

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Aplicação de Catalisadores Heterogéneos na Despolimerização Redutiva de Resíduos Plásticos

Ana Cristina Belo Parente Henriques

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Professora Doutora Ana Cristina da Silva Fernandes
Professora Doutora Carla Maria Duarte Nunes

Dedicatória e Agradecimentos

À Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa por me ter acolhido e ensinado tanto ao longo destes 6 anos.

À minha orientadora Professora Carla Nunes. Obrigada por me ter recebido de braços abertos no seu laboratório há 3 anos atrás e por torná-lo numa segunda casa para mim. Já estamos juntas há algum tempo e eu só lhe tenho a agradecer por todo o apoio que sempre me deu. Obrigada por me ajudar quando preciso e, principalmente, por me tratar como família. Sei que diz que só faz o seu trabalho, mas existem inúmeras formas de o fazer e a Professora vai sempre mais além da sua obrigação. Muito obrigada. Foi e será sempre um orgulho ser “a aluna da Professora Carla”.

À minha orientadora Professora Ana Cristina Fernandes. Obrigada por também me ter recebido no seu laboratório, pela ajuda que me deu ao longo do ano e pelos conhecimentos que me transmitiu sobre uma área que me era totalmente nova.

À Professora Maria Estrela Jorge por ter sido das melhores Professoras desta Faculdade, por se mostrar sempre preocupada com os seus alunos e por me ter ajudado ao longo deste trabalho com os difratogramas de raios-X. Obrigada por me ter dado o privilégio de ser sua aluna.

Ao Daniel Lourenço e à Carlota Alfaia por me terem ajudado a ambientar a um laboratório novo e por me terem ensinado tudo o que precisava de saber para trabalhar nele. Foram uma peça crucial na realização deste trabalho e, por isso, muito vos agradeço, desde a ajuda com os espetros de RMN até à partilha de conhecimentos sobre a parte mais teórica.

Ao meu caro colega de laboratório, Dr. Pedro Moreira. Obrigada por teres sido um apoio neste último ano, por todas as conversas, todas as gargalhadas e por nunca me deixares acreditar que estava sozinha. Que lavar a loiça um do outro às escondidas seja sempre a nossa cena.

À minha melhor amiga, Carolina Fernandes. Desde os 6 anos que estamos juntas e tem sido incrível crescer contigo. Já passámos por muitas tempestades e em qualquer uma delas fomos sempre o arco-íris uma da outra. A tese de mestrado não foi diferente. Obrigada por todas as conversas no barco onde partilhávamos desesperadamente as peripécias (e a falta de resultados) dos nossos trabalhos e por ouvires as minhas lamúrias constantes sobre a novela mexicana que foi a minha tese. Estou muito grata por te ter como melhor amiga e tu sabes bem o quanto eu te adoro. O resto do meu amor por ti será declarado na fita de finalistas que já passou do prazo há quase 3 anos.

Ao meu irmão, João Pedro Henriques. Obrigada por seres um chato e por me lembrares sempre que há coisas piores que escrever uma tese (ouvir-te cantar). Obrigada, principalmente, pelas distrações e pelas brincadeiras. A vida não é só trabalho, precisamos sempre de descansar e de nos divertir, e tu proporcionaste-me isso todos os dias (tipo de 3 em 3 semanas, não és assim tão fixe). Lá bem no fundo até gosto de ti e não, não te vou comprar um carro nem tirar a loiça da máquina quando é a tua vez.

Aos meus queridos pais, Filomena e Joaquim Henriques, a quem dedico esta minha dissertação de mestrado. Não há palavras suficientes neste mundo que expressem a minha gratidão para convosco. Estou onde estou agora graças ao vosso esforço para me conseguirem dar a mim e ao mano uma vida melhor. São o meu maior apoio, celebrando sempre cada vitória minha como se fosse vossa. E realmente é. Tudo o que faço é para vos orgulhar e mostrar que vos amo muito, daqui até à lua. Sinto um enorme privilégio em ser vossa filha, vocês são uns guerreiros que sempre lutaram pela vida e os meus maiores ídolos e inspiração. Espero que também tenham muito orgulho em vocês, no vosso percurso e nas vossas raízes como eu tenho. Nunca vou esquecer tudo o que com vocês aprendi, serão sempre o meu anjo da guarda e eu andarei sempre debaixo da vossa asa. Obrigada por pedirem sempre a Deus que eu chegue e fique bem. Vocês são a minha casa, eu sou a vossa bagunça e esta é a nossa viagem. Obrigada por todo o amor que me dão diariamente, mesmo. Gosto tanto de vocês quanto a

Chef Noélia gosta de pão e de sabor, sabor, sabor. E agora que já chorei, acho que está finalmente na hora de trazeremos um Teddy para casa, não?

Resumo

As propriedades extraordinárias do plástico e as necessidades crescentes da sociedade fomentaram a sua produção massiva, levando a um descontrolo da gestão dos resíduos descartados. Assim, é urgente investigar novos métodos que eliminem e valorizem os resíduos plásticos.

O presente trabalho focou-se na utilização de nanomateriais como catalisadores heterogéneos na despolimerização reductiva de resíduos plásticos, visto que esta metodologia já demonstrou ser uma solução eficiente.

Preparou-se o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ que foi suportado num material mesoporoso MCM-41 e em nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 revestidas com sílica. A síntese destes materiais foi confirmada pelas técnicas de DRX, FTIR, SEM e TEM. A quantificação do Mo presente nos materiais **MCM-Mo (2)** e **NPM-Si-Mo (5)** foi efetuada por ICP-MS, tendo-se obtido os valores 3,15 e 4,32%, respetivamente.

A despolimerização reductiva de diferentes poliésteres e de um policarbonato foi realizada utilizando os materiais preparados como catalisadores, pinacolborano como agente redutor e tolueno ou benzeno deuterado como solventes, às temperaturas de 110 ou 160 °C, sob atmosfera ambiente. Os valores de conversão e rendimento foram determinados por espectroscopia de ^1H RMN.

Os resultados obtidos revelaram-se muito promissores, tendo-se alcançado rendimentos moderados a excelentes. O melhor resultado obtido nas reações realizadas com o material **MCM-Mo (2)** foi observado na despolimerização reductiva do poli(succinato de butileno) (PBS), originando o pinBO(CH₂)₄OBpin com 80% de rendimento. O material **NPM-Si-Mo (5)** apresentou uma maior atividade na despolimerização da poli(caprolactona) (PCL), obtendo-se o pinBO(CH₂)₆OBpin com 95% de rendimento. Estes catalisadores foram também testados em 4 reações consecutivas, verificando-se que a sua atividade catalítica diminui ao longo das reações sem alterações significativas na estrutura do suporte.

Assim, a despolimerização reductiva de plásticos utilizando o material MCM-41 e nanopartículas magnéticas como suportes do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ apresenta-se como uma boa estratégia e poderá contribuir para melhorar esta metodologia ao recorrer a catalisadores heterogéneos.

Palavras-chave: despolimerização reductiva, resíduos plásticos, catalisadores heterogéneos, MCM-41, nanopartículas magnéticas.

Abstract

The extraordinary properties of plastic and the growing needs of society caused its massive production, leading to careless disposal of the waste produced. Therefore, it is urgent to improve the research for new methods that eliminate and value plastic waste.

The present work aimed to use nanomaterials as heterogeneous catalysts in the reductive depolymerization of plastic waste, since this methodology has already proven to be an efficient solution.

The $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ complex was prepared and anchored to a mesoporous material MCM-41 and to Fe_3O_4 magnetic nanoparticles coated with silica. Their synthesis was confirmed by XRD, FTIR, SEM and TEM techniques. The quantification of the Mo present in the materials **MCM-Mo (2)** and **NPM-Si-Mo (5)** was performed by ICP-MS, obtaining the values 3,15 and 4,32%, respectively.

The reductive depolymerization of different polyesters and a polycarbonate was carried out using the prepared materials as catalysts, pinacolborane as the reducing agent and toluene or deuterated benzene as solvents at 110 or 160 °C, under an ambient atmosphere. The yield and conversion values were determined by ^1H NMR spectroscopy.

The results obtained turned out to be quite promising, achieving good to excellent yields. The best result obtained in the reactions performed with the material **MCM-Mo (2)** was observed in the reductive depolymerization of polybutylene succinate (PBS), forming pinBO(CH₂)₄OBpin with 80% yield. The material **NPM-Si-Mo (5)** showed a higher activity for the depolymerization of polycaprolactone (PCL), obtaining pinBO(CH₂)₆OBpin with 95% yield. These catalysts were also tested in 4 consecutive reactions, verifying a decrease in their catalytic activity without any significant changes in their support structure.

Therefore, the reductive depolymerization of plastics using an MCM-41 material and magnetic nanoparticles to support the $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ complex presents itself as a good strategy and can contribute to improving this methodology by using heterogeneous catalysts.

Keywords: reductive depolymerization, plastic waste, heterogeneous catalysts, MCM-41, magnetic nanoparticles.

Índice

CAPÍTULO 1. Introdução	1
1.1. Plástico	1
1.1.1. Contextualização histórica	1
1.1.2. Propriedades, aplicações na sociedade e diferentes tipos de plástico	2
1.1.3. Produção de plástico e impacto ambiental	4
1.1.4. Bioplásticos, economia circular e reciclagem dos resíduos plásticos	6
1.2. Despolimerização reductiva	7
1.2.1. Catálise e catalisadores	8
1.2.2. Despolimerização reductiva com catalisadores homogêneos	10
1.2.3. Despolimerização reductiva com catalisadores heterogêneos	16
1.2.4. MCM-41 como suporte	16
1.2.5. Nanopartículas magnéticas como suporte	18
CAPÍTULO 2. Procedimento Experimental e Equipamentos	21
2.1. Síntese dos materiais catalíticos	21
2.1.1. Preparação do material MCM-41 (1)	21
2.1.2. Síntese do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$	21
2.1.3. Preparação do material MCM-Mo (2)	22
2.1.4. Preparação do material NPM (3)	22
2.1.5. Preparação do material NPM-Si (4)	22
2.1.6. Preparação do material NPM-Si-Mo (5)	22
2.2. Técnicas de caracterização	23
2.2.1. Difração de Raios-X de pós (DRX)	23
2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	23
2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)	24
2.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	24
2.2.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	25
2.3. Estudos catalíticos de despolimerização reductiva	25
2.3.1. Despolimerização reductiva do PCL e do P4HB usando o material MCM-Mo (2) como catalisador	25
2.3.2. Despolimerização reductiva do PBS, do PBA e do PES usando o material MCM-Mo (2) como catalisador	25
2.3.3. Despolimerização reductiva do PC.BPA usando o material MCM-Mo (2) como catalisador	26
2.3.4. Estudo da estabilidade do material MCM-Mo (2) em 4 reações consecutivas na despolimerização reductiva do PBS	26

2.3.5. Despolimerização redutiva do PCL e do P4HB usando o material NPM-Si-Mo (5) como catalisador	26
2.3.6. Despolimerização redutiva do PBS, do PBA e do PES usando o material NPM-Si-Mo (5) como catalisador.....	26
2.3.7. Despolimerização redutiva do PC.BPA usando o material NPM-Si-Mo (5) como catalisador	26
2.3.8. Estudo da estabilidade do material NPM-Si-Mo (5) em 4 reações consecutivas na despolimerização redutiva do PBS.....	27
CAPÍTULO 3. Caracterização e Estudos Catalíticos com o Material MCM-Mo (2).....	29
3.1. Caracterização dos materiais MCM-41 (1) e MCM-Mo (2).....	29
3.1.1. Difração de Raios-X de Pós (DRX).....	30
3.1.2. Espectroscopia Vibracional com Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.1.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e de Transmissão (TEM)	32
3.2. Estudos catalíticos com o material MCM-Mo (2).....	34
3.2.1. Despolimerização redutiva do PCL	34
3.2.2. Despolimerização redutiva do PBS	34
3.2.3. Despolimerização redutiva do PBA.....	35
3.2.4. Despolimerização redutiva do PES.....	35
3.2.5. Despolimerização redutiva do P4HB.....	35
3.2.6. Despolimerização redutiva do PC.BPA.....	37
3.2.7. Discussão dos resultados obtidos nas reações de despolimerização redutiva utilizando o material MCM-Mo (2) como catalisador	37
3.2.8. Estudo da estabilidade do material MCM-Mo (2) em 4 reações consecutivas na despolimerização redutiva do PBS.....	38
3.2.9. Caracterização do material MCM-Mo (2) após a sua utilização em 4 reações consecutivas	39
CAPÍTULO 4. Caracterização e Estudos Catalíticos com o Material NPM-Si-Mo (5).....	43
4.1. Caracterização dos materiais NPM (3), NPM-Si (4) e NPM-Si-Mo (5).....	43
4.1.1. Difração de Raios-X de Pós (DRX).....	44
4.1.2. Espectroscopia Vibracional com Transformada de Fourier (FTIR)	45
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e de Transmissão (TEM)	46
4.2. Estudos catalíticos com o material NPM-Si-Mo (5).....	48
4.2.1. Despolimerização redutiva do PCL	48
4.2.2. Despolimerização redutiva do PBS	48
4.2.3. Despolimerização redutiva do PBA.....	49
4.2.4. Despolimerização redutiva do P4HB.....	49
4.2.5. Despolimerização redutiva do PES.....	50
4.2.6. Despolimerização redutiva do PC.BPA.....	50

4.2.7. Discussão dos resultados obtidos nas reações de despolimerização redutiva utilizando o material NPM-Si-Mo (5) como catalisador.....	50
4.2.8. Estudo da estabilidade do material NPM-Si-Mo (5) em 4 reações consecutivas na despolimerização redutiva do PBS.....	52
4.2.9. Caracterização do material NPM-Si-Mo (5) após a sua utilização em 4 reações consecutivas.....	53
CAPÍTULO 5. Considerações Finais e Perspetivas Futuras	55
5.1. Considerações finais	55
5.2. Perspetivas futuras	56
CAPÍTULO 6. Referências Bibliográficas.....	57

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura química dos plásticos estudados no presente trabalho, nomeadamente o PCL, PBS, PBA, PES, P4HB e o PC.BPA.	3
Figura 1.2 - Quantidade de plástico produzido globalmente desde 1950 até 2021, não incluindo fibras sintéticas. ³²	4
Figura 1.3 - Despolimerização redutiva do PET com o sistema catalítico $B(C_6F_5)_3/TMDS$ ⁷⁶	10
Figura 1.4 - Despolimerização redutiva do PCL com o catalisador de Ru(I) (Cat. 1) de Westhues <i>et al.</i> ⁸⁰	10
Figura 1.5 - Despolimerização redutiva do PC.BPA com o catalisador de Ru(II) (Cat. 2) de Alberti <i>et al.</i> ⁸¹	11
Figura 1.6 - Despolimerização redutiva do PCL com o catalisador de Ir(III) (Cat. 3) de Monsigny <i>et al.</i> ⁸²	11
Figura 1.7 - Despolimerização redutiva do PES com o sistema catalítico $La[N(SiMe_3)_2]_3/HBpin$ ¹⁷ . ..	12
Figura 1.8 - Despolimerização redutiva do PPC com os catalisadores de Fe(II) (Cat. 4) de Liu <i>et al.</i> ⁸³ e de Co(III) (Cat. 5) de Dahiya <i>et al.</i> ⁸⁴	12
Figura 1.9 - Despolimerização redutiva do PCL com o sistema catalítico $MoO_2Cl_2(H_2O)_2/PhSiH_3$ ⁷ . ..	13
Figura 1.10 - Despolimerização redutiva do P4HB e do PBS com o sistema catalítico $MoO_2Cl_2(H_2O)_2/TMDS$ ⁴⁸	13
Figura 1.11 - Despolimerização redutiva do PCL, P4HB, PBS, PBA e PES com o sistema catalítico $MoO_2Cl_2(H_2O)_2/HBpin$ ⁸⁵	14
Figura 1.12 - Despolimerização redutiva do PBA com os sistemas catalíticos $Mn(OTf)_2/HBpin$ e $Mn_2(CO)_{10}/HBpin$ ⁸⁶	15
Figura 1.13 - Despolimerização redutiva do PBS com os sistemas catalíticos $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O/HBpin$ e $Zn(OTf)_2/HBpin$ ⁸⁷	15
Figura 1.14 - Despolimerização redutiva do PC.BPA com o catalisador heterogéneo de Mn(II) de Lourenço <i>et al.</i> ⁸⁶	16
Figura 1.15 - Estrutura dos materiais mesoporosos da família M41S: MCM-41, MCM-48 (adaptado de Hoffmann <i>et al.</i> ⁹⁴) e MCM-50.	17
Figura 1.16 - Representação esquemática de um procedimento geral para a síntese do material mesoporoso MCM-41.....	18
Figura 1.17 - Estrutura cristalina de uma magnetite Fe_3O_4 . Os átomos a vermelho representam os iões Fe^{2+} , os átomos a amarelo representam os iões Fe^{3+} e os átomos a verde representam os oxigénios (adaptado de Friák <i>et al.</i> ¹⁰⁵).	19
Figura 3.1 - Representação esquemática da via sintética adotada para preparar o material MCM-Mo (2)	29
Figura 3.2 - Difractogramas de raios-X de pós obtidos para caracterizar os materiais MCM-41 (1) e MCM-Mo (2) . Estão também apresentados os planos mais relevantes da estrutura de um material mesoporoso MCM-41.....	30
Figura 3.3 - Espetros de FTIR dos materiais MCM-41 (1) e MCM-Mo (2) e algumas bandas características dos mesmos.....	31
Figura 3.4 - Espécie predominante do complexo precursor presente na superfície do material MCM-Mo (2)	32
Figura 3.5 - Imagens de SEM dos materiais MCM-41 (1) (a) e MCM-Mo (2) (b).	32
Figura 3.6 - Imagens de TEM dos materiais MCM-41 (1) (a) e (b) e MCM-Mo (2) (c).	33
Figura 3.7 - Despolimerização redutiva do PCL com o sistema catalítico MCM-Mo (2)/HBpin	34
Figura 3.8 - Despolimerização redutiva do PBS com o sistema catalítico MCM-Mo (2)/HBpin	35

Figura 3.9 - Despolimerização redutiva do PBA com o sistema catalítico MCM-Mo (2) /HBpin.	35
Figura 3.10 - Despolimerização redutiva do PES com o sistema catalítico MCM-Mo (2) /HBpin.	35
Figura 3.11 - Despolimerização redutiva do P4HB com o sistema catalítico MCM-Mo (2) /HBpin. .	36
Figura 3.12 - Mecanismo proposto para um ciclo catalítico das reações de despolimerização redutiva de poliésteres.	36
Figura 3.13 - Esquema da reação e resultados obtidos na despolimerização redutiva do PBS com o sistema catalítico MCM-Mo (2) /HBpin na utilização do catalisador em 4 reações catalíticas consecutivas.	39
Figura 3.14 - Difractogramas de raios-X de pós do material MCM-Mo (2) antes e depois das 4 reações catalíticas consecutivas e os planos mais relevantes da estrutura de um material mesoporoso MCM-41.	40
Figura 3.15 - Espectros de FTIR do material MCM-Mo (2) antes e depois das 4 reações catalíticas consecutivas e as bandas características de um material mesoporoso MCM-41.....	41
Figura 4.1 - Representação esquemática da via sintética adotada para preparar o material NPM-Si-Mo (5)	43
Figura 4.2 - Difractogramas de raios-X de pós obtidos para caracterizar os materiais NPM (3) , NPM-Si (4) e NPM-Si-Mo (5) . São também apresentados os planos mais relevantes de uma magnetite (Fe_3O_4).	44
Figura 4.3 - Espectros de FTIR dos materiais NPM (3) , NPM-Si (4) e NPM-Si-Mo (5) e algumas bandas características dos mesmos.....	45
Figura 4.4 - Imagens de SEM dos materiais NPM (3) (a), NPM-Si (4) (b) e NPM-Si-Mo (5) (c)....	46
Figura 4.5 - Imagens de TEM dos materiais NPM (3) (a), NPM-Si (4) (b) e NPM-Si-Mo (5) (c). ...	47
Figura 4.6 - Despolimerização redutiva do PCL com o sistema catalítico NPM-Si-Mo (5) /HBpin. ..	48
Figura 4.7 - Despolimerização redutiva do PBS com o sistema catalítico NPM-Si-Mo (5) /HBpin....	49
Figura 4.8 - Despolimerização redutiva do PBA com o sistema catalítico NPM-Si-Mo (5) /HBpin... ..	49
Figura 4.9 - Despolimerização redutiva do P4HB com o sistema catalítico NPM-Si-Mo (5) /HBpin.	49
Figura 4.10 - Esquema da reação e resultados obtidos na despolimerização redutiva do PBS com o sistema catalítico NPM-Si-Mo (5) /HBpin na reutilização do catalisador em 4 reações catalíticas consecutivas.	52
Figura 4.11 - Difractogramas de raios-X de pós do material NPM-Si-Mo (5) antes e depois das 4 reações catalíticas consecutivas e os planos mais relevantes de uma magnetite (Fe_3O_4).	53
Figura 4.12 - Espectros de FTIR do material NPM-Si-Mo (5) antes e após as 4 reações catalíticas consecutivas e as bandas características das nanopartículas magnéticas, da sílica e do complexo precursor de Mo(VI).	54

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Comparação dos resultados obtidos nos estudos catalíticos de despolimerização redutiva com o material MCM-Mo (2) e com o catalisador homogêneo $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ ⁸⁵	38
Tabela 4.1 - Comparação dos resultados obtidos nos estudos catalíticos de despolimerização redutiva com o material NPM-Si-Mo (5) , com o material MCM-Mo (2) e com o catalisador homogêneo $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ ⁸⁵	51

Lista de Equações

Equação 2.1 - Lei de Bragg.	23
---	----

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

$^1\text{H RMN}$	Ressonância Magnética Nuclear de Protão
2θ	Ângulo de difração
δ	Deformação de uma ligação
θ_1	Ângulo entre os raios-X e o plano cristalino
λ	Comprimento de onda
λ_1	Comprimento de onda da radiação incidente
ν	Estiramento de uma ligação
ν_{assim}	Estiramento assimétrico de uma ligação
ν_{sim}	Estiramento simétrico de uma ligação
A	
ADN	Ácido desoxirribonucleico
B	
BPA	Bisfenol A
C	
CD	<i>Compact Disc</i>
Conv.	Conversão
D	
d	Distância entre os planos adjacentes
DVD	<i>Digital Video Disc</i>
DRX	Difração de Raios-X de pós
E	
equiv.	Equivalentes
EXAFS	Espetroscopia de Estrutura Fina de Absorção de raios-X Prolongada
F	
FTIR	Espetroscopia Vibracional com Transformada de Fourier
H	
hkl	Índices de Miller
HBpin	Pinacolborano
HDPE	Poli(etileno) de Alta Densidade
I	
ICP-MS	Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
L	
LDPE	Poli(etileno) de Baixa Densidade

M

MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter</i> Nº 41
MCM-48	<i>Mobil Composition of Matter</i> Nº 48
MCM-50	<i>Mobil Composition of Matter</i> Nº 50
MCM-41 (1)	Material mesoporoso MCM-41
MCM-Mo (2)	Material mesoporoso MCM-41 funcionalizado com o complexo MoO₂Cl₂(thf)₂
MHz	Megahertz

N

NPM (3)	Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro
NPM-Si (4)	Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica
NPM-Si-Mo (5)	Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com sílica e funcionalizadas com o complexo MoO₂Cl₂(thf)₂

P

P3HB	Poli(3-hidroxibutirato)
P4HB	Poli(4-hidroxibutirato)
PBA	Poli(adipato de butileno)
PBAT	Poli(adipato de butileno-co-tereftalato)
PBS	Poli(succinato de butileno)
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PC	Poli(carbonato)
PC.BPA	Poli(carbonato de bisfenol A)
PCL	Poli(caprolactona)
PDO	Poli(dioxanona)
PES	Poli(succinato de etileno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PLA	Poli(ácido láctico)
PMHS	Poli(metil-hidrossiloxano)
PP	Poli(propileno)
PPC	Poli(carbonato de propileno)
ppm	Partes por milhão
PS	Poli(estireno)
PVC	Poli(cloreto de vinilo)

R

Rend.	Rendimento
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

S

SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
-----	--------------------------------------

T

<i>T</i>	Temperatura
t.a.	Temperatura ambiente
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEOS	Tetraetoxissilano

THF Tetra-hidrofurano
TMDS 1,1,3,3-tetrametildissiloxano

U
UV Ultravioleta

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Plástico

Diversas foram as Eras que marcaram a história da civilização humana: a Era da Pedra, a Era do Bronze e a Era do Ferro. Assim denominadas com base no material mais utilizado na época para satisfazer as necessidades básicas do Homem. Nos dias de hoje, o plástico está muito presente no quotidiano da sociedade, seja em produtos no supermercado, em meios de comunicação ou até mesmo em vestuário, pelo que imaginar um mundo sem ele parece impossível. Deste modo, pode ser colocada a hipótese de estarmos, atualmente, a viver na Era do Plástico. A história deste material teve início no século XIX, contudo, a sua globalização apenas tomou lugar no século XX.^{1,2}

1.1.1. Contextualização histórica

Os polímeros consistem em moléculas grandes constituídas por subunidades iguais ou semelhantes, conhecidas por monómeros, ligadas entre si. Estes compostos sempre existiram na natureza como suporte à vida animal e vegetal, encontrando-se presentes na celulose, na seda, na fibra muscular, no cabelo e no ADN. Por outro lado, o plástico é um polímero sintético, ou seja, foi inventado pelo Homem, pelo que não se encontra naturalmente no Planeta.³

O primeiro plástico a ser produzido não era 100% sintético. Foi por volta do ano 1850 que Alexander Parkes tratou a celulose com ácido nítrico e criou a nitrocelulose, patenteando-a em 1862. Em 1869, John Wesley Hyatt patenteou uma simplificação do processo de produção da nitrocelulose, tornando-a mais estável e sólida. A este material aplicou-se o termo termoplástico, que corresponde a uma família de plásticos cuja rigidez depende da temperatura, isto é, o material deforma-se a uma temperatura elevada, mas quando esta diminui, o material consegue retomar a sua estrutura inicial. O primeiro polímero totalmente sintético foi patenteado em 1907 e inventado por Leo Baekeland quando adicionou fenol ao formaldeído, criando o primeiro termorígido. Os termorígidos, ao contrário dos termoplásticos, quando são submetidos a elevadas temperaturas, perdem a sua estrutura inicial e não conseguem retomá-la quando são arrefecidos, para além de serem mais duros e mais resistentes ao calor. Atualmente, produtos compostos por estes plásticos encontram-se maioritariamente na posse de colecionadores, visto constituírem apenas um interesse histórico face à existência de polímeros que melhor satisfazem os requisitos da população.³

O primeiro plástico a ter um grande impacto na sociedade, por ser ainda muito utilizado nos dias de hoje, foi o poli(cloreto de vinilo) (PVC), descoberto acidentalmente por Eugen Baumann em 1872. Contudo, o PVC era um plástico muito rígido e quebradiço, o que tornava difícil a sua aplicação. Foi então por volta dos anos 20 do século XX que compostos, agora conhecidos como plastificantes ou aditivos, foram adicionados, transformando este material num polímero mais macio e flexível. Estes permitiram, assim, a síntese de diversos plásticos ao terem a capacidade de alterar as suas propriedades e melhorarem o seu desempenho.³

Embora os primeiros vestígios de plástico remetam para o século XIX, a sua produção em massa só começou após a Segunda Guerra Mundial. Face à escassez de outros materiais durante a mesma, o

fabrico de plástico começou a aumentar devido à sua capacidade de os substituir eficazmente. Quando a Guerra terminou, os produtores de plástico começaram a procurar novos mercados e, juntamente com uma sociedade cada vez mais exigente, potenciaram um crescimento extraordinário da produção de plástico, ultrapassando a maioria dos restantes materiais fabricados pelo Homem. ^{1,3}

O sucesso do plástico como material redirecionou o desenvolvimento da sociedade moderna e desafiou os investigadores a procurar novos usos para os materiais mais antigos. Novos conceitos foram também criados, como, por exemplo, as embalagens descartáveis, que substituíram sucessivamente as embalagens reutilizáveis tradicionais. Inúmeras são as possíveis utilizações destes materiais, com benefícios sociais bastante evidentes em inúmeros setores como a saúde, a construção, as embalagens, entre outros. ^{2,3}

1.1.2. Propriedades, aplicações na sociedade e diferentes tipos de plástico

Dependendo do tipo de polímero que constitui o plástico, este pode possuir diferentes propriedades únicas que satisfazem as necessidades da população de uma forma que outros materiais, como a madeira, o metal e a cerâmica, não conseguem. ^{2,4,5}

A versatilidade do plástico permite que seja facilmente moldado em diversas formas e tamanhos, possibilitando uma ampla variedade de aplicações. A sua durabilidade, rigidez e impermeabilidade à água dá-lhe a resistência necessária para ser utilizado em estruturas que suportem impactos, deformações ou condições atmosféricas adversas. Tem uma elevada resistência a produtos químicos e, em alguns casos, resistência à corrosão, tornando-os adequados para armazenar e transportar substâncias químicas e fluidos corrosivos. Ao possuir um bom isolamento elétrico e baixa condutividade térmica, o plástico é uma excelente escolha para componentes elétricos, como fios e cabos, e isolamentos térmicos. A sua leveza possibilita um fácil transporte e manuseamento, o que diminui o gasto da energia consumida. A transparência de alguns plásticos permite a sua utilização em produtos como janelas, lentes e embalagens que pretendam mostrar o seu interior. Por fim, este material polimérico apresenta um baixo custo de produção, tornando-o num produto mais acessível, o que facilitou a sua introdução em setores como a indústria das embalagens, a construção civil, o fabrico de automóveis, a produção de componentes eletrónicos, a agricultura, a saúde e o lazer. ^{2,4-7}

Na atualidade, cerca de 40% do plástico utilizado globalmente pertence à indústria das embalagens. Estas protegem, armazenam e facilitam o transporte de mercadorias como alimentos, bebidas, fármacos e produtos de limpeza, prevenindo o desperdício e/ou contaminações. No ramo da construção civil, o plástico está presente nas janelas como substituição do vidro, calhas e persianas, nas ombreiras das portas, em canalização, nos pisos, nos telhados e em materiais de isolamento, o que não só facilita a mão de obra como também oferece uma maior proteção do que outros materiais. Para diminuir o peso dos componentes e poupar combustível, o metal e a cerâmica foram substituídos por plástico nas estruturas de carros, barcos e aviões. Além disso, é usado nos *airbags*, nos volantes, para revestir as portas e nos sistemas eletrónicos dos veículos. Muitos equipamentos eletrónicos são também constituídos por plástico, como os telemóveis, os computadores, as televisões e os eletrodomésticos, incluindo os painéis de controlo e os cabos de isolamento. Este material existe ainda em equipamentos e materiais desportivos, jogos, brinquedos, peças de vestuário, utensílios de cozinha, produtos de cuidado pessoal e em equipamento de proteção individual como materiais à prova de fogo e capacetes. ^{5,6,8-10}

Existem outros setores que beneficiaram com o aparecimento do plástico. Na agricultura, este é aplicado em filmes de cobertura (*mulching films*), coberturas de plástico em estufas, tubos de irrigação, redes de proteção e proteções para árvores. Estes materiais protegem as plantações de pragas de insetos, da radiação solar, de tempestades e da erosão do solo, reduzindo o uso de herbicidas e

fertilizantes, mantêm a temperatura e humidade do solo consoante as necessidades, aumentam a produção e as propriedades nutricionais, reduzem o crescimento de ervas daninhas e minimizam o tempo de crescimento das plantações.

Na área da saúde, os polímeros possibilitaram a existência de próteses, tecidos artificiais e microagulhas para a administração de medicamentos. No entanto, a sua maior aplicação nesta área incidiu nos materiais descartáveis, como luvas de latex, sacos intravenosos, sacos de armazenamento de sangue, vestuário médico, tubagem e seringas descartáveis, face à dispensabilidade de esterilizar o equipamento usado, o que poupa tempo e garante uma melhor segurança para os pacientes.^{5,6,9,11-13}

Os tipos de plástico mais utilizados pela indústria incluem o poli(tereftalato de etileno) (PET), o poli(etileno) de alta densidade (HDPE) e de baixa densidade (LDPE), o PVC, o poli(propileno) (PP) e o poli(estireno) (PS).¹⁴ Contudo, o presente estudo focar-se-á nos poliésteres poli(caprolactona) (PCL), poli(succinato de butileno) (PBS), poli(adipato de butileno) (PBA), poli(succinato de etileno) (PES) e poli(4-hidroxibutirato) (P4HB) e ainda no poli(carbonato de bisfenol A) (PC.BPA). Na **Figura 1.1**, encontra-se apresentada a estrutura química de cada um destes polímeros.

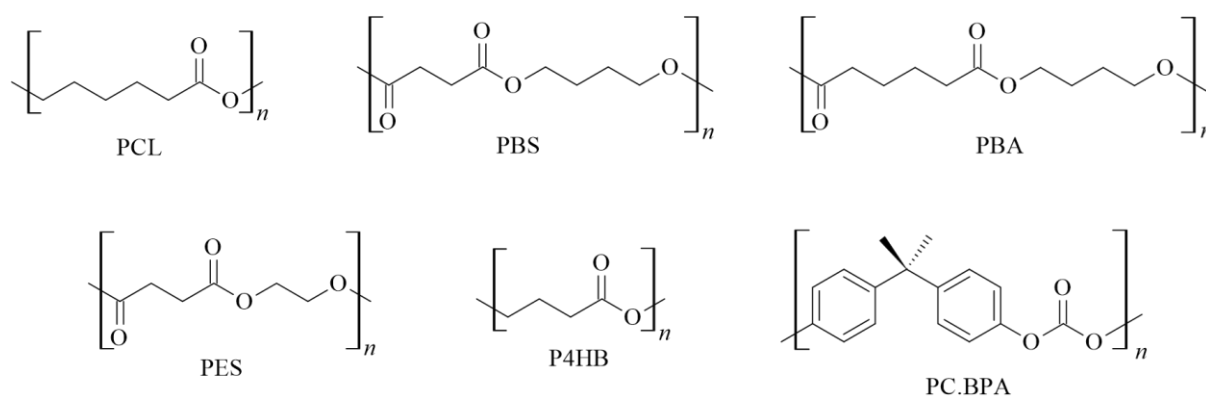


Figura 1.1 - Estrutura química dos plásticos estudados no presente trabalho, nomeadamente o PCL, PBS, PBA, PES, P4HB e o PC.BPA.

Dentro dos polímeros biodegradáveis, o PCL é um poliéster alifático linear sintético, biocompatível, não tóxico e com um valor de ponto de fusão de aproximadamente 60 °C, em que o seu monómero, ε-caprolactona, é preparado a partir de recursos fósseis. É parcialmente cristalino e hidrofóbico, o que o torna numa boa escolha para implantes de longo prazo, engenharia de tecido ósseo e administração de medicamentos de libertação controlada, visto que demora 3 a 4 anos a degradar-se *in vivo*.¹⁵⁻¹⁸

O PBS é um poliéster alifático biodegradável, uma vez que o seu monómero, o ácido succínico, pode ser sintetizado a partir de fontes renováveis. Este polímero é um termoplástico cristalino branco com um ponto de fusão de 115 °C e a sua elevada flexibilidade permite a sua aplicação em diversos setores. Pode ser utilizado em filmes de cobertura, filamentos têxteis, embalagens, espumas, cápsulas de medicamentos, implantes ortopédicos, curativos para feridas e cápsulas de café.^{19,20}

O PBA pertence ao grupo dos poliésteres alifáticos lineares biodegradáveis e é maioritariamente utilizado em embalagens biodegradáveis e como aditivo polimérico para ser incorporado em dispositivos de PVC. Tem um ponto de fusão de sensivelmente 55 °C e as suas propriedades podem ser potencializadas ao adicionar-se ácido tereftálico, originando o poli(adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) que pode ser usado como alternativa ao LDPE.²¹⁻²³

O PES é um termoplástico alifático biodegradável proveniente do etilenoglicol e do ácido succínico e o seu ponto de fusão encontra-se entre os 103 e 106 °C. Devido à suas boas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e resistência química, é muito utilizado em embalagens biodegradáveis, em equipamentos médicos, em componentes automóveis e em construção civil.^{17,24,25}

O P4HB também é biodegradável e linear e pertence a uma família de poliésteres sintetizados a partir de diferentes microrganismos que definem as suas propriedades. Apresenta um ponto de fusão de, aproximadamente, 60 °C. É um termoplástico semi-cristalino e com elevada resistência e elasticidade, pelo que é principalmente utilizado em aplicações médicas e farmacêuticas, mas também na produção de embalagens e sacos do lixo.²⁶⁻²⁸

O PC.BPA é um termoplástico de alta resistência térmica, com excelentes propriedades mecânicas, uma elevada transparência ótica e um ponto de fusão de, aproximadamente, 160 °C. No geral, os policarbonatos são muito utilizados em construção civil por se tratarem de materiais fortes e resistentes e em painéis transparentes. O PC.BPA é o policarbonato mais utilizado e, para além das aplicações referidas anteriormente, é ainda utilizado na indústria automóvel, em discos audiovisuais (CD e DVD), em medicina, em embalagens e em dispositivos óticos de armazenamento de dados.²⁹⁻³¹

1.1.3. Produção de plástico e impacto ambiental

Face à sua durabilidade, facilidade de uso e versatilidade para uma grande variedade de aplicações e produtos, a procura por materiais de plástico sofreu um grande aumento, originando um vasto crescimento do mercado global. A quantidade de plástico produzida por ano no mundo tem crescido extensivamente nos últimos 70 anos, desde cerca de 2 milhões de toneladas em 1950 até mais de 390 milhões de toneladas em 2021. Na totalidade, mais de 4 800 milhões de toneladas de plástico foi produzido até 2021 e mais de metade deste valor só foi levado ao mercado depois de 2000.³² Na **Figura 1.2**, encontra-se esquematizado os valores industriais da produção global de plástico desde 1950, não incluindo fibras sintéticas. Espera-se que a produção quadruple, relativamente a 2019, para cerca de 1 480 milhões de toneladas em 2050.^{5,32-34}

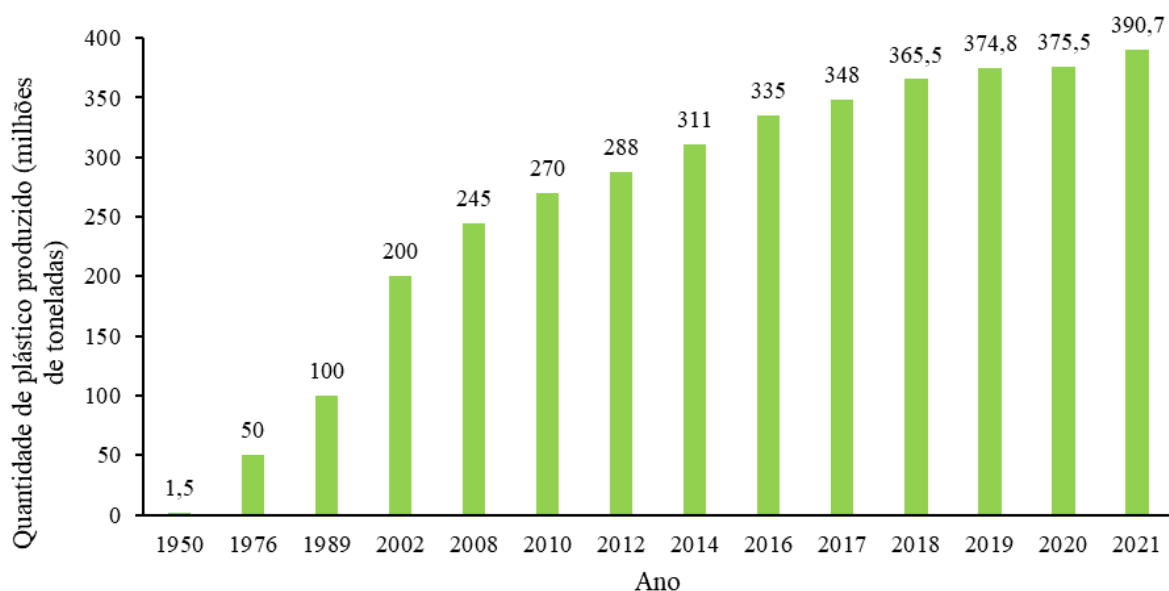


Figura 1.2 - Quantidade de plástico produzido globalmente desde 1950 até 2021, não incluindo fibras sintéticas.³²

A enorme produção destes materiais trouxe um grande descontrolo dos resíduos plásticos gerados pela população e pela indústria após o seu uso. Entre 1950 e 2017, cerca de 12% da quantidade de plástico produzido foi incinerado, 29% ainda está a ser utilizado e apenas 600 milhões de toneladas foram recicladas.^{5,33} Mais de metade foi desperdiçada, acabando por se acumular em aterros e na natureza, principalmente nos oceanos. Dada a utilização extensiva de produtos de uso único, como

embalagens e equipamentos médicos, estima-se que cerca de 250 mil toneladas de lixo plástico estão a flutuar nos oceanos, destruindo os seus ecossistemas. Esta contaminação não deriva exclusivamente da má gestão destes resíduos, provém também das diversas atividades domésticas e comerciais, tal como a lavagem de roupa sintética, marcas rodoviárias, pneus e produtos de higiene pessoal. A maioria dos monómeros que constituem os plásticos são compostos por hidrocarbonetos fósseis, provenientes do petróleo ou gás natural, pelo que muitos desses materiais não são biodegradáveis. Assim, eles tendem a aglomerar na natureza durante dezenas, centenas ou milhares de anos ao invés de se decomporem. Quando isto acontece, os plásticos sofrem diversos processos de degradação naturais, incluindo fotodegradação, abrasão física, hidrólise, biodegradação e degradação por radiação ultravioleta, o que leva à formação de partículas mais pequenas conhecidas por microplásticos, entre 1 µm e 5 mm, e nanoplásticos, com menos de 1 µm. Tal como a incineração, estes processos libertam poluentes para a atmosfera e para as águas, o suficiente para entrarem na cadeia alimentar através dos alimentos e contribuírem para o agravamento das alterações climáticas. É muito provável que o efeito destes poluentes se agrave durante a próxima década.^{1,2,5,32-35}

Os microplásticos podem ser classificados como primários ou secundários consoante a fonte de onde foram libertos para o ambiente. Os microplásticos primários são propositadamente fabricados com tamanhos inferiores a 5 mm para fins comerciais, como por exemplo as purpurinas nos produtos de cosmética e as microesferas nos produtos de limpeza, nos esfoliantes e nos esfregões da loiça. Os secundários são gerados pelos plásticos de maiores dimensões que passaram pelos processos de degradação acima referidos. Estas partículas são uma grande preocupação, visto que poluem continuamente os ambientes aquáticos, terrestres e aéreos, tornando inevitável a exposição humana às mesmas, quer por inalação, contacto dérmico ou ingestão. Vestígios de microplásticos foram maioritariamente detetados no sistema digestivo de animais marinhos, contudo, em estudos prévios, foram detetados também no ser humano. Uma vez dentro do organismo, é possível que os microplásticos com tamanhos inferiores a 15 µm atravessem as membranas celulares, o que pode levar à sua acumulação nos órgãos ou à sua eliminação por mecanismos celulares específicos.^{34,36,37}

Com a confirmação da presença de partículas de plástico no ar de centros urbanos e em interiores de habitações, Jenner *et al.*³⁸ investigaram e reportaram vestígios de fibras sintéticas e fragmentos de microplásticos em tecido pulmonar humano, com tamanhos de 4 µm e de 2 mm. Face à sua robustez, elas tornam-se difíceis de se decomporem nos pulmões, pelo que tendem a acumular-se. Leslie *et al.*³⁶ confirmaram a hipótese dos microplásticos entrarem na corrente sanguínea, o que indica que algum do plástico presente no organismo do ser humano é biodisponível e é difícil de ser rapidamente eliminado pelo mesmo. Já foram descobertos microplásticos na placenta humana e Ragusa *et al.*³⁴ verificaram a sua presença também em leite materno. Visto que as toxinas contidas nos alimentos, bebidas e cosméticos consumidos pelas mães que amamentam são transferidas para o bebé, é possível que o mesmo possa acontecer com os microplásticos, prejudicando o desenvolvimento da criança. Num estudo feito por Schwabl *et al.*³⁷ envolvendo sujeitos que consumiram alimentos e bebidas processadas embaladas em plástico e/ou aplicaram produtos de cosmética, foram encontrados fragmentos e filmes de plástico entre 50 e 500 µm em fezes humanas, suportando a ideia de que estes têm a habilidade de atravessar as membranas celulares e que o corpo humano os consegue expulsar. No entanto, os órgãos excretores não têm capacidade para expulsar todo o plástico do corpo humano, pelo que este permanece a circular na corrente sanguínea, o que potencia a sua acumulação noutros órgãos. Serão necessários estudos mais completos para confirmar a toxicidade destas partículas no organismo humano, contudo, estima-se que são um grande risco para a saúde e que podem provocar doenças respiratórias, cancro, distúrbios hormonais, problemas de crescimento e na reprodução, entre outros.^{34,36-39}

Como referido acima, os microplásticos entram na cadeia alimentar maioritariamente através dos animais marinhos que o ser humano consome, o que significa que a sua qualidade de vida também é

afetada. Mattsson *et al.* ⁴⁰ demonstraram que alimentar os peixes com algas contaminadas com microplásticos altera o seu comportamento, perturba o metabolismo e a barreira intestinal e provoca inflamações, prejudicando a sua taxa de reprodução. O mesmo foi observado na investigação de Mattsson *et al.* ⁴¹ sobre a toxicidade dos microplásticos quando os peixes são alimentados por *Daphnia* (mais conhecida como pulga da água) contaminada com essas partículas. Verificou-se uma mudança na atividade, no horário de alimentação e na estrutura cerebral dos peixes, sendo possível concluir que o plástico consegue ser transportado através da barreira hematoencefálica dos mesmos. ⁴⁰⁻⁴³

Também é possível que os microplásticos afetem os ecossistemas dos solos devido ao uso do plástico nas atividades agrícolas, alterando a sua composição microbiana, e que os plastificantes presentes no mesmo se acumulem nos organismos. ⁴⁴

Os nanoplásticos têm um tamanho inferior aos microplásticos e podem ser igualmente classificados como primários ou secundários. Atualmente, poucos são os estudos efetuados sobre a toxicidade destas partículas por serem difíceis de detetar pelos instrumentos de análise convencionais. O seu tamanho reduzido, elevada área superficial específica e hidrofobicidade alta torna a maioria dos métodos de deteção aplicáveis para os microplásticos, mas não para os nanoplásticos. No entanto, Li *et al.* ⁴⁵ desenvolveram um método capaz de detetar estas partículas e revelaram que sacos de chá, embalagens de massa, copos de papel e embalagens de *take-away* libertam nanoplásticos em quantidades significativas. Por serem pequenos, os nanoplásticos podem ser ingeridos mais facilmente que os microplásticos e têm uma maior capacidade em atravessar as membranas celulares e de se acumularem nos tecidos e órgãos, representando uma grande ameaça para o ambiente e para os seres vivos que nele habitam. ^{2,45,46}

A poluição do plástico não se limita à toxicidade dos microplásticos e dos nanoplásticos nos organismos humano e animal, também os macropásticos (tamanhos superiores a 20 mm) prejudicam o Planeta e de forma mais evidente. Muitos são os animais que morrem sufocados ou enforcados em plástico ou que confundem estes materiais por comida e acabam por ingeri-los, provocando lacerações no seu sistema digestivo. Pinheiro *et al.* ⁴⁷ verificaram que os macropásticos representam cerca de 88% dos resíduos encontrados em recifes de coral ao longo dos oceanos Pacífico, Atlântico e Índico, estando mais concentrados em zonas mais profundas. Estes detritos provêm essencialmente de atividades piscatórias e constituem uma grande ameaça para os recifes de coral ao dificultarem a sobrevivência das suas funções biológicas. ^{2,44,47}

Os exemplos apresentados são apenas uma pequena parte das consequências provocadas pela poluição do plástico. Este é um dos maiores problemas que o Planeta enfrenta e é urgente mitigar o impacto negativo dos mesmos, arranjanado soluções eficientes e sustentáveis. ⁴⁸

1.1.4. Bioplásticos, economia circular e reciclagem dos resíduos plásticos

O plástico tornou-se num material essencial para a sociedade e removê-lo por completo não é solução. Assim, tem-se vindo a desenvolver plásticos biodegradáveis, produzidos com polímeros biológicos, como um possível substituto dos plásticos convencionais. Os bioplásticos apresentam propriedades semelhantes aos plásticos não biodegradáveis, recorrem a energia limpa de carbono na sua produção, prolongam a disponibilidade dos recursos petrolíferos e conseguem degradar-se no ambiente. Porém, estes materiais têm um elevado custo de produção, alguns apresentam baixa durabilidade e, além disso, não são tão biodegradáveis quanto afirmam ser. A biodegradação destes materiais depende das condições do ambiente ao seu redor, isto é, humidade, temperatura, pH, radiação UV e concentração de microrganismos, condições essas difíceis de encontrar nos locais mais comuns de acumulação de resíduos plásticos, como os aterros ou os oceanos. ⁴⁹⁻⁵²

Outra forma de continuar a valorizar o plástico e mantê-lo fora dos oceanos e aterros é recorrendo ao conceito de economia circular. Atualmente, o princípio mais aplicado é o da economia linear que consiste na produção, consumo e despejo dos plásticos em aterros ou no ambiente. Este modelo assume que os recursos providenciados pelo Planeta são infindáveis e que a sua capacidade de eliminar os resíduos é ilimitada, o que vai acabar por levar a um esgotamento e uma sobrelotação da Terra. Para não deixar o Planeta chegar ao seu limite, surgiu a economia circular que, recorrendo ao paradigma dos 3 R's de reutilizar, reduzir e reciclar, prolonga a vida útil dos recursos e materiais nos sistemas de produção e consumo. De um modo geral, a economia circular consiste num modelo económico que visa o uso eficiente dos recursos ao mantê-los ativos nas indústrias durante o máximo de tempo possível, o que leva ao aumento do seu tempo de vida, à minimização do desperdício e à redução da procura constante por novas matérias-primas. Desta forma, é possível reduzir o impacto ambiental da atividade humana e garantir um futuro sustentável.⁵³⁻⁵⁷

A reciclagem é um bom exemplo prático do conceito da economia circular, sendo por isso uma boa forma de reaproveitar e reduzir a utilização de recursos primários. Esta pode ser dividida em quatro fases: reciclagem primária, secundária, terciária e recuperação de energia. A reciclagem primária corresponde ao processo de utilizar resíduos de plástico não contaminados e transformá-los novamente no mesmo produto, sem a perda das suas propriedades. A secundária é uma reciclagem mais mecânica, onde se altera a estrutura física do plástico para dar origem a um novo produto, mas mantém-se a identidade química do polímero. A reciclagem terciária é também conhecida por reciclagem química, visto que recorre a processos químicos como a hidrólise e a pirólise para dissociar e converter o polímero em compostos de valor acrescentado, de forma a utilizá-los como matéria-prima para a produção de diversos materiais. A última técnica de reciclagem consiste na incineração dos materiais para a recuperação de energia em forma de calor.⁵⁸⁻⁶⁰

A reciclagem primária e secundária de plásticos são os processos mais utilizados atualmente e ambos apresentam o problema de falta de estabilidade. Quando um polímero é constantemente processado, vai sofrendo uma degradação sucessiva, o que leva à perda das suas propriedades mecânicas e da qualidade do produto pós-reciclado. Também a técnica de incineração não é a ideal, uma vez que liberta substâncias perigosas para a atmosfera e produz resíduos tóxicos.⁵⁸

Algumas soluções têm sido aplicadas para reduzir a quantidade de plástico presente no Planeta, como a implementação de barreiras nos cursos de água para capturar os materiais presentes neste meio. Apesar de ser demorada e onerosa, esta atividade tem um impacto positivo imediato no ambiente ao remover grande parte do plástico antes que este chegue às águas costeiras e oceânicas, podendo também ser útil para recolher informação sobre a qualidade ambiental dos rios. Existem ainda diversas empresas que retiram o plástico diretamente dos oceanos e transformam-no em materiais completamente novos, como casacos, sapatos, brinquedos, óculos, entre outros.⁶¹

Uma das alternativas mais eficiente e ecológica é então a reciclagem química que permite o reaproveitamento dos compostos provenientes do plástico para originar outros produtos de valor acrescentado com elevados rendimentos e pureza.^{58,62}

1.2. Despolimerização redutiva

O crescimento da poluição provocada pelo plástico tem agravado os problemas ambientais, afetando a biodiversidade do Planeta e contribuindo para o aquecimento global. A Terra é todos os anos sobrecarregada com 300 milhões de resíduos, pelo que é crucial continuar a investigação de novos métodos eficientes, acessíveis e mais sustentáveis que contribuam para a eliminação e valorização destes resíduos.^{48,63,64}

Infelizmente, as abordagens adotadas até agora para tratar uma quantidade tão grande de resíduos, como a reciclagem mecânica e a pirólise, não são suficientemente eficientes. Para atingir a sustentabilidade, têm-se vindo a desenvolver mais técnicas catalíticas económicas para a reciclagem química, onde os plásticos são despolimerizados para originarem matérias-primas essenciais para o desenvolvimento de produtos químicos, de combustíveis e de outros polímeros ou então são degradados em intermediários ecologicamente benignos. A despolimerização reductiva é um desses métodos e consiste num processo onde o polímero sofre uma redução e é fragmentado para originar produtos de valor acrescentado que outros processos de reciclagem não conseguem, recorrendo a um catalisador eficiente e a um agente redutor ecológico.^{62,65}

1.2.1. Catálise e catalisadores

A noção de “catálise” começou a ser introduzida em 1836 por Berzelius⁶⁶, de modo a conseguir explicar variadas reações de decomposição e de transformação, concluindo, ao fim de longos anos, que esta é uma ciência que está presente no nosso dia-a-dia, mais precisamente em diversos processos no corpo humano, como a biocatálise, e nos ecossistemas.^{66,67}

Sendo um fenómeno meramente cinético, a catálise resume-se à aceleração da velocidade de uma reação e à redução da energia de ativação da mesma. Consiste numa reação que envolve a adição de um catalisador à mistura reacional, onde este se vai ligar aos reagentes para promover a reação pretendida, formando o produto após a quebra da ligação com o catalisador, de forma a deixá-lo livre para recomeçar um novo ciclo. Uma primeira definição para “catalisador”, ainda válida hoje em dia, foi estabelecida por Ostwald⁶⁶ que afirma que “um catalisador acelera uma reação química sem afetar a posição de equilíbrio”. Atualmente, a IUPAC⁶⁸ (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define esse termo como “uma substância que aumenta a velocidade da reação sem alterar a variação da energia de Gibbs padrão da reação global”.⁶⁶⁻⁶⁸

Os catalisadores desempenham um papel muito importante na Ciência ao desencadear uma reação sem serem consumidos e sem pertencerem ao produto final. Tornam possíveis reações que não ocorrem naturalmente, melhoram o seu rendimento, reduzem a temperatura dos processos químicos e, consequentemente, o gasto de energia, aumentam a seletividade para os produtos desejados e ainda promovem a enantioselectividade em síntese assimétrica. Todos estes fatores contribuem para um melhor aproveitamento das matérias-primas e uma redução significativa dos resíduos provenientes das reações.^{69,70}

A catálise contribui para os 12 princípios da Química Verde, elaborados nos anos 90 do século XX, uma vez que visa a prevenção da poluição nas fases iniciais do planeamento e a implementação dos processos químicos através da redução ou, preferencialmente, do fim da utilização e da produção de substâncias perigosas nesses processos, contribuindo para uma indústria mais sustentável.⁶⁹⁻⁷²

Existem três propriedades que definem a aptidão de um dado material para catalisar um processo industrial: a atividade, a seletividade e a estabilidade.⁶⁶

A atividade consiste na medida da velocidade com que uma reação decorre face à presença do catalisador e pode ser expressa através da velocidade da reação, da constante de velocidade ou da energia de ativação.⁶⁶

A seletividade corresponde à porção de material inicial, conhecido como substrato, que é convertida no produto desejado e que fornece informação sobre o caminho da reação. Expressa-se pela fração ou percentagem da quantidade obtida do produto desejado em relação à quantidade de substrato que reagiu, isto é, tendo em conta todos os produtos formados, incluindo os produtos secundários. Se se pretende comparar seletividades, tal só é possível se as condições reacionais se mantiverem constantes. Esta propriedade é de extrema importância para a indústria química, visto que, dependendo

do catalisador a utilizar, podem ser obtidos diferentes produtos, afetando o rendimento do produto desejado.⁶⁶

A estabilidade, seja química, térmica ou mecânica, pode ser definida como o tempo de vida útil do catalisador no processo reacional. Este parâmetro é fundamental para a economia de um processo, uma vez que pode ser afetada por diversos fatores, tais como a decomposição e o envenenamento, levando a uma redução da atividade e seletividade do catalisador.⁶⁶

Idealmente, um catalisador não é consumido durante a reação, contudo, na prática, não é isso que acontece. Devido a reações competitivas e interações com o solvente, o catalisador pode sofrer alterações na sua estrutura e a sua atividade vai sendo reduzida, ciclo após ciclo. A este fenómeno dá-se o nome de desativação do catalisador e, quando acontece, ele deve ser regenerado ou até mesmo substituído. Assim, deve procurar-se catalisadores que consigam operar a temperaturas elevadas e na presença de solventes aquosos e orgânicos, de modo a evitar este tipo de fenómenos. Para averiguar o nível de desativação do catalisador, recorre-se à medida da atividade ou seletividade em função do tempo.^{66,73}

Os catalisadores podem ser gases, líquidos ou sólidos, sendo que os catalisadores gasosos não são muito utilizados na indústria. Estes podem ainda ser divididos em dois tipos principais: os catalisadores homogéneos, que se encontram na mesma fase que a mistura reacional, e os catalisadores heterogéneos, que se encontram numa fase diferente da mistura reacional, permitindo que a reação ocorra na sua superfície.^{66,70}

Os catalisadores homogéneos apresentam uma atividade catalítica mais elevada em comparação com os heterogéneos, devido ao elevado grau de dispersão que possuem, isto é, a maior mobilidade das moléculas do catalisador resulta numa maior taxa de colisão com as moléculas do substrato. Assim, serão necessárias menores quantidades de catalisador, visto que os reagentes têm a possibilidade de aceder aos seus centros ativos em qualquer direção. Diversos tipos de reações têm sido realizados recorrendo à utilização de catalisadores homogéneos, tais como reações de hidroformilação de alcenos, de alquilação, oligomerização de olefinas, de oxidação em fase líquida, entre outras. Contudo, na atualidade, várias indústrias químicas refutam a utilização deste tipo de catalisadores por muitos serem constituídos por metais nobres que são mais onerosos, por existir a possibilidade de ficarem vestígios dos mesmos nos produtos finais, o que é muito preocupante para a indústria farmacêutica, visto que na síntese de medicamentos não podem existir metais, e por aumentar a acumulação de resíduos metálicos no ambiente, levando a um aumento da poluição. Estas dificuldades devem-se à complexidade de remover totalmente o catalisador do meio reacional por ser miscível e, conseqüentemente, de o reutilizar em novas reações catalíticas. De forma a reduzir o desperdício causado por estes e a promover reações mais limpas através da reutilização, tem-se vindo a substituir os catalisadores homogéneos por catalisadores heterogéneos.^{66,70,74,75}

Os catalisadores heterogéneos apresentam uma menor atividade, uma vez que ao possuírem os seus centros ativos apenas na superfície do sólido, dificultam o acesso dos reagentes aos mesmos. No entanto, são uma boa estratégia e muito estudada nas últimas décadas, por ser possível de os isolar e separar da mistura reacional, recorrendo a técnicas de filtração ou centrifugação. Assim, torna-se viável a reutilização do catalisador noutras reações, reduzindo os gastos na preparação de novos catalisadores. Além disso, os produtos obtidos por catálise heterogénea são mais puros porque apresentam menos vestígios dos metais utilizados como catalisadores. Este tipo de catálise tem sido implementado em diversas aplicações na indústria química, petroquímica, alimentar, farmacêutica, automóvel e em nano e biotecnologia. Numa perspetiva da Química Verde, estes catalisadores acabam por ser mais benéficos que os homogéneos, pois oferecem um *workup* de reação menos demorado e podem aumentar o resultado de conversão e seletividade com o mínimo de desperdícios.^{66,70,74,75}

1.2.2. Despolimerização redutiva com catalisadores homogêneos

A despolimerização redutiva de resíduos de plástico utilizando catalisadores homogêneos tem vindo a ser estudada por vários grupos de investigação, por demonstrar ser uma metodologia bastante eficiente. Seguidamente, são apresentados alguns dos estudos mais recentes sobre a despolimerização redutiva de alguns poliésteres e de alguns policarbonatos, recorrendo a diferentes catalisadores homogêneos metálicos e não metálicos.

Feghali *et al.*⁷⁶ descreveram a primeira despolimerização redutiva de poliésteres e policarbonatos na ausência de catalisadores metálicos, utilizando $B(C_6F_5)_3$ e $[Ph_3C^+, B(C_6F_5)_4^-]$ como catalisadores e Et_3SiH , poli(metil-hidrossiloxano) (PMHS) e 1,1,3,3-tetrametildissiloxano (TMDS) como agentes redutores. Na **Figura 1.3**, encontra-se apresentada uma das reações de despolimerização do PET realizada por estes autores. Utilizando 5 mol% de $B(C_6F_5)_3$, 6 equivalentes de TMDS e diclorometano como solvente à temperatura ambiente, foi possível obter o *p*-xileno com 82% de rendimento e etano como produtos ao fim de 16 horas. A despolimerização redutiva do PC.BPA também foi testada nas mesmas condições reacionais, obtendo o bisfenol A (BPA) dissililado com 98% de rendimento, utilizando 2,2 equivalentes de TMDS, após 1 hora. Por fim, foi testada a atividade do catalisador $B(C_6F_5)_3$ na despolimerização redutiva do PET na presença de outros polímeros, nomeadamente o poli(ácido láctico) (PLA), o PS e o PVC, verificando que estes catalisadores não metálicos permitem uma despolimerização seletiva face a uma mistura de polímeros.

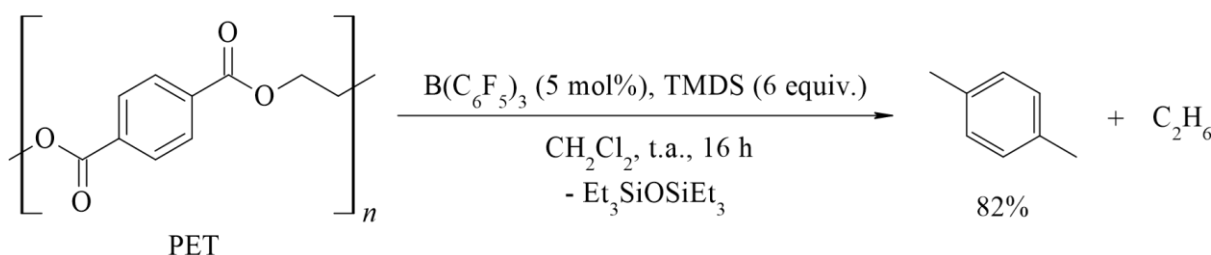


Figura 1.3 - Despolimerização redutiva do PET com o sistema catalítico $B(C_6F_5)_3$ /TMDS⁷⁶.

Em relação à despolimerização redutiva de plásticos utilizando catalisadores metálicos, muitos investigadores direcionaram o seu trabalho para o uso de complexos de ruténio como catalisadores para despolimerizar diferentes tipos de polímeros.⁷⁷⁻⁷⁹ Um desses estudos foi o de Westhues *et al.*⁸⁰ que se focou na despolimerização redutiva de resíduos de PLA, PCL, PET, poli(tereftalato de butileno) (PBT) e de PC.BPA na presença de dois complexos de Ru(I) e H_2 . Na **Figura 1.4**, é apresentado o esquema da reação de despolimerização do PCL utilizando 1 mol% do catalisador de ruténio **1** (Cat. 1), $HNTf_2$, H_2 a 100 bar e 1,4-dioxano a 140 °C. Ao fim de 16 horas, foi possível observar que 99% do PCL tinha sido consumido e que foi obtido o produto 1,6-hexanodiol com 99% de seletividade. Tanto este produto como os dióis formados na despolimerização dos restantes plásticos têm uma elevada aplicabilidade na síntese de acetais. Os autores verificaram ainda que estes catalisadores são também muito ativos na despolimerização redutiva de misturas de polímeros, mais especificamente da mistura do PET com o PLA.

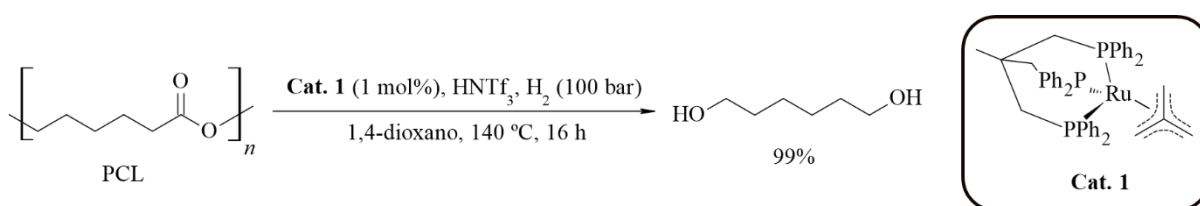


Figura 1.4 - Despolimerização redutiva do PCL com o catalisador de Ru(I) (Cat. 1) de Westhues *et al.*⁸⁰.

Na investigação de Alberti *et al.*⁸¹, o polycarbonato PC.BPA foi despolimerizado com sucesso em BPA e metanol por hidrogenação usando diferentes quantidades do catalisador de Ru(II) **2** (**Cat. 2**, **Figura 1.5**) e da base KO^tBu. O resultado mais promissor foi alcançado mediante a utilização de 5 mol% do complexo de rutênio **2**, 5 mol% de KO^tBu, H₂ a 45 bar e tetra-hidrofurano (THF) como solvente a 140 °C, obtendo o BPA com 91% de rendimento após 24 horas de reação, como apresentado pela **Figura 1.5**.

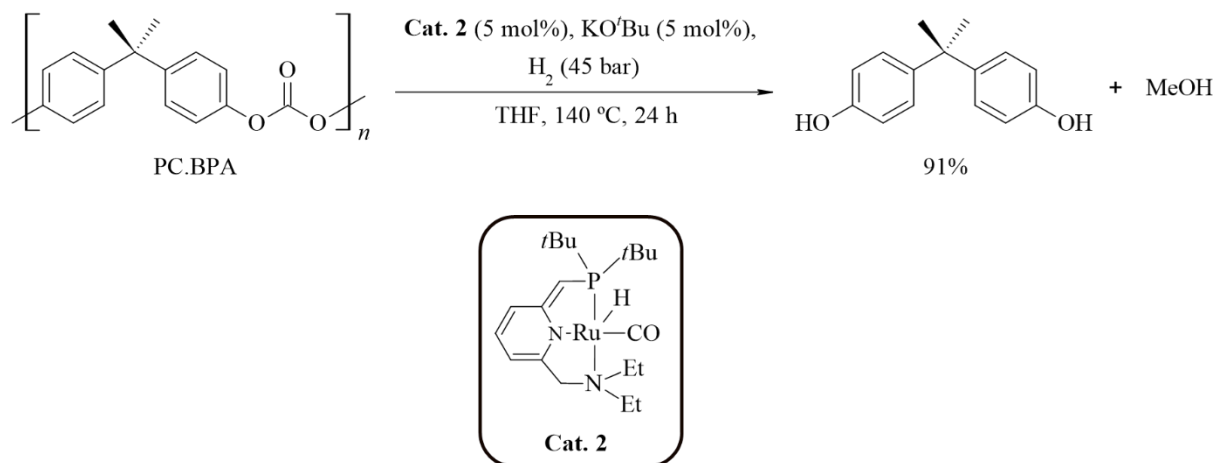


Figura 1.5 - Despolimerização redutiva do PC.BPA com o catalisador de Ru(II) (**Cat. 2**) de Alberti *et al.*⁸¹.

Monsigny *et al.*⁸² aplicaram pela primeira vez um complexo de irídio, [Ir(1,3-(*t*Bu₂PO)₂C₆H₃)H(thf)][B(C₆F₅)₄], como catalisador na despolimerização de uma variedade de polímeros oxigenados. Usando o silano Et₃SiH como agente redutor e clorobenzeno como solvente, este catalisador de Ir(III) converteu o PCL, a poli(dioxanona) (PDO), o PLA, o PES, o PET, o PPC e o PC.BPA em éteres sililados e alcanos. No caso do PCL, o produto Et₃SiO(CH₂)₆OSiEt₃ foi obtido com 99% de rendimento, na presença de 0,3 mol% do complexo de irídio **3** (**Cat. 3**), 3 equivalentes de Et₃SiH e clorobenzeno à temperatura ambiente, em apenas 2 horas (**Figura 1.6**). A despolimerização redutiva do PES ocorreu a 65 °C durante 48 horas, utilizando 6 equivalente de Et₃SiH, e originou o produto Et₃SiO(CH₂)₄OSiEt₃ com 99% de rendimento. Relativamente à despolimerização do PC.BPA, foi possível isolar o BPA com 83% de rendimento, utilizando TMDS como agente redutor, seguido da respetiva hidrólise com NaOH em metanol. Apesar da excelente atividade, este catalisador apresenta um preço elevado, o que é uma desvantagem para a sua possível utilização em grande escala.

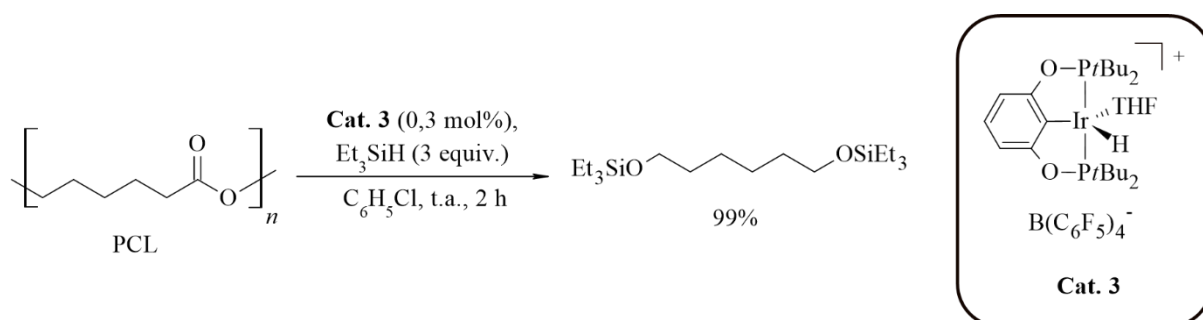


Figura 1.6 - Despolimerização redutiva do PCL com o catalisador de Ir(III) (**Cat. 3**) de Monsigny *et al.*⁸².

Kobylarski *et al.*¹⁷ começaram por estudar a despolimerização redutiva do PCL catalisada pelo complexo La[N(SiMe₃)₂]₃ variando o agente redutor e o solvente. Esta reação foi otimizada utilizando pinacolborano (HBpin) como agente redutor e benzeno deuterado como solvente, tendo o produto pinBO(CH₂)₆OBpin sido obtido com 99% de rendimento ao fim de 1 hora. Os autores utilizaram as

mesmas condições reacionais para despolimerizar os poliésteres PLA, poli(3-hidroxiбутирато) (P3HB), PES, PBT e PET e os policarbonatos PC.BPA e poli(carbonato de propileno) (PPC). Visto ser um dos poliésteres estudados no presente trabalho, a **Figura 1.7** apresenta o esquema reacional da despolimerização do PES utilizando 1 mol% do complexo de La(III), 4,4 equivalentes de HBpin e benzeno deuterado a 100 °C, que originou os produtos pinBO(CH₂)₄OBpin e pinBO(CH₂)₂OBpin com 87 e 85% de rendimento, respectivamente.

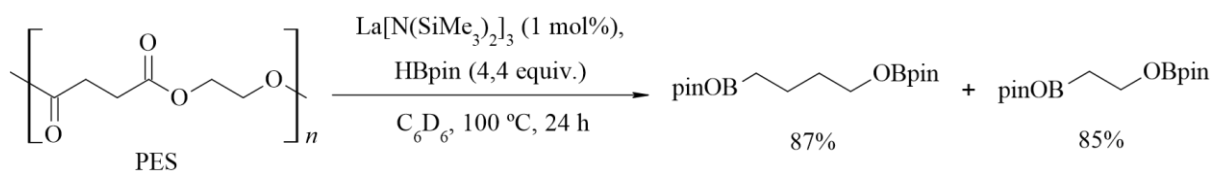


Figura 1.7 - Despolimerização redutiva do PES com o sistema catalítico La[N(SiMe₃)₂]₃/HBpin ¹⁷.

Os investigadores Liu *et al.* ⁸³ reduziram vários carbonatos nos respectivos dióis e em metanol e concluíram que o uso do catalisador de Fe(II) **4** (**Cat. 4**, **Figura 1.8**), metal muito abundante no Planeta, juntamente com KO^tBu, THF e *i*PrOH é muito eficiente nesta reação. Foi também estudada a atividade deste catalisador, usando *i*PrOH como fonte de hidrogénio, na despolimerização redutiva do PPC, tendo sido obtido o 1,2-propanodiol e metanol com 65% e 43% de rendimento, respectivamente, após 30 horas a 140 °C (**Figura 1.8**).

Dahiya *et al.* ⁸⁴ investigaram a aplicação de um complexo de cobalto (III) **5** (**Cat. 5**), sem conter fosfinas, na despolimerização do PPC, utilizando H₂ e KO^tBu a 160 °C, como descrito também na **Figura 1.8**, obtendo o 1,2-propanodiol com 76% de rendimento.

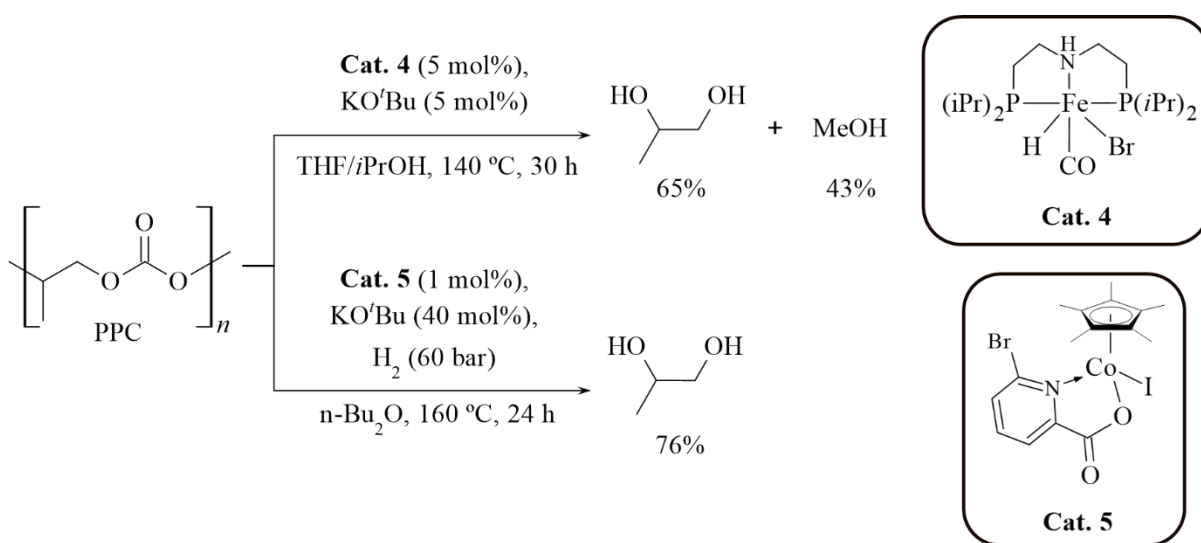


Figura 1.8 - Despolimerização redutiva do PPC com os catalisadores de Fe(II) (**Cat. 4**) de Liu *et al.* ⁸³ e de Co(III) (**Cat. 5**) de Dahiya *et al.* ⁸⁴.

Mais recentemente, têm sido relatados na literatura estudos com o complexo MoO₂Cl₂(H₂O)₂ de baixo custo. O trabalho de Nunes *et al.* ⁷ é um desses estudos e reporta o uso eficiente deste complexo, juntamente com a aplicação de silanos como agentes redutores, na despolimerização redutiva seletiva do PET, PBT, PCL, PLA e PDO, em tolueno e clorobenzeno, originando compostos como o 1,6-hexanodiol, o xileno, o propano, entre outros. Por exemplo, a despolimerização redutiva do PCL, utilizando 1 mol% do catalisador MoO₂Cl₂(H₂O)₂, 1,5 equivalentes de PhSiH₃ e tolueno a 110 °C, foi completa e originou o produto 1,6-hexanodiol com um rendimento de 85% após 20 horas (**Figura 1.9**). Os autores concluíram ainda que este catalisador pode ser utilizado na despolimerização do PCL

durante 8 reações catalíticas consecutivas, mantendo a sua excelente atividade, tendo sido obtidos valores de conversão entre 95 e 100%.

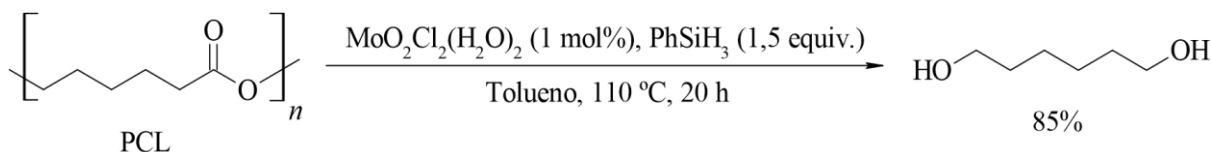


Figura 1.9 - Despolimerização redutiva do PCL com o sistema catalítico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2/\text{PhSiH}_3$ ⁷.

Este catalisador de Mo(VI) continuou a ser alvo de estudo por Lourenço *et al.* ⁴⁸, tendo verificado que a despolimerização redutiva do P4HB e do PBS em tolueno usando diferentes silanos como agentes redutores conduz a resultados muito promissores. As condições mais favoráveis para a reação com o P4HB foram obtidas usando 5 mol% do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e 3 equivalentes de TMDS, em tolueno a 110 °C, originando o produto 1,4-butanodiol com 72% de rendimento, após 24 horas de reação. A despolimerização do PBS em 1,4-butanodiol com 75% de rendimento foi conseguida em 48 horas a 110 °C, utilizando 5 mol% do catalisador de Mo(VI) e 6 equivalentes de TMDS em tolueno. Ambas as reações se encontram esquematizadas na **Figura 1.10**.

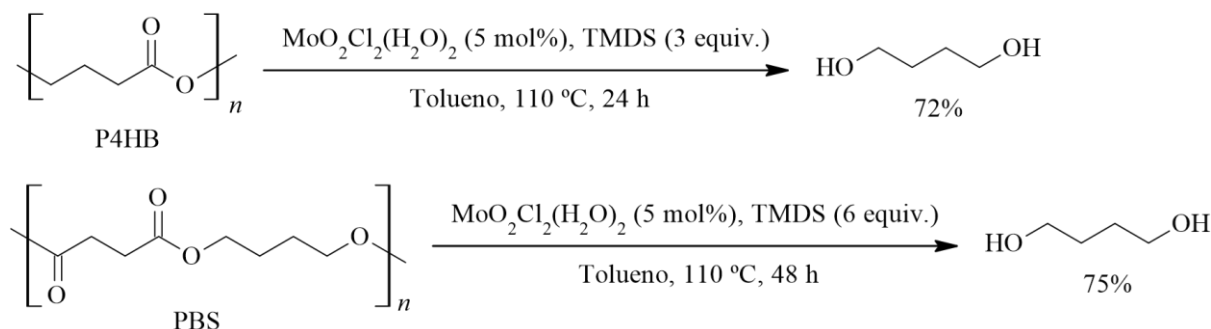


Figura 1.10 - Despolimerização redutiva do P4HB e do PBS com o sistema catalítico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2/\text{TMDS}$ ⁴⁸.

Este grupo de investigação ⁸⁵ também explorou a eficiência do sistema catalítico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2/\text{HBpin}$ na despolimerização redutiva dos poliésteres PCL, P4HB, PBS, PBA e PES. Após alguns testes, o melhor resultado na reação de despolimerização do PCL foi conseguido utilizando 2 mol% do complexo de Mo(VI), 3 equivalentes de HBpin e tolueno a 60 °C, com formação de $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_6\text{OBpin}$ com 93% de rendimento após 16 horas. A despolimerização redutiva do P4HB foi otimizada variando a quantidade de catalisador e a temperatura da reação, concluindo que este polímero pode ser despolimerizado eficientemente a 80 °C em 16 horas, originando o produto $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_4\text{OBpin}$ com 89% de rendimento. A despolimerização do PBS foi igualmente otimizada usando 6 equivalentes de HBpin e 2 mol% do catalisador a 80 °C, obtendo-se o $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_4\text{OBpin}$ com um rendimento de 79% em 20 horas. Seguidamente, os autores aplicaram o sistema catalítico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (2 mol%)/HBpin (6 equiv.) na despolimerização redutiva do PBA a 60 °C e observaram a formação dos produtos $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_6\text{OBpin}$ e $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_4\text{OBpin}$ ao fim de 16 horas, com 92 e 91% de rendimento, respetivamente. Sob as mesmas condições reacionais, o PES foi reduzido a $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_4\text{OBpin}$ e $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_2\text{OBpin}$ com 67 e 59% de rendimento, respetivamente. Na **Figura 1.11**, estão representadas as cinco reações catalíticas mencionadas. Foi também estudada a utilização do catalisador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ em reações consecutivas de despolimerização redutiva do PCL, realizadas em tolueno a 80 °C, com adições sucessivas de substrato e agente redutor e sem separar o catalisador da mistura reacional. Os autores concluíram que o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

permaneceu ativo durante 8 reações catalíticas consecutivas, obtendo o produto pinBO(CH₂)₆OBpin com valores de rendimento acima dos 90% até à 4ª reação que depois decresceram para os 80%.

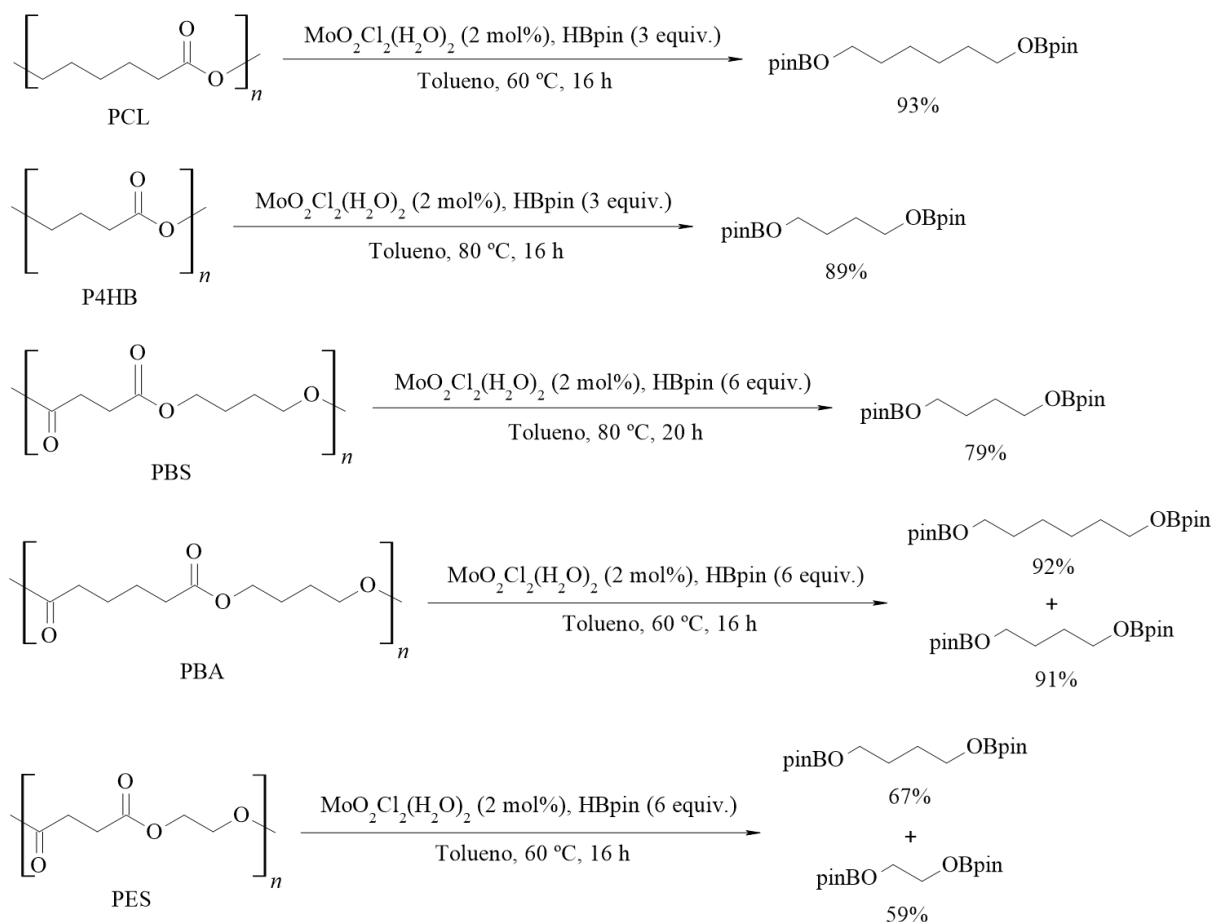


Figura 1.11 - Despolimerização redutiva do PCL, P4HB, PBS, PBA e PES com o sistema catalítico MoO₂Cl₂(H₂O)₂/HBpin⁸⁵.

Outra abordagem relevante foi recentemente reportada pelo mesmo grupo⁸⁶ e envolve a utilização de complexos de manganês para despolimerizar resíduos de poliésteres e de policarbonatos. Foram utilizados, por exemplo, os complexos Mn(OTf)₂ (1 mol%) e Mn₂(CO)₁₀ (1 mol%) como catalisadores, HBpin (6 equiv.) como fonte de hidrogénio e tolueno como solvente para despolimerizar o PBA a uma temperatura de 110 °C, como descrito na **Figura 1.12**. Em cada reação foram obtidos os produtos pinBO(CH₂)₆OBpin e pinBO(CH₂)₄OBpin. Na presença do catalisador Mn(OTf)₂, obteve-se 94% de rendimento para ambos os compostos e, na reação catalisada por Mn₂(CO)₁₀, obteve-se 93 e 92% de rendimento, respetivamente. Estes sistemas catalíticos também mostraram ser muito eficientes na reação de despolimerização do PES, originando os produtos pinBO(CH₂)₄OBpin e pinBO(CH₂)₂OBpin em 16 horas, ambos com 94% de rendimento, utilizando o catalisador Mn(OTf)₂, e com 92 e 89% de rendimento, respetivamente, utilizando o catalisador Mn₂(CO)₁₀. Estudos de estabilidade dos dois catalisadores em várias reações consecutivas de despolimerização redutiva do PCL foram também realizados, onde se concluiu que estes complexos mantêm a sua elevada atividade durante, pelo menos, 10 reações consecutivas, com rendimentos superiores a 90%.

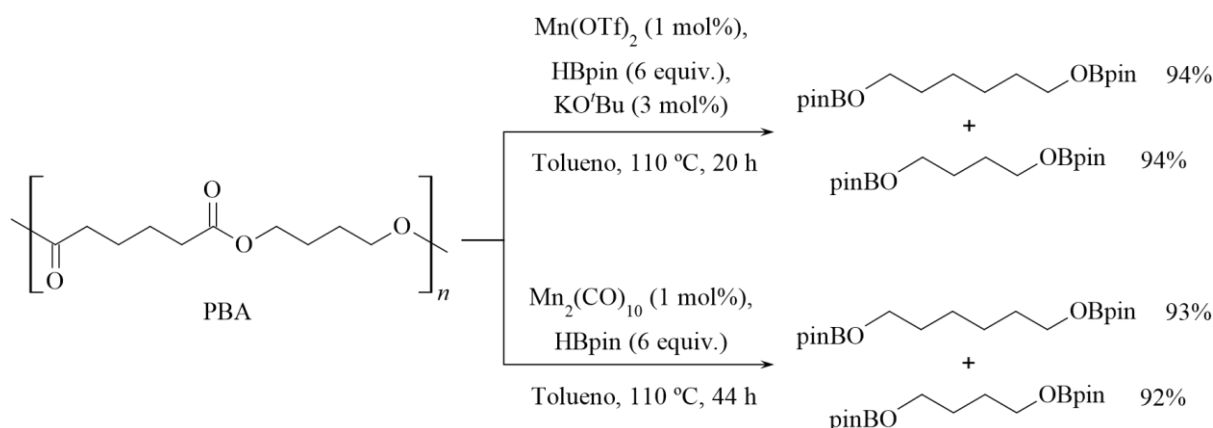


Figura 1.12 - Despolimerização redutiva do PBA com os sistemas catalíticos $\text{Mn}(\text{OTf})_2/\text{HBpin}$ e $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{HBpin}$ ⁸⁶.

Catalisadores de zinco foram também testados neste tipo de reações por Fernandes ⁴ que investigou a despolimerização redutiva do PCL, PLA, PET e PBT catalisadas pelo complexo $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, utilizando silanos como agentes redutores. A despolimerização do poliéster PCL realizada com 5 mol% deste complexo e 3 equivalentes de $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ em tolueno a 110 °C originou o produto 1,6-hexanodiol com um rendimento de 98%, após 24 horas. Este polímero foi o escolhido para avaliar a estabilidade deste complexo de Zn(II), tendo apresentado uma excelente atividade até 7 reações catalíticas consecutivas, com valores de rendimento entre 83 e 98%.

Branco *et al.* ⁸⁷ procederam à continuação deste estudo, avaliando a atividade dos complexos $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ na despolimerização dos substratos PCL, P4HB, PBS, PBA, PES e PC.BPA. Na presença de 5 mol% do complexo $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 equivalentes de HBpin e tolueno, o P4HB foi despolimerizado a 110 °C, originando o produto $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_4\text{OBpin}$ com 95% de rendimento em 24 horas. Nas mesmas condições reacionais, mas usando 1 mol% do catalisador $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, a reação com o P4HB deu origem ao $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_4\text{OBpin}$ com 95% de rendimento, também em 24 horas. Um outro exemplo destas reações encontra-se representado na **Figura 1.13**, que esquematiza as duas reações de despolimerização do PBS usando ambos os catalisadores estudados e 6 equivalentes de HBpin em tolueno. Após 16 horas, os autores observaram a formação do produto $\text{pinBO}(\text{CH}_2)_4\text{OBpin}$ com 94 e 93% de rendimento para os catalisadores $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, respectivamente. O catalisador $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ revelou ser estável até 8 reações consecutivas de despolimerização redutiva do PCL, tendo apresentado valores de rendimento acima dos 69%.

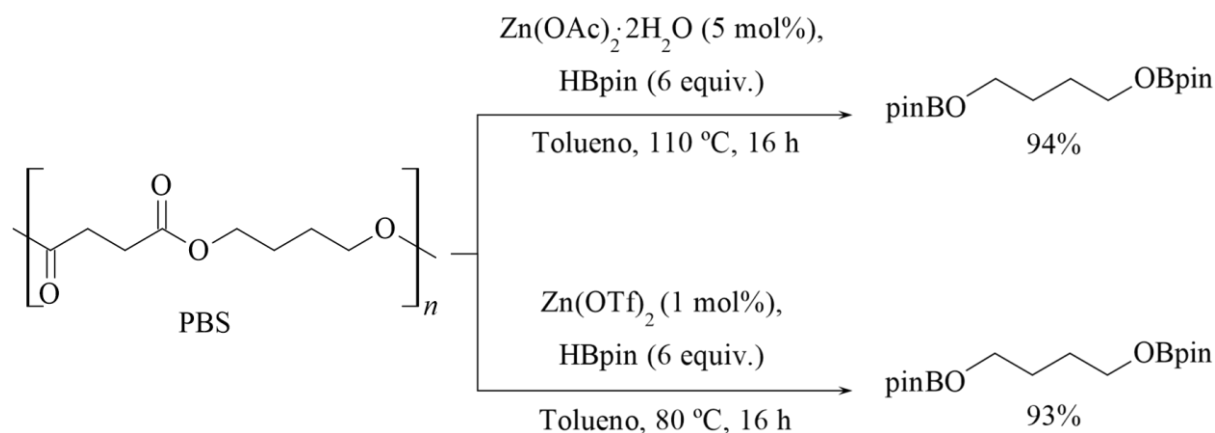


Figura 1.13 - Despolimerização redutiva do PBS com os sistemas catalíticos $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HBpin}$ e $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{HBpin}$ ⁸⁷.

1.2.3. Despolimerização redutiva com catalisadores heterogêneos

A despolimerização redutiva de resíduos de plástico utilizando catalisadores heterogêneos é uma área que ainda se encontra em desenvolvimento, existindo, por isso, poucas publicações sobre o tema. Espera-se que o presente trabalho possa também contribuir para um avanço na investigação desta metodologia.

Assim, Lourenço *et al.*⁸⁶ utilizaram um catalisador heterogêneo de Mn(II) suportado em sílica para despolimerizar os resíduos de PCL, PBS, PBA, PES, P4HB e PC.BPA. Neste estudo, foi utilizado HBpin como agente redutor, tolueno como solvente e uma temperatura de 160 °C, onde se obtiveram valores de rendimento acima dos 71%. Os resultados mais promissores foram obtidos após 24 horas nas reações de despolimerização do PBS, com a formação do produto pinBO(CH₂)₄OBpin com 94% de rendimento, e na do PBA, que originou 93 e 92% de rendimento para o pinBO(CH₂)₆OBpin e o pinBO(CH₂)₄OBpin, respetivamente. Já o PES foi reduzido a pinBO(CH₂)₄OBpin e pinBO(CH₂)₂OBpin com valores de rendimento de 87 e 85%, respetivamente, também após 24 horas. A despolimerização do PCL e a do P4HB necessitaram de mais tempo, 40 horas, e deram origem a rendimentos mais baixos, 76% para o pinBO(CH₂)₆OBpin (PCL) e 71% para o pinBO(CH₂)₄OBpin (P4HB). Na **Figura 1.14**, encontra-se representada a reação de despolimerização redutiva do PC.BPA com este sistema catalítico, que originou o BPA borilado com 83% de rendimento e MeOBpin com 81%. A estabilidade do catalisador foi também estudada e mostrou que este tem a capacidade de promover eficientemente 14 reações catalíticas consecutivas de despolimerização redutiva do PBS, tendo sido obtidos valores de rendimento entre 70 e 95%.

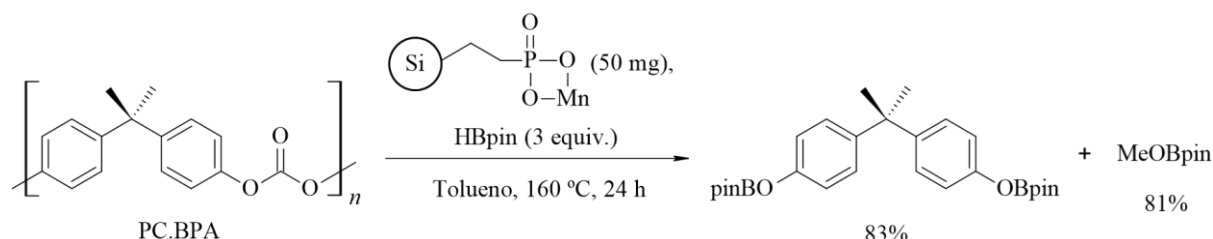


Figura 1.14 - Despolimerização redutiva do PC.BPA com o catalisador heterogêneo de Mn(II) de Lourenço *et al.*⁸⁶.

A comunidade científica tem vindo a focar o seu objetivo na síntese de catalisadores heterogêneos mais ativos e seletivos, procurando juntar catalisadores homogêneos, que funcionem como centros ativos, isto é, substâncias que têm a capacidade de desencadear as reações, a suportes apropriados. Desta forma, é possível obter uma maior atividade catalítica para a reação em estudo, prevenir a perda do catalisador e promover a sua recuperação e reutilização.^{88,89}

Assim, no presente trabalho pretendeu-se sintetizar dois materiais como suporte para o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ e estudar a sua atividade catalítica em reações de despolimerização redutiva dos poliésteres PCL, PBS, PBA, PES e P4HB e do policarbonato PC.BPA.

1.2.4. MCM-41 como suporte

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo no que diz respeito à investigação nas áreas da nanotecnologia e da nanociência, que visam uma melhoria da qualidade de vida da sociedade. A catálise heterogênea é uma dessas áreas por ser muito utilizada em diversos processos de síntese de substâncias químicas, fármacos, recursos energéticos e combustíveis, sendo que, inicialmente, os suportes ativos mais usados eram os zeólitos e partículas de sílica. A utilização de zeólitos era

preferível à utilização da sílica, uma vez que estes possuem centros ácidos de Lewis intrínsecos, ao terem alumínio na sua composição, e por serem mais estáveis. Estes materiais são membros de uma grande família de aluminossilicatos descobertos em 1756, mas só em 1926 é que despertaram um grande interesse por terem a capacidade de reter no seu interior pequenas moléculas gasosas, como o oxigénio e o azoto, devido às características de adsorção oferecidas pelos seus pequenos poros com cerca de 5 Å de diâmetro. Segundo a IUPAC ⁹⁰, os materiais porosos podem ser divididos em três classes: os microporosos que têm o diâmetro dos poros inferiores a 2 nm, os mesoporosos que têm o diâmetro dos poros entre 2 e 50 nm e os macroporosos que têm o diâmetro dos poros superior a 50 nm. Contudo, o tamanho dos poros que tornou os zeólitos célebres, tornou-se também na sua limitação. Desta forma, a comunidade científica focou-se na síntese de zeólitos com tamanhos de poros maiores e ajustáveis, para serem implementados num maior número de aplicações. ^{74,75,91,92}

Durante este processo, mais especificamente em 1968, Stöber ⁷⁴ descobriu um método para preparar partículas de sílica uniformemente dispersas e foi o pioneiro para uma investigação mais meticulosa sobre os materiais de sílica.

No início dos anos 90, os investigadores na *Mobil Oil Corporation* deram um grande passo na Ciência ao sintetizarem os primeiros silicatos mesoporosos com um tamanho de poros superior ao dos zeólitos. Estes materiais possibilitaram a sua aplicação em catálises heterogéneas e em processos de adsorção. Ficaram conhecidos como a família M41S, que engloba todos os diferentes tipos de *Mobil Composition of Matter* (MCM) sintetizados com o tamanho dos poros a variar entre os 3 e os 10 nm. Os mais estudados são o MCM-41, o MCM-48 e o MCM-50. O MCM-41 apresenta uma estrutura hexagonal tipo favo de mel com um sistema de poros cilíndricos unidireccionais, o MCM-48 tem uma estrutura cúbica, estando os poros interconectados num sistema tridimensional, e o MCM-50 que exhibe uma estrutura lamelar, como representados na **Figura 1.15**. Dentro da família M41S, o MCM-41 tem sido o material poroso mais utilizado em catálise, em processos de adsorção e de separação, para fins ambientais e ainda na indústria petroquímica, uma vez que os restantes membros são termicamente instáveis ou mais difíceis de obter. ^{74,75,91-93}

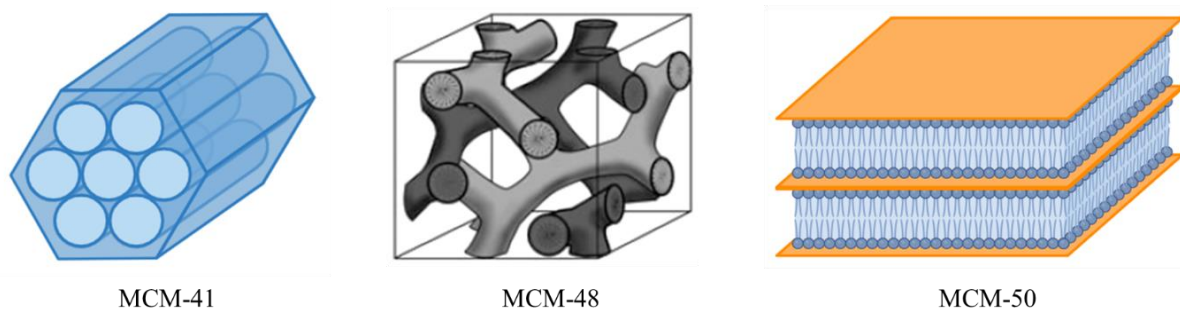


Figura 1.15 - Estrutura dos materiais mesoporosos da família M41S: MCM-41, MCM-48 (adaptado de Hoffmann *et al.* ⁹⁴) e MCM-50.

A primeira síntese do MCM-41 foi reportada em 1992 e envolve um processo hidrotermal entre uma fonte de silício e um surfactante que atua como *template* para a formação da estrutura, a um pH e temperatura adequados, dentro de autoclaves de aço inoxidável. O surfactante é o parâmetro chave para determinar a forma e o tamanho dos poros e é posteriormente removido por calcinação ou extração com solventes, de modo a formarem-se os mesoporos. A calcinação oferece uma maior cristalinidade e melhor remoção do surfactante, contudo, é menos favorável para o ambiente. Na **Figura 1.16** encontra-se esquematizado um processo de síntese geral do MCM-41. ⁹¹⁻⁹³

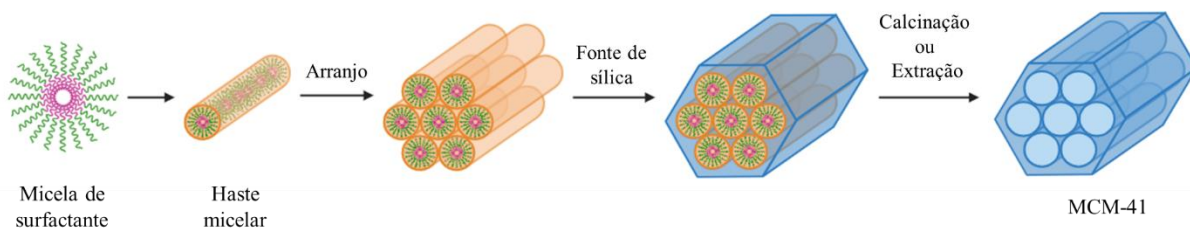


Figura 1.16 - Representação esquemática de um procedimento geral para a síntese do material mesoporoso MCM-41.

Este material mesoporoso apresenta uma boa estabilidade térmica, hidrotérmica, hidrolítica, química e mecânica, um sistema de poros uniforme, com um elevado volume de poros (entre 0,5 e 1,2 cm³/g) e com um tamanho de poros ajustável (entre 2 e 50 nm), e uma elevada área superficial com valores a variarem entre os 800 e os 1400 m²/g. Esta elevada área superficial permite a utilização do MCM-41 em catálise heterogênea como catalisador ou como suporte de catalisadores. Existe a possibilidade deste material, na sua forma não calcinada, ser utilizado diretamente em catálise em condições básicas, visto que os seus grupos Si–O– têm uma natureza básica, contudo, tal não é muito comum. Após a remoção do surfactante, o MCM-41 passa a conter apenas grupos Si–OH na sua estrutura, possibilitando assim a sua funcionalização com substâncias orgânicas ou complexos metálicos. Recentemente, tem-se vindo a crescer um interesse especial em imobilizar complexos metálicos na superfície e/ou nos poros do MCM-41, visto que o produto resultante desta funcionalização pode ser aplicado em reações de ácido-base ou de oxidação-redução. Estes materiais apresentam uma boa estabilidade e reduzem as hipóteses de lixiviação do metal, isto é, a libertação do mesmo para o meio reacional.^{75,91–93}

Os complexos metálicos suportados em MCM-41 têm exibido uma excelente atividade catalítica, uma vez que existe uma elevada dispersão dos seus centros ativos, e já provaram que podem ser reutilizados em várias reações catalíticas sem perderem a sua atividade.⁷⁵

No presente trabalho, foi estudada a atividade catalítica do complexo metálico **MoO₂Cl₂(thf)₂** impregnado no material mesoporoso MCM-41. A atividade deste material já foi reportada previamente na literatura por Nunes *et al.*⁹⁵, contudo, nunca foi estudada na despolimerização redutiva de resíduos plásticos.

1.2.5. Nanopartículas magnéticas como suporte

Uma das desvantagens dos catalisadores heterogêneos já referida é a menor atividade e seletividade devido à área superficial limitada que oferecem. Assim, ao aumentar a área superficial, também se obterá um aumento da atividade catalítica.⁹⁶

Com esse objetivo em mente, surgem as nanopartículas que têm vindo a ser alvo de grandes estudos por parte de diversos grupos de investigação. As nanopartículas dispõem de uma estrutura e propriedades bastante distintas das observadas para moléculas individuais ou de materiais volumosos. Elas apresentam uma elevada razão superfície/volume, o que conduz a uma elevada área superficial e, consequentemente, a uma maior conversão de substrato a produtos, tornando-se então numa ótima solução para os problemas referidos anteriormente. Além disso, quando se encontram bem dispersas na solução, têm a capacidade de formar uma suspensão estável, possibilitando um maior contacto com os reagentes.^{97,98}

Uma das propriedades mais vantajosas que as nanopartículas podem oferecer é o magnetismo. As nanopartículas magnéticas são partículas cujo diâmetro varia entre 1 e 100 nm e que conseguem ser manipuladas por um campo magnético externo devido às suas propriedades ferrimagnéticas,

ferromagnéticas e superparamagnéticas. Esta última gera um especial interesse, uma vez que, assim, estes materiais exibem fortes interações magnéticas quando estão sob a influência do campo magnético externo que desaparecem no momento em que este é removido, sendo esta a maior vantagem que as nanopartículas magnéticas apresentam, ao possibilitarem a sua separação magnética do meio reacional.^{99,100}

Atualmente, é possível preparar nanopartículas consoante a aplicação desejada, controlando o seu tamanho, morfologia e composição. Tendo em conta a vantagem do magnetismo, já foram descritas na literatura diversas sínteses de nanopartículas magnéticas de metal puro (Fe, Co, Ni), de óxidos de metais (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), de ferrites (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Cu, Ni, Mn, Mg}$) e ainda de ligas metálicas (FePt, CoPt). A metodologia que mais se adequa ao propósito deste trabalho é a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de metais por apresentarem propriedades magnéticas mais relevantes que as de outros tipos, demonstrarem boa estabilidade contra a degradação, possuírem baixa toxicidade e, principalmente, por serem sintetizadas recorrendo a protocolos simples partindo de precursores pouco dispendiosos.^{97,101,102}

Na presente dissertação, será estudada pela primeira vez a atividade catalítica do complexo metálico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ suportado em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe_3O_4), cuja estrutura corresponde a uma magnetite. A magnetite, para além de ser fácil de preparar e de ter um baixo custo, possui propriedades redox e ácido-base que podem ser bastante vantajosas em catálise. Contudo, este tipo de materiais tem uma grande tendência a aglomerar-se ou degradar-se, reduzindo, por vezes, o seu comportamento magnético e a sua cristalinidade.^{98,103,104} Na **Figura 1.17**, encontra-se representada a estrutura cristalina de uma magnetite.

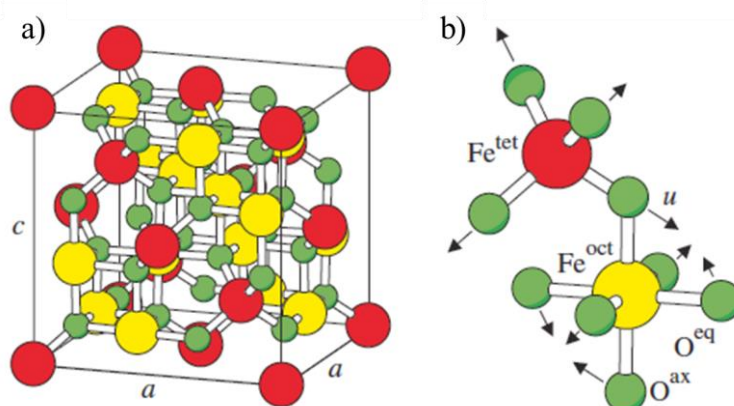


Figura 1.17 - Estrutura cristalina de uma magnetite Fe_3O_4 . Os átomos a vermelho representam os iões Fe^{2+} , os átomos a amarelo representam os iões Fe^{3+} e os átomos a verde representam os oxigénios (adaptado de Friák *et al.*¹⁰⁵).

Geralmente, este tipo de nanopartículas magnéticas é constituído por duas partes: o núcleo e o revestimento. O núcleo incorpora o elemento magnético, que neste caso é o ferro, e o respetivo óxido, enquanto o revestimento tem o papel de estabilizar e proteger o centro metálico dos efeitos químicos do meio, impedindo então a degradação e aglomeração das nanopartículas magnéticas. Na maioria dos casos, estes materiais são cobertos por carbono (grafeno) ou por sílica, visto que permitem isolá-los de forma a prevenir a oxidação do centro metálico, imperativo para núcleos de ferro ou cobalto, e possibilitam a ligação a grupos funcionais que podem conceder às nanopartículas magnéticas outras propriedades ou servir de elemento de ligação para outras moléculas ou complexos. Na maioria dos casos, uma camada de carbono proporciona uma melhor proteção ao ter uma maior estabilidade química e térmica, ao contrário da sílica que não consegue bloquear na sua totalidade a difusão do oxigénio. Contudo, a camada de sílica é a mais indicada para as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, pois protegem os núcleos magnéticos de forma mais eficiente e oferecem uma ligação mais

forte às nanopartículas. Além disso, não é tóxica para o organismo, é fácil de preparar, é estável na maioria dos sistemas químicos e biológicos e previne a lixiviação do metal. Ao escolher a sílica como revestimento, tem-se também a possibilidade de funcionalizar a superfície das nanopartículas magnéticas devido à elevada concentração de grupos Si–OH ativos, uma vez que a superfície de uma magnetite usualmente não permite ligações covalentes fortes com moléculas funcionais.^{70,98–100,104}

CAPÍTULO 2

Procedimento Experimental e Equipamentos

No presente capítulo, encontram-se descritos os procedimentos experimentais adotados para a preparação dos dois materiais em estudo, as técnicas de caracterização utilizadas para os caracterizar e as condições reacionais dos ensaios catalíticos de despolimerização reductiva dos resíduos plásticos.

2.1. Síntese dos materiais catalíticos

Todos os reagentes utilizados nas reações de síntese foram manuseados sem qualquer tipo de purificação ou tratamento prévio. Os solventes foram previamente secos, recorrendo a procedimentos normalizados (tetrahidrofurano (THF) com sódio/benzofenona; diclorometano e tolueno com cloreto de cálcio; 2-propanol e metanol com magnésio).

2.1.1. Preparação do material MCM-41 (1)

Dissolveu-se 7,48 g de $[(C_{14}H_{29})NMe_3]Br$ em 80 mL de água destilada e agitou-se vigorosamente. Diluiu-se 9,9 g de uma solução de silicato de sódio em 30 mL de água destilada e adicionou-se lentamente à solução preparada anteriormente, deixando sob agitação vigorosa à temperatura ambiente durante 30 minutos. De modo a ajustar o pH da solução de 12 para 10, adicionou-se ácido sulfúrico (2 M) gota a gota e, após 30 minutos de agitação, o pH foi novamente medido de forma a verificar que se encontrava a 10. Seguidamente, a mistura foi colocada em autoclaves de teflon e aço inoxidável e foram colocadas numa estufa a 100 °C durante 48 horas. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água destilada quente e seco ao ar a 60 °C.¹⁰⁶

Para remover o surfactante, adicionou-se 3 g do sólido obtido a 250 mL de metanol e 6 g de ácido clorídrico a 36% e foi deixado a agitar a 50 °C durante 6 horas. Terminado o tempo, o material foi filtrado e seco sob vácuo durante 2 horas. Como o surfactante não foi eliminado na sua totalidade na primeira vez, este procedimento foi repetido uma segunda vez.¹⁰⁷

DRX de pós [2θ , (hkl)]: 2,35 (100), 4,01 (110), 4,63 (200), 6,11 (210);

IV (KBr ν/cm^{-1}): 800, 958, 1088, 1193, 1647 e 3449.

2.1.2. Síntese do complexo $MoO_2Cl_2(thf)_2$

Adicionou-se 0,1988 g do complexo MoO_2Cl_2 a 10 mL de THF e deixou-se a agitar sob azoto durante alguns minutos. Em seguida, evaporou-se a solução sob vácuo até à secura e obteve-se o produto pretendido.¹⁰⁸

2.1.3. Preparação do material MCM-Mo (2)

Antes de prosseguir com a coordenação do complexo precursor ao material **MCM-41 (1)**, foi necessário ativá-lo, isto é, remover todas as impurezas que possam estar adsorvidas nos seus poros, como a água. Para isso, pesou-se 1 g do material e deixou-se sob vácuo a 180 °C durante 2 horas.¹⁰⁷

Posteriormente, adicionou-se uma solução com 1 mmol do complexo **MoO₂Cl₂(thf)₂** em 10 mL de diclorometano a uma suspensão de 1 g do material **MCM-41 (1)** em 10 mL de diclorometano. A mistura ficou a agitar à temperatura ambiente sob azoto durante a noite. A solução foi filtrada e o sólido lavado com diclorometano e seco sob vácuo à temperatura ambiente durante várias horas.⁹⁵

ICP-MS: Mo 3,15%;

DRX de pós [2θ°, (hkl)]: 2,31 (100), 3,99 (110), 4,59 (200), 6,08 (210);

IV (KBr, ν/cm⁻¹): 802, 961, 914, 1086, 1230, 1635, 2849, 2918 e 3446.

2.1.4. Preparação do material NPM (3)

Preparou-se uma solução com 2,5 g de FeCl₂·4H₂O e 5,0 g de FeCl₃·6H₂O em 200 mL de 2-propanol. Após 15 minutos de agitação, subiu-se a temperatura para os 80 °C e adicionou-se 100 mL de uma solução aquosa de NH₃ a 25%, deixando o sistema sob azoto durante 2 horas. Após terminar o tempo, o sólido foi protegido com uma solução de ácido oleico (0,10 M) em 300 mL de metanol, agitando durante 10 minutos. A mistura obtida foi centrifugada e o material seco numa estufa de vácuo.¹⁰⁹

DRX de pós [2θ°, (hkl)]: 30,30 (220); 35,66 (311); 43,40 (400); 57,34 (511); 63,09 (440);

IV (KBr, ν/cm⁻¹): 567, 1400, 1522, 2851 e 2922.

2.1.5. Preparação do material NPM-Si (4)

Suspenderam-se 2 g do material **NPM (3)** numa solução de 4 mL de água destilada e 20 mL de 2-propanol, que se levou ao banho de ultrassons por 5 minutos. Depois, adicionou-se lentamente 1 mL de uma solução aquosa de NH₃ a 25% e 1,07 mL de tetraetoxissilano (TEOS) à solução. A mistura foi deixada a reagir durante 4 horas à temperatura ambiente, sob atmosfera inerte e agitação mecânica. A solução obtida foi centrifugada, tendo-se obtido um sólido que foi lavado com 2-propanol e seco na estufa.¹⁰⁹

DRX de pós [2θ°, (hkl)]: 30,27 (220); 35,70 (311); 43,41 (400); 57,27 (511); 62,96 (440);

IV (KBr, ν/cm⁻¹): 586, 1055, 1400, 1524, 2857, 2928 e 3399.

2.1.6. Preparação do material NPM-Si-Mo (5)

Adicionou-se uma solução com 1 mmol do complexo **MoO₂Cl₂(thf)₂** em 10 mL de diclorometano a uma suspensão de 1 g do material **NPM-Si (4)** em 10 mL de diclorometano. A mistura ficou a agitar à temperatura ambiente sob azoto durante a noite. A solução foi depois filtrada e o sólido obtido foi lavado com diclorometano e seco sob vácuo à temperatura ambiente durante várias horas.

ICP-MS: Mo 4,32%;

DRX de pós [2θ°, (hkl)]: 30,33 (220); 35,68 (311); 43,44 (400); 57,36 (511); 62,92 (440);

IV (KBr, ν/cm⁻¹): 576, 908, 949, 1094, 1400, 1522, 2841, 2912 e 3393.

2.2. Técnicas de caracterização

Neste trabalho, caracterizaram-se os materiais utilizando 4 tipos de técnicas de caracterização diferentes, de modo a obter uma análise correta das suas propriedades. A estrutura foi determinada recorrendo à Difração de Raios-X de pós (DRX). A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para confirmar a estrutura e funcionalização dos materiais obtidos. O seu tamanho, forma e morfologia foram determinados através da Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e da Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM). Também foi efetuada a determinação da quantidade de Mo presente nos materiais através da Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), realizada no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico. Os resultados dos estudos catalíticos foram analisados recorrendo à Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

2.2.1. Difração de Raios-X de pós (DRX)

A Difração de Raios-X de pós é a técnica utilizada para identificar as estruturas cristalinas dos materiais, as fases, as orientações cristalinas, o tamanho médio do grão, a cristalinidade e possíveis defeitos cristalinos. Ao atingirem os cristais, os raios-X são difratados em algumas direções, consoante o arranjo regular e periódico dos átomos. O resultado consiste num padrão de difração de raios-X que apresenta a intensidade da difração em função do ângulo de difração, onde cada pico corresponde a um plano cristalino da amostra. Os índices de Miller (hkl) são a notação utilizada para descrever a posição desses planos. A lei de Bragg é a lei associada a esta técnica e relaciona o comprimento de onda λ_l da radiação incidente, o ângulo θ_l entre os raios-X e o plano cristalino e a distância d entre os planos adjacentes, de acordo com o descrito na **Equação 2.1**.¹¹⁰

$$n\lambda_l = 2d \sin \theta_l \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Equação 2.1 - Lei de Bragg.

O DRX é uma técnica não destrutiva e é necessário que a amostra esteja bem triturada e seca para não afetar os resultados.

A análise por DRX de pós dos materiais catalíticos foi efetuada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa com um difratómetro de raios-X de pós da marca Malvern Panalytical e modelo X'Pert PRO, com as seguintes condições: 40 kV, 30 mA, tubo de radiação Cu K_α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, step 0,017, 50 s/step.

2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho é uma ferramenta poderosa na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, visto que a maioria das espécies moleculares absorvem radiação infravermelha, excluindo algumas moléculas homonucleares, como O₂, N₂ e Cl₂, por terem um momento dipolar nulo. Assim, quando um feixe de radiação atravessa a amostra, esta absorve frequências específicas da gama do infravermelho que correspondem às vibrações moleculares das ligações químicas, sendo apresentadas como bandas nos espetros. Cada composto molecular tem um espetro de absorção de infravermelho único, excetuando moléculas quirais no seu estado cristalino, logo, é possível identificar grupos funcionais e complexos metálicos com ligações covalentes

recorrendo a valores tabelados do número de onda em bibliotecas de espectros. Para a região do infravermelho, o método mais relevante para observar o espectro de uma vez só é a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier que utiliza uma combinação da interferência construtiva e da destrutiva para produzir o espectro. Esta técnica é destrutiva e requer a preparação de uma pastilha com KBr e a amostra sólida.^{111,112}

A análise por FTIR dos materiais catalíticos foi efetuada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa com um espectrómetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Shimadzu e modelo IRAffinity-1. A preparação da amostra consistiu na preparação de uma pastilha com KBr e a amostra sólida bem moída.

2.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A Microscopia Eletrónica de Varrimento é o método utilizado para produzir imagens bidimensionais de amostras sólidas com elevada resolução. Permite a determinação da textura e homogeneidade da superfície, visualizar detalhes de pequenos poros e detetar modificações ou impurezas superficiais. Esta técnica baseia-se na emissão de um feixe de eletrões que foca um ponto alvo da amostra, varrendo a sua superfície. Os sinais eletrónicos emitidos pelo material são recolhidos por um detetor que mede a intensidade das diferentes áreas de interação, apresentando o resultado como uma imagem. A SEM é um método destrutivo e requer amostras condutoras, visto que materiais que não sejam condutores vão acumular carga como resultado da acumulação de campos eletrostáticos próximos da superfície. Assim, nestes casos, é necessário revestir a amostra com um material condutor, como o ouro ou a platina.^{113,114}

A análise por SEM dos materiais catalíticos foi efetuada no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa com um microscópio eletrónico de varrimento da marca JEOL e modelo JSM-7001F.

2.2.4. Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM)

A Microscopia Eletrónica de Transmissão é uma técnica indispensável para caracterizar materiais, sobretudo quando a forma da partícula é importante. A sua principal aplicação é mostrar imagens de nanopartículas em espaço real com resolução atómica, conseguindo identificar e quantificar a estrutura química e eletrónica de nanocristais individuais. A TEM recorre a um feixe de eletrões acelerados por um campo eletromagnético que passam por uma lente condensadora de forma a direcionar os eletrões para a amostra ultrafina em estudo. Os eletrões atravessam a amostra, interagindo com os átomos da mesma, e passam por uma lente objetiva que foca o feixe para um plano que forma a imagem, sendo esta posteriormente detetada. A lente objetiva é o cerne da TEM, uma vez que determina o limite da resolução da imagem.¹¹⁵

A análise por TEM dos materiais catalíticos foi efetuada no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa com um microscópio eletrónico de transmissão da marca Hitachi e modelo H8100 usando um filamento de LaB₆ e uma tensão de aceleração de 200 kV.

2.2.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica frequentemente utilizada para ajudar a compreender a estrutura de moléculas orgânicas e inorgânicas de modo a identificar compostos químicos. Quando se aplica um campo magnético externo, os campos magnéticos dos núcleos dos átomos alinham-se contra ou a favor deste, originando momentos magnéticos nucleares. Este estado é perturbado ao ser aplicada a quantidade certa de energia de radiofrequência e quando os núcleos retomam ao estado de equilíbrio, estes libertam energia na forma de sinais de radiofrequência, que estão relacionados com as propriedades e o ambiente químico dos núcleos. Num espetro de RMN, estes sinais são representados em função da frequência de ressonância, em que cada um deles corresponde a um tipo de núcleo e oferece informações sobre a sua vizinhança.¹¹⁶⁻¹¹⁸

A análise por RMN dos estudos catalíticos foi efetuada no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa com um espetrómetro da marca Bruker Avance II 400 MHz, sendo os desvios químicos exibidos em partes por milhão (ppm). Os solventes utilizados foram clorofórmio e benzeno deuterados e o padrão interno utilizado foi mesitileno.

2.3. Estudos catalíticos de despolimerização redutiva

Todos os substratos testados foram utilizados sem qualquer tratamento adicional. O P4HB foi obtido a partir de um fio de sutura cirúrgico adquirido na B Braun Medical Portugal, o PBS foi obtido a partir de uma cápsula de café Delta Q eQo, o PC.BPA foi obtido a partir de um CD comercial e o PCL, PBA e PES foram adquiridos de fornecedores comerciais. Os estudos catalíticos foram realizados em atmosfera ambiente e sem utilizar solventes secos.

2.3.1. Despolimerização redutiva do PCL e do P4HB usando o material MCM-Mo (2) como catalisador

Num frasco fechado, fez-se reagir o PCL ou o P4HB (0,50 mmol; 57 e 43 mg, respetivamente) com HBpin (3 equiv; 0,22 mL) e o material **MCM-Mo (2)** (5 mol%; 76 mg) em 3 mL de tolueno a 110 °C, sob agitação magnética durante 48 horas. O rendimento da reação foi determinado por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão (¹H RMN), utilizando mesitileno como padrão interno (0,50 mmol; 0,070 mL).

2.3.2. Despolimerização redutiva do PBS, do PBA e do PES usando o material MCM-Mo (2) como catalisador

Num frasco fechado, fez-se reagir o PBS, o PBA ou o PES (0,25 mmol; 43, 50 e 36 mg, respetivamente) com HBpin (6 equiv; 0,22 mL) e o material **MCM-Mo (2)** (5 mol%; 38 mg) em 3 mL de tolueno a 110 °C, sob agitação magnética durante 48 horas. O rendimento da reação foi determinado por espectroscopia de ¹H RMN, utilizando mesitileno como padrão interno (0,25 mmol; 0,035 mL).

2.3.3. Despolimerização redutiva do PC.BPA usando o material MCM-Mo (2) como catalisador

Num frasco fechado, fez-se reagir o PC.BPA (0,50 mmol; 127 mg) com HBpin (3 equiv; 0,22 mL) e o material **MCM-Mo (2)** (5 mol%; 76 mg) em 2 mL de benzeno deuterado a 160 °C, sob agitação magnética durante 48 horas. O rendimento da reação foi determinado por espectroscopia de ¹H RMN, utilizando mesitileno como padrão interno (0,50 mmol; 0,070 mL).

2.3.4. Estudo da estabilidade do material MCM-Mo (2) em 4 reações consecutivas na despolimerização redutiva do PBS

Num frasco fechado, fez-se reagir o PBS (0,25 mmol; 43 mg) com HBpin (6 equiv; 0,22 mL) e o material **MCM-Mo (2)** (5 mol%; 38 mg) em 3 mL de tolueno a 110 °C, sob agitação magnética e atmosfera inerte durante 48 horas. Após ter terminado o tempo, o rendimento da reação foi determinado por espectroscopia de ¹H RMN, utilizando mesitileno como padrão interno (0,25 mmol; 0,035 mL). Para as 3 reações catalíticas seguintes, foi adicionado mais PBS (0,25 mmol; 43 mg), HBpin (6 equiv; 0,22 mL) e mesitileno (0,25 mmol; 0,035 mL) à mistura reacional e agitou-se durante 48 horas a 110 °C. O rendimento de cada reação foi novamente determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

2.3.5. Despolimerização redutiva do PCL e do P4HB usando o material NPM-Si-Mo (5) como catalisador

Num frasco fechado, fez-se reagir o PCL ou o P4HB (0,50 mmol; 57 e 43 mg, respectivamente) com HBpin (3 equiv; 0,22 mL) e o material **NPM-Si-Mo (5)** (5 mol%; 56 mg) em 3 mL de tolueno a 110 °C, sob agitação magnética durante 48 horas. O rendimento da reação foi determinado por espectroscopia de ¹H RMN, utilizando mesitileno como padrão interno (0,50 mmol; 0,070 mL).

2.3.6. Despolimerização redutiva do PBS, do PBA e do PES usando o material NPM-Si-Mo (5) como catalisador

Num frasco fechado, fez-se reagir o PBS, o PBA ou o PES (0,25 mmol; 43, 50 e 36 mg, respectivamente) com HBpin (6 equiv; 0,22 mL) e o material **NPM-Si-Mo (5)** (5 mol%; 28 mg) em 3 mL de tolueno a 110 °C, sob agitação magnética durante 48 horas. O rendimento da reação foi determinado por espectroscopia de ¹H RMN, utilizando mesitileno como padrão interno (0,25 mmol; 0,035 mL).

2.3.7. Despolimerização redutiva do PC.BPA usando o material NPM-Si-Mo (5) como catalisador

Num frasco fechado, fez-se reagir o PC.BPA (0,50 mmol; 127 mg) com HBpin (3 equiv; 0,22 mL) e o material **NPM-Si-Mo (5)** (5 mol%; 56 mg) em 2 mL de benzeno deuterado a 160 °C, sob agitação

magnética durante 48 horas. O rendimento da reação foi determinado por espectroscopia de ^1H RMN, utilizando mesitileno como padrão interno (0,50 mmol; 0,070 mL).

2.3.8. Estudo da estabilidade do material NPM-Si-Mo (5) em 4 reações consecutivas na despolimerização redutiva do PBS

Num frasco fechado, fez-se reagir o PBS (0,25 mmol; 43 mg) com HBpin (6 equiv; 0,22 mL) e o material **NPM-Si-Mo (5)** (5 mol%; 28 mg) em 3 mL de tolueno a 110 °C, sob agitação magnética e atmosfera inerte durante 48 horas. Após ter terminado o tempo, o rendimento da reação foi determinado por espectroscopia de ^1H RMN, utilizando mesitileno como padrão interno (0,25 mmol; 0,035 mL). Para as 3 reações catalíticas seguintes, foi adicionado mais PBS (0,25 mmol; 43 mg), HBpin (6 equiv; 0,22 mL) e mesitileno (0,25 mmol; 0,035 mL) à mistura reacional e agitou-se durante 48 horas a 110 °C. O rendimento de cada reação foi novamente determinado por espectroscopia de ^1H RMN.

CAPÍTULO 3

Caracterização e Estudos Catalíticos com o Material MCM-Mo (2)

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos na caracterização dos materiais **MCM-41 (1)** e **MCM-Mo (2)**, efetuada de modo a confirmar a sua estrutura, bem como o estudo realizado para avaliar a atividade catalítica do material **MCM-Mo (2)** nas reações de despolimerização reductiva dos poliésteres PCL, PBS, PBA, PES e P4HB e do polycarbonato PC.BPA.

3.1. Caracterização dos materiais MCM-41 (1) e MCM-Mo (2)

Resumidamente, para preparar o material **MCM-Mo (2)**, foi necessário dissolver o surfactante $[(C_{14}H_{29})NMe_3]Br$ em água destilada de modo a se formarem as hastes micelares, que vão definir a estrutura dos mesoporos. Posteriormente, adicionou-se silicato de sódio como fonte de silício e ácido sulfúrico para ajustar o pH da solução. O gel obtido foi colocado em autoclaves de aço inoxidável a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas e, em seguida, o sólido obtido foi lavado com metanol e ácido clorídrico para remover o surfactante e dar origem ao material **MCM-41 (1)**. Depois, coordenou-se o complexo metálico $MoO_2Cl_2(thf)_2$ a este material, ligando-se aos seus sítios ativos de Si-OH, para formar o material **MCM-Mo (2)**. Este procedimento de síntese encontra-se esquematizado na **Figura 3.1**.^{95,106-108}

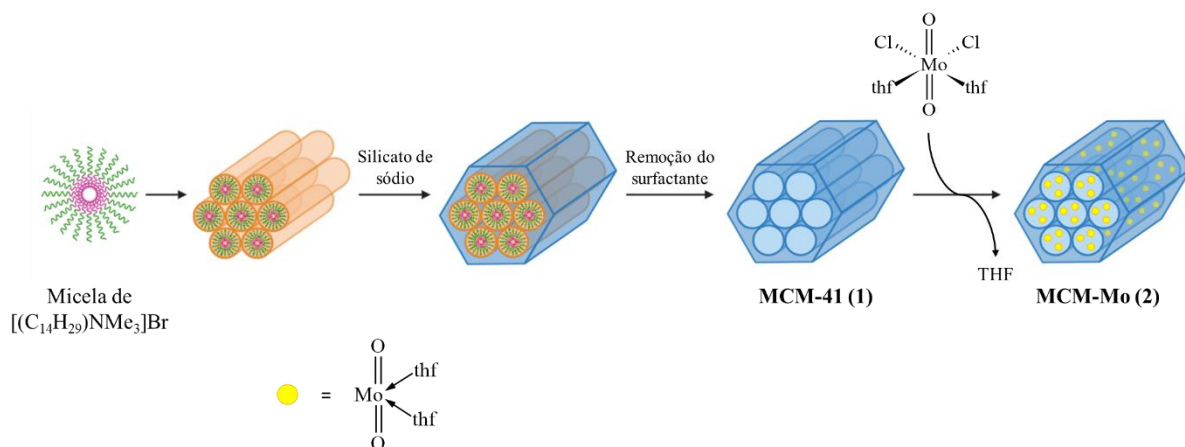


Figura 3.1 - Representação esquemática da via sintética adotada para preparar o material **MCM-Mo (2)**.

Para verificar se os materiais preparados correspondiam aos produtos pretendidos, os materiais **MCM-41 (1)** e **MCM-Mo (2)** foram caracterizados pelas diferentes técnicas de Difração de Raios-X de pós, Espectroscopia Vibracional com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microscopia Eletrónica de Transmissão. Além destas, para se determinar a quantidade de Mo presente no material **MCM-Mo (2)**, foi necessário analisá-lo também por Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).

3.1.1. Difração de Raios-X de Pós (DRX)

A técnica de DRX mostra as alterações na estrutura cristalina dos materiais **MCM-41 (1)** e **MCM-Mo (2)** que possam ter ocorrido durante a preparação dos mesmos. Assim, na **Figura 3.2**, encontram-se apresentados os difratogramas de raios-X das duas amostras.

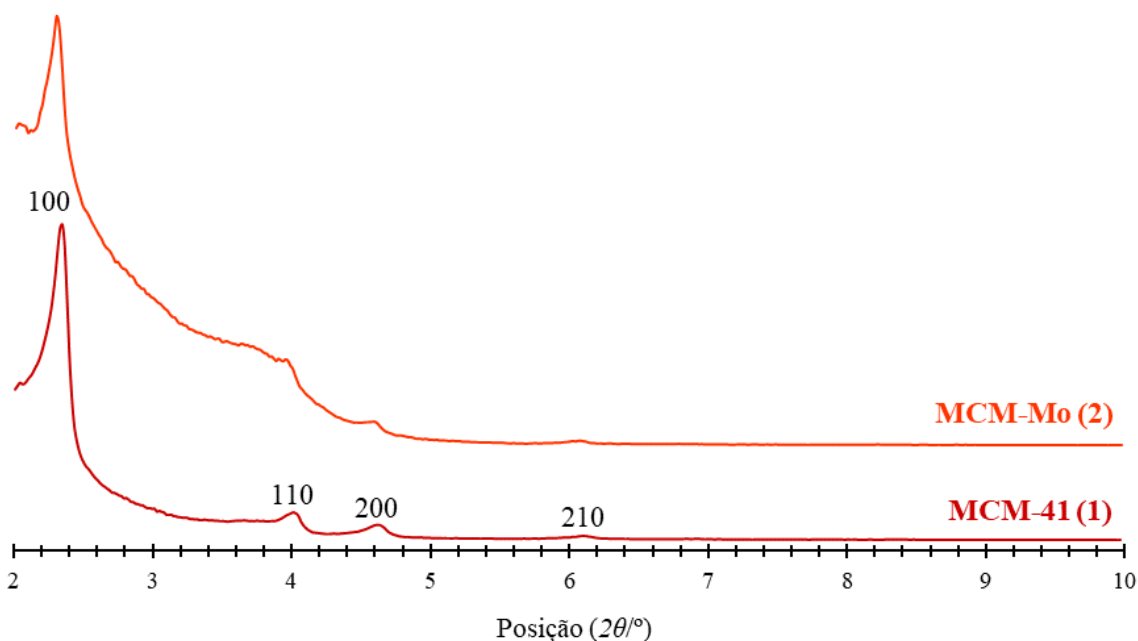


Figura 3.2 - Difratogramas de raios-X de pós obtidos para caracterizar os materiais **MCM-41 (1)** e **MCM-Mo (2)**. Estão também apresentados os planos mais relevantes da estrutura de um material mesoporoso MCM-41.

O padrão cristalográfico do material **MCM-41 (1)** representado no seu difratograma de raios-X na **Figura 3.2** apresenta 4 picos de difração com uma intensidade decrescente, característicos de um material mesoporoso MCM-41 com um arranjo de rede hexagonal bem definido. Estes picos podem ser indexados aos planos (100), (110), (200) e (210) com valores de 2θ de 2,35 °, 4,01 °, 4,63 ° e 6,11 °, respetivamente.¹⁰⁶

Na **Figura 3.2**, também é possível observar o difratograma de raios-X do material **MCM-Mo (2)** e que este exhibe as mesmas reflexões características de um material mesoporoso MCM-41 em comparação com o difratograma de raios-X do material **MCM-41 (1)**, com valores de 2θ muito próximos. Isto indica que a estrutura cristalina deste material permaneceu inalterada mesmo após a coordenação do complexo metálico de Mo(VI), concluindo que a mesma se manteve preservada durante todo o processo de síntese do material **MCM-Mo (2)**.

3.1.2. Espetroscopia Vibracional com Transformada de Fourier (FTIR)

A presença do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ não é detetável por Difração de Raios-X de pós, pelo que é necessário recorrer à técnica de FTIR para confirmar que este se ligou ao material **MCM-Mo (2)**. Além disso, é também necessário verificar por esta técnica se os materiais **MCM-41 (1)** e **MCM-Mo (2)** apresentam a estrutura esperada. Encontram-se, então, representados na **Figura 3.3** os espectros de FTIR destes materiais.

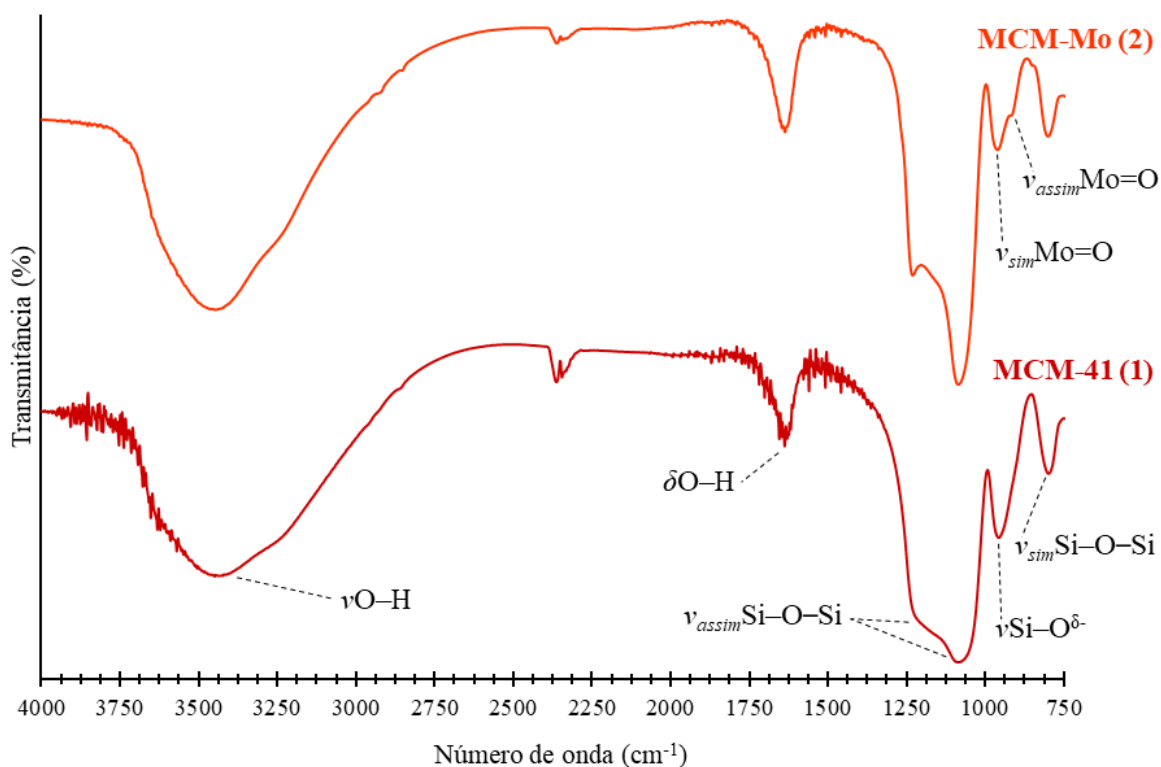


Figura 3.3 - Espectros de FTIR dos materiais **MCM-41 (1)** e **MCM-Mo (2)** e algumas bandas características dos mesmos.

No espectro de FTIR do material **MCM-41 (1)**, apresentado pela **Figura 3.3**, é possível observar uma banda a 800 cm^{-1} , que corresponde ao modo $\nu_{sim}\text{Si-O-Si}$, outra a 958 cm^{-1} , que corresponde ao modo $\nu\text{Si-O}^{\delta-}$ da ligação Si-OH, e duas bandas a 1088 e 1193 cm^{-1} , que correspondem ao modo $\nu_{assim}\text{Si-O-Si}$. Estas bandas de absorção são bandas típicas de um material mesoporoso MCM-41. Também se observa uma banda a 1647 cm^{-1} característica da deformação da ligação O-H das moléculas de água adsorvidas na matriz mesoporosa do material **MCM-41 (1)**. É possível que esta banda também corresponda à deformação da ligação O-H da sílica, contudo, face à quantidade de água adsorvida nos poros, ela corresponde maioritariamente às moléculas de água. A banda larga e intensa a 3449 cm^{-1} tem essa forma, uma vez que corresponde simultaneamente ao estiramento das ligações O-H da água e ao estiramento da ligação O-H dos grupos Si-OH do material **MCM-41 (1)**. A eficiência do processo de remoção do surfactante dos poros do material é comprovada pela ausência das bandas das ligações C-H características do $[(\text{C}_{14}\text{H}_{29})\text{NMe}_3]\text{Br}$.^{91,95}

Pelo espectro de FTIR do material **MCM-Mo (2)** presente na **Figura 3.3**, confirma-se a presença do complexo metálico através das bandas a 914 e 961 cm^{-1} correspondentes aos modos $\nu_{assim}\text{Mo=O}$ e $\nu_{sim}\text{Mo=O}$, respetivamente. Embora o modo $\nu\text{Si-O}^{\delta-}$ das ligações Si-OH também se encontre por volta dos 960 cm^{-1} , a banda nesse número de onda no espectro de FTIR do material **MCM-Mo (2)** corresponde maioritariamente ao modo $\nu\text{Mo=O}$, visto que o complexo se liga pelo molibdénio aos átomos de oxigénio do material, libertando os hidrogénios a eles ligados, o que diminui a presença dos grupos Si-OH. Também a banda a 914 cm^{-1} está sobreposta, podendo corresponder ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C do THF, uma vez que esta aparece por volta dos 920 cm^{-1} , e, como a banda em questão tem uma forma um pouco larga, poderá englobar as duas bandas. O facto do espectro de FTIR do material **MCM-Mo (2)** evidenciar duas pequenas bandas a 2849 e 2918 cm^{-1} características das ligações C-C do THF pode levar a concluir que este se encontra coordenado ao molibdénio, tal como demonstrado pela **Figura 3.4** que apresenta a possível espécie predominante do

complexo precursor presente no material mesoporoso, baseada em estudos efetuados anteriormente. É de notar que este modelo se refere à maioria das espécies e não à totalidade, pelo que há a possibilidade de existirem espécies sem o THF coordenado ou ligadas de forma diferente ao material de suporte.^{95,106}

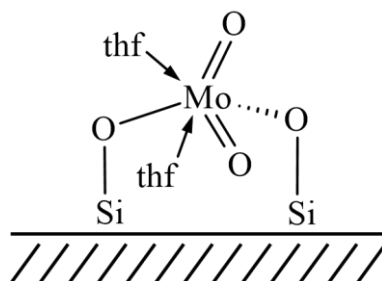


Figura 3.4 - Espécie predominante do complexo precursor presente na superfície do material **MCM-Mo (2)**.

Para se confirmar este modelo, terá de se analisar o material **MCM-Mo (2)** por Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de raios-X Prolongada (EXAFS), que irá permitir estudar a vizinhança do átomo de Mo e analisar com detalhe a posição de cada átomo vizinho.

No espectro de FTIR do material **MCM-Mo (2)**, são igualmente observáveis as bandas características do material mesoporoso MCM-41 em posições semelhantes às que se observam no espectro de FTIR do material **MCM-41 (1)**. Estes resultados permitem concluir que a estrutura deste material se preservou durante toda a sua preparação e que se encontram em conformidade com os resultados obtidos pela técnica de DRX presentes na **Figura 3.2**.

3.1.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e de Transmissão (TEM)

Os materiais **MCM-41 (1)** e **MCM-Mo (2)** foram ainda caracterizados pelas técnicas de SEM e TEM, que oferecem informações sobre a morfologia dos mesmos.

Na **Figura 3.5**, encontram-se as imagens de SEM de ambos os materiais mencionados.

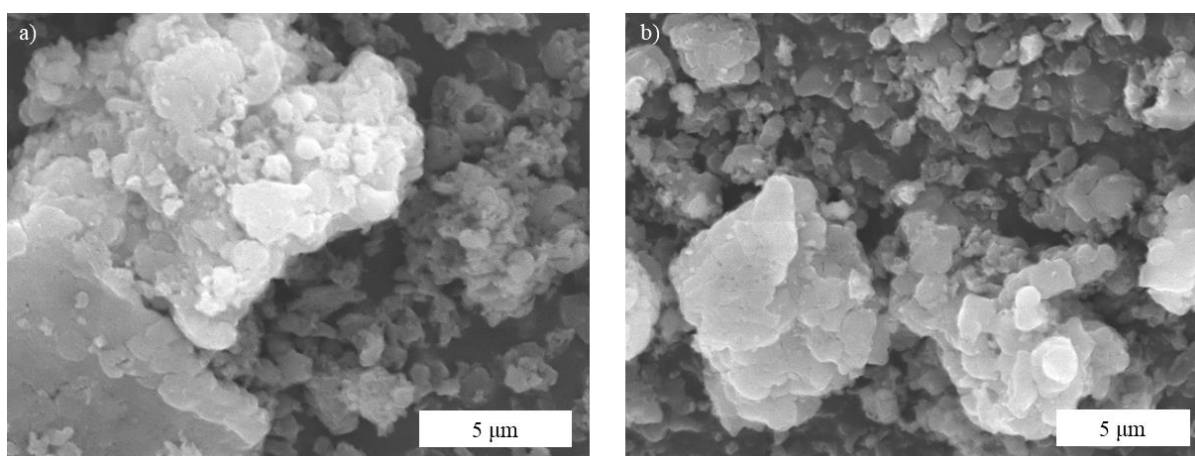


Figura 3.5 - Imagens de SEM dos materiais **MCM-41 (1)** (a) e **MCM-Mo (2)** (b).

Na imagem de SEM do material **MCM-41 (1)** apresentada na **Figura 3.5a**, é possível observar que este material dispõe de uma superfície lisa e uma estrutura compacta e cilíndrica, coerente com longos canais mesoporosos e uma disposição hexagonal dos poros. O material **MCM-Mo (2)** não revela

diferenças superficiais significativas na sua imagem de SEM (**Figura 3.5b**), o que pode ser indicativo de que a estrutura do material não sofreu alterações visíveis por SEM após a ligação do complexo precursor de Mo(VI).

Na **Figura 3.6**, encontram-se as imagens de TEM dos materiais **MCM-41 (1)** e **MCM-Mo (2)**.

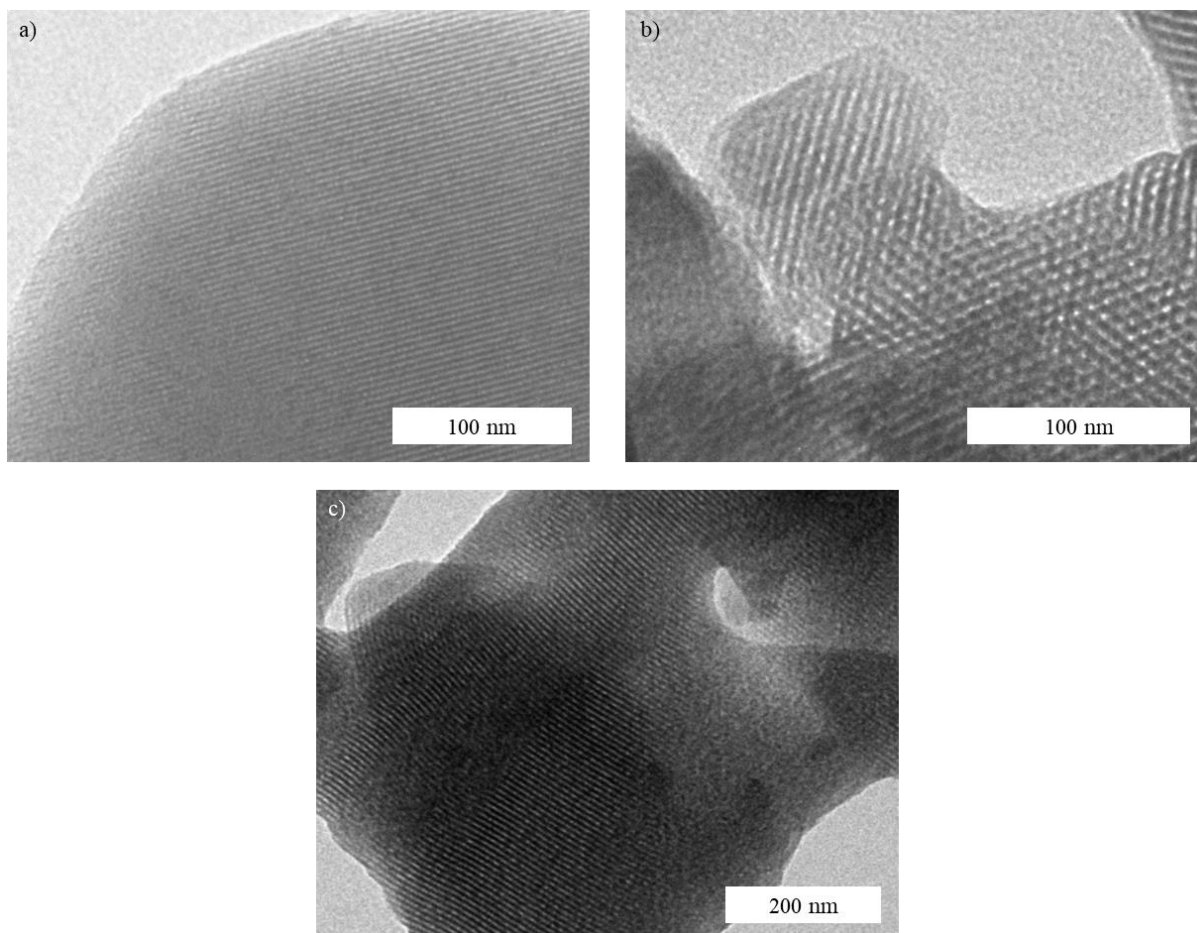


Figura 3.6 - Imagens de TEM dos materiais **MCM-41 (1)** (a) e (b) e **MCM-Mo (2)** (c).

A imagem de TEM do material **MCM-41 (1)** da **Figura 3.6a** exibe uns canais mesoporosos bem definidos e ordenados paralelamente. A imagem de TEM presente na **Figura 3.6b** mostra o arranjo hexagonal periódico da estrutura do material **MCM-41 (1)**, confirmando que este apresenta uma estrutura hexagonal de duas dimensões (2D). Também foi possível determinar o diâmetro dos poros e a espessura das paredes que os separam, tendo-se obtido os valores aproximados de 1,7 nm e 2 nm, respetivamente.

Na imagem de TEM do material **MCM-Mo (2)** (**Figura 3.6c**), observa-se que os canais permanecem bem definidos, contudo, apresentam uma cor mais escura e um aspeto mais denso, o que indica que estes se encontram preenchidos, comprovando que o complexo metálico se liga ao material pelo interior dos poros.

Por fim, foi determinada a quantidade de molibdénio presente no material **MCM-Mo (2)** por ICP-MS, tendo sido obtido um valor de 3,15% de Mo, correspondendo a 0,327 mmol/g de material.

3.2. Estudos catalíticos com o material MCM-Mo (2)

Após se verificar que o material **MCM-Mo (2)** foi bem preparado, deu-se início ao estudo da sua atividade catalítica em reações de despolimerização redutiva dos poliésteres PCL, PBS, PBA, PES e P4HB e do policarbonato PC.BPA, com o propósito de os transformar em compostos de valor acrescentado para a indústria.

A evolução das reações catalíticas foi monitorizada por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão (^1H RMN), retirando amostras de 24 em 24 horas. Ao fim de 48 horas, calculou-se a conversão do substrato em produtos e o rendimento da reação através da integração de alguns dos sinais correspondentes aos compostos em estudo no espetro de ^1H RMN, usando mesitileno como padrão interno.

Cada reação foi repetida pelo menos uma vez de forma a validar os resultados, sendo apenas apresentados os mais promissores.

Foram efetuadas reações sem a presença do catalisador e sem o agente redutor, tendo-se observado que não houve formação de produto, o que demonstra que tanto o catalisador como o HBpin estão envolvidos na reação. Realizou-se também um ensaio utilizando o material **MCM-41 (1)** como catalisador, PBS como substrato e HBpin como agente redutor, para avaliar a atividade catalítica deste material mesoporoso sem a presença do complexo precursor. Não se observou a formação de produto, o que indica que o complexo de Mo(VI) é o centro ativo do material **MCM-Mo (2)** e que sem ele a reação de despolimerização redutiva não ocorre.

3.2.1. Despolimerização redutiva do PCL

Inicialmente, estudou-se a reação de despolimerização redutiva do PCL na presença de 5 mol% do material **MCM-Mo (2)** como catalisador, 3 equivalentes de HBpin como agente redutor e tolueno como solvente a 110 °C. Após 48 horas de reação, foi possível observar a formação do produto pinBO(CH₂)₆OBpin com 60% de rendimento e cerca de 39% de PCL ainda por reagir. Esta reação encontra-se esquematizada na **Figura 3.7**.

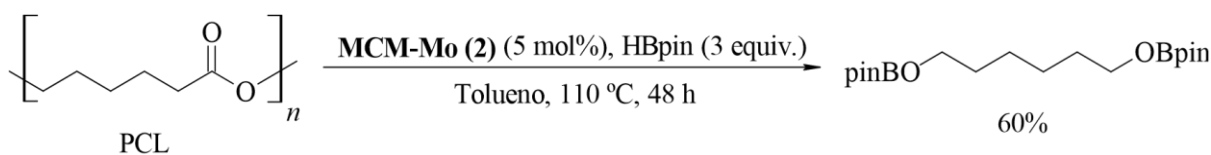


Figura 3.7 - Despolimerização redutiva do PCL com o sistema catalítico **MCM-Mo (2)**/HBpin.

3.2.2. Despolimerização redutiva do PBS

Em seguida, estudou-se a despolimerização redutiva do PBS utilizando 5 mol% do material **MCM-Mo (2)** e 6 equivalentes de HBpin, em tolueno a 110 °C, que originou o produto pinBO(CH₂)₄OBpin com 80% de rendimento e uma conversão de 84%, após 48 horas de reação (**Figura 3.8**). Para os poliésteres cujo monómero contém dois grupos éster, como o PBS, foram usados 6 equivalentes de HBpin, uma vez que esta reação requer, no mínimo, a adição de 4 equivalentes deste agente redutor.

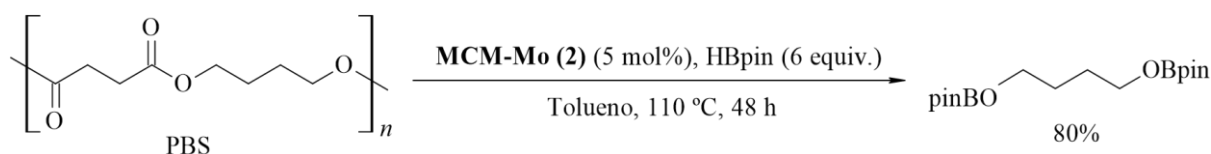


Figura 3.8 - Despolimerização redutiva do PBS com o sistema catalítico **MCM-Mo (2)**/HBpin.

3.2.3. Despolimerização redutiva do PBA

O material **MCM-Mo (2)** foi também investigado na despolimerização redutiva do PBA, usando 5 mol% deste material e 6 equivalentes de HBpin, em tolueno à temperatura de 110 °C. A análise do espectro de ¹H RMN mostrou que 78% do substrato foi consumido e que se formaram dois produtos, o pinBO(CH₂)₆OBpin e o pinBO(CH₂)₄OBpin, ambos com um valor de rendimento de 75% (**Figura 3.9**).

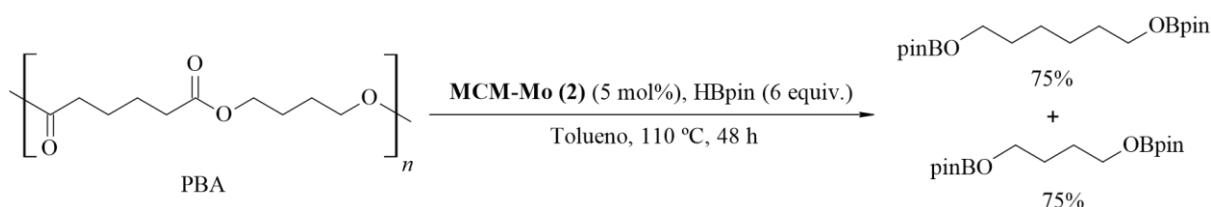


Figura 3.9 - Despolimerização redutiva do PBA com o sistema catalítico **MCM-Mo (2)**/HBpin.

3.2.4. Despolimerização redutiva do PES

Prosseguiu-se com o estudo da despolimerização redutiva do PES, em que se utilizou 5 mol% do material **MCM-Mo (2)** e 6 equivalentes do agente redutor, em tolueno a 110 °C, tendo-se obtido como produtos o pinBO(CH₂)₄OBpin e o pinBO(CH₂)₂OBpin, ambos com 52% de rendimento ao fim de 48 horas, observando 47% de PES na mistura reacional ainda por reagir (**Figura 3.10**).

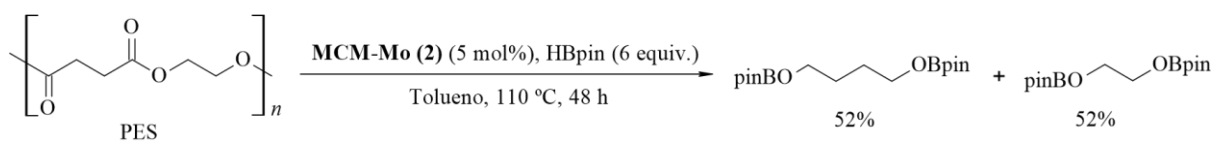


Figura 3.10 - Despolimerização redutiva do PES com o sistema catalítico **MCM-Mo (2)**/HBpin.

3.2.5. Despolimerização redutiva do P4HB

O P4HB foi também um dos poliésteres testados nas reações de despolimerização redutiva utilizando o material **MCM-Mo (2)** como catalisador. A reação foi realizada com 10 mol% deste material e 3 equivalentes do agente redutor HBpin, em tolueno à temperatura de 110 °C. Depois de 48 horas de reação, observou-se a formação de dois produtos, o pinBO(CH₂)₄OBpin com 55% de rendimento e o 1,4-butanodiol com 30%, e uma conversão de 86% (**Figura 3.11**). Era esperado apenas a formação de pinBO(CH₂)₄OBpin, no entanto, ocorreu também a hidrólise deste produto como reação secundária, o que originou o 1,4-butanodiol como subproduto.

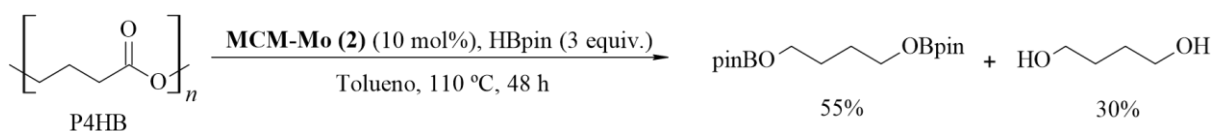


Figura 3.11 - Despolimerização redutiva do P4HB com o sistema catalítico **MCM-Mo (2)**/HBpin.

Com base nos estudos de Calhorda *et al.*¹¹⁹ e de Lourenço *et al.*⁸⁵ sobre complexos de dioxomolibdênio, propõe-se o seguinte mecanismo, representado pela **Figura 3.12**, que descreve as reações e os produtos intermediários na despolimerização redutiva dos poliésteres estudados.

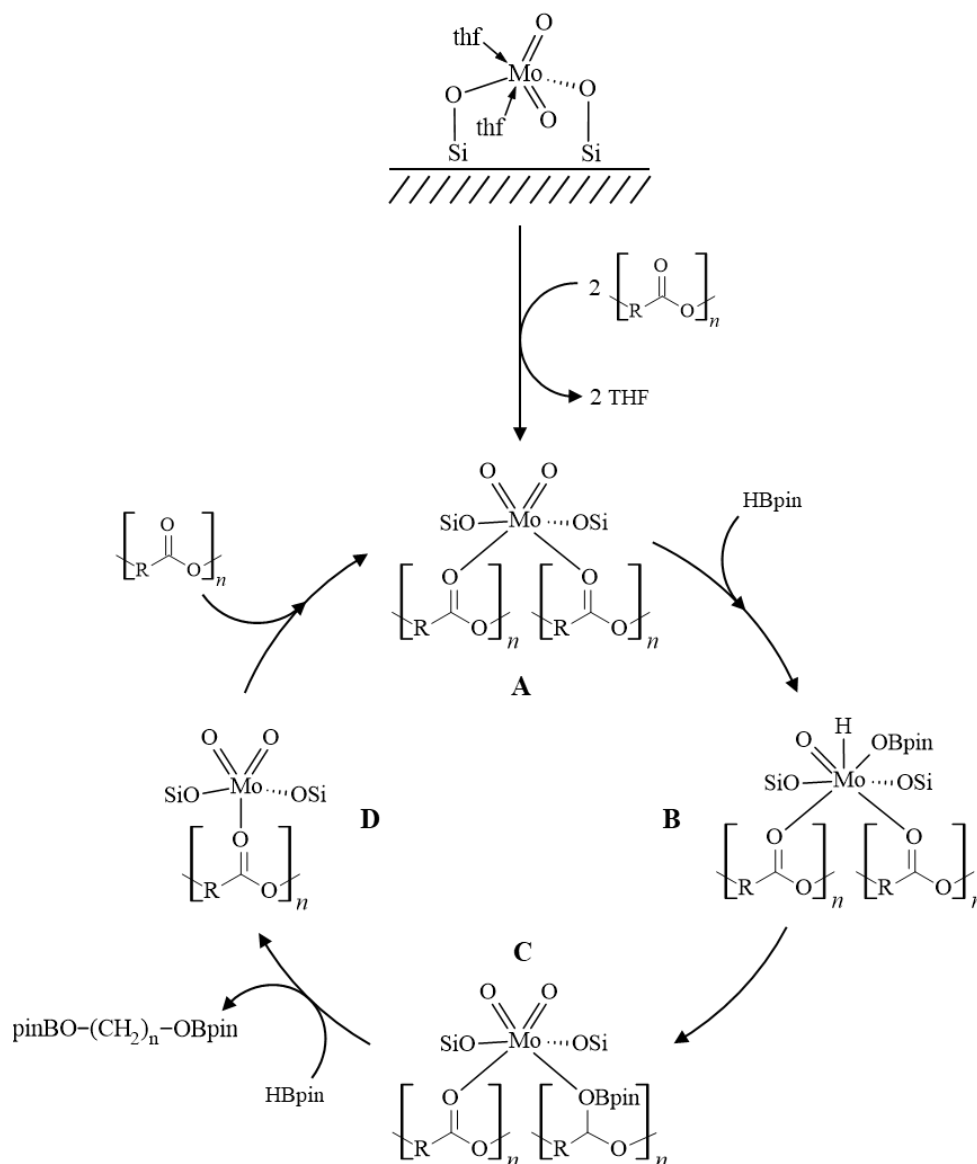


Figura 3.12 - Mecanismo proposto para um ciclo catalítico das reações de despolimerização redutiva de poliésteres.

Como referido anteriormente, tanto o material **MCM-Mo (2)** como o material **NPM-Si-Mo (5)** são os suportes para o complexo metálico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ que corresponde ao centro ativo do catalisador heterogéneo, ou seja, é a espécie ativa que nestas reações vai catalisar a redução dos substratos.

Primeiramente, tal como descrito pela **Figura 3.12**, duas moléculas de poliéster coordenam-se ao metal pelo oxigénio do grupo carbonilo do éster, enquanto se libertam duas moléculas do THF que poderia estar presente na esfera de coordenação do molibdênio, formando a espécie **A**. Após a adição

de HBpin à mistura reacional, ocorre a ativação da ligação B–H do borano, com a coordenação do hidrogénio ao centro metálico e a ligação do Bpin a um dos grupos oxo, originando o hidreto correspondente ao intermediário **B**, que tem número de coordenação 7. A redução do grupo éster de cada monómero acontece da espécie **B** para a espécie **C**, como resultado do ataque do hidreto ao carbono do grupo carbonilo com a migração do Bpin para o oxigénio do mesmo grupo, originando um acetal borilado (espécie **C**). Assim, o complexo retoma ao número de coordenação 6. Após a adição de outro equivalente de HBpin, o acetal borilado é novamente reduzido, de forma semelhante à redução anterior, formando um diol diborilado, que depois da sua dissociação do complexo, origina a espécie **D** com número de coordenação 5. Por fim, uma nova molécula de poliéster é coordenada ao intermediário **D**, dando início a um novo ciclo catalítico.

3.2.6. Despolimerização redutiva do PC.BPA

Estendeu-se o estudo de reações de despolimerização redutiva de resíduos de plástico a um policarbonato, o PC.BPA. A reação foi realizada com 5 mol% do material **MCM-Mo (2)** como catalisador e 3 equivalentes de HBpin, em benzeno deuterado a 160 °C. Ao fim de 48 horas, não se observou no espectro de ¹H RMN formação de produto, nem conversão do substrato. Assim, é possível afirmar que este material não foi eficiente na reação de despolimerização do PC.BPA. De forma a confirmar se o material **MCM-Mo (2)** é ou não ativo para este substrato, terá de se aumentar a quantidade do mesmo e/ou a quantidade de agente redutor, em estudos futuros.

3.2.7. Discussão dos resultados obtidos nas reações de despolimerização redutiva utilizando o material **MCM-Mo (2)** como catalisador

No geral, o catalisador **MCM-Mo (2)** mostrou ser muito ativo nas reações de despolimerização redutiva dos poliésteres estudados, tendo-se obtido sempre valores de rendimento acima dos 50% para os produtos pretendidos, no entanto, este material não foi eficiente na reação de despolimerização do policarbonato PC.BPA. Na **Tabela 3.1** são apresentados os resultados obtidos em cada uma das reações de despolimerização redutiva efetuadas. Nesta tabela, também se encontram registados os valores de rendimento obtidos nos estudos de Lourenço *et al.*⁸⁵ com o catalisador homogéneo MoO₂Cl₂(H₂O)₂ na despolimerização dos poliésteres PCL, PBS, PBA, PES e P4HB. Estas reações com o catalisador MoO₂Cl₂(H₂O)₂ foram realizadas em tolueno, utilizando 2 mol% de catalisador e 3 ou 6 equivalentes de HBpin como fonte de hidrogénio, às temperaturas de 60 ou 80 °C, com tempos de reação entre 16 e 20 horas.

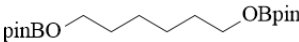
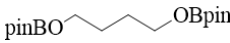
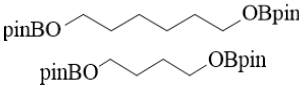
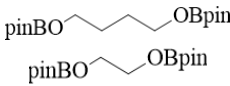
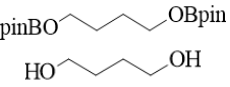
Em comparação com a literatura⁸⁵, os resultados obtidos na despolimerização redutiva do PBS com o catalisador heterogéneo foram semelhantes aos obtidos com o catalisador homogéneo. Assim, nesta reação, a desvantagem de os catalisadores heterogéneos possuírem uma atividade catalítica inferior aos homogéneos foi ultrapassada aumentando a temperatura e o tempo de reação.

Contudo, as reações com os restantes poliésteres, PCL, PBA, PES e P4HB, utilizando o catalisador **MCM-Mo (2)** deram origem a valores de rendimento inferiores aos obtidos anteriormente usando o catalisador MoO₂Cl₂(H₂O)₂, mesmo aumentando a temperatura e o tempo de reação. Desta forma, será interessante aumentar a quantidade do catalisador, para verificar se é possível obter um valor superior de conversão e de rendimento. Também se poderá aumentar a quantidade de agente redutor com o mesmo propósito, uma vez que a quantidade deste pode ter sido insuficiente para reduzir a totalidade dos polímeros.

Relativamente à despolimerização redutiva do P4HB, os autores ⁸⁵ não observaram a formação do produto secundário 1,4-butanodiol, pelo que se coloca a possibilidade de a formação deste produto ser promovida pela acidez proveniente dos grupos Si–OH do material **MCM-Mo (2)**. Contudo, terá de se efetuar mais alguns testes, como variar as condições reacionais ou adicionar uma base à reação, de modo a aprofundar esta questão.

Apesar da atividade do catalisador heterogéneo ter sido inferior à atividade do catalisador homogéneo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, foi possível obter valores de rendimento moderados a bons com o material **MCM-Mo (2)**, o que torna a utilização deste material como catalisador numa estratégia promissora para a despolimerização redutiva de resíduos de plástico, acrescentando ainda a possibilidade de este ser mais facilmente separado da mistura reacional, sem comprometer a integridade dos produtos obtidos.

Tabela 3.1 - Comparação dos resultados obtidos nos estudos catalíticos de despolimerização redutiva com o material **MCM-Mo (2)** e com o catalisador homogéneo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ⁸⁵.

Entrada	Substrato	MCM-Mo (2) ^a		MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₂ ⁸⁵	Produtos
		Conversão (%)	Rendimento (%)	Rendimento (%)	
1	PCL	61	60	93 ^c	
2	PBS	84	80	79 ^d	
3	PBA	78	75/75	92/91 ^c	
4	PES	53	52/52	67/59 ^c	
5	P4HB	86	55/30	89 ^e	
6	PC.BPA	Sem reação ^b		---	---

^a Condições reacionais: **MCM-Mo (2)** como catalisador (5 mol% para o PCL, PBS, PBA e PES e 10 mol% para o P4HB), HBpin como agente redutor (3 equiv. para o PCL e P4HB e 6 equiv. para o PBS, PBA e PES), tolueno como solvente, 110 °C, 48 h.

^b Condições reacionais: **MCM-Mo (2)** como catalisador (5 mol%), HBpin como agente redutor (3 equiv.), benzeno-*d*⁶ como solvente, 160 °C, 48 h.

^c Condições reacionais: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ como catalisador (2 mol%), HBpin como agente redutor (3 equiv. para o PCL e 6 equiv. para o PBA e PES), tolueno como solvente, 60 °C, 16 h.

^d Condições reacionais: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ como catalisador (2 mol%), HBpin como agente redutor (6 equiv.), tolueno como solvente, 80 °C, 20 h.

^e Condições reacionais: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ como catalisador (2 mol%), HBpin como agente redutor (3 equiv.), tolueno como solvente, 80 °C, 16 h. Não se verificou a formação do subproduto 1,4-butanodiol.

3.2.8. Estudo da estabilidade do material **MCM-Mo (2)** em 4 reações consecutivas na despolimerização redutiva do PBS

O material **MCM-Mo (2)** foi estudado em várias reações consecutivas da despolimerização redutiva do PBS, de forma a avaliar a sua estabilidade e atividade durante mais do que uma reação.

Assim, a primeira reação catalítica foi realizada com 0,25 mmol de PBS, 5 mol% do material **MCM-Mo (2)** e 6 equivalentes de HBpin, em tolueno. A mistura reacional foi agitada a 110 °C durante 48 horas. Nas reações catalíticas seguintes, adicionou-se mais 0,25 mmol de PBS e 6 equivalentes de HBpin, agitando-se a mistura durante mais 48 horas a 110 °C. O rendimento das 4 reações efetuadas foi determinado por espectroscopia de ¹H RMN, usando mesitileno como padrão interno. Na **Figura 3.13**, encontra-se representado o esquema desta reação e os valores de rendimento dos produtos formados em cada uma das reações.

Na **Figura 3.13**, é possível observar a formação do produto pinBO(CH₂)₄OBpin em todas as reações, com valores de rendimento de 80, 50, 44 e 37% desde a primeira até à quarta, respetivamente. A partir da segunda reação, observou-se também a formação de 1,4-butanodiol, obtido por hidrólise do pinBO(CH₂)₄OBpin, com rendimentos de 20, 31 e 42% na segunda, terceira e quarta reação, respetivamente, o que justifica a descida de rendimentos do produto principal.

Logo, após a utilização do material **MCM-Mo (2)** em várias reações consecutivas, é possível concluir que este catalisador pode ser usado em 4 reações consecutivas de despolimerização reductiva do PBS, mantendo uma boa atividade, embora se verifique uma diminuição da seletividade para o produto pinBO(CH₂)₄OBpin.

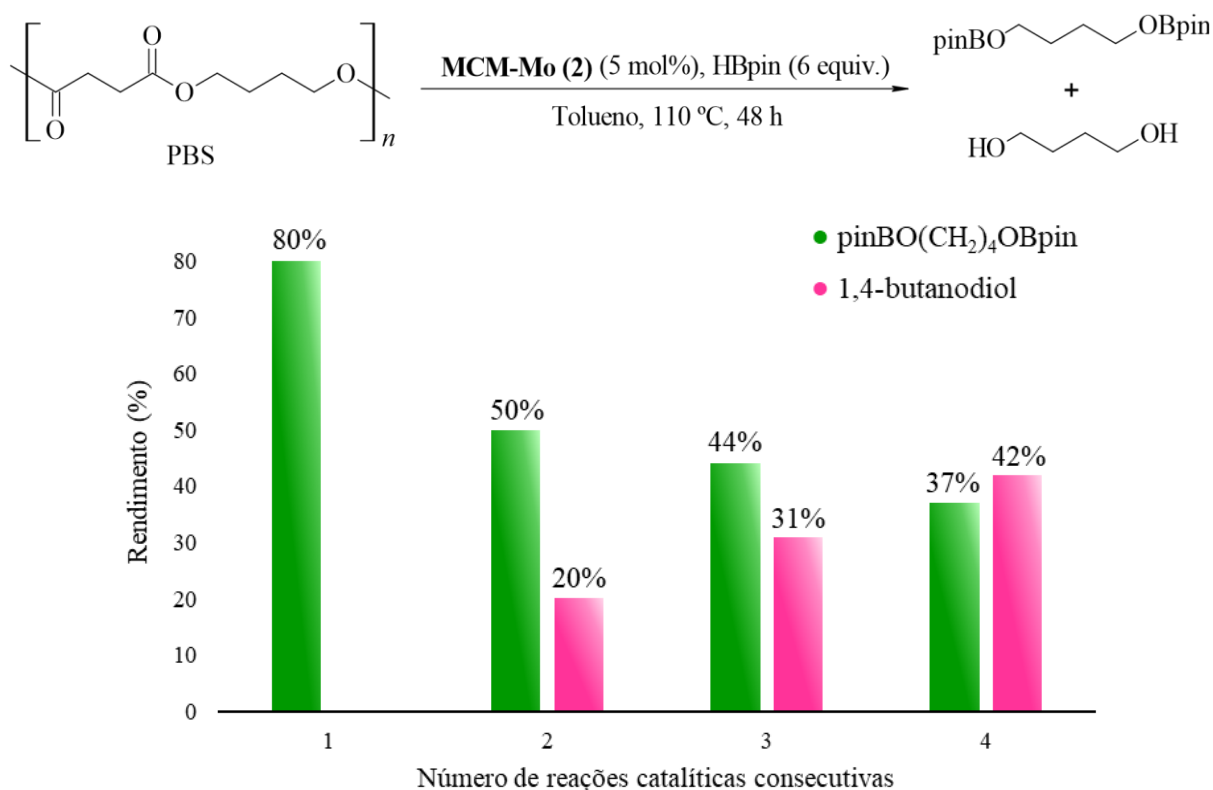


Figura 3.13 - Esquema da reação e resultados obtidos na despolimerização reductiva do PBS com o sistema catalítico **MCM-Mo (2)**/HBpin na utilização do catalisador em 4 reações catalíticas consecutivas.

3.2.9. Caracterização do material **MCM-Mo (2)** após a sua utilização em 4 reações consecutivas

De forma a analisar a estrutura do material **MCM-Mo (2)** quanto a possíveis modificações na sua estrutura ou superfície após a sua reutilização em 4 reações catalíticas, procedeu-se à sua

caracterização pelas técnicas de DRX e FTIR. Os difratogramas de raios-X do material **MCM-Mo (2)** antes e depois das reações catalíticas encontram-se apresentados na **Figura 3.14**.

Apesar de apresentarem uma intensidade menor, os picos do difratograma de raios-X do material **MCM-Mo (2)** após ser utilizado nas 4 reações catalíticas, que se encontra na **Figura 3.14**, permanecem equivalentes e com valores de 2θ semelhantes aos do difratograma de raio-X do material **MCM-Mo (2)** antes da reutilização. Pode, então, concluir-se que a estrutura e a superfície do catalisador se manteve preservada durante as 4 reações.

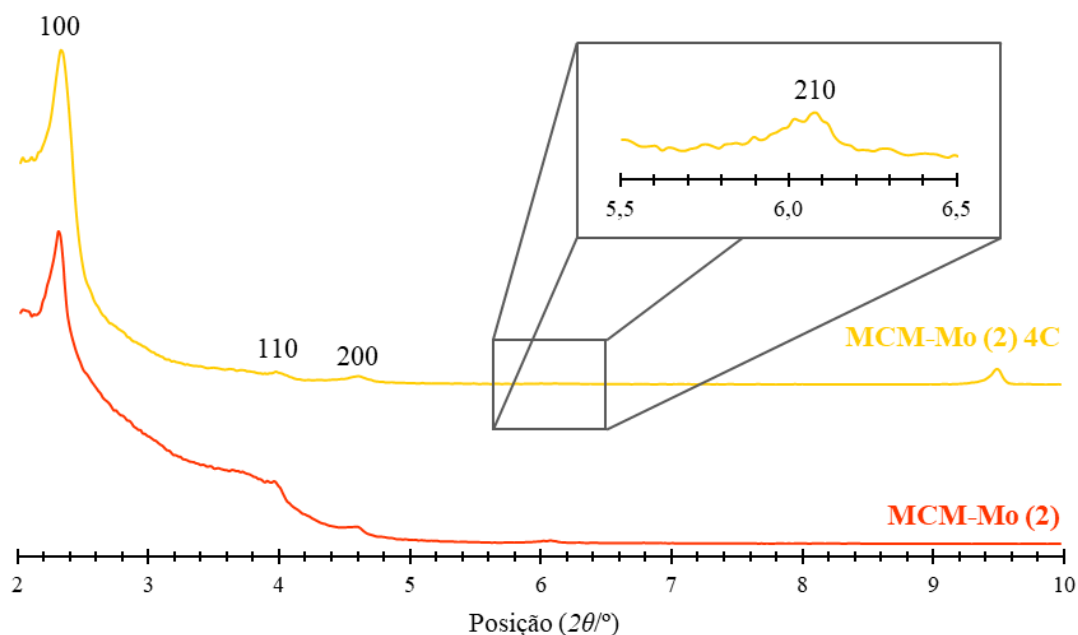


Figura 3.14 - Difratogramas de raios-X de pós do material **MCM-Mo (2)** antes e depois das 4 reações catalíticas consecutivas e os planos mais relevantes da estrutura de um material mesoporoso MCM-41.

Na **Figura 3.15**, encontram-se apresentados os espectros de FTIR do material **MCM-Mo (2)** antes e após as 4 reações catalíticas consecutivas.

Pela análise do espectro de FTIR do material **MCM-Mo (2)** posterior à reutilização, representado pela **Figura 3.15**, observa-se algumas das bandas características do material mesoporoso MCM-41, como os modos $\nu_{sim}Si-O-Si$, $\nu_{assim}Si-O-Si$ e $\nu O-H$, cujos valores de número de onda não diferem muito dos valores das bandas obtidos anteriormente para o material **MCM-Mo (2)** antes das reações. Contudo, as bandas correspondentes aos modos $\nu Mo=O$ do complexo metálico são pouco perceptíveis no espectro de FTIR, o que pode indicar que o catalisador sofreu alguma alteração estrutural. Este terá de ser analisado por ICP-MS, de modo a determinar a quantidade de Mo presente no material e verificar se o molibdénio se manteve ou não ligado ao material.

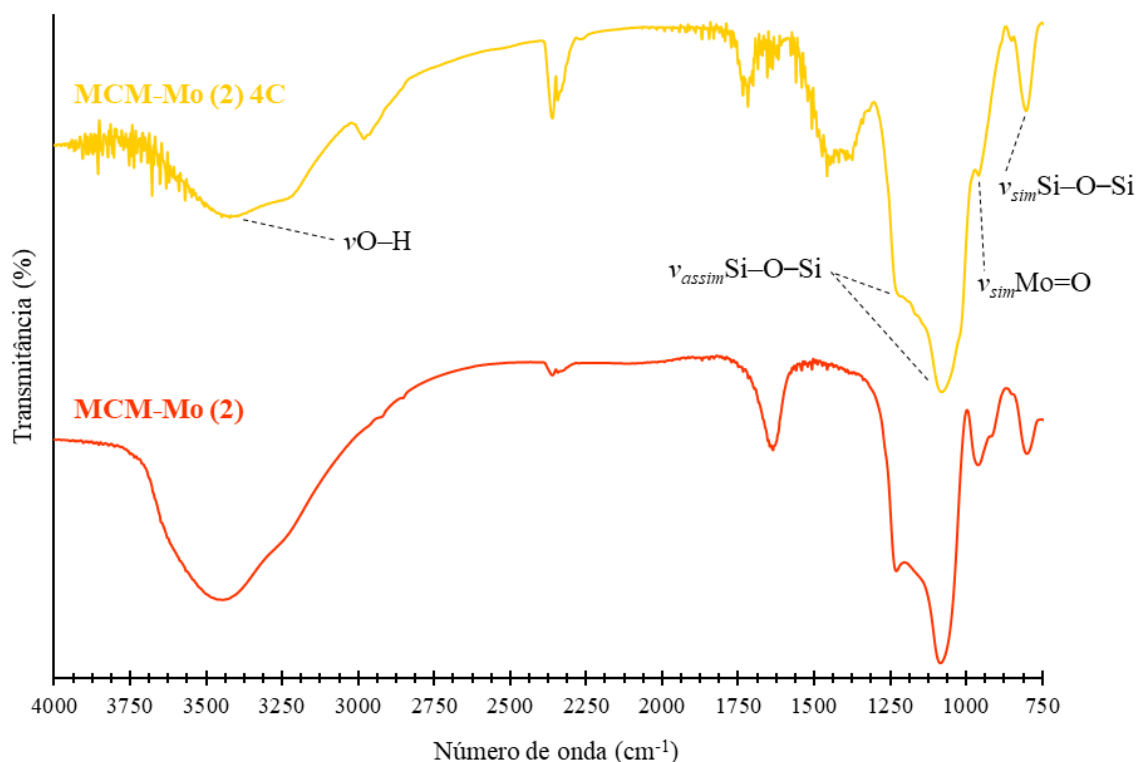


Figura 3.15 - Espectros de FTIR do material **MCM-Mo (2)** antes e depois das 4 reações catalíticas consecutivas e as bandas características de um material mesoporoso MCM-41.

Após se confirmar pelos resultados obtidos através das técnicas de DRX (**Figura 3.14**) e FTIR (**Figura 3.15**) que o material **MCM-Mo (2)** depois de ser reutilizado não mostrou mudanças significativas na estrutura do suporte, pode afirmar-se que este é um catalisador estável e promissor na despolimerização redutiva do poliéster PBS até 4 reações consecutivas de 48 horas cada.

CAPÍTULO 4

Caracterização e Estudos Catalíticos com o Material NPM-Si-Mo (5)

De forma semelhante ao estudo efetuado para o material **MCM-Mo (2)**, neste capítulo, encontra-se descrita a análise dos resultados obtidos na caracterização dos materiais **NPM (3)**, **NPM-Si (4)** e **NPM-Si-Mo (5)** e a discussão dos estudos catalíticos de despolimerização reductiva do PCL, PBS, PBA, PES, P4HB e PC.BPA com o material **NPM-Si-Mo (5)** como catalisador.

4.1. Caracterização dos materiais NPM (3), NPM-Si (4) e NPM-Si-Mo (5)

Num primeiro passo, a preparação do material **NPM-Si-Mo (5)** iniciou-se pela síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe_3O_4) através do método de co-precipitação utilizando Fe(II) e Fe(III) na presença de NH_3 . Após esta síntese, as nanopartículas magnéticas foram estabilizadas com ácido oleico, dando origem ao material **NPM (3)**. Depois, este foi revestido por uma camada densa de sílica, usando tetraetoxissilano (TEOS) como fonte de silício e NH_4OH como agente hidrolisante, formando o material **NPM-Si (4)**. As unidades Si-OH presentes na sílica permitiram a ligação do complexo precursor $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ ao material **NPM-Si (4)**, originando o material final **NPM-Si-Mo (5)**. Este procedimento de síntese encontra-se esquematizado na **Figura 4.1**.¹⁰⁹

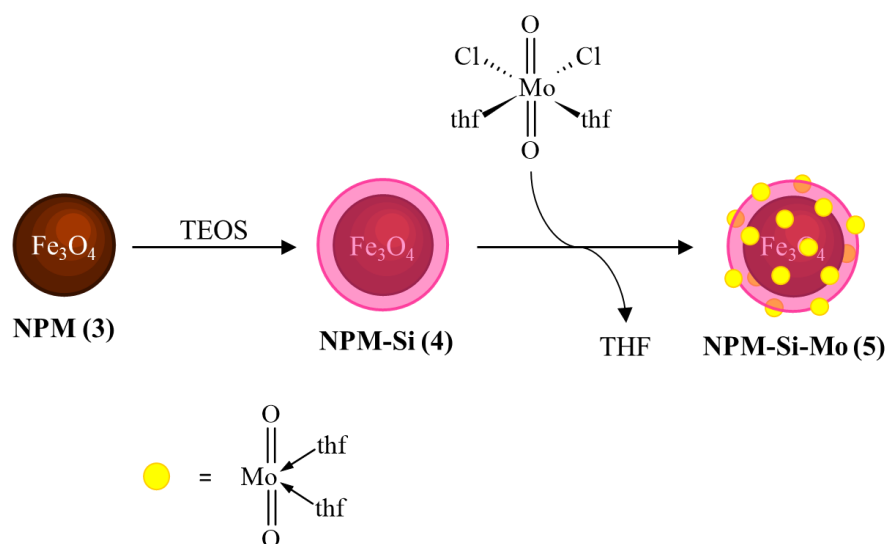


Figura 4.1 - Representação esquemática da via sintética adotada para preparar o material **NPM-Si-Mo (5)**.

Para a caracterização dos materiais **NPM (3)**, **NPM-Si (4)** e **NPM-Si-Mo (5)**, também se recorreu à Difração de Raios-X de pós, à Espectroscopia Vibracional com Transformada de Fourier, à Microscopia Eletrónica de Varrimento e à Microscopia Eletrónica de Transmissão. O material

NPM-Si-Mo (5) foi ainda caracterizado por ICP-MS para se determinar a quantidade de Mo presente no mesmo.

4.1.1. Difração de Raios-X de Pós (DRX)

A confirmação de que a estrutura dos materiais NPM (3), NPM-Si (4) e NPM-Si-Mo (5) foi preservada ao longo dos sucessivos passos da síntese foi efetuada recorrendo à técnica de DRX, encontrando-se na **Figura 4.2** os difratogramas de raios-X correspondentes.

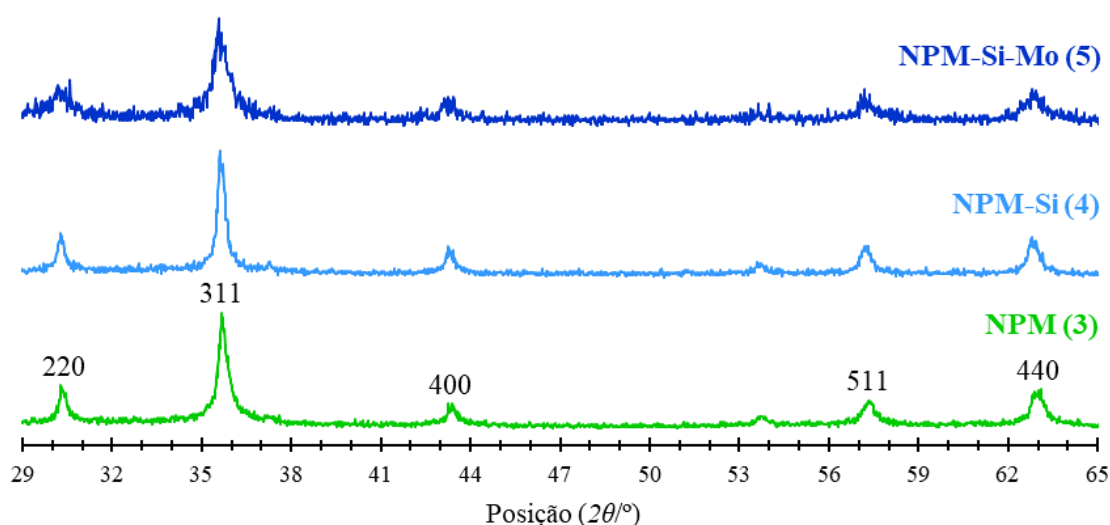


Figura 4.2 - Difratogramas de raios-X de pós obtidos para caracterizar os materiais NPM (3), NPM-Si (4) e NPM-Si-Mo (5). São também apresentados os planos mais relevantes de uma magnetite (Fe_3O_4).

O difratograma de raios-X do material NPM (3), que se encontra apresentado na **Figura 4.2**, exhibe os picos de difração característicos da estrutura de uma magnetite (Fe_3O_4) e foram indexados a uma estrutura cúbica de faces centradas, de acordo com o ficheiro JCPDS nº 75-1609. As 5 reflexões observadas no difratograma de raios-X do material NPM (3) encontram-se a valores de 2θ de $30,30^\circ$, $35,66^\circ$, $43,40^\circ$, $57,34^\circ$ e $63,09^\circ$ que foram indexadas aos planos (220), (311), (400), (511) e (440) das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, respetivamente.¹⁰⁴

Na **Figura 4.2**, também se encontra o difratograma de raios-X do material NPM-Si (4) e, pela sua análise, verifica-se que apresenta os mesmos picos de difração característicos da estrutura de uma magnetite praticamente inalterados em comparação com o difratograma de raios-X do material NPM (3), mostrando que a estrutura das nanopartículas magnéticas se manteve após o revestimento com a sílica. O mesmo se observa no difratograma de raios-X do material NPM-Si-Mo (5), isto é, as reflexões típicas da estrutura de uma magnetite são observadas em valores de 2θ relativamente próximos aos dos observados para os outros materiais, confirmando que a estrutura das nanopartículas magnéticas também se conservou após a coordenação do complexo precursor.

Assim, conclui-se que durante todo o processo de síntese do material NPM-Si-Mo (5), a estrutura da magnetite se manteve preservada.

4.1.2. Espectroscopia Vibracional com Transformada de Fourier (FTIR)

Visto não ser possível comprovar a presença da sílica e do complexo de Mo(VI) nos difratogramas de raios-X, utilizou-se a técnica de FTIR para verificar a existência destas substâncias nos materiais **NPM-Si (4)** e **NPM-Si-Mo (5)** e para confirmar a estrutura de cada um dos materiais em estudo. Assim, encontram-se na **Figura 4.3** os espectros de FTIR obtidos para cada um destes compostos.

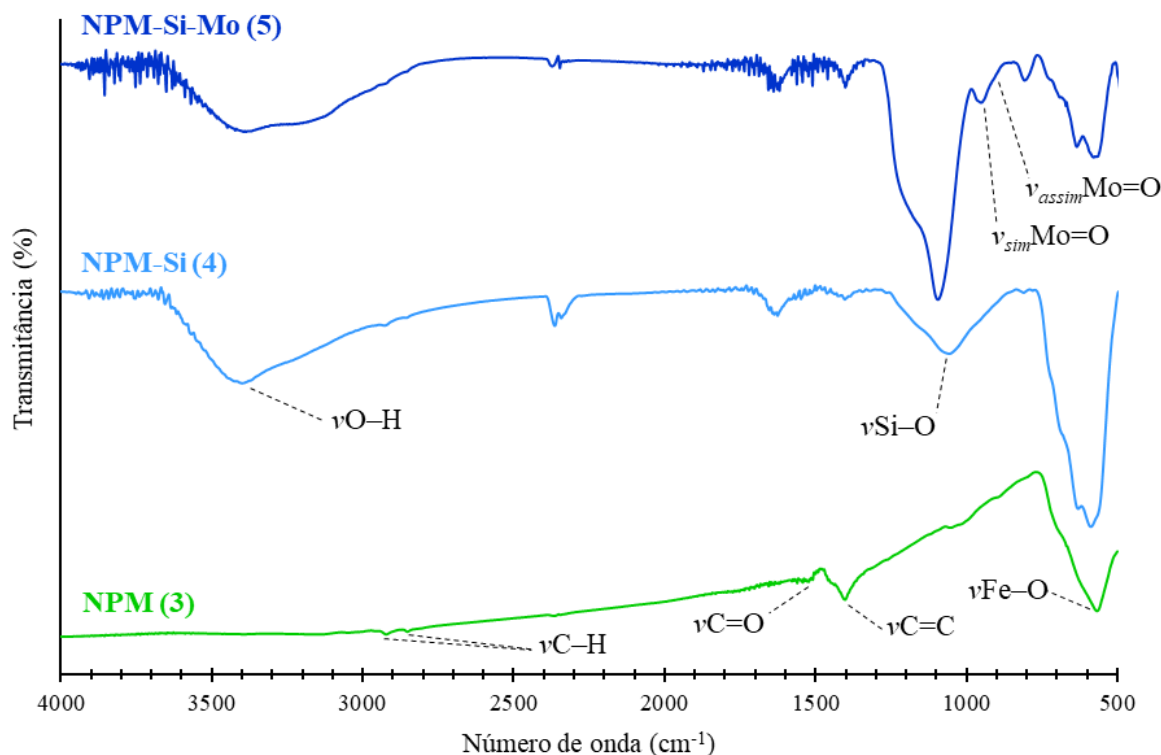


Figura 4.3 - Espectros de FTIR dos materiais **NPM (3)**, **NPM-Si (4)** e **NPM-Si-Mo (5)** e algumas bandas características dos mesmos.

No espectro de FTIR do material **NPM (3)** apresentado na **Figura 4.3**, observa-se uma banda intensa a 567 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação Fe–O das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Também se observam as bandas características do ácido oleico, adicionado para estabilizar o núcleo de ferro, a 1400 cm^{-1} correspondendo ao modo $\nu\text{C}=\text{C}$, a 1522 cm^{-1} a banda relativa ao modo $\nu\text{C}=\text{O}$ e ainda as bandas a 2851 e 2922 cm^{-1} que são características dos modos $\nu\text{C}-\text{H}$. No espectro de FTIR do material **NPM-Si (4)**, a presença da camada de sílica é confirmada pela existência da banda característica do estiramento da ligação Si–O a 1055 cm^{-1} e ainda pela banda correspondente ao estiramento da ligação O–H a 3399 cm^{-1} . Esta camada protege e preserva o núcleo das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 ao longo de todo o processo de síntese do material e permite coordenar o complexo precursor.^{89,109}

Pela **Figura 4.3**, é também possível confirmar a coordenação do centro metálico $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ pelas bandas a 908 e 949 cm^{-1} características do estiramento assimétrico e simétrico da ligação Mo=O, respetivamente, no espectro de FTIR do material **NPM-Si-Mo (5)**. Contudo, tal como para o material **MCM-Mo (2)**, a banda a 908 cm^{-1} também pode corresponder ao modo $\nu_{\text{assim}}\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do THF, que aparece por volta dos 920 cm^{-1} , visto que tem uma conformação mais ampla. Assim, para o material **NPM-Si-Mo (5)**, tal como descrito para o material **MCM-Mo (2)** (**Figura 3.4**), existe a possibilidade

do THF estar coordenado ao metal. Apenas recorrendo à técnica de EXAFS é que se pode afirmar com certeza a posição de cada átomo e confirmar se realmente existe THF coordenado ao Mo.

É de notar que também nos espetros de FTIR dos materiais **NPM-Si (4)** e **NPM-Si-Mo (5)** se observam as bandas características das nanopartículas magnéticas, do ácido oleico e da banda característica da camada de sílica. Assim, tendo em conta os resultados observados nos difratogramas de raios-X presentes na **Figura 4.2** e nos espetros de FTIR presentes na **Figura 4.3**, é possível concluir que a estrutura dos materiais **NPM (3)**, **NPM-Si (4)** e **NPM-Si-Mo (5)** não se modificou mesmo após todos os passos de síntese.

4.1.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e de Transmissão (TEM)

Os materiais **NPM (3)**, **NPM-Si (4)** e **NPM-Si-Mo (5)** foram também caracterizados por SEM e por TEM, de forma a determinar o tamanho das suas partículas e a estudar a sua forma e morfologia.

Na **Figura 4.4**, encontram-se as imagens de SEM dos materiais acima referidos.

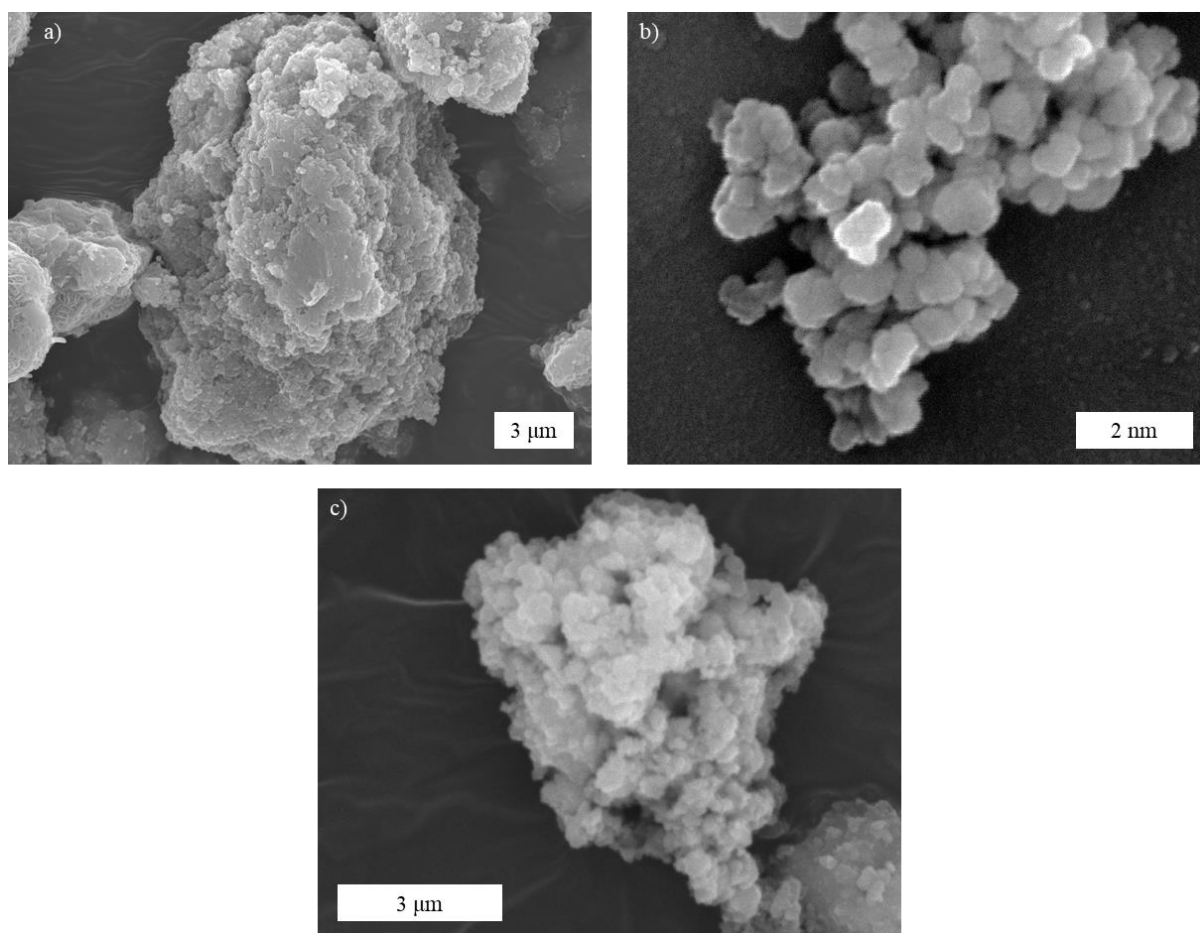


Figura 4.4 - Imagens de SEM dos materiais **NPM (3)** (a), **NPM-Si (4)** (b) e **NPM-Si-Mo (5)** (c).

A imagem de SEM do material **NPM (3)**, apresentada na **Figura 4.4a**, mostra as nanopartículas magnéticas agregadas e com uma superfície áspera e irregular. Após a adição da sílica, a imagem de SEM do material **NPM-Si (4)** (**Figura 4.4b**) revela uma superfície esponjosa e suave, permitindo concluir que o revestimento das nanopartículas magnéticas com a sílica ocorreu como o pretendido. Na **Figura 4.4c**, observa-se a imagem de SEM do material **NPM-Si-Mo (5)** que mostra que, depois de

se coordenar o complexo precursor, as nanopartículas magnéticas permaneceram esféricas, aglomeradas e com uma superfície macia.

Na **Figura 4.5**, encontram-se as imagens de TEM dos materiais **NPM (3)**, **NPM-Si (4)** e **NPM-Si-Mo (5)**.

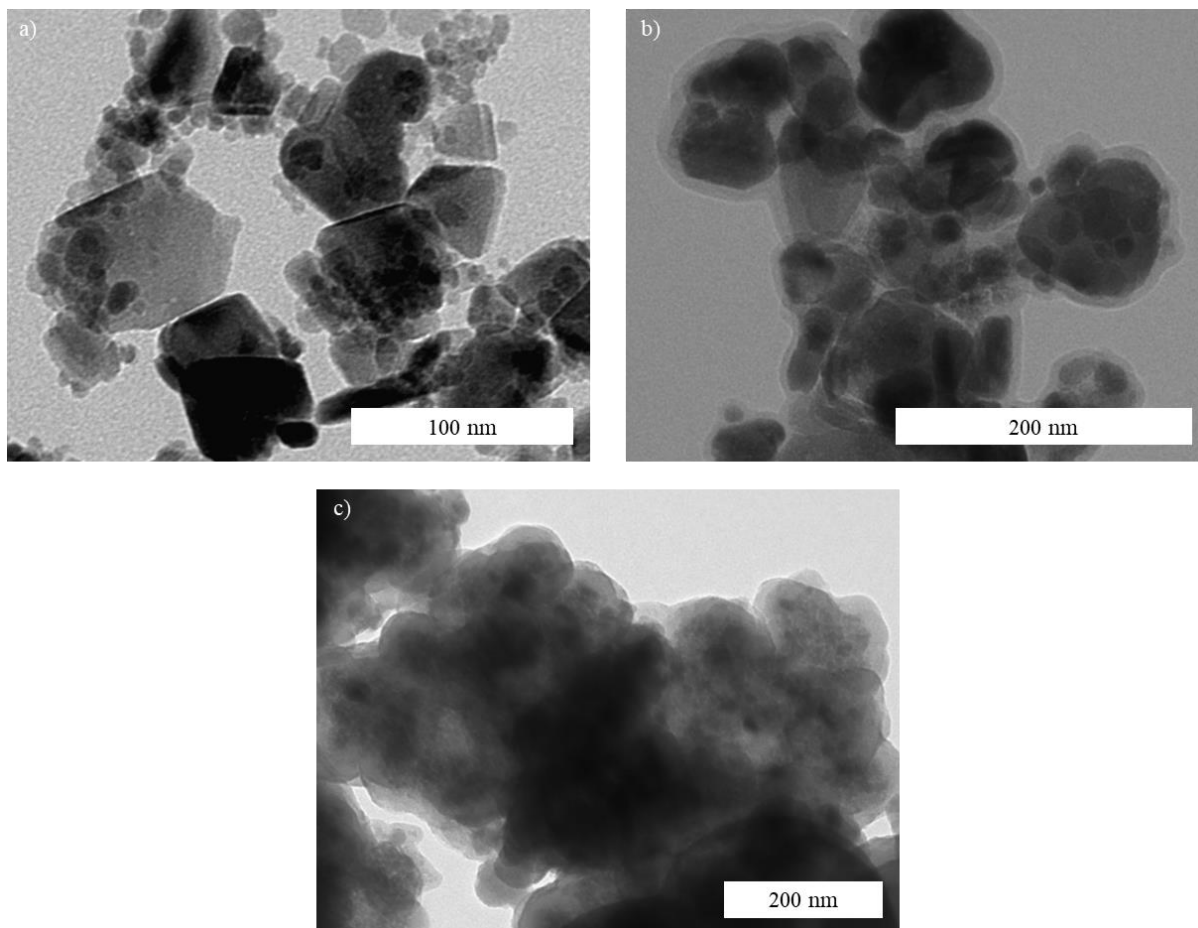


Figura 4.5 - Imagens de TEM dos materiais **NPM (3)** (a), **NPM-Si (4)** (b) e **NPM-Si-Mo (5)** (c).

Na imagem de TEM do material **NPM (3)** (**Figura 4.5a**), é possível observar uma uniformidade das nanopartículas magnéticas e verifica-se que apresentam um tamanho médio de 30 nm. A imagem de TEM do material **NPM-Si (4)**, apresentada na **Figura 4.5b**, mostra a camada de sílica à volta do material, exibindo uma estrutura *core-shell* típica de partículas com um revestimento de sílica de espessura uniforme. Após a coordenação do precursor metálico, na imagem de TEM do material **NPM-Si-Mo (5)** (**Figura 4.5c**), observa-se um aumento da aglomeração das nanopartículas magnéticas e uma superfície com um aspeto aveludado, o que confirma a presença do complexo de Mo(VI) no material final.

Como referido anteriormente, o material **NPM-Si-Mo (5)** foi também analisado por ICP-MS para quantificar o Mo presente no mesmo, tendo sido obtido 4,32% para a quantidade de molibdénio, correspondendo a 0,448 mmol/g de material.

4.2. Estudos catalíticos com o material NPM-Si-Mo (5)

Depois de se concluir que o material **NPM-Si-Mo (5)** foi obtido tal como pretendido, foram iniciados os estudos da sua atividade catalítica em reações de despolimerização redutiva de resíduos plásticos, usando como substratos os polímeros PCL, PBS, PBA, PES, P4HB e PC.BPA.

Para estudar o progresso das reações catalíticas, utilizou-se a técnica de espectroscopia de ^1H RMN, analisando amostras retiradas após 24 e 48 horas. Os valores de conversão e rendimento das reações foram calculados a partir da integração dos sinais das substâncias em estudo no espectro de ^1H RMN, utilizando mesitileno como padrão interno.

Novamente, cada reação foi repetida pelo menos uma vez para verificar os resultados, apresentando-se apenas os melhores.

Tendo-se já concluído que estas reações de despolimerização redutiva não ocorrem sem catalisador, realizou-se um ensaio somente com o material **NPM-Si-Mo (5)** como catalisador, sem a presença de HBpin, onde não se observou a formação de produto. Isto reforça a necessidade do agente redutor na reação. Foi também efetuado um ensaio utilizando o material **NPM (3)** como catalisador e HBpin como agente redutor na despolimerização do PBS, para testar a possível atividade catalítica das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe_3O_4), sem o complexo de Mo(VI). Neste ensaio, também não se observou a formação de produto, pelo que se conclui que o complexo metálico é o centro ativo do material **NPM-Si-Mo (5)**.

4.2.1. Despolimerização redutiva do PCL

Os estudos da despolimerização redutiva usando o material **NPM-Si-Mo (5)** como catalisador iniciaram-se pela reação do PCL, que foi realizada com 5 mol% deste material e 3 equivalentes de HBpin, em tolueno a 110 °C. Após 48 horas de reação, observou-se por análise do espectro de ^1H RMN que todo o PCL tinha sido consumido, originando a formação do produto pinBO(CH₂)₆OBpin com um rendimento de 95%. Na **Figura 4.6**, encontra-se representada esta reação de despolimerização.

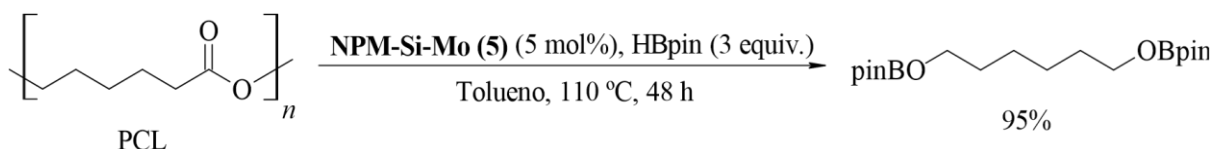


Figura 4.6 - Despolimerização redutiva do PCL com o sistema catalítico **NPM-Si-Mo (5)**/HBpin.

4.2.2. Despolimerização redutiva do PBS

Posteriormente, o material **NPM-Si-Mo (5)** foi estudado como catalisador na despolimerização redutiva do PBS. Neste caso, foram utilizados 5 mol% deste material, 6 equivalentes de HBpin e tolueno como solvente a 110 °C. Depois de 48 horas, pela análise do espectro de ^1H RMN, concluiu-se que foi obtido o produto pinBO(CH₂)₄OBpin com 80% de rendimento e que cerca de 17% de substrato ficou por reagir na mistura reacional (**Figura 4.7**).

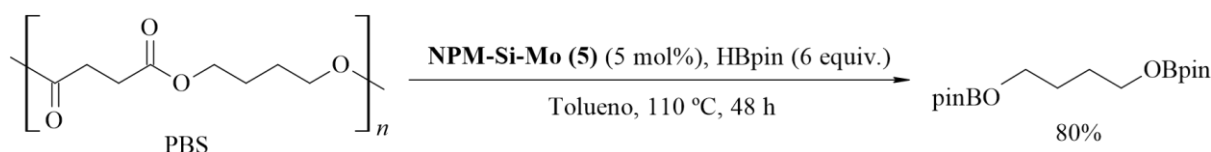


Figura 4.7 - Despolimerização redutiva do PBS com o sistema catalítico **NPM-Si-Mo (5)**/HBpin.

4.2.3. Despolimerização redutiva do PBA

Seguidamente, a eficiência do sistema catalítico **NPM-Si-Mo (5)**/HBpin foi avaliada na reação de despolimerização redutiva do PBA. Esta reação foi realizada na presença de 5 mol% do material **NPM-Si-Mo (5)**, 6 equivalentes de HBpin e tolueno à temperatura de 110 °C. Ao fim de 48 horas, verificou-se a formação de dois produtos, o pinBO(CH₂)₆OBpin e o pinBO(CH₂)₄OBpin, ambos com 65% de rendimento. Relativamente ao valor da conversão de PBA, obteve-se 72%, existindo 28% de substrato na mistura reacional ainda por reagir (**Figura 4.8**).

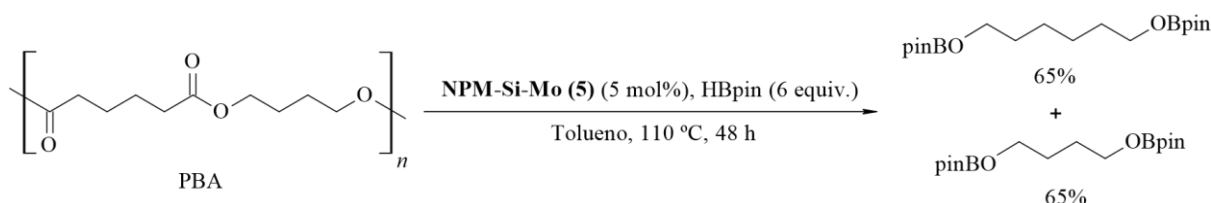


Figura 4.8 - Despolimerização redutiva do PBA com o sistema catalítico **NPM-Si-Mo (5)**/HBpin.

4.2.4. Despolimerização redutiva do P4HB

A reação de despolimerização redutiva do P4HB foi também testada com o sistema catalítico **NPM-Si-Mo (5)**/HBpin, utilizando 10 mol% de catalisador e 3 equivalentes de HBpin como agente redutor, em tolueno à temperatura de 110 °C. Após 48 horas de reação, observou-se a formação de dois produtos, o pinBO(CH₂)₄OBpin com 33% de rendimento e o produto resultante da sua hidrólise (1,4-butanodiol) com 27% de rendimento, e ainda um valor de conversão de 61% (**Figura 4.9**).

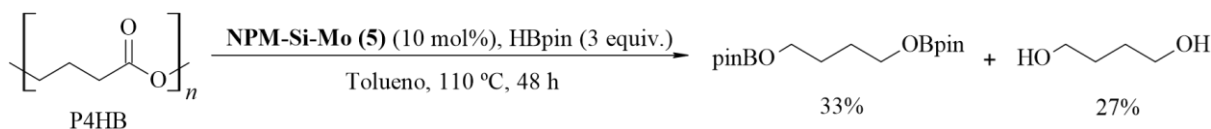


Figura 4.9 - Despolimerização redutiva do P4HB com o sistema catalítico **NPM-Si-Mo (5)**/HBpin.

Para as reações de despolimerização redutiva utilizando o material **NPM-Si-Mo (5)**, também se propõe um mecanismo de reação equivalente ao descrito pela **Figura 3.12**. Resumidamente, num passo inicial, duas moléculas do poliéster coordenam-se ao complexo **MoO₂Cl₂(thf)₂** que liberta o THF presente na sua esfera de coordenação. Com a adição de HBpin à mistura reacional, o complexo passa do número de coordenação 6 para 7. Em seguida, o éster de um dos substratos ligados ao Mo é reduzido uma primeira vez e, após uma nova adição de HBpin, é reduzido a segunda vez, formando os produtos desejados. O complexo em seguida volta a apresentar o número de coordenação 6 e, depois dos produtos se dissociarem do centro metálico, este fica com número de coordenação 5. Por último, dá-se início a um novo ciclo catalítico com a coordenação de uma nova molécula de substrato.

4.2.5. Despolimerização redutiva do PES

O estudo sobre a atividade do material **NPM-Si-Mo (5)** prosseguiu com a despolimerização redutiva do PES a 110 °C em tolueno, utilizando 5 mol% deste material e 6 equivalentes de HBpin. Ao contrário dos resultados obtidos para a despolimerização do PES catalisada pelo material **MCM-Mo (2)** (52% de rendimento para os dois produtos obtidos e 47% de conversão), neste ensaio, após 48 horas, não se observou formação de produto nem consumo do substrato. Antes de se concluir que o material **NPM-Si-Mo (5)** não é ativo na despolimerização do PES, será necessário efetuar mais testes variando as condições reacionais, como por exemplo aumentar a quantidade de catalisador ou de HBpin, utilizar outro agente redutor ou outro solvente a diferentes temperaturas, de modo a melhorar esta reação.

4.2.6. Despolimerização redutiva do PC.BPA

Para terminar o estudo do sistema catalítico **NPM-Si-Mo (5)**/HBpin, realizou-se a reação de despolimerização redutiva do PC.BPA, utilizando 5 mol% do material **NPM-Si-Mo (5)** e 3 equivalentes de HBpin, em benzeno deuterado a 160 °C, onde também não se observou conversão do policarbonato e formação de produto. Assim, pode dizer-se que o material **NPM-Si-Mo (5)** não foi um catalisador eficaz na despolimerização redutiva do PC.BPA com estas condições reacionais. Em estudos futuros, estudar-se-á a variação destas condições para observar a sua influência na despolimerização deste substrato.

Uma vez que o material **MCM-Mo (2)** também não conseguiu despolimerizar o PC.BPA, pode-se pensar que o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2$ não é ativo neste tipo de reações com policarbonatos. Para além de se alterar os parâmetros de reação, terá também interesse aplicar este catalisador na despolimerização redutiva de outros policarbonatos, nomeadamente o policarbonato alifático PPC, de modo a validar este resultado.

4.2.7. Discussão dos resultados obtidos nas reações de despolimerização redutiva utilizando o material **NPM-Si-Mo (5)** como catalisador

Em suma, o material **NPM-Si-Mo (5)** demonstrou ser um bom catalisador para a despolimerização redutiva dos poliésteres PCL, PBS, PBA e P4HB, conseguindo converter mais de 60% destes substratos com rendimentos moderados a excelentes. No entanto, este material provou não ser eficaz nas reações de despolimerização do PES e do PC.BPA. Na **Tabela 4.1**, encontram-se resumidos os valores de conversão e de rendimento obtidos para cada uma das reações estudadas com o material **NPM-Si-Mo (5)**. Estão também registados os valores de rendimento obtidos com o material **MCM-Mo (2)** e com o catalisador homogêneo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ de Lourenço *et al.*⁸⁵.

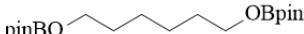
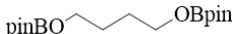
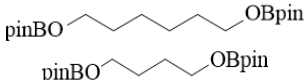
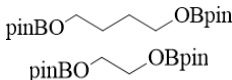
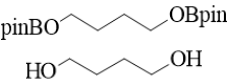
Apesar de ter sido necessário efetuar a reação de despolimerização com uma temperatura mais elevada e um tempo mais longo, foi possível obter resultados semelhantes aos da literatura⁸⁵ na despolimerização redutiva do PCL e do PBS, utilizando o catalisador **NPM-Si-Mo (5)**. Verifica-se assim que a atividade deste catalisador heterogêneo pode ser equiparada à do catalisador homogêneo. Em comparação com o material **MCM-Mo (2)**, o material **NPM-Si-Mo (5)** demonstrou ser mais promissor na despolimerização do PCL e apresentou uma atividade similar na despolimerização do PBS.

Já nas reações envolvendo os substratos PBA e P4HB, foram obtidos valores de rendimento inferiores com o catalisador **NPM-Si-Mo (5)**, em relação aos obtidos com o catalisador heterogêneo **MCM-Mo (2)** e com o catalisador homogêneo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Num estudo futuro, os parâmetros destas reações com o catalisador **NPM-Si-Mo (5)**, nomeadamente aumentar a quantidade deste ou variar as restantes condições reacionais, serão estudados melhor, de forma a tentar aprimorar os resultados.

Tal como se constatou para o estudo da despolimerização reductiva do P4HB utilizando o material **MCM-Mo (2)**, também se observou a formação do 1,4-butanodiol na reação de despolimerização utilizando o material **NPM-Si-Mo (5)**. Assim, coloca-se da mesma forma a hipótese da acidez dos grupos Si-OH presentes no catalisador promover a ocorrência desta reação secundária. Terá também de se variar as condições de reação com este catalisador para aprofundar esta ideia.

Contudo, os resultados apresentados na **Tabela 4.1** permitem afirmar que a despolimerização reductiva de poliésteres utilizando o material **NPM-Si-Mo (5)** como catalisador conduziu à obtenção de bons rendimentos. Este catalisador apresenta ainda a vantagem de ser removido do meio reacional de forma simples, recorrendo apenas a um campo magnético externo. Deste modo, os produtos da reação não são comprometidos e podem ser utilizados na indústria sem sofrerem eventuais modificações.

Tabela 4.1 - Comparação dos resultados obtidos nos estudos catalíticos de despolimerização reductiva com o material **NPM-Si-Mo (5)**, com o material **MCM-Mo (2)** e com o catalisador homogêneo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ⁸⁵.

Entrada	Substrato	NPM-Si-Mo (5) ^a		MCM-Mo (2) ^a	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ⁸⁵	Produtos
		Conv. (%)	Rend. (%)	Rendimento (%)	Rendimento (%)	
1	PCL	100	95	60	93 ^c	
2	PBS	83	80	80	79 ^d	
3	PBA	72	65/65	75/75	92/91 ^c	
4	PES	Sem reação		52/52	67/59 ^c	
5	P4HB	61	33/27	55/30	89 ^e	
6	PC.BPA	Sem reação ^b		Sem reação ^b		---

^a Condições reacionais: **MCM-Mo (2)** ou **NPM-Si-Mo (5)** como catalisador (5 mol% para o PCL, PBS, PBA e PES e 10 mol% para o P4HB), HBpin como agente redutor (3 equiv. para o PCL e P4HB e 6 equiv. para o PBS, PBA e PES), tolueno como solvente, 110 °C, 48 h.

^b Condições reacionais: **MCM-Mo (2)** ou **NPM-Si-Mo (5)** como catalisador (5 mol%), HBpin como agente redutor (3 equiv.), benzeno-*d*⁶ como solvente, 160 °C, 48 h.

^c Condições reacionais: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ como catalisador (2 mol%), HBpin como agente redutor (3 equiv. para o PCL e 6 equiv. para o PBA e PES), tolueno como solvente, 60 °C, 16 h.

^d Condições reacionais: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ como catalisador (2 mol%), HBpin como agente redutor (6 equiv.), tolueno como solvente, 80 °C, 20 h.

^e Condições reacionais: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ como catalisador (2 mol%), HBpin como agente redutor (3 equiv.), tolueno como solvente, 80 °C, 16 h. Não se verificou a formação do subproduto 1,4-butanodiol.

4.2.8. Estudo da estabilidade do material NPM-Si-Mo (5) em 4 reações consecutivas na despolimerização reductiva do PBS

A estabilidade do material **NPM-Si-Mo (5)** em várias reações catalíticas consecutivas foi estudada na despolimerização reductiva do PBS com HBpin.

O estudo foi efetuado usando as condições já descritas anteriormente, 0,25 mmol de PBS, 5 mol% do material **NPM-Si-Mo (5)**, 6 equivalentes de HBpin e tolueno, durante 48 horas a 110 °C. Nas reações seguintes, foi adicionado novamente 0,25 mmol de PBS e 6 equivalentes de HBpin à mistura reacional, reagindo durante mais 48 horas a 110 °C. No final de cada reação, foi adicionado mesitileno como padrão interno para determinar os rendimentos por espectroscopia de ¹H RMN. O esquema da reação e os valores de rendimento obtidos em cada reação catalítica encontram-se apresentados na **Figura 4.10**.

Como é possível observar pela análise da **Figura 4.10**, após a primeira reação, foi obtido o produto pinBO(CH₂)₄OBpin com 80% de rendimento. A partir da segunda reação, verificou-se o início da formação do produto hidrolisado 1,4-butanodiol, cujo rendimento foi aumentando ao longo das reações seguintes (20, 23 e 33%), enquanto o rendimento do produto pinBO(CH₂)₄OBpin foi diminuindo (68, 44 e 33%).

Apesar da seletividade para o produto pinBO(CH₂)₄OBpin diminuir ao longo das reações, o material **NPM-Si-Mo (5)** revelou manter uma boa atividade na despolimerização reductiva do PBS durante 4 reações catalíticas consecutivas.

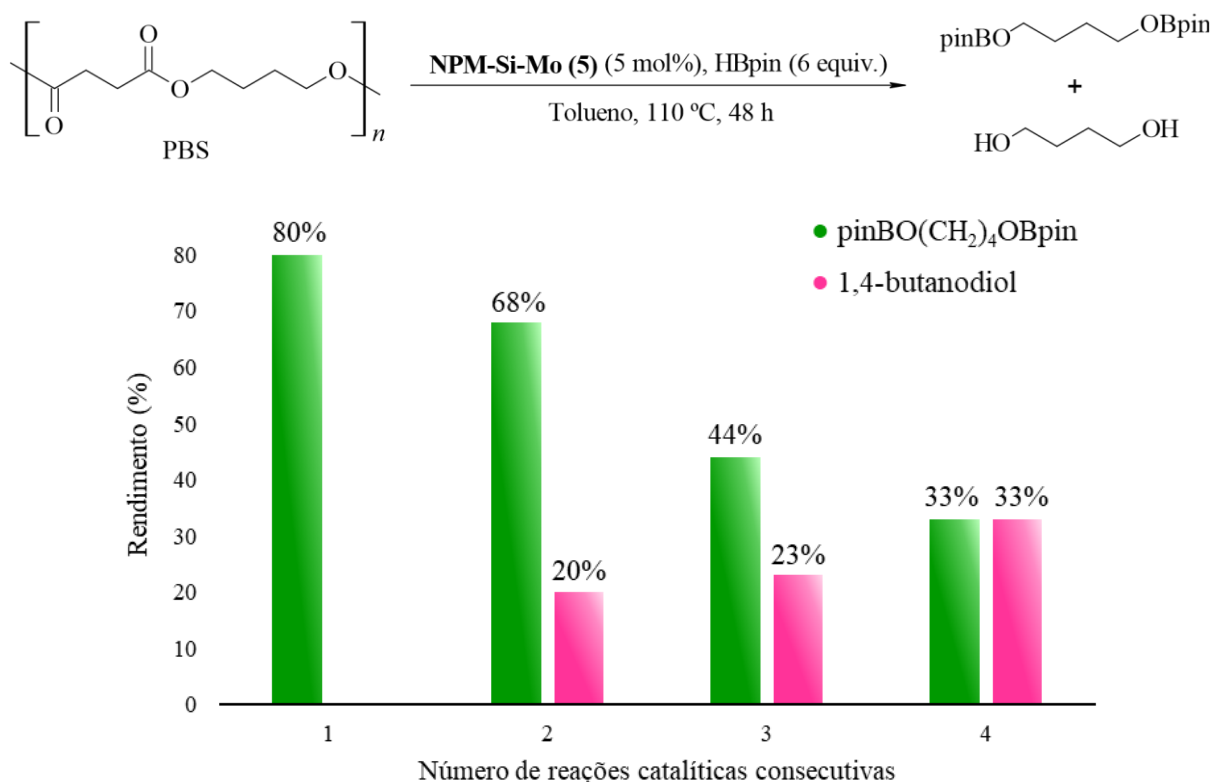


Figura 4.10 - Esquema da reação e resultados obtidos na despolimerização reductiva do PBS com o sistema catalítico **NPM-Si-Mo (5)**/HBpin na reutilização do catalisador em 4 reações catalíticas consecutivas.

4.2.9. Caracterização do material NPM-Si-Mo (5) após a sua utilização em 4 reações consecutivas

Após a utilização do material **NPM-Si-Mo (5)** em 4 reações catalíticas consecutivas, efetuou-se a sua caracterização, usando as técnicas de DRX e FTIR. Esta caracterização foi efetuada para verificar se ocorreu alguma alteração na estrutura e na superfície do material catalítico. Na **Figura 4.11**, encontram-se apresentados os difratogramas de raios-X do material **NPM-Si-Mo (5)** antes e depois das 4 reações catalíticas.

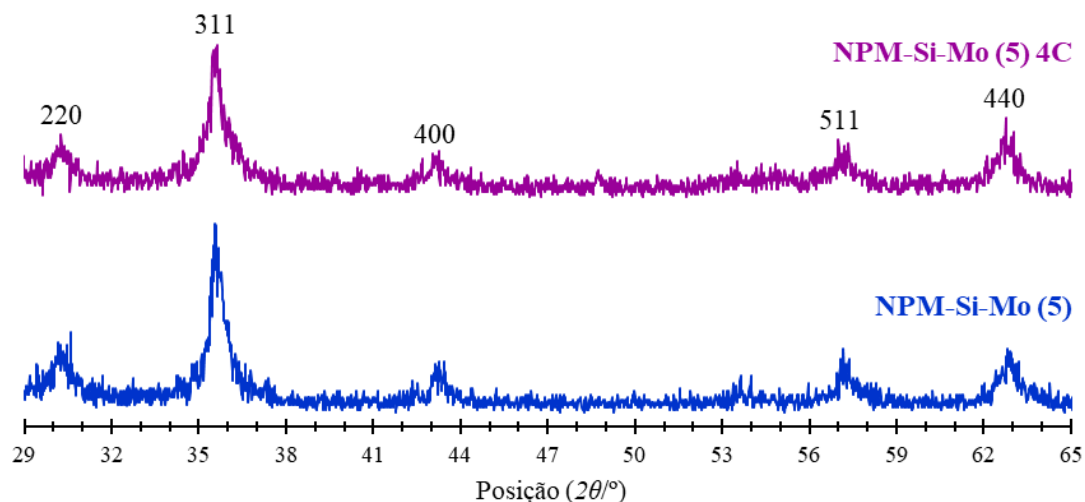


Figura 4.11 - Difratogramas de raios-X de pós do material **NPM-Si-Mo (5)** antes e depois das 4 reações catalíticas consecutivas e os planos mais relevantes de uma magnetite (Fe_3O_4).

Na **Figura 4.11**, é possível observar pelo difratograma de raios-X do material **NPM-Si-Mo (5)** após a reutilização que este material catalítico preservou a sua estrutura, pois apresenta um difratograma semelhante ao do material **NPM-Si-Mo (5)** antes das reações consecutivas, apresentando as reflexões dos planos característicos da estrutura de uma magnetite com valores de 2θ semelhantes aos observados para o material inicial.

Os espetros de FTIR do material **NPM-Si-Mo (5)** antes e depois da reutilização encontram-se representados na **Figura 4.12**.

No espetro de FTIR do material **NPM-Si-Mo (5)** reutilizado (**Figura 4.12**), é possível observar as bandas características das nanopartículas magnéticas ($\nu\text{Fe-O}$), do ácido oleico ($\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=O}$ e $\nu\text{C-H}$), da camada de sílica ($\nu\text{Si-O}$) e do centro metálico ($\nu_{\text{assim}}\text{Mo=O}$ e $\nu_{\text{sim}}\text{Mo=O}$), o que indica que não houve alterações significativas na estrutura e composição do suporte em estudo. No entanto, a banda correspondente aos modos $\nu\text{Mo=O}$ do complexo de Mo(VI) são pouco intensas, o que pode significar que este catalisador também poderá ter sofrido alguma modificação na sua composição. Para se concluir se o molibdénio se manteve no material, será necessário quantificar novamente o molibdénio presente no catalisador.

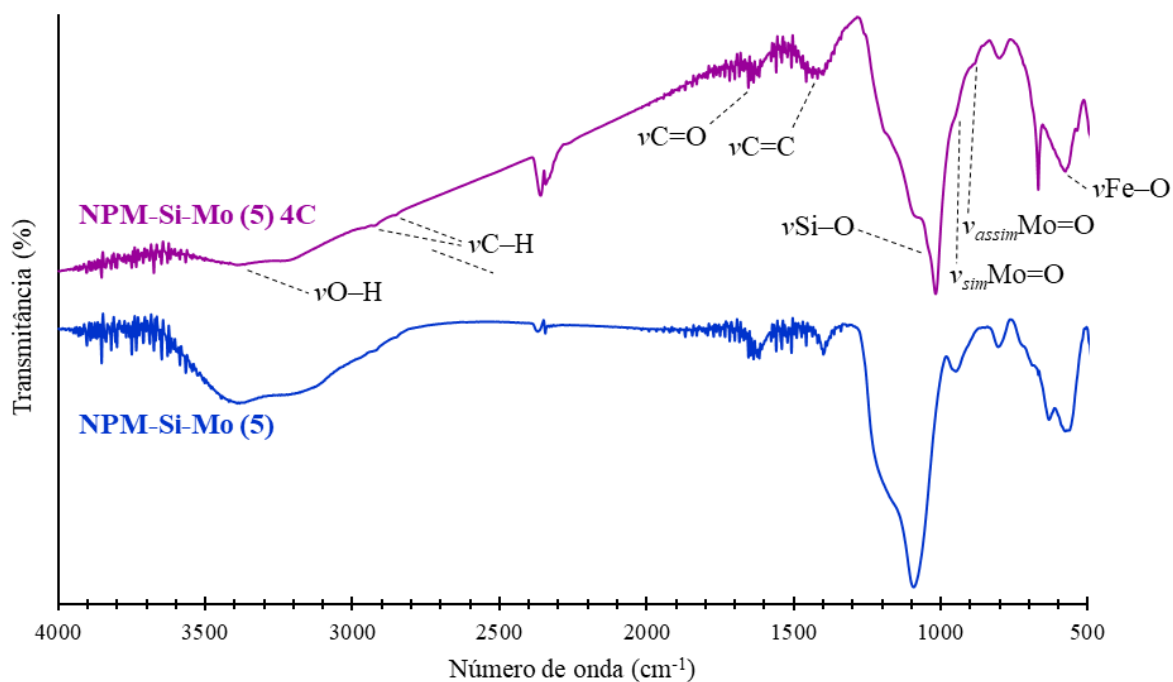


Figura 4.12 - Espectros de FTIR do material **NPM-Si-Mo (5)** antes e após as 4 reações catalíticas consecutivas e as bandas características das nanopartículas magnéticas, da sílica e do complexo precursor de Mo(VI).

Ao analisar os resultados do difratograma de raios-X (**Figura 4.11**) e do espectro de FTIR (**Figura 4.12**) do material **NPM-Si-Mo (5)** após a reutilização, concluiu-se que a sua estrutura permaneceu sem alterações relevantes durante 4 reações catalíticas consecutivas, cada uma com a duração de 48 horas, o que leva a afirmar que este material apresenta uma boa estabilidade em várias reações de despolimerização redutiva do PBS.

CAPÍTULO 5

Considerações Finais e Perspetivas Futuras

5.1. Considerações finais

O objetivo do presente trabalho incidiu sobre o estudo da atividade catalítica de dois materiais, o **MCM-Mo (2)** e o **NPM-Si-Mo (5)**, na despolimerização redutiva de resíduos de plástico em produtos de valor acrescentado para a indústria. Para tal, foram escolhidos os poliésteres PCL, PBS, PBA, PES e P4HB e o policarbonato PC.BPA.

Primeiramente, foi preparado o material **MCM-Mo (2)** através de um processo hidrotérmico envolvendo um surfactante e uma fonte de silício que formou uma estrutura idêntica à do material mesoporoso MCM-41 com um diâmetro de poros de, aproximadamente, 1,7 nm. Após a remoção do surfactante, foi possível funcionalizar os poros deste material com o complexo precursor **MoO₂Cl₂(thf)₂**.

Em seguida, foram também sintetizadas nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com um tamanho médio de 30 nm, que foram posteriormente revestidas por uma camada densa de sílica, conferindo-lhes estabilidade. A seguir, pela primeira vez, foi coordenado com sucesso o complexo de Mo(VI) na sua superfície, originando o material **NPM-Si-Mo (5)**.

A síntese destes materiais foi confirmada recorrendo às técnicas de Difração de Raios-X de pós, Espetroscopia Vibracional com Transformada de Fourier, Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microscopia Eletrónica de Transmissão. Os resultados obtidos revelaram que os produtos formados correspondiam aos materiais pretendidos e que ao longo de todo o procedimento de síntese a sua estrutura e superfície se manteve preservada. Foi determinada a quantidade de molibdénio nos materiais sintetizados por Espetrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente, onde se obteve um valor de 3,15% (correspondendo a 0,327 mmol/g) para o material **MCM-Mo (2)** e 4,32% (correspondendo a 0,448 mmol/g) para o material **NPM-Si-Mo (5)**.

Depois da caracterização destes materiais, procedeu-se ao início dos estudos catalíticos de despolimerização redutiva do PCL, PBS, PBA, PES, P4HB e PC.BPA. Estes testes foram realizados utilizando os materiais **MCM-Mo (2)** e **NPM-Si-Mo (5)** como catalisadores, HBpin como agente redutor, tolueno ou benzeno deuterado como solventes e às temperaturas de 110 °C ou 160 °C, sob atmosfera ambiente. A cada 24 horas, as misturas reacionais foram analisadas por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão, de modo a determinar os valores de conversão e de rendimento no fim das reações.

Os resultados obtidos com o sistema **MCM-Mo (2)/HBpin** na despolimerização dos cinco poliésteres estudados demonstraram ser muito promissores. O catalisador mostrou ser mais seletivo e apresentou resultados de conversão e rendimento mais elevados com o PBS, tendo sido obtido 84% de conversão e 80% de rendimento para o produto pinBO(CH₂)₄OBpin. No caso do sistema **NPM-Si-Mo (5)/HBpin**, este revelou ser muito eficiente na reação com o PCL, despolimerizando-o por completo e originando o produto pinBO(CH₂)₆OBpin com um rendimento de 95%. Também foram obtidos bons resultados na despolimerização do PBS, PBA e P4HB, com rendimentos e conversões acima dos 50%. Para ambos os materiais, as reações de despolimerização do P4HB conduziram à formação de um subproduto (1,4-butanodiol) proveniente da hidrólise do produto pretendido, pinBO(CH₂)₄OBpin. Os produtos formados na despolimerização dos restantes poliésteres

estudados podem ainda ser hidrolisados e utilizados na indústria. Na reação com o PES, não se observou formação de qualquer produto utilizando o material **NPM-Si-Mo (5)** como catalisador. Também não se observou nenhuma conversão do PC.BPA nem formação de produtos com os materiais preparados como catalisadores, o que pode levar a crer que o complexo de Mo(VI) não possui atividade catalítica na despolimerização redutiva deste policarbonato.

Por fim, tanto o material **MCM-Mo (2)** como o material **NPM-Si-Mo (5)** foram avaliados na despolimerização redutiva do PBS, usando HBpin como agente redutor, durante 4 reações catalíticas consecutivas. Verificou-se que ambos os materiais são estáveis e que se podem obter valores elevados de conversão, embora a seletividade do produto pretendido diminua ao longo das reações. Também se observou a formação do 1,4-butanodiol a partir da segunda reação, possivelmente como hidrólise do pinBO(CH₂)₄OBpin, cujo rendimento foi aumentando até à quarta reação. Após a reutilização, os catalisadores foram caracterizados por DRX e FTIR, concluindo que estes materiais não sofreram alterações significativas na sua estrutura e superfície.

Assim, pode dizer-se que a despolimerização redutiva de poliésteres é possível utilizando o material mesoporoso MCM-41 e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro como suportes para o complexo ativo **MoO₂Cl₂(thf)₂**. Sendo que a despolimerização de resíduos de plástico com catalisadores heterogêneos é um tópico que não se encontra muito descrito na literatura, este trabalho vem contribuir com alguns conhecimentos para a valorização destes resíduos em produtos de valor acrescentado.

5.2. Perspetivas futuras

Após se concluir que os materiais **MCM-Mo (2)** e **NPM-Si-Mo (5)** são catalisadores promissores na despolimerização redutiva de poliésteres, estas reações poderão ser otimizadas, variando as condições reacionais, como a quantidade de catalisador, a quantidade e o tipo de agente redutor, o solvente e a temperatura, de modo a obter valores de rendimento mais elevados.

Embora estes materiais não tenham sido eficientes na despolimerização redutiva do PC.BPA nas condições investigadas, terá de ser estudado se a alteração dos parâmetros de reação irão permitir reduzir o PC.BPA e também verificar-se-á a sua eficácia na despolimerização de outros policarbonatos, como o PPC.

Depois de estudar a estabilidade dos catalisadores em várias reações catalíticas consecutivas, é necessário analisá-los por ICP-MS, para determinar a quantidade de Mo presente nos mesmos e apurar se este permaneceu ligado aos suportes ou se ocorreu lixiviação do metal.

Os materiais **MCM-Mo (2)** e **NPM-Si-Mo (5)** poderão ainda ser estudados na despolimerização redutiva de outros tipos de plásticos, nomeadamente poliamidas ou poliuretanos, e de misturas de plásticos. A investigação destes catalisadores em reações em larga escala será também muito interessante de realizar com o intuito de averiguar a sua aplicabilidade na indústria e, assim, contribuir para um ambiente mais limpo.

Por último, poder-se-ão estudar os mesmos suportes coordenados a outros complexos metálicos pouco onerosos e ecológicos, como o zinco e o manganês, e testá-los na despolimerização redutiva dos substratos abordados neste trabalho, de modo a melhorar os valores de rendimento e reduzir os tempos de reação, respeitando os princípios da Química Verde.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

- (1) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci Adv.* **2017**, *3* (7).
- (2) Napper, I. E.; Thompson, R. C. Plastic Debris in the Marine Environment: History and Future Challenges. *Global Chall.* **2020**, *4* (6).
- (3) *Mare Plasticum - The Plastic Sea Combatting Plastic Pollution Through Science and Art*; Streit-Bianchi, M., Cimadevila, M., Trettnak, W., Eds.; Springer Nature Switzerland AG., **2020**.
- (4) Fernandes, A. C. Reductive Depolymerization of Plastic Waste Catalyzed by $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Sus. Chem.* **2021**, *14* (19), 4228–4233.
- (5) Khopade, K. V.; Chikkali, S. H.; Barsu, N. Metal-Catalyzed Plastic Depolymerization. *Cell Rep Phys Sci* **2023**, *4*, 101341.
- (6) Hahladakis, J. N.; Velis, C. A.; Weber, R.; Iacovidou, E.; Purnell, P. An Overview of Chemical Additives Present in Plastics: Migration, Release, Fate and Environmental Impact during Their Use, Disposal and Recycling. *J Hazard Mater* **2018**, *344* (344), 179–199.
- (7) Nunes, B. F. S.; Oliveira, M. C.; Fernandes, A. C. Dioxomolybdenum Complex as an Efficient and Cheap Catalyst for the Reductive Depolymerization of Plastic Waste into Value-Added Compounds and Fuels. *Green Chem* **2020**, *22* (8), 2419–2425.
- (8) Chauhan, V.; Varis, J.; Kärki, T. The Potential of Reusing Technical Plastics. *Procedia Manuf* **2019**, *39*, 502–508.
- (9) Andrady, A. L.; Neal, M. A. Applications and Societal Benefits of Plastics. *Phil Trans R Soc B* **2009**, *364* (1526), 1977–1984.
- (10) *Polymers for Packaging Applications*, 1st ed.; Alavi, S., Thomas, S., Sandeep, K. P., Kalarikkal, N., Varghese, J., Yaragalla, S., Eds.; CRC Press, **2014**.
- (11) Steinmetz, Z.; Wollmann, C.; Schaefer, M.; Buchmann, C.; David, J.; Tröger, J.; Muñoz, K.; Frör, O.; Schaumann, G. E. Plastic Mulching in Agriculture. Trading Short-Term Agronomic Benefits for Long-Term Soil Degradation? *Sci Total Environ* **2016**, *550*, 690–705.
- (12) Maraveas, C. Environmental Sustainability of Plastic in Agriculture. *Agriculture* **2020**, *10* (8), 310.
- (13) North, E. J.; Halden, R. U. Plastics and Environmental Health: The Road Ahead. *Rev Environ Health* **2013**, *28* (1), 1–8.
- (14) Vijayakumar, A.; Sebastian, J. Pyrolysis Process to Produce Fuel from Different Types of Plastic - A Review. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* **2018**, *396*, 012062.
- (15) Mankaev, B. N.; Hasanova, L. F.; Churakov, A. V.; Egorov, M. P.; Karlov, S. S. Gallium (III) Complexes Based on Aminobisphenolate Ligands: Extremely High Active ROP-Initiators from Well-Known and Easily Accessible Compounds. *Int J Mol Sci* **2022**, *23* (24), 15649.
- (16) Huang, L.; Chen, L.; Chen, H.; Wang, M.; Jin, L.; Zhou, S.; Gao, L.; Li, R.; Li, Q.; Wang, H.; Zhang, C.; Wang, J. Biomimetic Scaffolds for Tendon Tissue Regeneration. *Biomimetics* **2023**, *8* (2), 246.

- (17) Kobylarski, M.; Berthet, J. C.; Cantat, T. Reductive Depolymerization of Polyesters and Polycarbonates with Hydroboranes by Using a Lanthanum(III) Tris(Amide) Catalyst. *Chem Comm* **2022**, 58 (17), 2830–2833.
- (18) Rani, G. U.; Sharma, S. Biopolymers, Bioplastics and Biodegradability: An Introduction. *Encycl Mater Plast Polym* **2022**, 2, 474–486.
- (19) Hariz, H. B.; Zaidi, S. A. S.; Luthfi, A. A. I.; Bukhari, N. A.; Sajab, M. S.; Markom, M.; Harun, S.; Tan, J. P.; Ding, G. T.; Abdul, P. M. Succinic Acid Production from Oil Palm Biomass: A Prospective Plastic Pollution Solution. *Ferment* **2023**, 9 (1), 46.
- (20) Xu, J.; Guo, B.-H.; Xu, J.; Guo, B.-H.; Chen, G.-Q. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(Butylene Succinate), and Applications. *Microbiol Monogr* **2010**, 14, 347–388.
- (21) Gan, Z.; Abe, H.; Doi, Y. Temperature-Induced Polymorphic Crystals of Poly(Butylene Adipate). *Macromol Chem Phys* **2002**, 203 (16), 2369–2374.
- (22) Ascione, L.; Ambrogi, V.; Pannico, M.; Carfagna, C.; Persico, P. Highly Branched Poly(Butylene Adipate) for PVC Plasticization: Synthesis and Blend Characterization. *Funct Mater Lett* **2011**, 4 (4), 361–364.
- (23) Jian, J.; Xiangbin, Z.; Xianbo, H. An Overview on Synthesis, Properties and Applications of Poly(Butylene-Adipate-Co-Terephthalate)–PBAT. *Adv Ind Eng Polym Res* **2020**, 3 (1), 19–26.
- (24) Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K. M.; Bikiaris, D. N. Thermal Degradation Mechanism of Poly(Ethylene Succinate) and Poly(Butylene Succinate): Comparative Study. *Thermochim Acta* **2005**, 435 (2), 142–150.
- (25) Hoang, K. C.; Tseng, M.; Shu, W. J. Degradation of Polyethylene Succinate (PES) by a New Thermophilic Microbispora Strain. *Biodegradation* **2007**, 18 (3), 333–342.
- (26) Utsunomia, C.; Ren, Q.; Zinn, M. Poly(4-Hydroxybutyrate): Current State and Perspectives. *Front Bioeng Biotechnol* **2020**, 8, 257.
- (27) Martin, D. P.; Badhwar, A.; Shah, D. V.; Rizk, S.; Eldridge, S. N.; Gagne, D. H.; Ganatra, A.; Darois, R. E.; Williams, S. F.; Tai, H. C.; Scott, J. R. Characterization of Poly-4-Hydroxybutyrate Mesh for Hernia Repair Applications. *J Surg Res* **2013**, 184 (2), 766–773.
- (28) Williams, S. F.; Rizk, S.; Martin, D. P. Poly-4-Hydroxybutyrate (P4HB): A New Generation of Resorbable Medical Devices for Tissue Repair and Regeneration. *Biomed Tech* **2013**, 58 (5), 439–452.
- (29) Yue, W.; Yin, C. F.; Sun, L.; Zhang, J.; Xu, Y.; Zhou, N. Y. Biodegradation of Bisphenol-A Polycarbonate Plastic by Pseudoxanthomonas Sp. Strain NyZ600. *J Hazard Mater* **2021**, 416, 125775.
- (30) Liu, Y.; Lu, X. B. Chemical Recycling to Monomers: Industrial Bisphenol-A-Polycarbonates to Novel Aliphatic Polycarbonate Materials. *J Polym Sci* **2022**, 60, 3256–3268.
- (31) Wang, C.; El-Sepelgy, O. Reductive Depolymerization of Plastics Catalyzed with Transition Metal Complexes. *Curr Opin Green Sustain Chem* **2021**, 32, 100547.
- (32) Statista Research Department. *Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2021*. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (accessed 2023-08-23).
- (33) Plastic Soup Foudation. *Plastic Facts & Figures*. <https://www.plasticsoupfoundation.org/en/plastic-facts-and-figures/> (accessed 2023-08-23).
- (34) Ragusa, A.; Notarstefano, V.; Svelato, A.; Belloni, A.; Gioacchini, G.; Blondeel, C.; Zucchelli, E.; De Luca, C.; D'avino, S.; Gulotta, A.; Carnevali, O.; Giorgini, E. Raman Microspectroscopy Detection and Characterisation of Microplastics in Human Breastmilk. *Polym* **2022**, 14 (13), 2700.
- (35) Lavers, J. L.; Bond, A. L.; Rolsky, C. Far from a Distraction: Plastic Pollution and the Planetary Emergency. *Biol Conserv* **2022**, 272, 109655.

- (36) Leslie, H. A.; van Velzen, M. J. M.; Brandsma, S. H.; Vethaak, A. D.; Garcia-Vallejo, J. J.; Lamoree, M. H. Discovery and Quantification of Plastic Particle Pollution in Human Blood. *Environ Int* **2022**, *163*, 107199.
- (37) Schwabl, P.; Koppel, S.; Konigshofer, P.; Bucsecs, T.; Trauner, M.; Reiberger, T.; Liebmann, B. Detection of Various Microplastics in Human Stool: A Prospective Case Series. *Ann Intern Med* **2019**, *171* (7), 453–457.
- (38) Jenner, L. C.; Rotchell, J. M.; Bennett, R. T.; Cowen, M.; Tentzeris, V.; Sadofsky, L. R. Detection of Microplastics in Human Lung Tissue Using MFTIR Spectroscopy. *Sci Total Environ* **2022**, *831*, 154907.
- (39) Smith, M.; Love, D. C.; Rochman, C. M.; Neff, R. A. Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health. *Curr Environ Health Rep* **2018**, *5*, 375–386.
- (40) Mattsson, K.; Ekvall, M. T.; Hansson, L. A.; Linse, S.; Malmendal, A.; Cedervall, T. Altered Behavior, Physiology, and Metabolism in Fish Exposed to Polystyrene Nanoparticles. *Environ Sci Technol* **2015**, *49* (1), 553–561.
- (41) Mattsson, K.; Johnson, E. V.; Malmendal, A.; Linse, S.; Hansson, L. A.; Cedervall, T. Brain Damage and Behavioural Disorders in Fish Induced by Plastic Nanoparticles Delivered through the Food Chain. *Sci Rep* **2017**, *7*, 11452.
- (42) Wang, J.; Peng, C.; Li, H.; Zhang, P.; Liu, X. The Impact of Microplastic-Microbe Interactions on Animal Health and Biogeochemical Cycles: A Mini-Review. *Sci Total Environ* **2021**, *773*, 145697.
- (43) Wang, T.; Hu, M.; Xu, G.; Shi, H.; Leung, J. Y. S.; Wang, Y. Microplastic Accumulation via Trophic Transfer: Can a Predatory Crab Counter the Adverse Effects of Microplastics by Body Defence? *Sci Total Environ* **2021**, *754*, 142099.
- (44) Chae, Y.; An, Y. J. Current Research Trends on Plastic Pollution and Ecological Impacts on the Soil Ecosystem: A Review. *Environ Pollut* **2018**, *240*, 387–395.
- (45) Li, J.; Wang, G.; Gou, X.; Xiang, J.; Huang, Q.; Liu, G. Revealing Trace Nanoplastics in Food Packages—An Electrochemical Approach Facilitated by Synergistic Attraction of Electrostatics and Hydrophobicity. *Anal Chem* **2022**, *94* (37), 12657–12663.
- (46) Kokilathanan, N.; Dittrich, M. Nanoplastics: Detection and Impacts in Aquatic Environments – A Review. *Sci Total Environ* **2022**, *849*, 157852.
- (47) Pinheiro, H. T.; MacDonald, C.; Santos, R. G.; Ali, R.; Bobat, A.; Cresswell, B. J.; Francini-Filho, R.; Freitas, R.; Galbraith, G. F.; Musembi, P.; Phelps, T. A.; Quimbayo, J. P.; Quiros, T. E. A. L.; Shepherd, B.; Stefanoudis, P. V.; Talma, S.; Teixeira, J. B.; Woodall, L. C.; Rocha, L. A. Plastic Pollution on the World’s Coral Reefs. *Nature* **2023**, *619*, 311–316.
- (48) Lourenço, D. L.; Fernandes, A. C. Depolymerization of P4HB and PBS Waste and Synthesis of the Anticancer Drug Busulfan from Plastic Waste. *Catalysts* **2022**, *12* (4), 381.
- (49) Rosenboom, J. G.; Langer, R.; Traverso, G. Bioplastics for a Circular Economy. *Nat Rev Mater* **2022**, *7*, 117–137.
- (50) Moshood, T. D.; Nawanir, G.; Mahmud, F.; Mohamad, F.; Ahmad, M. H.; AbdulGhani, A. Sustainability of Biodegradable Plastics: New Problem or Solution to Solve the Global Plastic Pollution? *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* **2022**, *5*, 100273.
- (51) Haider, T. P.; Völker, C.; Kramm, J.; Landfester, K.; Wurm, F. R. Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. *Angew Chem Int Ed* **2019**, *58* (1), 50–62.
- (52) Oliveira, J.; Belchior, A.; da Silva, V. D.; Rotter, A.; Petrovski, Ž.; Almeida, P. L.; Lourenço, N. D.; Gaudêncio, S. P. Marine Environmental Plastic Pollution: Mitigation by Microorganism Degradation and Recycling Valorization. *Front Mar Sci* **2020**, *7*, 567126.

- (53) Garrido, J.; Sáez, J.; Armesto, J. I.; Espada, A. M.; Silva, D.; Goikoetxea, J.; Arrillaga, A.; Lekube, B. 3D Printing as an Enabling Technology to Implement Maritime Plastic Circular Economy. *Procedia Manuf* **2020**, *51*, 635–641.
- (54) Kee, S. H.; Chionson, J. B. V.; Saludes, J. P.; Vigneswari, S.; Ramakrishna, S.; Bhubalan, K. Bioconversion of Agro-Industry Sourced Biowaste into Biomaterials via Microbial Factories – A Viable Domain of Circular Economy. *Environ Pollut* **2021**, *271*, 116311.
- (55) Neves, S. A.; Marques, A. C. Drivers and Barriers in the Transition from a Linear Economy to a Circular Economy. *J Clean Prod* **2022**, *341*, 130865.
- (56) Awan, U.; Sroufe, R. Sustainability in the Circular Economy: Insights and Dynamics of Designing Circular Business Models. *Appl Sci* **2022**, *12* (3), 1521.
- (57) Morsetto, P. Targets for a Circular Economy. *Resour Conserv Recycl* **2020**, *153*, 104553.
- (58) Thiounn, T.; Smith, R. C. Advances and Approaches for Chemical Recycling of Plastic Waste. *J Polym Sci* **2020**, *58* (10), 1347–1364.
- (59) Ignatyev, I. A.; Thielemans, W.; Vander Beke, B. Recycling of Polymers: A Review. *ChemSusChem* **2014**, *7* (6), 1579–1593.
- (60) Zhang, F.; Zhao, Y.; Wang, D.; Yan, M.; Zhang, J.; Zhang, P.; Ding, T.; Chen, L.; Chen, C. Current Technologies for Plastic Waste Treatment: A Review. *J Clean Prod* **2021**, *282*, 124523.
- (61) Williams, A. T.; Rangel-Buitrago, N. The Past, Present, and Future of Plastic Pollution. *Mar Pollut Bull* **2022**, *176*, 113429.
- (62) Jehanno, C.; Pérez-Madrigal, M. M.; Demartean, J.; Sardon, H.; Dove, A. P. Organocatalysis for Depolymerisation. *Polym Chem* **2019**, *10*, 172–186.
- (63) Sheldon, R. A.; Brady, D. Green Chemistry, Biocatalysis, and the Chemical Industry of the Future. *ChemSusChem* **2022**, *15*, 202102628.
- (64) Sheldon, R. A. Biocatalysis and Green Chemistry; Patel, R., Ed.; John Wiley & Sons, Inc, **2016**; pp 1–15.
- (65) The European Chemical Industry Council. *Depolymerisation: Breaking It Down To Basic Building Blocks*. <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/chemical-recycling-via-depolymerisation-to-monomer/> (accessed 2023-11-10).
- (66) Hagen, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*; Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2006**; pp 1–14.
- (67) *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*; Hanefeld, U., Lefferts, L., Eds.; Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2018**; pp 1–1.
- (68) Pagliaro, M. «Catalysis: A Unified Approach»: A New Course in Catalysis Science and Technology. *J Flow Chem* **2021**, *11* (1), 53–58.
- (69) Soltys, L.; Olkhovyy, O.; Tatarchuk, T.; Naushad, M. Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: Principles of Green Chemistry and Raw Materials. *Magnetochemistry* **2021**, *7* (11), 145.
- (70) Abu-Dief, A. M.; Abdel-Fatah, S. M. Development and Functionalization of Magnetic Nanoparticles as Powerful and Green Catalysts for Organic Synthesis. *Beni Suef Univ J Basic Appl Sci* **2018**, *7* (1), 55–67.
- (71) Becker, J.; Manske, C.; Randl, S. Green Chemistry and Sustainability Metrics in the Pharmaceutical Manufacturing Sector. *Curr Opin Green Sustain Chem* **2022**, *33*, 100562.
- (72) Ardila-Fierro, K. J.; Hernández, J. G. Sustainability Assessment of Mechanochemistry by Using the Twelve Principles of Green Chemistry. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 2145–2162.
- (73) Sievers, C.; Scott, S. L.; Noda, Y.; Qi, L.; Albuquerque, E. M.; Rioux, R. M. Phenomena Affecting Catalytic Reactions at Solid–Liquid Interfaces. *ACS Catal* **2016**, *6* (12), 8286–8307.

- (74) Rajendran, A.; Rajendiran, M.; Yang, Z. F.; Fan, H. X.; Cui, T. Y.; Zhang, Y. G.; Li, W. Y. Functionalized Silicas for Metal-Free and Metal-Based Catalytic Applications: A Review in Perspective of Green Chemistry. *Chem Rec* **2020**, *20* (6), 513–540.
- (75) Habeche, F.; Hachemaoui, M.; Mokhtar, A.; Chikh, K.; Benali, F.; Mekki, A.; Zaoui, F.; Cherifi, Z.; Boukoussa, B. Recent Advances on the Preparation and Catalytic Applications of Metal Complexes Supported-Mesoporous Silica MCM-41 (Review). *J Inorg Organomet Polym Mater* **2020**, *30* (11), 4245–4268.
- (76) Feghali, E.; Cantat, T. Room Temperature Organocatalyzed Reductive Depolymerization of Waste Polyethers, Polyesters, and Polycarbonates. *ChemSusChem* **2015**, *8* (6), 980–984.
- (77) Kindler, T. O.; Alberti, C.; Sundermeier, J.; Enthaler, S. Hydrogenative Depolymerization of End-of-Life Poly-(Bisphenol A Carbonate) Catalyzed by a Ruthenium-MACHO-Complex. *ChemistryOpen* **2019**, *8* (12), 1410–1412.
- (78) Han, Z.; Rong, L.; Wu, J.; Zhang, L.; Wang, Z.; Ding, K. Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A Practical Approach from CO₂ and Epoxides to Methanol and Diols. *Angew Chem* **2012**, *124*, 13218–13222.
- (79) Krall, E. M.; Klein, T. W.; Andersen, R. J.; Reader, D. S.; Dauphinais, B. C.; McIlrath, S. P.; Fischer, A. A.; Carney, M. J.; Robertson, N. J. Controlled Hydrogenative Depolymerization of Polyesters and Polycarbonates Catalyzed by Ruthenium(II) PNN Pincer Complexes. *Chem Comm* **2014**, *50*, 4884–4887.
- (80) Westhues, S.; Idel, J.; Klankermayer, J. Molecular Catalyst Systems as Key Enablers for Tailored Polyesters and Polycarbonate Recycling Concepts. *Sic Adv* **2018**, *4* (8), eaat9669.
- (81) Alberti, C.; Eckelt, S.; Enthaler, S. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenative Depolymerization of End-of-Life Poly(Bisphenol A Carbonate). *ChemistrySelect* **2019**, *4* (42), 12268–12271.
- (82) Monsigny, L.; Berthet, J. C.; Cantat, T. Depolymerization of Waste Plastics to Monomers and Chemicals Using a Hydrosilylation Strategy Facilitated by Brookhart's Iridium(III) Catalyst. *ACS Sustain Chem Eng* **2018**, *6* (8), 10481–10488.
- (83) Liu, X.; De Vries, J. G.; Werner, T. Transfer Hydrogenation of Cyclic Carbonates and Polycarbonate to Methanol and Diols by Iron Pincer Catalysts. *Green Chem* **2019**, *21* (19), 5248–5255.
- (84) Dahiya, P.; Gangwar, M. K.; Sundararaju, B. Well-Defined Cp*Co(III)-Catalyzed Hydrogenation of Carbonates and Polycarbonates. *ChemCatChem* **2021**, *13* (3), 934–939.
- (85) Lourenço, D. L.; Fernandes, A. C. HBpin/MoO₂Cl₂(H₂O)₂ as an Efficient Catalytic System for the Reduction of Esters, Lactones and Polyester Plastic Waste. *Mol Catal* **2023**, *542*, 113128.
- (86) Lourenço, D. L.; Oliveira, D. F.; Fernandes, A. C. Efficient Depolymerization of Polyester and Polycarbonate Plastic Waste Catalyzed by Commercially Available Homogeneous and Heterogeneous Manganese Catalysts. *Adv Sustain Syst* **2023**, *8* (3), 2300381.
- (87) Branco, T. A. H.; Fernandes, A. C. Depolymerization of Polyester and Polycarbonate Waste Using HBpin and Cheap Zinc Catalysts. *Adv Sustain Syst* **2023**, *7* (11), 2300217.
- (88) Vogt, C.; Weckhuysen, B. M. The Concept of Active Site in Heterogeneous Catalysis. *Nat Rev Chem* **2022**, *6* (2), 89–111.
- (89) Fernandes, C. I.; Carvalho, M. D.; Ferreira, L. P.; Nunes, C. D.; Vaz, P. D. Organometallic Mo Complex Anchored to Magnetic Iron Oxide Nanoparticles as Highly Recyclable Epoxidation Catalyst. *J Organomet Chem* **2014**, *760*, 2–10.
- (90) Sing, K. S. W.; Everett D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl Chem* **1985**, *57* (4), 603–619.

- (91) Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Santos, D. O.; Mano, J. F.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M. Recent Progresses in the Adsorption of Organic, Inorganic, and Gas Compounds by MCM-41-Based Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater* **2020**, *291*, 109698.
- (92) Dündar-Tekkaya, E.; Yürüm, Y. Mesoporous MCM-41 Material for Hydrogen Storage: A Short Review. *Int J Hydrogen Energy* **2016**, *41* (23), 9789–9795.
- (93) Pasricha, S.; Gahlot, P.; Mittal, K.; Rai, D.; Avasthi, N.; Kaur, H.; Rai, S. Functionalized MCM-41: Versatile Catalysts for Organic Transformations. *ChemistrySelect* **2022**, *7* (7), e202103674.
- (94) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angew Chem Int Ed* **2006**, *45* (20), 3216–3251.
- (95) Nunes, C. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Gonçalves, I. S. Molecular Structure-Activity Relationships for the Oxidation of Organic Compounds Using Mesoporous Silica Catalysts Derivatized with Bis(Halogeno)Dioxomolybdenum(VI) Complexes. *Chem - Eur J* **2003**, *9* (18), 4380–4390.
- (96) Ratan, Z. A.; Haidere, M. F.; Nurunnabi, M.; Shahriar, S. M.; Ahammad, A. J. S.; Shim, Y. Y.; Reaney, M. J. T.; Cho, J. Y. Green Chemistry Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Potential Anticancer Effects. *Cancers (Basel)* **2020**, *12* (4), 855.
- (97) Tran, H. V.; Ngo, N. M.; Medhi, R.; Srinoi, P.; Liu, T.; Rittikulsittichai, S.; Lee, T. R. Multifunctional Iron Oxide Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications: A Review. *Mater* **2022**, *15* (2), 503.
- (98) Wang, D.; Astruc, D. Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. *Chem Rev* **2014**, *114* (14), 6949–6985.
- (99) Flores-Rojas, G. G.; López-Saucedo, F.; Vera-Graziano, R.; Mendizabal, E.; Bucio, E. Magnetic Nanoparticles for Medical Applications: Updated Review. *Macromol* **2022**, *2* (3), 374–390.
- (100) Shifrina, Z. B.; Bronstein, L. M. Magnetically Recoverable Catalysts: Beyond Magnetic Separation. *Front Chem* **2018**, *6*, 298.
- (101) Ansari, M. J.; Kadhim, M. M.; Hussein, B. A.; Lafta, H. A.; Kianfar, E. Synthesis and Stability of Magnetic Nanoparticles. *Bionanoscience* **2022**, *12* (2), 627–638.
- (102) Gawande, M. B.; Branco, P. S.; Nogueira, I. D.; Ghumman, C. A. A.; Bundaleski, N.; Santos, A.; Teodoro, O. M. N. D.; Luque, R. Catalytic Applications of a Versatile Magnetically Separable Fe-Mo (Nanocat-Fe-Mo) Nanocatalyst. *Green Chem* **2013**, *15* (3), 682–689.
- (103) Batlle, X.; Moya, C.; Escoda-Torroella, M.; Iglesias, Ò.; Fraile Rodríguez, A.; Labarta, A. Magnetic Nanoparticles: From the Nanostructure to the Physical Properties. *J Magn Magn Mater* **2022**, *543*, 168594.
- (104) Fernandes, C. I.; Vaz, P. D.; Nunes, C. D. Selective and Efficient Olefin Epoxidation by Robust Magnetic Mo Nanocatalysts. *Catal* **2021**, *11* (3), 380.
- (105) Friák, M.; Schindlmayr, A.; Scheffler, M. Ab Initio Study of the Half-Metal to Metal Transition in Strained Magnetite. *New J Phys* **2007**, *9*, 5.
- (106) Nunes, C. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Fernandes, A. C.; Romão, C. C.; Rocha, J.; Gonçalves, I. S. MCM-41 Functionalized with Bipyridyl Groups and Its Use as a Support for Oxomolybdenum(VI) Catalysts. *J Mater Chem* **2002**, *12* (6), 1735–1742.
- (107) Fernandes, C. I.; Rudić, S.; Vaz, P. D.; Nunes, C. D. Looking inside the Pores of a MCM-41 Based Mo Heterogeneous Styrene Oxidation Catalyst: An Inelastic Neutron Scattering Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (26), 17272–17280.
- (108) Carmichael, W. M.; Edwards, D. A.; A Fowles, G. W.; Ft Marshall, P. Molybdenum (VI) Dioxidedihalide Complexes. *Inorganica Chim Acta* **1967**, *1*, 93–96.

- (109) Shylesh, S.; Schweizer, J.; Demeshko, S.; Schünemann, V.; Ernst, S.; Thiel, W. R. Nanoparticle Supported, Magnetically Recoverable Oxodiperoxo Molybdenum Complexes: Efficient Catalysts for Selective Epoxidation Reactions. *Adv Synth Catal* **2009**, *351* (11-12), 1789–1795.
- (110) Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. gabriela; Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem* **2015**, *45* (4), 289–299.
- (111) Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman and Company: New York, **2007**; pp 442–448.
- (112) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Cengage Learning, Inc.: Michigan, **2013**; pp 746–750.
- (113) Roslin, A.; Pokrajac, D.; Zhou, Y. Cleat Structure Analysis and Permeability Simulation of Coal Samples Based on Micro-Computed Tomography (Micro-CT) and Scan Electron Microscopy (SEM) Technology. *Fuel* **2019**, *254*, 115579.
- (114) Seyforth, J. A. Scanning Electron Microscopy (SEM): An Introduction to the Use of SEM for Character-Ising the Surface Topology and Composition of Matter with Further Applications. *Exp Tech Condens Matter Phys* **2015**, *2*, 13–27.
- (115) Wang, Z. L. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *J Phys Chem B* **2000**, *104* (6), 1153–1175.
- (116) Hore, P. J. *Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd ed.; Oxford University Press: United Kingdom, **2015**.
- (117) Hall, L. D. *Nuclear Magnetic Resonance*; **1965**.
- (118) Wong, P. *Methods in the Physics of Porous Media*; Academic Press, **1999**.
- (119) Calhorda, M. J.; Costa, P. J. Expanding the Role of Oxo-Molybdenum(vi) Catalysts: A DFT Interpretation of X-H Activation Leading to Reduction or Oxidation. *Dalton Trans* **2009**, *39*, 8155–8161.