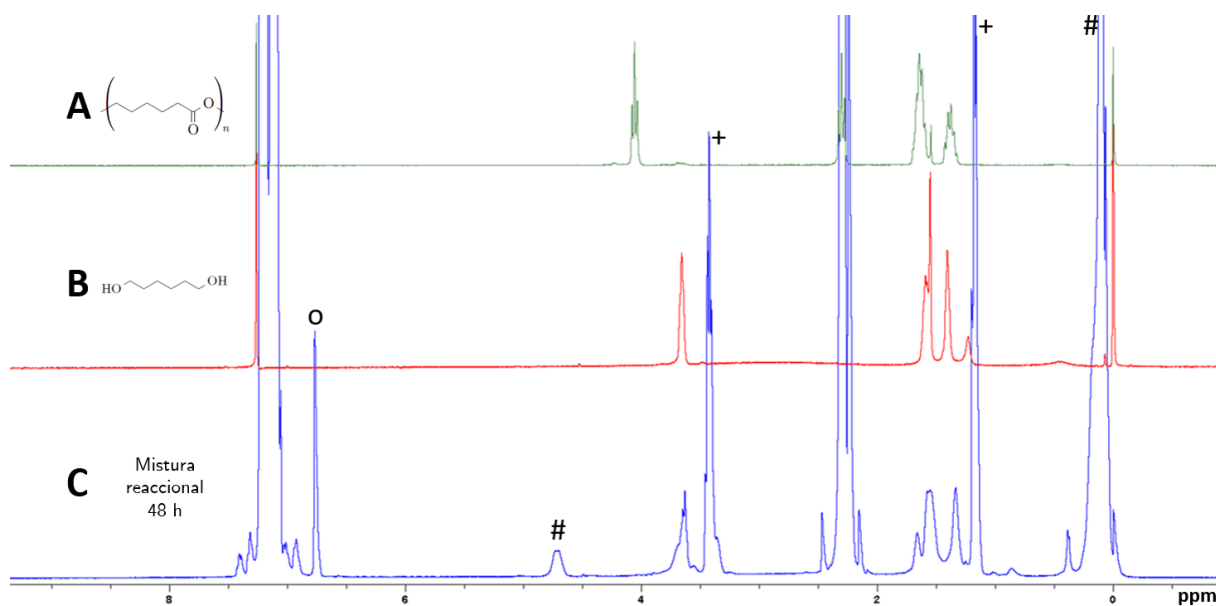


Figura 3.2: Espectro de ¹H RMN de: A) PCL; B) 1,6-hexanodiol; C) Mistura reaccional (entrada 1, tabela 3.1); ^OMesitileno; #PMHS; +Éter dietílico

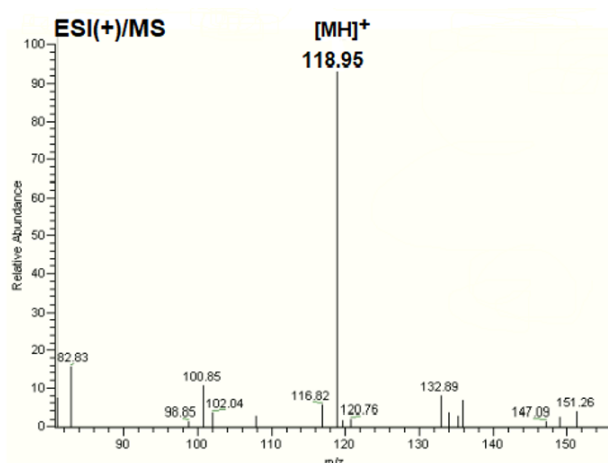


Figura 3.3: Espectro de massa da molécula de 1,6-hexanodiol protonada (m/z 119)

Este produto pode ser utilizado na síntese de poliésteres, promovendo o aumento da sua flexibilidade e rigidez. Adicionalmente, encontra também aplicações como intermediário da produção de acrílicos, adesivos e corantes, estireno e ácido fumárico, entre outros; é ainda utilizado na produção de tintas e revestimentos [47].

Contudo, os poliuretanos (PU) são o maior consumidor final de 1,6-hexanodiol, uma vez que este permite o aumento das cadeias dos PU, o que, conseqüentemente, permite um aumento da sua resistência à corrosão, alta resistência mecânica e resistência à hidrólise [47].

O mercado de 1,6-hexanodiol tem vindo a aumentar e é expectável que nos próximos anos esta tendência se mantenha. Alguns factores que influenciam este aumento são as suas diversas aplicações, bem como o aumento da procura de produtos de PU [48].

De seguida, foi investigada a despolimerização redutiva de PCL utilizando 1 mol% de catalisador e 1,5 equiv. PhSiH_3 durante 20 h e a 110°C , que conduziu à obtenção do melhor resultado, 100% de conversão e 85% de rendimento de 1,6-hexanodiol (entrada 2 da tabela 3.1).

O efeito da temperatura também foi avaliado na despolimerização redutiva de PCL usando-se 1 mol% de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e 1,5 equiv. de PhSiH_3 . Ao fim de 24 h, a 80°C , a PCL foi reduzida com 95% de conversão originando o 1,6-hexanodiol com 81% de rendimento, enquanto que à temperatura ambiente não ocorreu reacção, mesmo após 48 h (entradas 3 e 4, tabela 3.1). Adicionalmente, testou-se a utilização de outro solvente, o THF, mas verificou-se uma conversão de apenas 75% e um rendimento de 1,6-hexanodiol de 69% (entrada 5, tabela 3.1).

O DMPS (3 equiv.) também foi utilizado como agente redutor na presença de 5 mol% de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, tendo-se obtido 1,6-hexanodiol com 78% de rendimento, juntamente com 20% de PCL, ao fim de 24 h (entrada 6, tabela 3.1). Por outro lado, não ocorreu redução quando foram utilizados os silanos Ph_3SiH , Pr_3SiH e Et_3SiH , mesmo após 48 h e com quantidades mais elevadas de catalisador (5 mol%) e dos silanos (3 equiv.) (entradas 7-9, tabela 3.1). Para terminar, testou-se a reacção sem silano e posteriormente sem catalisador; nos dois casos não houve reacção (entradas 10 e 11, tabela 3.1).

Para se confirmar se o 1,6-hexanodiol poderia ser reduzido com o sistema catáltico silano/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, foi realizada ainda a reacção do 1,6-hexanodiol com 2 equiv. de PMHS na presença de 1 mol% de

MoO₂Cl₂(H₂O)₂ em tolueno a 110°C durante 48 h e verificou-se que o 1,6-hexanodiol não reagiu nestas condições reaccionais (figura 3.4).

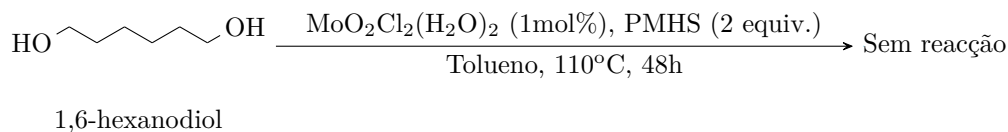


Figura 3.4: Reacção do 1,6-hexanodiol com o sistema catalítico PMHS/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

Relativamente à possibilidade da reutilização do catalisador na despolimerização redutiva de PCL em tolueno a 110°C, esta foi estudada em vários ciclos catalíticos (24 h) com adições sucessivas de PCL e PhSiH₃ à mistura reaccional, sem se separar o catalisador no final de cada ciclo. O rendimento de cada ciclo catalítico foi determinado por ¹H RMN utilizando-se mesitileno como padrão interno.

Verificou-se que o catalisador pode ser utilizado em pelo menos 8 ciclos com excelente actividades, sendo que nos três primeiros ciclos ocorreu a conversão total da PCL, e entre o quarto e oitavo ciclo observaram-se conversões de 95%. Os valores obtidos ao longo dos vários ciclos são apresentados na tabela 3.2.

A partir do valor da conversão e da quantidade de catalisador utilizado foi possível calcular o TON, ou seja, o número de *turnover* (tabela 3.2). Este número é definido como o número total de moléculas de substrato que uma molécula de catalisador converte em moléculas de produto (equação 3.1).

$$TON = \frac{mol\text{Produto}}{mol\text{Catalisador}} \quad (3.1)$$

Tabela 3.2: Utilização do MoO₂Cl₂(H₂O)₂ em vários ciclos catalíticos na despolimerização de PCL^a

Ciclo	Conversão (%)	Produto (%)	TON
1	100	85	100
2	100	85	100
3	100	84	100
4	95	81	95
5	95	80	95
6	95	81	95
7	95	80	95
8	95	79	95

^a As reacções foram realizadas por adições sucessivas de PCL (0.5 mmol) e de PhSiH₃ (0,75 mmol) à mistura reaccional. Os rendimentos foram determinados por ¹H RMN, usando mesitileno como padrão interno.

3.2 Despolimerização redutiva do PLA

Nesta tese foi investigada a despolimerização redutiva do PLA obtido a partir de objectos utilizados no dia-a-dia, nomeadamente um copo e um tinteiro de uma impressora 3D (figura 3.5). Este estudo foi iniciado com uma amostra de pedaços de um copo de PLA e não foi tão extensivo como o da PCL, uma vez que a sua despolimerização foi investigada apenas com PhSiH_3 e PMHS - os dois silanos mais reactivos. Estes silanos foram testados como agentes redutores, variando-se a sua quantidade e também a quantidade de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Um resumo das reacções realizadas e dos respectivos resultados é apresentado na tabela 3.3.

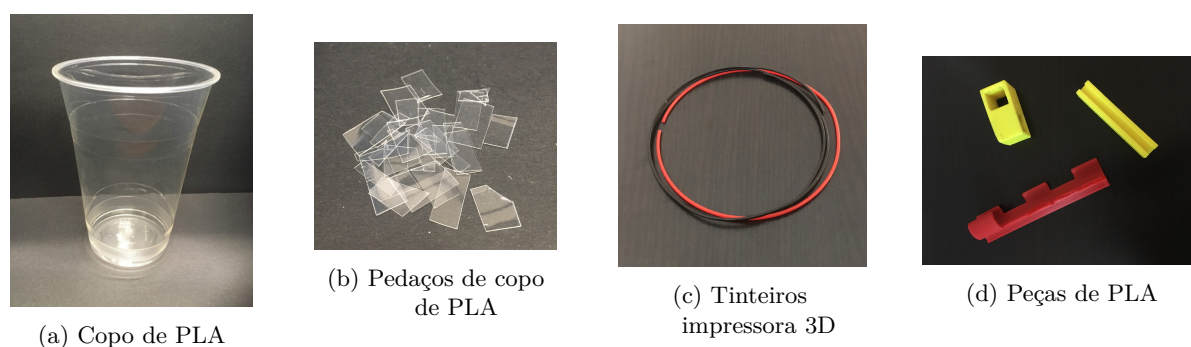
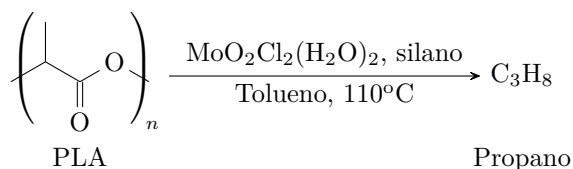


Figura 3.5: Produtos de PLA

A despolimerização do PLA foi inicialmente investigada com 2 mol% de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e 2 equiv. de PMHS em tolueno a 110°C (entrada 1, tabela 3.3). Foi utilizado tolueno como solvente nesta reacção, uma vez que o PLA não é solúvel em THF. Seria expectável que nas reacções com PLA se formasse 1,2-propanodiol como resultado da sua despolimerização redutiva. No entanto, ao fim de 40 h de reacção de PLA, no espectro de ^1H RMN da mistura reaccional (figura 3.6-C) não foram observados os sinais correspondentes ao produto esperado, isto é, 1,2-propanodiol. Por outro lado, verificou-se no mesmo espectro a ausência quase total dos sinais do PLA no intervalo de δ 1,6-5,2 ppm. Assim, a conversão do PLA calculada por ^1H RMN foi de 95%. Na figura 3.6 são apresentados também os espectros de PLA (A) e 1,2-propanodiol (B) para comparação.

Tabela 3.3: Despolimerização redutiva de PLA^a



R	Substrato	Substrato (mmol)	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (mol%)	Silano	Silano (equiv.)	Solvente	T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	Conversão ^b (%)
1	Copo	0,5	2	PMHS	2	Tolueno	110	40	95
2	Copo	0,5	1	PhSiH_3	1,5	Tolueno	110	20	100
3	Tinteiro	0,5	1	PhSiH_3	1,5	Tolueno	110	30	100
4	Copo	10	5	PMHS	2	Tolueno	110	96	86

^a As reacções foram realizadas com 0,5 mmol de PLA;

^b As conversões foram determinadas por ^1H RMN usando mesitileno como padrão interno.

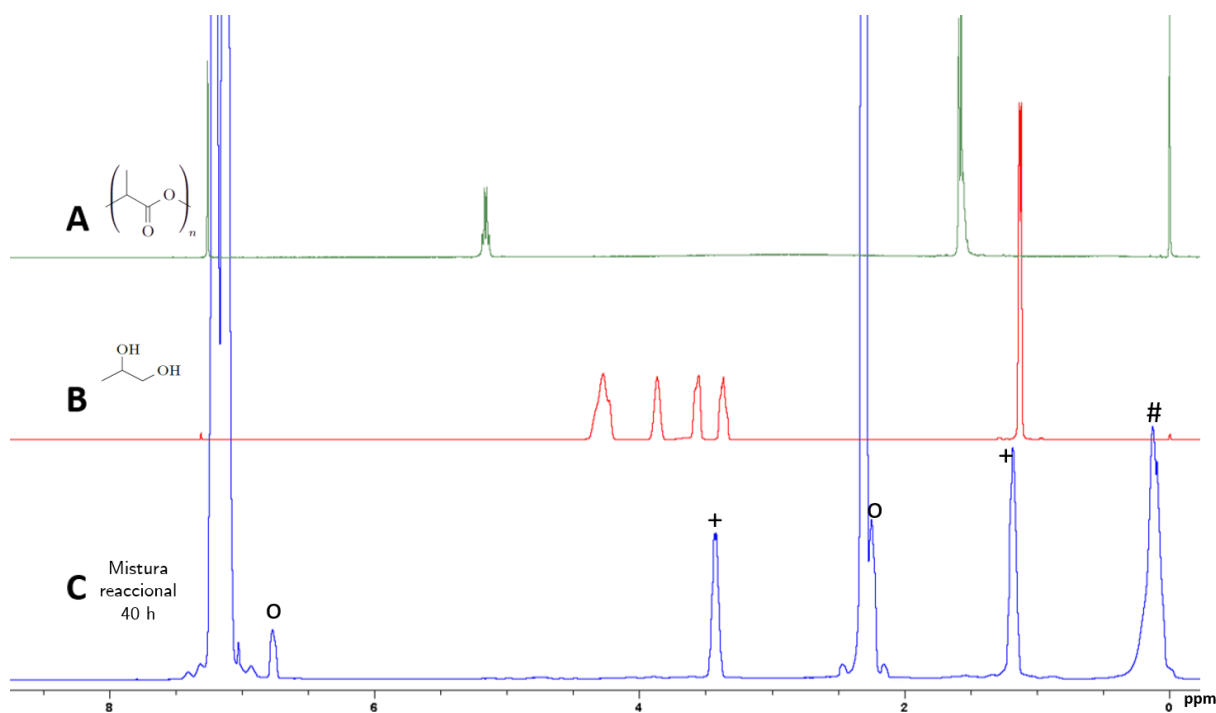


Figura 3.6: Espectro de ¹H RMN de: A) PLA; B) 1,2-propanodiol; C) Mistura reaccional (entrada 1, tabela 3.3); ^oMesitileno; #PMHS; +Éter dietílico.

A conversão quase total de PLA e a ausência de 1,2-propanodiol sugerem a formação de um composto volátil, como o propano, cuja formação foi confirmada por cromatografia gasosa. Na figura 3.7-C, apresenta-se o espectro da mistura reaccional, destacando-se três sinais. De forma a identificar estes sinais, comparou-se o cromatograma da fase gasosa da mistura reaccional com um cromatograma de uma mistura de éter dietílico e tolueno, cuja presença era expectável na mistura (figura 3.7-A) e ainda com uma mistura de éter dietílico e tolueno onde se borbulhou propano (figura 3.7-B).

Desta forma, foi possível identificar no cromatograma da fase gasosa da mistura reaccional o sinal 1 como pertencente ao propano, o sinal 2 ao éter dietílico e o sinal 3 ao tolueno. Este resultado confirma também a formação de propano como produto da despolimerização redutiva do PLA com o sistema catalítico PMHS/MoO₂Cl₂(H₂O)₂. Devido à elevada volatilidade do propano, não foi possível determinar o seu rendimento para as várias reacções realizadas.

O propano (C₃H₈) é um hidrocarboneto gasoso, incolor e inodoro, que pode ser obtido através da refinação do petróleo ou através do processo de extracção do gás natural. Durante o processo de refinação do petróleo, ocorre a separação por destilação de vários produtos petrolíferos como a gasolina, o gasóleo e o gás de petróleo liquefeito (GPL); este último é composto por propano e butano, que se destacam pela capacidade de conversão ao estado líquido sob pressões relativamente baixas [49], [50].

O propano pode ser engarrafado, canalizado ou colocado em reservatórios de diferentes dimensões, o que lhe permite ter diversas utilizações. Assim, destaca-se a sua aplicação ao nível industrial e em redes de abastecimento a aglomerados urbanos. Adicionalmente, pode também ser utilizado para iluminação, síntese orgânica, geração a vapor, alimentação de caldeiras, unidades de secagem, aerossóis e refrigeração de diversos equipamentos industriais. Quando combinado com butano em GPL, pode ser utilizado como combustível automóvel [49], [50].

Deste modo, a conversão de resíduos de PLA em propano é extremamente importante, tanto do ponto de vista da valorização destes resíduos como das propriedades e aplicações do propano.

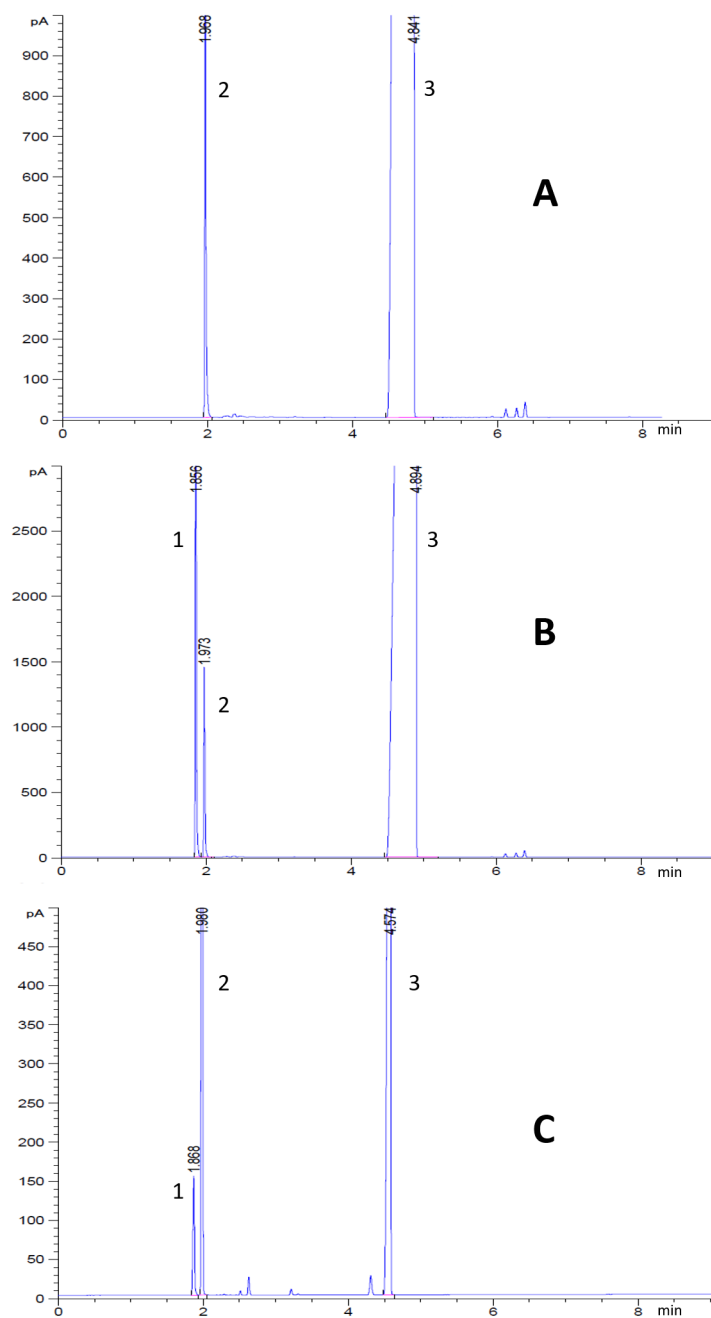


Figura 3.7: Cromatogramas de GC: A) Solução de éter dietílico e tolueno; B) Solução de éter dietílico, tolueno e propano; C) Fase gasosa da despolimerização redutiva de PLA; ¹Propano; ²Éter dietílico; ³Tolueno

Seguidamente, foi também estudada a despolimerização do PLA com PhSiH_3 (1,5 equiv.) na presença de 1 mol% de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em tolueno, durante 20 h, obtendo-se uma conversão de 100% do substrato (entrada 2, tabela 3.3). No espectro de ^1H RMN da mistura reaccional, apresentado na figura 3.8-C, verifica-se uma situação semelhante à reacção anterior, ou seja, ausência dos sinais de PLA e de 1,2-propanodiol.

O sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi ainda aplicado com sucesso na despolimerização de filamentos

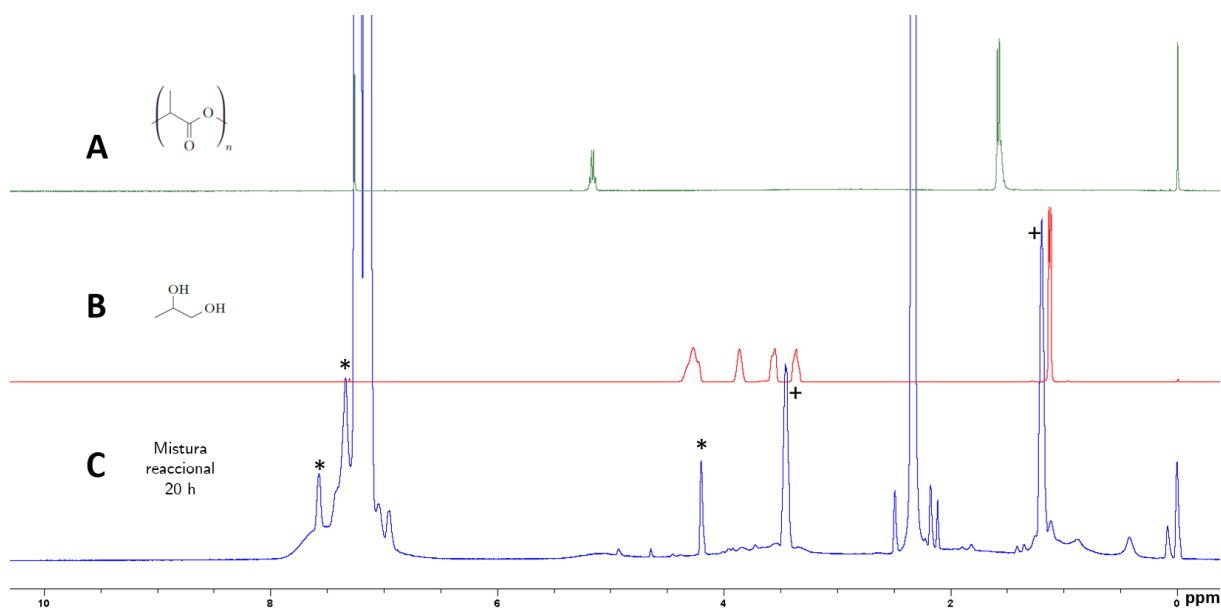


Figura 3.8: Espectro de ^1H RMN de: A) PLA; B) 1,2-propanodiol; C) Mistura reaccional (entrada 2, tabela 3.3); + Éter dietílico; *PhSiH₃

de PLA de um tinteiro vermelho utilizado na impressão de peças em 3D, tendo-se observado uma conversão de 100% ao fim de 30 h (entrada 3, tabela 3.3). Sendo a impressão 3D utilizada nas mais diversas áreas e com uma procura em crescimento, este resultado é notável pois pode permitir a valorização de uma grande quantidade de resíduos em PLA. Por outro lado, com este resultado, constatou-se que a presença de pigmentos no filamento de PLA não afectou a eficiência do método.

Em seguida, estudou-se a reacção do 1,2-propanodiol com $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (1 mol%) e PhSiH₃ (1,5 equiv.) em tolueno a 110°C, com o objectivo de verificar se este diol é reduzido a propano nas mesmas condições reaccionais (figura 3.9). Pela análise do espectro de ^1H RMN da mistura reaccional ao fim de 30 h (figura 3.10), verificou-se que o 1,2-propanodiol foi completamente consumido, sugerindo também a formação de propano.

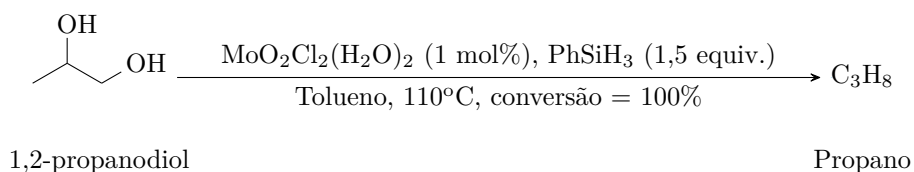


Figura 3.9: Reacção do 1,2-propanodiol com o sistema catalítico PhSiH₃/MoO₂Cl₂(H₂O)₂

Finalmente, foi ainda realizada uma reacção de despolimerização do PLA em escala maior, a partir de 10 mmol (720 mg) de pedaços do copo, utilizando 2 equiv. de PMHS e 5 mol% de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, obtendo-se propano com uma conversão de 86% após 4 dias (entrada 4, tabela 3.3). Esta reacção permitiu ainda observar a formação de propano no espectro de ^1H RMN da mistura reaccional após 20h (figura 3.11). A despolimerização de PLA em escala maior é muito interessante porque demonstra a possível aplicação deste sistema económico e ecológico em escala grande para a produção de propano a partir de PLA, um poliéster obtido de fontes renováveis, contribuindo para reduzir a sua produção a partir de recursos fósseis.

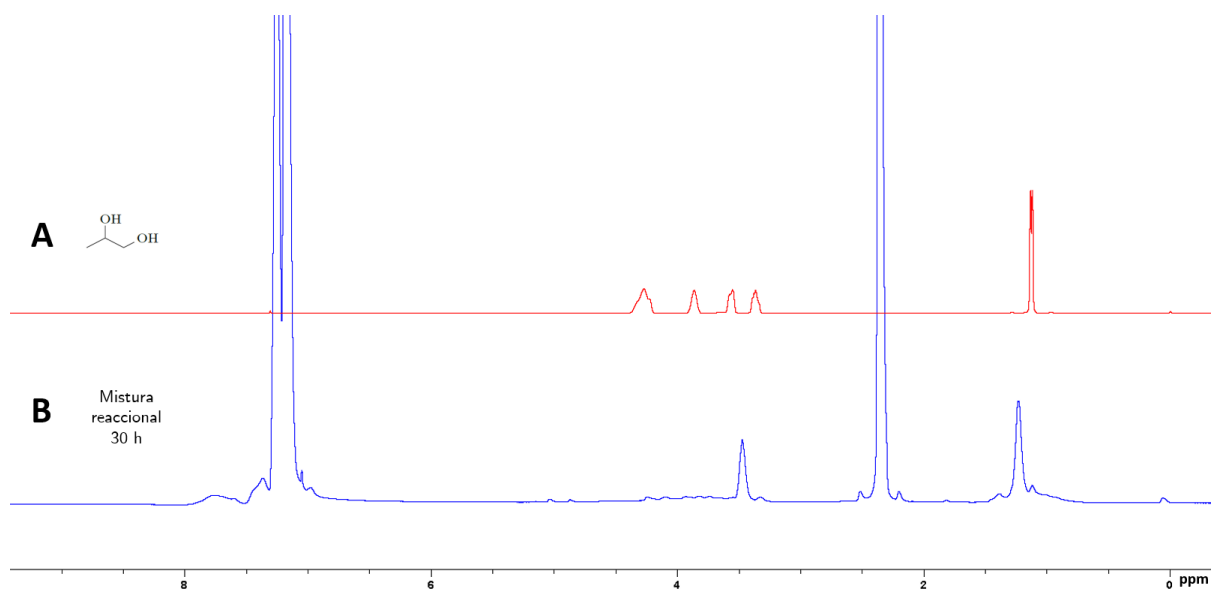


Figura 3.10: Espectro de ¹H RMN de: A) 1,2-propanodiol; B) Mistura reaccional da reacção de 1,2-propanodiol com PhSiH₃; + Éter dietílico.

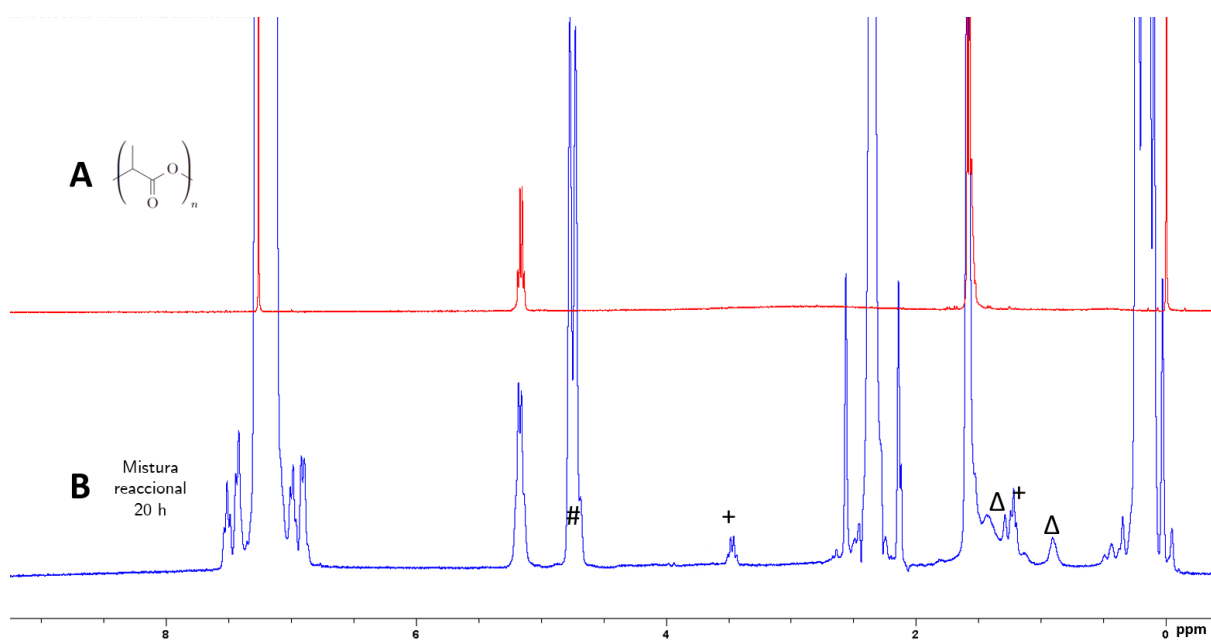


Figura 3.11: Espectro de ¹H RMN de: A) PLA; B) Mistura reaccional (entrada 4, tabela 3.3); ΔPropano #PMHS; + Éter dietílico

3.3 Despolimerização redutiva da PDO

O terceiro poliéster estudado foi a PDO. A reacção de uma amostra de PDO granulada (figura 3.12a) com $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (2 mol%) e PhSiH_3 (2 equiv.) em clorobenzeno a 110°C conduziu à redução completa deste polímero e, portanto, a uma conversão do substrato de 100%, após 20 h (figura 3.13). O clorobenzeno foi escolhido como solvente porque a PDO não se dissolve em tolueno, segundo a literatura [20]. Testou-se também em THF, mas a PDO não se dissolveu.

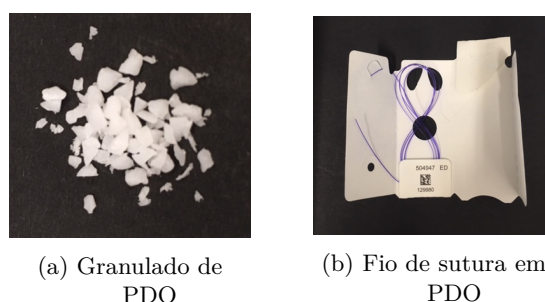


Figura 3.12: Amostras de PDO

O espectro de ^1H RMN da reacção (figura 3.14-C) comprovou a ausência dos 3 sinais correspondentes à PDO (figura 3.14-A) e a presença dos sinais correspondentes à formação de etileno glicol, ainda que em pequena quantidade, com um rendimento de aproximadamente 12%, sugerindo a possível formação de etano, conforme foi observado noutras metodologias [6].

O etileno glicol (EG) é um líquido incolor, inodoro e com sabor doce. Estima-se que, em 2010, a produção e consumo global deste composto orgânico tenha sido de 20 milhões de toneladas [51].

É comumente utilizado como anticongelante em automóveis, mas destaca-se também por ser um composto intermediário em processos industriais de vários sectores, como de energia, produção de plásticos ou de químicos. A sua síntese pode ser realizada através de diferentes reacções, sendo que normalmente é produzido a partir de etileno derivado de recursos fósseis. Contudo, alguns processos já permitem que o EG seja produzido a partir de fontes renováveis (biomassa) [51], [52].

O etano (C_2H_6) é um gás incolor e inodoro, considerado o segundo constituinte mais importante do gás natural. Adicionalmente, é também um sub-producto do refinamento do petróleo. Ao nível industrial, o etano é um composto muito importante, uma vez que pode ser convertido em etileno e hidrogénio. Assim, o etano é uma matéria-prima relevante para a produção do etileno que é utilizado no fabrico do plástico polietileno, de etileno glicol e álcool etílico [53].

Com o objectivo de explorar a aplicabilidade desta metodologia na valorização de resíduos hospitalares, a despolimerização redutiva de um fio de sutura cirúrgica roxo (figura 3.12b) foi também testada, na

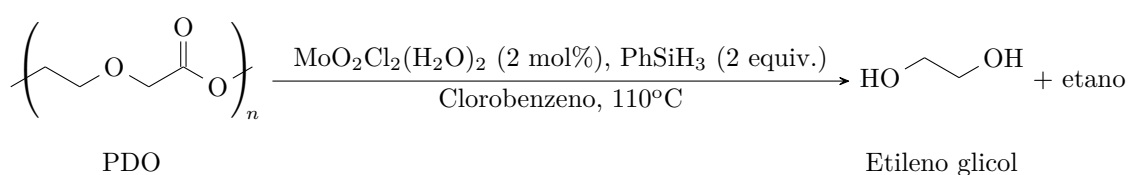


Figura 3.13: Despolimerização redutiva de PDO com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

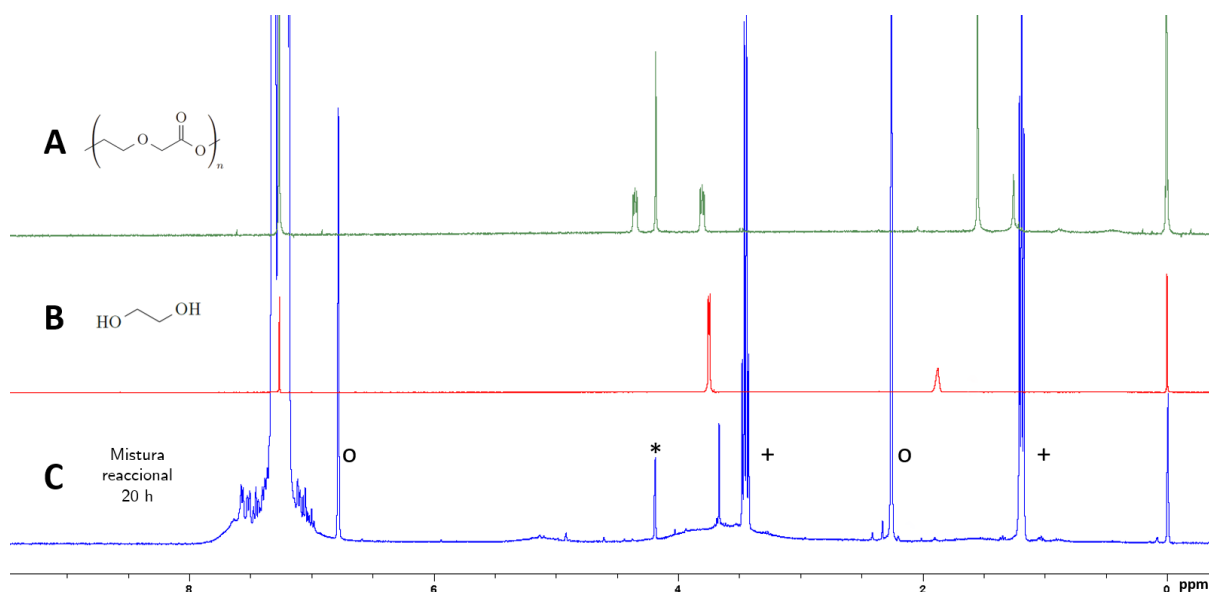


Figura 3.14: Espectro de ^1H RMN de: A) PDO; B) Etileno glicol; C) Mistura reaccional da reacção de PDO com PhSiH_3 após 20h; $^{\circ}$ Mesitileno; * PhSiH_3 ; $^+$ Éter dietílico.

presença de 2 mol% de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e 2 equiv. de PhSiH_3 em clorobenzeno a 110°C . A análise do espectro de ^1H RMN da mistura reaccional após 20 h, confirmou que todo o fio de sutura cirúrgica foi reduzido com formação de uma pequena quantidade de etileno glicol (11%). Este resultado comprova novamente a ausência de alterações na eficiência da reacção quando o substrato apresenta pigmentação.

Embora os copos, os talheres ou os recipientes de plástico possam ser lavados e reutilizados, vários materiais plásticos ortopédicos ou hospitalares não podem ser reutilizados, e este método pode ser utilizado para converter estes resíduos hospitalares em produtos de valor agregado.

3.4 Despolimerização redutiva do PET

A despolimerização redutiva do PET requereu condições reaccionais mais severas do que os poliésteres PCL, PLA e PDO, provavelmente devido à sua baixa solubilidade.

Foi também realizada uma reacção com PET, obtido de uma garrafa de água moída finamente (figuras 3.15a e 3.15b), com $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (5 mol%) e excesso de PhSiH_3 (6 equiv.), em clorobenzeno a 160°C (figura 3.16). Ao fim de 4 dias, foi observado no espectro de ^1H RMN da mistura reaccional (figura 3.17-D), a formação de *p*-xileno com um rendimento de 65%, confirmada pela presença do singlete a

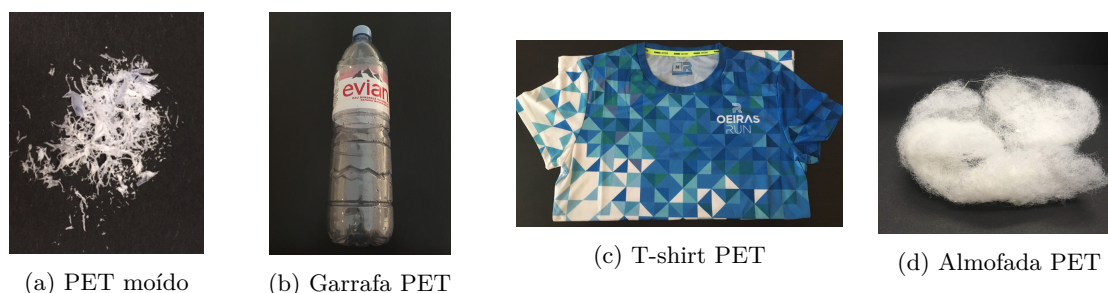


Figura 3.15: Amostras de PET

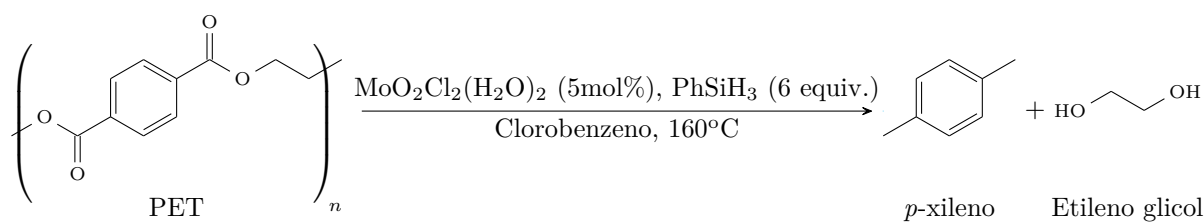


Figura 3.16: Despolimerização redutiva do PET com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

δ 2,23 ppm. Os sinais correspondentes ao PET não foram observados, demonstrando que todo o PET solubilizado foi reduzido. Contudo, no final da reação havia ainda pequenos pedaços de PET insolúveis.

No mesmo espectro também não se observaram os sinais correspondentes ao intermediário 1,4-benzenodimetanol na redução do PET ao *p*-xileno. Adicionalmente, confirmou-se a formação de etileno glicol, pela presença do sinal δ 3,6 ppm no mesmo espectro em análise. Com o prolongamento da reação até 7 dias, este sinal desapareceu, sugerindo a redução deste diol em etano (figura 3.17-E).

Os xilenos, ou dimetilbenzenos, são hidrocarbonetos aromáticos compostos por um anel benzeno e dois grupos metilo. É a partir da posição destes grupos no anel que se distinguem os seus três isômeros: *p*-xileno, *m*-xileno e *o*-xileno [54].

Os xilenos estão presentes naturalmente no petróleo e no alcatrão de hulha, e são produzidos sinteticamente a partir do primeiro, pela indústria química. Tradicionalmente, o xileno comercial é um líquido incolor, inflamável e de odor característico, e é composto por 40-65% de *m*-xileno e mais de 20% de *o*-xileno e *p*-xileno [54].

Os xilenos podem ser utilizados como solventes industriais, intermediários na síntese de vários derivados, e em laboratórios na produção de gelo seco para arrefecimento de reagentes químicos e ainda como solvente para remover óleo das objectivas dos microscópios ópticos [54].

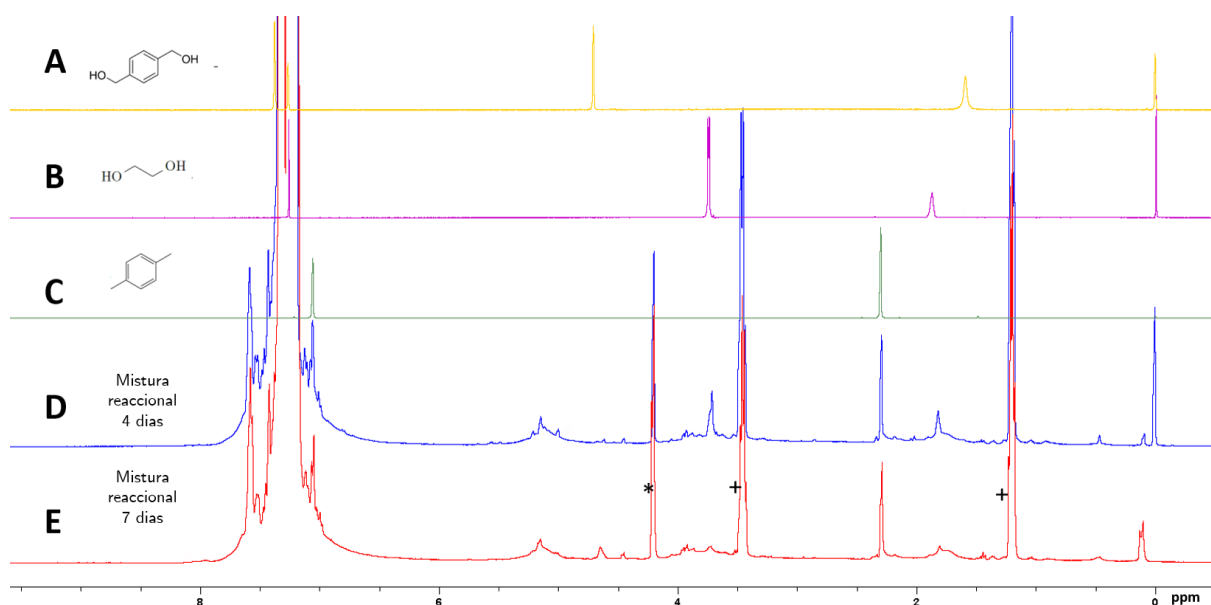


Figura 3.17: Espectro de ^1H RMN de: A) 1,4-Benzenodimetanol; B) Etileno glicol; C) *p*-xileno; D) Mistura reaccional após 4 dias; E) Mistura reaccional após 7 dias; * PhSiH_3 ; +Éter dietílico.

Apesar de todos os xilenos encontrarem aplicações na indústria do plástico, o *p*-xileno destaca-se por ser

um intermediário essencial na síntese do ácido tereftálico puro e tereftalato de dimetilo, ambos utilizados na produção industrial de PET e outros poliésteres.

Quanto à aplicação deste método na despolimerização de outros produtos feitos de PET, nomeadamente a uma t-shirt (figura 3.15c) e ao enchimento de uma almofada (figura 3.15d), nas mesmas condições reaccionais, observou-se a formação de *p*-xileno com rendimento de 65% e 62%, respectivamente. Estes resultados demonstram novamente que a presença de pigmentos ou aditivos não afectam a eficiência deste método. Como o PET é a fibra mais usada na indústria têxtil, este método poderá também contribuir para resolver problemas associados ao impacto dos resíduos têxteis no ambiente.

Com o objectivo de se confirmar a desoxigenação reductiva dos grupos éster em grupos metilo durante a formação do *p*-xileno, foi realizada a redução do tereftalato de dimetilo (DMT) na presença de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (5 mol%) e PhSiH_3 (6 equiv.) em clorobenzeno a 110°C (figura 3.18). Após 24 h, confirmou-se, no espectro de ^1H RMN da mistura reaccional (figura 3.19), a redução total do DMT com formação de *p*-xileno, comprovando a eficiência do sistema catalítico silano/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ na desoxigenação reductiva dos grupos éster.

A conversão de DMT em *p*-xileno deve ocorrer pela redução dos dois grupos éster com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ originando 1,4-benzenodimetanol, seguido de desoxigenação dos dois grupos hidroxilo com formação de *p*-xileno.

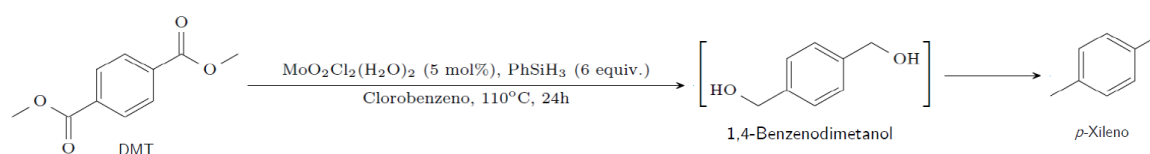


Figura 3.18: Desoxigenação de DMT com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

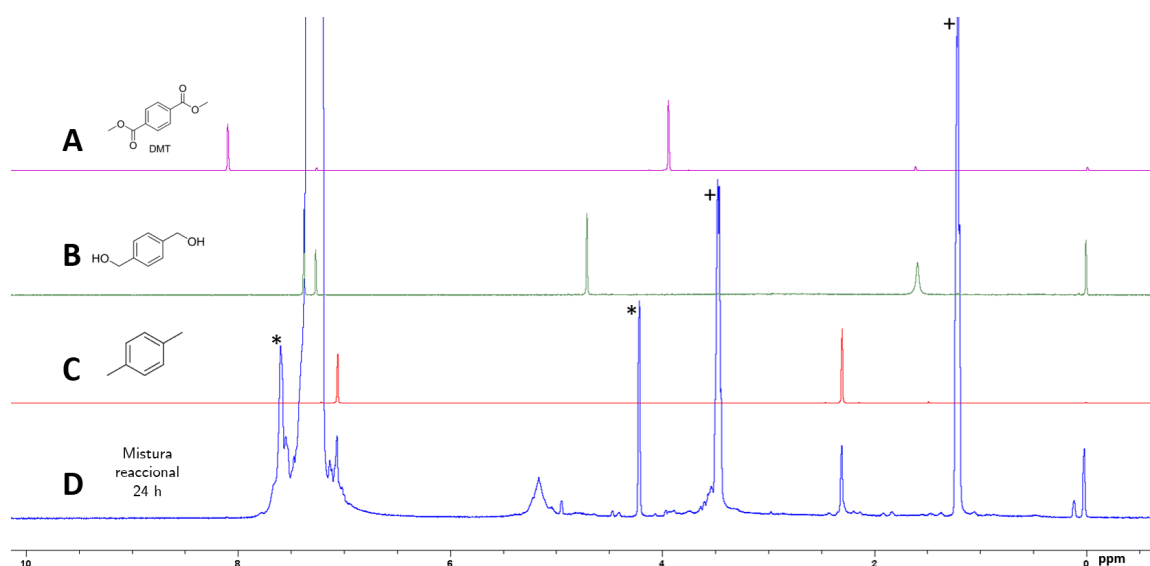


Figura 3.19: Espectro de ^1H RMN de: A) DMT; B) 1,4-benzenodimetanol; C) *p*-xileno; D) Mistura reaccional após 24 h; * PhSiH_3 ; +Éter dietílico.

Este resultado demonstra também que a baixa solubilidade do PET limita a eficiência da sua despolimerização redutiva, uma vez que o DMT foi completamente reduzido em apenas 24 h a 110°C, contrastando com os 4 dias a 160°C necessários para a redução parcial do PET.

3.5 Despolimerização redutiva do PBT

O último polímero estudado nesta tese foi o PBT, cuja estrutura química é semelhante à do PET. Porém, no caso do PET, o etileno glicol é um dos reagentes da sua síntese, e no caso do PBT, no lugar de etileno glicol está o 1,4-butanodiol. Assim, seria expectável que a partir da sua despolimerização redutiva se formasse 1,4-benzenedimetanol ou *p*-xileno e 1,4-butanodiol.

De forma análoga à despolimerização do PET foi também investigada a despolimerização de uma amostra de PBT granulado (figura 3.20a) em clorobenzeno, utilizando 5 mol% de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e 6 equiv. de PhSiH_3 a 160°C (figura 3.21).

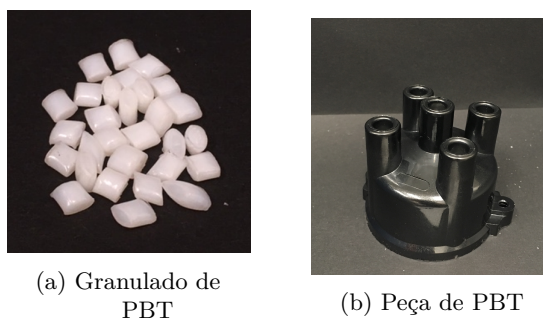


Figura 3.20: Amostras de PBT

Após 4 dias, observou-se a formação de *p*-xileno, como é possível verificar no espectro de ^1H RMN na figura 3.22-C, com 86% de rendimento. Os sinais do 1,4-benzenodimetanol, ou seja, do produto intermediário entre o PBT e o *p*-xileno não foram observados novamente no espectro, nem os sinais correspondentes ao PBT, sugerindo a redução completa do substrato.

Por fim, esta metodologia foi ainda testada na despolimerização de pedaços de uma amostra de PBT, obtido a partir de uma peça utilizada na indústria automóvel, nomeadamente uma tampa do distribuidor de ignição de um automóvel (figura 3.20b), tendo-se observado também a formação de *p*-xileno quando aplicadas as mesmas condições reaccionais.

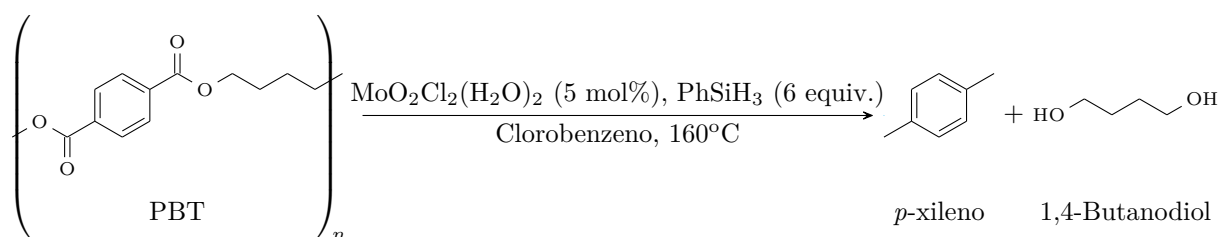


Figura 3.21: Despolimerização redutiva de PBT com o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

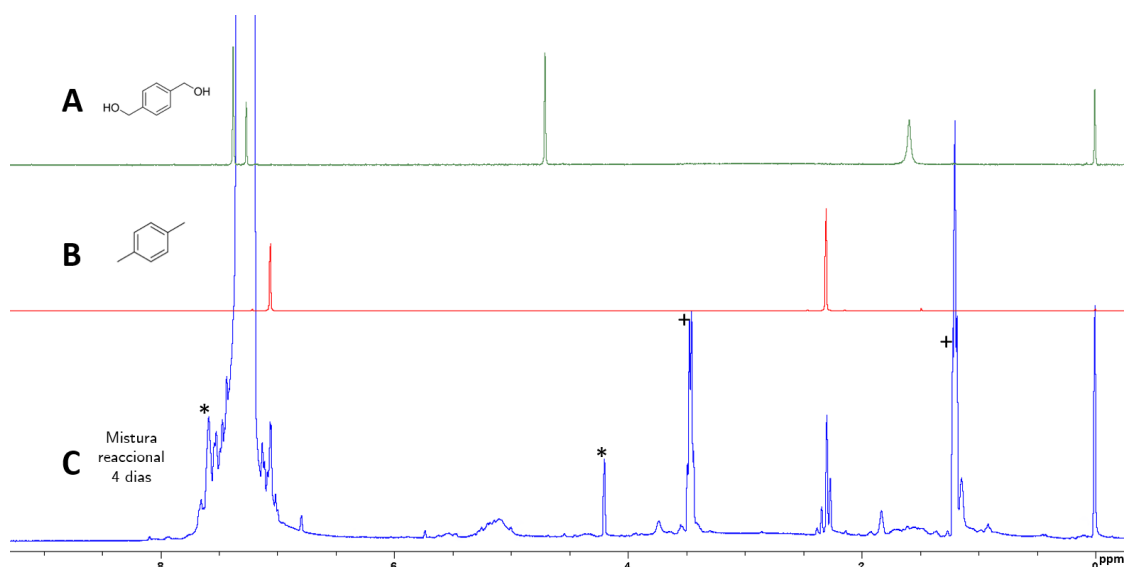


Figura 3.22: Espectro ^1H RMN de: A) 1,4-benzenodimetanol; B) *p*-xileno; D) Mistura reaccional após 4 dias; * PhSiH_3 ; +Éter dietílico.

3.6 Despolimerização redutiva de uma mistura de PCL, PLA e PET

Outra questão importante quando se analisa o tratamento de resíduos, nomeadamente os resíduos de plástico, é que estes são compostos por misturas de diferentes polímeros. De facto, mesmo que haja uma separação anterior, esta pode não ter em consideração o tipo de polímeros. Desta forma, seria também interessante investigar a despolimerização redutiva de uma mistura de diferentes poliésteres.

Com este objectivo, foi estudada a despolimerização redutiva de uma mistura de PCL, PLA e PET em clorobenzeno, utilizando $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (2 mol%) e PMHS (6 equiv.) a 110°C .

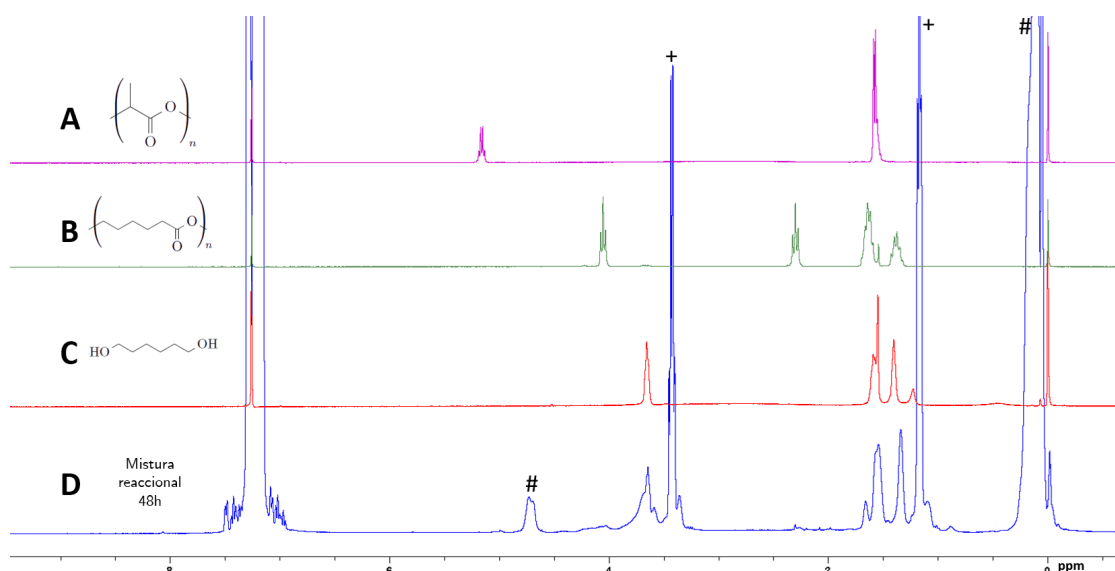


Figura 3.23: Espectro de ^1H RMN de: A) PLA; B)PCL; C) 1,6-hexanodiol; D) Mistura reaccional após 48 h; #PMHS; +Éter dietílico.

Ao fim de 48 h, no espectro de ^1H RMN da mistura reaccional (figura 3.23-D) não se observaram os sinais de PCL, confirmando a despolimerização completa deste polímero, sendo visível a presença dos

sinais correspondentes à formação de 1,6-hexanodiol.

Adicionalmente, os sinais correspondentes ao PLA também desapareceram sugerindo a formação do gás propano como ocorreu anteriormente. Por fim, nenhum produto relacionado com a despolimerização redutiva do PET foi observado, confirmando que nestas condições reaccionais este polímero não reage, ficando insolúvel em solução.

Esta reacção demonstra que este método poderá contribuir para o tratamento e valorização de misturas destes três poliésteres, resultando na produção selectiva de 1,6-hexanodiol, que permanece em solução, gás propano e PET insolúvel, que pode ser removido por filtração e reduzido separadamente.

4 Conclusões e perspectivas futuras

No presente trabalho foi estudado um novo método para a despolimerização reductiva de vários tipos de resíduos de plástico, utilizando o dioxo-complexo de molibdénio $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Este catalisador destaca-se pelo seu baixo custo, por ser ecológico e pela sua elevada eficiência, sendo que este é o primeiro trabalho em que um catalisador de molibdénio é aplicado a reacções de despolimerização reductiva de plásticos.

Relativamente aos resultados obtidos durante este estudo, realça-se a elevada conversão de PCL em 1,6-hexanodiol com PhSiH_3 (100%) e PMHS (95%) e o rendimento do produto de 85% e 84%, respectivamente. Apesar da reacção com PMHS ser mais demorada (48 h *versus* 24 h), esta apresenta a vantagem de utilizar PMHS, um agente redutor não tóxico, barato, ecológico e estável ao ar e à humidade. Quanto à reutilização do catalisador, o sistema $\text{PhSiH}_3/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ demonstrou ainda excelente actividade em pelo menos 8 ciclos catalíticos na despolimerização de PCL.

Adicionalmente, a aplicação deste sistema silano/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ à despolimerização reductiva do PLA apresentou elevados valores de conversão (>95%) e levou à formação de propano a partir deste poliéster, que deriva de fontes renováveis. A utilização deste método pode contribuir para a diminuição da produção de propano a partir de materiais de origem fóssil. Este processo foi aplicado com sucesso também numa escala maior.

Deste modo, esta nova metodologia apresenta várias vantagens que fazem deste protocolo catalítico um processo verde e económico para a despolimerização reductiva de resíduos de plástico, com potencial para ser utilizado em escala industrial.

Quanto aos restantes plásticos estudados, notabiliza-se também a formação de *p*-xileno a partir de PET e PBT, com 65% e 86% de rendimento, respectivamente. Por fim, foi demonstrado que esta metodologia pode ser aplicada eficientemente à despolimerização reductiva de uma variedade de resíduos de plástico reais, obtidos a partir dos resíduos domésticos ou gerado por diferentes indústrias, incluindo têxtil, hospitalar, electrónica e automóvel, contribuindo, assim, para solucionar alguns dos problemas mais preocupantes relacionados com a energia e o ambiente.

Os resultados promissores da utilização do dioxo-complexo de molibdénio $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ como catalisador em reacções de despolimerização reductiva, abrem caminho para a continuação da investigação deste tema.

Assim, relativamente às perspectivas de trabalhos futuros definiram-se algumas possibilidades a considerar:

- Desenvolvimento de metodologias utilizando outros catalisadores de molibdénio e catalisadores de metais baratos e não tóxicos;

- Desenvolvimento de metodologias utilizando catalisadores heterogéneos;
- Estudar a hidrogenação redutiva de poliésteres com este ou outros catalisadores de molibdénio homogéneos ou heterogéneos;
- Aplicar esta metodologia na despolimerização de outros plásticos como, por exemplo, policarbonatos ou poliamidas.

Este trabalho deu origem a um artigo científico publicado na revista *Green Chemistry* e seleccionado para capa frontal interior.

Bibliografia

- [1] Ojeda, T. “Polymers and the Environment”. Em: *Polymer Science*. InTech, 2013. ISBN: 978-953-51-0941-9. DOI: 10.5772/51057.
- [2] Freinkel, S. *A Brief History of Plastic’s Conquest of the World. Cheap plastic has unleashed a flood of consumer goods*. 2011. URL: <https://www.scientificamerican.com/article/a-brief-history-of-plastic-world-conquest/> (acedido em 10/08/2020).
- [3] Geneva: World Health Organization. *Microplastics in drinking-water*. 2019. URL: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/326499/9789241516198-eng.pdf> (acedido em 10/08/2020).
- [4] Comissão Europeia. *Uma Estratégia Europeia para os Plásticos na Economia Circular*. 2018. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:52018DC0028&from=EN> (acedido em 10/08/2020).
- [5] Geyer, R., Jambeck, J. R. e Law, K. L. “Production, use, and fate of all plastics ever made”. eng. Em: *Science advances* 3 (2017), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
- [6] Monsigny, L., Berthet, J.-C. e Cantat, T. “Depolymerization of Waste Plastics to Monomers and Chemicals Using a Hydrosilylation Strategy Facilitated by Brookhart’s Iridium(III) Catalyst”. Em: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (2018), pp. 10481–10488. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01842.
- [7] Westhues, S., Idel, J. e Klankermayer, J. “Molecular catalyst systems as key enablers for tailored polyesters and polycarbonate recycling concepts”. eng. Em: *Science advances* 4 (2018), eaat9669. DOI: 10.1126/sciadv.aat9669.
- [8] Mano, E. B. e Mendes, L. C. *Introdução a polímeros*. 2. ed. Edgar Blücher, [2001], 2001. 191 pp. ISBN: 9788521202479.
- [9] McKeen, L. W. “Introduction to Plastics and Polymers”. Em: *Film Properties of Plastics and Elastomers*. Elsevier, 2012, pp. 1–18. ISBN: 9781455725519. DOI: 10.1016/B978-1-4557-2551-9.00001-3.
- [10] Niaounakis, M. “Definitions and Assessment of (Bio)degradation”. Em: *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*. Elsevier, 2013, pp. 77–94. ISBN: 9781455731459. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3145-9.00002-6.

- [11] Deopura, B. L. *Polyesters and polyamides*. Vol. no. 71. Woodhead publishing in textiles. Cambridge, England e Boca Raton, FL: Woodhead Publishing in association with the Textile Institute e CRC Press, 2008. 608 pp. ISBN: 978-1-84569-298-8.
- [12] Niaounakis, M. “Introduction to Biopolymers”. Em: *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*. Elsevier, 2013, pp. 1–75. ISBN: 9781455731459. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3145-9.00001-4.
- [13] Payne, J., McKeown, P. e Jones, M. D. “A circular economy approach to plastic waste”. Em: *Polymer Degradation and Stability* 165 (2019), pp. 170–181. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2019.05.014.
- [14] Siddiqui, N., Asawa, S., Birru, B., Baadhe, R. e Rao, S. “PCL-Based Composite Scaffold Matrices for Tissue Engineering Applications”. eng. Em: *Molecular biotechnology* 60 (2018), pp. 506–532. DOI: 10.1007/s12033-018-0084-5.
- [15] Woodruff, M. A. e Hutmacher, D. W. “The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century”. Em: *Progress in Polymer Science* 35 (2010), pp. 1217–1256. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.
- [16] Kretzer, M. *Polymorph Plastics. A hand-formable plastic material*. Materiability Research Group. URL: <http://materiability.com/portfolio/polymorph-plastics-diy/> (accedido em 10/08/2020).
- [17] Nagarajan, V., Mohanty, A. K. e Misra, M. “Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance”. Em: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4 (2016), pp. 2899–2916. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00321.
- [18] Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X. e Auras, R. “Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life”. eng. Em: *Advanced drug delivery reviews* 107 (2016), pp. 333–366. DOI: 10.1016/j.addr.2016.03.010.
- [19] Kariduraganavar, M. Y., Kittur, A. A. e Kamble, R. R. “Polymer Synthesis and Processing”. Em: *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*. Elsevier, 2014, pp. 1–31. ISBN: 9780123969835. DOI: 10.1016/B978-0-12-396983-5.00001-6.
- [20] Yang, K.-K., Wang, X.-L. e Wang, Y.-Z. “POLY(p -DIOXANONE) AND ITS COPOLYMERS”. Em: *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 42 (2002), pp. 373–398. DOI: 10.1081/MC-120006453.
- [21] Raheem, A. B., Noor, Z. Z., Hassan, A., Abd Hamid, M. K., Samsudin, S. A. e Sabeen, A. H. “Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review”. Em: *Journal of Cleaner Production* 225 (2019), pp. 1052–1064. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.019.
- [22] Semba, T., Sakai, Y., Sakanishi, T. e Inaba, A. “Greenhouse gas emissions of 100% bio-derived polyethylene terephthalate on its life cycle compared with petroleum-derived polyethylene terephthalate”. Em: *Journal of Cleaner Production* 195 (2018), pp. 932–938. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.069.

- [23] Webb, H., Arnott, J., Crawford, R. e Ivanova, E. “Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate)”. Em: *Polymers* 5 (2013), pp. 1–18. DOI: 10.3390/polym5010001.
- [24] Chiu, S.-J. e Wu, Y.-S. “A comparative study on thermal and catalytic degradation of polybutylene terephthalate”. Em: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86 (2009), pp. 22–27. DOI: 10.1016/j.jaap.2009.03.003.
- [25] McKeen, L. W. “Polyesters”. Em: *The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers*. Elsevier, 2014, pp. 85–115. ISBN: 9780323221085. DOI: 10.1016/B978-0-323-22108-5.00005-9.
- [26] Crutzen, P. J. e Stoermer, E. F. “The "Anthropocene"”. Em: *IGBP Newsletter* (2000), pp. 17–18.
- [27] Zalasiewicz, J., Waters, C. N., Ivar do Sul, J. A., Corcoran, P. L., Barnosky, A. D., Cearreta, A., Edgeworth, M., Galuszka, A., Jeandel, C., Leinfelder, R., McNeill, J. R., Steffen, W., Summerhayes, C., Wapreisch, M., Williams, M., Wolfe, A. P. e Yonan, Y. “The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene”. Em: *Anthropocene* 13 (2016), pp. 4–17. DOI: 10.1016/j.ancene.2016.01.002.
- [28] Clegg, R. *New data reveals microplastics in world’s remotest ocean*. 2018. URL: https://archive.theoceanrace.com/en/news/11703_New-data-reveals-microplastics-in-worlds-remotest-ocean.html (acedido em 10/08/2020).
- [29] Chiba, S., Saito, H., Fletcher, R., Yogi, T., Kayo, M., Miyagi, S., Ogido, M. e Fujikura, K. “Human footprint in the abyss: 30 year records of deep-sea plastic debris”. Em: *Marine Policy* 96 (2018), pp. 204–212. DOI: 10.1016/j.marpol.2018.03.022.
- [30] Greenpeace International. *Microplastics and persistent fluorinated chemicals in the Antarctic*. 2018. URL: <https://storage.googleapis.com/planet4-international-stateless/2018/06/4f99ea57-microplastic-antarctic-report-final.pdf> (acedido em 10/08/2020).
- [31] Bergmann, M., Mützel, S., Primpke, S., Tekman, M. B., Trachsel, J. e Gerdt, G. “White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic”. eng. Em: *Science advances* 5 (2019), eaax1157. DOI: 10.1126/sciadv.aax1157.
- [32] Allen, S., Allen, D., Phoenix, V. R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S. e Galop, D. “Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment”. Em: *Nature Geoscience* 12 (2019), pp. 339–344. DOI: 10.1038/s41561-019-0335-5.
- [33] Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F., Sainte-Rose, B., Aitken, J., Marthouse, R., Hajbane, S., Cunsolo, S., Schwarz, A., Levivier, A., Noble, K., Debeljak, P., Maral, H., Schoeneich-Argent, R., Brambini, R. e Reisser, J. “Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic”. eng. Em: *Scientific reports* 8 (2018), p. 4666. DOI: 10.1038/s41598-018-22939-w.
- [34] Boucher, J. e Friot, D. *Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources*. IUCN International Union for Conservation of Nature, 2017. 46 pp. ISBN: 9782831718279. DOI: 10.2305/IUCN.CH.2017.01.en.

- [35] Dalberg Advisors, de Wit, Wijnand, Bigaud, Nathan. *No Plastic in Nature: Assessing Plastic Ingestion from Nature to People*. The World Wide Fund for Nature. 2019. URL: https://awsassets.panda.org/downloads/plastic_ingestion_press_singles.pdf (acedido em 10/08/2020).
- [36] Mason, S. A., Welch, V. G. e Neratko, J. “Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water”. eng. Em: *Frontiers in chemistry* 6 (2018), p. 407. DOI: 10.3389/fchem.2018.00407.
- [37] Kühn, S., Bravo Rebolledo, E. L. e van Franeker, J. A. “Deleterious Effects of Litter on Marine Life”. Em: *Marine Anthropogenic Litter*. Ed. por Bergmann, M., Gutow, L. e Klages, M. Vol. 90. Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 75–116. ISBN: 978-3-319-16509-7. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3_4.
- [38] Comissão Europeia. *Relatório da Comissão ao parlamento europeu e ao conselho sobre o impacto da utilização de plásticos oxodegradáveis, incluindo sacos de plásticos oxodegradáveis, no ambiente*. 2018. URL: <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2018/PT/COM-2018-35-F1-PT-MAIN-PART-1.PDF> (acedido em 10/08/2020).
- [39] *Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa aos resíduos e que revoga certas directivas*. 2008.
- [40] Shen, L. e Worrell, E. “Plastic Recycling”. Em: *Handbook of Recycling*. Elsevier, 2014, pp. 179–190. ISBN: 9780123964595. DOI: 10.1016/B978-0-12-396459-5.00013-1.
- [41] Feghali, E. e Cantat, T. “Room temperature organocatalyzed reductive depolymerization of waste polyethers, polyesters, and polycarbonates”. eng. Em: *ChemSusChem* 8 (2015), pp. 980–984. DOI: 10.1002/cssc.201500054.
- [42] Krall, E. M., Klein, T. W., Andersen, R. J., Nett, A. J., Glasgow, R. W., Reader, D. S., Dauphinais, B. C., Mc Ilrath, S. P., Fischer, A. A., Carney, M. J., Hudson, D. J. e Robertson, N. J. “Controlled hydrogenative depolymerization of polyesters and polycarbonates catalyzed by ruthenium(II) PNN pincer complexes”. eng. Em: *Chemical communications (Cambridge, England)* 50 (2014), pp. 4884–4887. DOI: 10.1039/c4cc00541d.
- [43] Fuentes, J. A., Smith, S. M., Scharbert, M. T., Carpenter, I., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z. e Clarke, M. L. “On the Functional Group Tolerance of Ester Hydrogenation and Polyester Depolymerisation Catalysed by Ruthenium Complexes of Tridentate Aminophosphine Ligands”. eng. Em: *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 21 (2015), pp. 10851–10860. DOI: 10.1002/chem.201500907.
- [44] Fernandes, A. C. e Romão, C. C. “Silane/MoO₂Cl₂ as an efficient system for the reduction of esters”. Em: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 253 (2006), pp. 96–98. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.03.006.
- [45] Soleimani, E. “Novel Route for Preparation of Molybdenum Dioxidydichloridehydrate”. Em: *Asian Journal of Chemistry* 23 (2011), pp. 1869–1870.

- [46] Arnáiz, F. J., Aguado, R., Pedrosa, M. R. e Cian, A. de. “Addition compounds of dichlorodioxomolybdenum(VI) with sulfoxides. Molecular structure of $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ ”. Em: *Inorganica Chimica Acta* 347 (2003), pp. 33–40. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)01434-2.
- [47] The Chemical Company. *1,6-Hexanediol*. URL: <https://thechemco.com/chemical/16-hexanediol/> (acedido em 10/08/2020).
- [48] Markets and Markets. *1,6-Hexanediol Market by Application (Polyurethanes, Coatings, Acrylates, Adhesives, Polyester Resins, and Plasticizers), and Region (Europe, APAC, North America, South America, and Middle East & Africa) - Global Forecast to 2025*. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/1-6-hexanediol-hdo-market-1080.html> (acedido em 10/08/2020).
- [49] The Editors of Encyclopaedia Britannica. *Propane*. Encyclopaedia Britannica. 2020. URL: <https://www.britannica.com/science/propane> (acedido em 14/08/2020).
- [50] Schueller, R. *Propane*. Encyclopedia.com. URL: <https://www.encyclopedia.com/science-and-technology/chemistry/organic-chemistry/propane> (acedido em 14/08/2020).
- [51] Yue, H., Zhao, Y., Ma, X. e Gong, J. “Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications”. eng. Em: *Chemical Society reviews* 41 (2012), pp. 4218–4244. DOI: 10.1039/c2cs15359a.
- [52] Wade, L. G. *Ethylene glycol*. Encyclopaedia Britannica. 2018. URL: <https://www.britannica.com/science/ethylene-glycol> (acedido em 14/08/2020).
- [53] The Editors of Encyclopaedia Britannica. *Ethane*. Encyclopaedia Britannica. 2013. URL: <https://www.britannica.com/science/ethane> (acedido em 14/08/2020).
- [54] Aransiola, E., Daramola, M. O. e Ojumu, T. V. “Xylenes: Production technologies and uses”. Em: *Xylenes: Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties* (2013).