

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

JOÃO ANDREW VIEIRA MATTOS

**SÍNTESE DE POLÍMEROS POLICAPROLACTONA EMPREGANDO D-LIMONENO
COMO BIOCASSOLVENTE**

**Itaqui
2024**

JOÃO ANDREW VIEIRA MATTOS

**SÍNTESE DE POLÍMEROS POLICAPROLACTONA EMPREGANDO D-LIMONENO
COMO BIODISSOLVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Augusto Gonzaga Oliveira de Freitas

Co-orientadora: Keicy Cristiane Gomes Marques

**Itaqui
2024**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

M444s MATTOS, João Andrew Vieira

Síntese de polímeros policaprolactona empregando D-Limoneno como bio-solvente / João Andrew Vieira MATTOS

44 p. : il.

Orientação: Augusto Gonzaga Oliveira de Freitas

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pampa, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2024.

1. Química verde. 2. Ring-Opening Polymerization (ROP). 3; ϵ -caprolactona. 4. Bio-solvente.. I. Título.

JOÃO ANDREW VIEIRA MATTOS

**SÍNTESE DE POLÍMEROS POLICAPROLACTONA EMPREGANDO D-LIMONENO
COMO BISSOLVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 05 de dezembro de 2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Augusto Gonzaga Oliveira de Freitas
Orientador
UNIPAMPA

Prof^ª. Dra. Caroline Tuchtenhagen Rockembach
UNIPAMPA

Prof. Dr. Lierson Borges de Castro
UNIPAMPA

Dedico este trabalho a toda minha família e minha namorada, que me deram apoio em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. Augusto Freitas, por ter aceitado ser meu orientador, por toda paciência e ajuda ao longo de todos esses semestres.

À co-orientadora, futura mestre Keicy Marques, pelo suporte que me foi oferecido em todos os momentos de elaboração do trabalho de conclusão de curso.

À minha mãe, Laura Gleci Quintana Vieira, que desde o primeiro dia em que entrei em uma sala de aula, conferia todos os dias o que eu e minha irmã aprendemos em aula e a tudo que tínhamos dificuldade, essa mulher guerreira e batalhadora aprendia para nos ensinar. Te amo muito.

À minha irmã Andrielle Laize Vieira, que sempre está ao meu lado e assim é desde 27/07/1999 até os dias de hoje, onde eu torço por ela e ela torce por mim e a cada conquista é o motivo de um sorriso no rosto. Eu te amo.

À minha namorada Juliana Mamede Figueira, que já viveu meus piores e melhores momentos e nunca me fez parar, sempre me apoiou e me ajudou a ir em busca do meu sonho que era retornar à universidade e concluir a graduação, é por ela que todos os dias me levanto mais forte e com vontade de continuar lutando, quero que saiba que eu te amo muito e que eu amo te amar.

Ao meus tios Emílio, Adão e José, que me ajudaram em tudo

Um agradecimento mais que especial para o meu tio João, que me motivou a retornar ao estudos e que sem o apoio dele, nada disso seria possível, pois foi ele que me deu uma razão para sorrir novamente e não desistir nunca.

Aos meus primos e primas, em especial, Cristiano, Álvaro, Emanuel e Davi, que sempre pude contar ao meu lado.

A minha madrinha Luana, que sempre esteve nessa caminhada comigo, me apoiando em todas as minhas decisões.

Aos meus sogros João Figueira e Edinéia Mamede, por todo apoio dado durante esses 4 anos.

As minhas cunhadas Jéssica, Lara, Janylle e Jessie por toda ajuda oferecida.

Aos meus amigos que fiz ao longo de todos esses anos na faculdade e por todo o auxílio oferecido nas disciplinas.

Aos professores que sempre fizeram de tudo para nos proporcionar o melhor ensino e que lutam diariamente para que formem excelentes profissionais.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”.

Isaac Newton.

RESUMO

Uma reação química é um processo em que algumas substâncias (os reagentes) se combinam entre si para dar origem aos novos produtos de reação. Uma alternativa promissora para substituir solventes tradicionais, muitos dos quais são tóxicos e poluentes, é o uso de bio solventes, que são solventes de fontes naturais. Os resíduos que seriam descartados do processamento de laranjas possibilitam a obtenção de um óleo essencial e do seu principal componente o D-Limoneno que é considerada uma molécula de baixa toxicidade para a sociedade, no qual pode ser utilizado como bio solvente. A polimerização por abertura de anel (ROP - Ring-Opening Polymerization) é um processo importante para a síntese de polímeros, especialmente aqueles baseados em lactídeos e ϵ -caprolactona (ϵ -CL). O propósito central do presente trabalho foi de avaliar a aplicação de D-limoneno como bio solvente de reações de polimerização ROP. Durante o estudo foram realizadas ao total 22 sínteses, as reações foram sucedidas no laboratório de Química da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Campus Itaqui, seguindo um protocolo de ROP amplamente documentado na literatura científica. Realizou-se análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN), cromatografia de permeação em gel (GPC), e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Apesar de promissor, o uso do D-Limoneno apresentou algumas limitações quanto a conversão para policaprolactona. Nas análises de ^1H RMN os valores de conversão variaram entre 11% a 28%, já análises de DSC, revelaram uma baixa temperatura de cristalização, variando entre $19,15^\circ\text{C}$ e $20,06^\circ\text{C}$ e ponto de fusão de $38,47^\circ\text{C}$ para a A19 e $43,08^\circ\text{C}$ para a A21, que pode ser explicado pela baixa conversão atingida, indicando um copolímero do tipo enxertado. Na GPC a dispersidade de 1,16 é considerado um excelente resultado, pois comprova o controle da reação. Os valores encontrados na síntese de tolueno, mostrado como contraprova do solvente, indicam que D-Limoneno não age de forma negativa no processo de polimerização e que ajustes podem melhorar a eficiência das sínteses. Por fim, sugere-se o uso de padrões metodológicos na análise de ^1H RMN e novas sínteses com diferentes iniciadores e catalisadores.

Palavras-Chave: Química verde; Ring-Opening Polymerization (ROP); ϵ -Caprolactona; Bio solvente.

ABSTRACT

A chemical reaction is a process in which some substances (the reactants) combine with each other to give rise to new reaction products. A promising alternative to replace traditional solvents, many of which are toxic and polluting, is the use of biosolvents, which are solvents from natural sources. The waste that would be discarded from the processing of oranges makes it possible to obtain an essential oil and its main component, D-Limonene, which is considered a low-toxicity molecule for society, which can be used as a biosolvent. Ring-opening polymerization (ROP) is an important process for the synthesis of polymers, especially those based on lactides and ϵ -caprolactone (ϵ -CL). The main purpose of this work was to evaluate the application of D-limonene as a biosolvent in ROP polymerization reactions. A total of 22 syntheses were carried out during the study. The reactions took place in the Chemistry laboratory of the Federal University of Pampa (UNIPAMPA), Itaqui Campus, following a ROP protocol that has been widely documented in the scientific literature. Hydrogen nuclear magnetic resonance (^1H NMR), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses were carried out. Although promising, the use of D-Limonene presented some limitations in terms of conversion to polycaprolactone. In ^1H NMR analyses, conversion values ranged from 11% to 28%, while DSC analyses revealed a low crystallization temperature, varying between 19.15°C and 20.06°C and a melting point of 38.47°C for A19 and 43.08°C for A21, which can be explained by the low conversion achieved, indicating a graft copolymer. In GPC, the dispersity of 1.16 is considered an excellent result, as it proves the control of the reaction. The values found in the toluene synthesis, shown as a solvent counter-proof, indicate that D-Limonene does not act negatively on the polymerization process and that adjustments can improve the efficiency of the syntheses. Finally, the use of methodological standards in ^1H NMR analysis and new syntheses with different initiators and catalysts are suggested.

Keywords: Green chemistry; Ring-Opening Polymerization (ROP); ϵ -Caprolactone; Biosolvent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do monômero ϵ -CL, que dá origem a PCL	17
Figura 2 – Estrutura química do D-Limoneno, extraído da casca de laranja e utilizado com biossolvente.	21
Figura 3 – Esquema de reação genérico de polimerização por ROP, utilizando o HEMA como iniciador e DPP como catalisador.	24
Figura 4 – Procedimento da síntese de polimerização pelo método ROP da amostra 1 (A1).	25
Figura 5 – Equipamento utilizado para análise de ^1H RMN.	26
Figura 6 – Equipamento para análise de DSC.	27
Figura 7 – Análise de ^1H RMN da A3.	28
Figura 8 – Análise de ^1H RMN da A21.	30
Figura 9 – Análise de ^1H RMN da A15.	31
Figura 10 – Análise de GPC da A3.	33
Figura 11 – Análise de GPC da A6.	33
Figura 12 – Análise de GPC da A7.	34
Figura 13: Curvas de DSC demonstrando os picos de fusão e cristalização entre duas amostras.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais da síntese de ϵ -CL por reação de polimerização por processo ROP. 22

Tabela 2 - Tabela de cálculos estequiométricos dos compostos utilizados nas sínteses de PCL. 23

Tabela 3 - Resultados das sínteses de ϵ -CL por reação de polimerização por processo ROP. 36

LISTA DE SIGLAS

AS - ácido salicílico

BnOH - álcool benzílico

COVs - compostos orgânicos voláteis

D_p - Degree of Polymerization - Grau de polimerização

D_p (alvo) - Grau de polimerização considerando conversão total dos monômeros

D_p(GPC) Grau de polimerização obtido após análise de GPC

D_p(teo) Grau de polimerização teórico determinado por RMN

D_p(RMN) Grau de polimerização determinado por RMN

DPP - Difenil Fosfato

DSC- Calorimetria Diferencial de Varredura

ε-CL - Epsilon-Caprolactona

Furg - universidade federal de Rio Grande

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

HEMA - 2-Hidroxietil Metacrilato

¹H RMN - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

M_n(GPC) - Massa molar média numérica obtida após análise de GPC

PCL - Poli(ε-Caprolactona)

PDI - Índice de Dispersidade

RAFT - Transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação

RMN - Ressonância magnética nuclear

ROP - Ring-Opening Polymerization

rpm - Rotação por minuto

Sn(Oct)₂- 2-etil-hexanoato de estanho(II)

T_c - Temperatura de cristalização

T_m - Ponto de fusão

UFMS - universidade federal de Santa Maria

VL - Valerolactona

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 Processo de polimerização por abertura de anel (ROP)	16
2.1.1 Os diferentes tipos de catalisador em processos ROP	17
2.2 Biossolventes em síntese química	18
2.3 Biossolventes em em reações de polimerização	19
2.4 Limoneno	20
3 METODOLOGIA	22
3.1 Reagentes e Solventes	23
3.1.1 Lista de Reagentes, Monômeros e Solventes	23
3.2 Síntese de Policaprolactona	23
3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	25
3.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	26
3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (1H RMN.	28
4.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	32
4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	34
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Uma reação química é um processo em que algumas substâncias (os reagentes) se combinam entre si para dar origem aos novos produtos de reação. Uma reação ocorre em um só passo ou processo elementar, ou ocorre em vários passos elementares em que transformam substâncias que se chamam intermediários (Fernandes, 2015).

As reações químicas podem ser espontâneas, quando não precisam da ação de nenhum outro componente externo para ocorrerem, ou não-espontâneas, ou seja, que são provocadas, se necessitarem de um fator externo para acontecer, e uma das mais importantes reações é a de polimerização. (Fernandes, 2015).

Na polimerização existem diversos mecanismos onde pode-se realizar uma reação polimérica, uma delas é a polimerização por abertura de anel (ROP - *Ring-Opening Polymerization*) é um processo importante para a síntese de polímeros, especialmente aqueles baseados em lactídeos e ϵ -caprolactona (ϵ -CL). Esses polímeros têm uma variedade de aplicações, incluindo biomateriais, embalagens e muitos outros produtos industriais (Freitas, 2016).

A ϵ -CL, é um éster cíclico, com anel que possui sete membros, que pertence à família das lactonas. Em condições não adversas, apresenta-se como um líquido com viscosidade e sem cor, que podem misturar-se com uma grande parte dos solventes orgânicos (Freitas, 2016).

Um dos parâmetros principais de uma síntese de polimerização é a escolha do uso do catalisador, que permite um controle mais preciso sobre a estrutura do polímero, incluindo peso molecular, distribuição de peso molecular e estruturas, como polímeros lineares, ramificados e cíclicos (Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022).

Os solventes também são parâmetros para as sínteses, atualmente estão recebendo uma grande atenção na área industrial da química verde, com ênfase na indústria de fármacos, já que a produção de compostos medicinais envolve com frequência vias sintéticas longas e complexas, que necessitam de grandes quantidades de solventes para as inúmeras reações, separações e purificações (Pinto; Ribeiro; Machado, 2019).

A busca por processos limpos e ambientalmente amigáveis tem se tornado uma das prioridades em diversos campos da ciência e da indústria. Uma alternativa

que está sendo desenvolvida, para substituir solventes tradicionais, muitos dos quais são tóxicos e poluentes, é o uso de biossolventes, que são solventes de fontes naturais, geralmente derivados de biomassa, como plantas, microorganismos e resíduos agroindustriais (Silva, 2021).

O D-limoneno consegue ser fornecido a partir de dois processos: o primeiro por síntese química e o segundo por bioprocessos, especificamente a biorrefinaria. Compreende-se a biorrefinaria como um conjunto de processos que recebem matérias primas com baixo valor agregado, como biomassa vegetal e/ou resíduos agroindustriais que serão modificados para serem produtos de maior valor agregado, isto é, em produtos químicos diversos, não sendo muito diferente do que se observa em uma refinaria de petróleo em que um óleo cru de baixo valor agregado passa por diferentes processos que agregam valor e criam-se vários outros produtos (Clark; Deswarte; 2014).

Os resíduos que normalmente são descartados do processamento de laranjas, possibilitam a obtenção de um óleo essencial e do seu principal componente, R-(+)-limoneno (Tsukamoto; Durán; Tasic, 2013).

Mundialmente, estima-se que a produção de citrinos gire em torno de 94,8 milhões de toneladas por ano, com o Brasil sendo o líder mundial. A nível global, tem-se que 31,2 milhões de toneladas de citrinos são processadas através das indústrias por ano, produzindo 15,6 milhões de toneladas de resíduo (Lin *et al.*, 2013).

Parrino e colaboradores (2018) dizem ainda as possíveis aplicações industriais do D-limoneno como, por exemplo, mudando os compostos orgânicos voláteis que são considerados tóxicos usados como solventes nas indústrias, incluindo os empregados das empresas de petróleo responsáveis pela limpeza de cascos de navios, bem como, seu uso como o principal ingrediente de biopesticidas.

O propósito central do presente trabalho foi avaliar a aplicação de D-limoneno como biossolvente de reações de polimerização ROP.

São objetivos específicos deste trabalho:

a) Estudar o comportamento do D-limoneno como biossolvente de polimerização de ϵ -Caprolactona.

b) Caracterizar os polímeros obtidos, através de técnicas espectroscópicas, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN), cromatográfica,

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e térmicas, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

A seguir, será apresentada uma breve revisão destacando aspectos relevantes, como o processo de polimerização por abertura de anel (ROP), os diferentes tipos de catalisadores em processos ROP, bio solventes em síntese química, bio solventes em reações de polimerização, limoneno e síntese de PCL pelo método ROP, empregando bio solventes..

2.1 Processo de polimerização por abertura de anel (ROP)

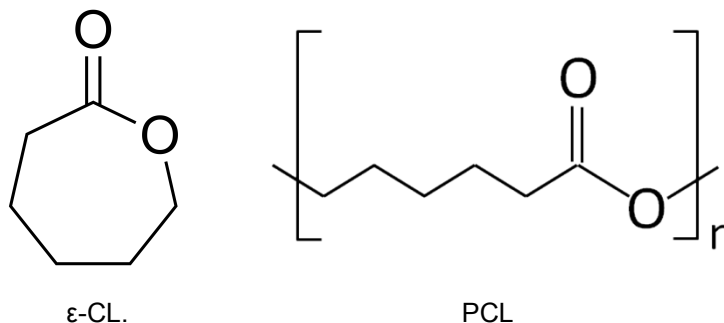
A abertura do anel pode ser realizada em polimerização por massa (sem solvente) ou em solução e requer a presença de um catalisador para iniciar a polimerização. Estas reações permitem condições de temperatura amena por curtos períodos de tempo. Além disso, não há necessidade de remover subprodutos de baixo peso molecular (como água) (Martins, 2020).

Este mecanismo permite um bom controle da distribuição do peso molecular e é particularmente adequado para a tecnologia de polímeros que produz homopolímeros e copolímeros de diversas estruturas (Albuquerque *et al*, 2014).

Na ROP de lactonas, em contraste com as reações de policondensação, nenhuma água ou álcool é formada. As enzimas podem catalisar a ROP de lactonas de anel pequeno (4-6 átomos de carbono no anel) e em lactonas de anel grande (12 ou mais átomos de carbono no anel), normalmente em meio orgânico apolar (Yang *et al*, 2011).

Ésteres cíclicos como a ϵ -Caprolactona, Figura 1, são monômeros importantes na ROP. Esses compostos possuem uma estrutura cíclica que, ao ser aberta, forma cadeias poliméricas. Polímeros como a Poli(ϵ -Caprolactona) (PCL) possuem propriedades favoráveis como biodegradabilidade e biocompatibilidade. (Roa *et al*, 2010).

Figura 1 – Estrutura química do monômero ϵ -CL, que dá origem a PCL.



Fonte: O autor, 2024.

A ROP provou ser uma rota muito útil para a produção de polímeros que requerem técnicas muito específicas ou controláveis durante o processo, como alteração do índice de refração ou variações sintéticas de polímeros naturais (Leite, 2018).

2.1.1 Os diferentes tipos de catalisador em processos ROP

Catalisadores metálicos têm sido utilizados para a síntese de poliésteres alifáticos utilizando ROP. No entanto, tais sínteses enfrentam muitos desafios, incluindo a necessidade de condições extremas de reação para evitar a aniquilação dos sítios ativos no polímero e o fato de que as reações são frequentemente realizadas em altas temperaturas. As desvantagens dessa síntese muitas vezes leva a reações colaterais como a transesterificação (Fisch *et al.*, 2011).

Já a organocatálise por definição consiste em um processo no qual moléculas orgânicas, de baixo peso molecular (compostas normalmente por Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio, Enxofre e fósforo), catalisam reações orgânicas, os produtos oriundos de reações catalisadas por compostos orgânicos, por não apresentarem contaminação por metal, despertam o interesse da indústria química em geral (Amarante, Coelho, 2009).

Em 2011, Makiguchi e colaboradores reportaram o uso de difenil fosfato (DPP) como organocatalisador ROP da Valerolactona (VL) e ϵ -CL, iniciada por vários iniciadores, incluindo 2-hidróxietil metacrilato (HEMA). Os autores optaram por

DPP, um organocatalisador ácido de Bronsted fraco, devido este ser disponível comercialmente, tem baixa toxicidade e é quimicamente estável.

Já a catálise enzimática por ROP normalmente ocorre em solventes orgânicos como tolueno, heptano, 1,4-dioxano e éter diisopropílico. No entanto, o impulso atual para processos mais sustentáveis centra-se na utilização de solventes que tenham um baixo impacto ambiental. Nesse contexto, já foi relatada sínteses bem-sucedida utilizando lipases (Liu *et al.*, 2020)

2.2 Biossolventes em síntese química

Diferentemente dos solventes orgânicos tradicionais, frequentemente derivados do petróleo, os biossolventes são produzidos a partir de recursos renováveis e geralmente apresentam menor toxicidade e menor impacto ambiental (Chemat *et al.*, 2019).

Biossolventes são substâncias líquidas utilizadas em processos de dissolução, extração, reações e purificação, obtidas de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais, açúcares e biomassa (Armenta *et al.*, 2022).

Diversos biossolventes têm se destacado no campo da síntese química, como Álcool etílico (etanol), Glicerol, Ácido láctico, Acetato de etila, Cireno e Mirceno entre outros.

Cireno e Mirceno são potenciais substitutos dos solventes petroquímicos em processos de polimerização, principalmente em indústrias que buscam alternativas sustentáveis. Os mesmos são compostos de origem natural, biodegradável e pouco tóxicos para o meio ambiente, o que os torna indispensáveis para as indústrias química e farmacêutica (Stini, 2022, Behr, 2009). Segundo Siqueira *et al.*, 2018, a síntese de PCL, têm sido amplamente estudada, no meio da polimerização, para utilizar um biossolvente em sua composição, deve-se questionar a respeito dos desafios e das propriedades que o solvente deve possuir, como solubilidade e compatibilidade, controle da polimerização, eficiência e velocidade da reação e impacto ambiental e sustentável, temos como exemplos de biossolventes utilizados na literatura.

2.3 Biossolventes em em reações de polimerização

As reações de polimerização utilizando biossolventes, geram um passo importante na mudança dos processos industriais, para um caminho mais ecológico, os principais biossolventes utilizados atualmente incluem: Álcoois, monoterpênos e ésteres (Brito, et al 2011).

Os monoterpênos são solventes naturais com boa capacidade de dissolução e propriedades de baixo impacto ambiental. Seu uso em processos de polimerização, como a polimerização em solução, tem sido amplamente explorado (Penido, 2022).

A polimerização utilizando biossolvente, traz como uma de suas principais vantagens uma menor toxicidade e impacto ambiental, pois geralmente são mais fáceis de tratar após o uso, com muitos sendo biodegradáveis. Os biossolventes como o limoneno, por exemplo, possuem menores índices de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) em comparação com solventes convencionais, o que reduz o impacto ambiental e melhora a segurança no ambiente de trabalho (Franchetti, Marconato, 2006).

Na literatura, diversos estudos abordam a polimerização de caprolactona (PCL) utilizando diferentes iniciadores, catalisadores e solventes, sendo o HEMA e o D-Limoneno opções relativamente recentes e inovadoras, especialmente em busca de alternativas mais sustentáveis para processos de polimerização.

Armenta et al. (2022) demonstram a viabilidade de líquidos iônicos como substitutos de solventes tradicionais, com boas taxas de conversão e menor toxicidade no processo.

O glicerol, outro exemplo de biossolvente renovável, tem sido utilizado na polimerização da ϵ -caprolactona com resultados promissores. Como subproduto da produção de biodiesel, o glicerol é, não apenas acessível e barato, mas também biodegradável, o que agrega valor ao processo, tornando-o ainda mais sustentável (Medeiros, Lago, 2011).

O estudo de Medeiros, Lago (2011) revelou que o glicerol facilita a dissolução do monômero, promovendo uma polimerização mais eficiente, enquanto sua natureza renovável contribui para a sustentabilidade geral da síntese de PCL.

O limoneno oferece excelentes propriedades solventes, ao mesmo tempo que se caracteriza como um composto derivado de fontes naturais, o que o torna uma

opção ainda mais sustentável. Esses avanços destacam o potencial de bio solventes naturais e renováveis para a melhoria da sustentabilidade em processos de polimerização, reduzindo a dependência de substâncias tóxicas e promovendo um ciclo de produção mais ecológico (Brito, Silvino, 2021).

Já Ortiz-Aldaco (2020), traz à tona o potencial do ácido salicílico e seus derivados como componentes chave para sínteses poliméricas sustentáveis e versáteis. Esses estudos enfatizam o uso de catalisadores derivados de AS em ROP para aplicações avançadas na ciência de polímeros.

Segundo Punyodom et al (2021), o sistema catalítico baseado em $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ é destacado por sua capacidade de controlar a reação por meio do mecanismo de coordenação-inserção. Além disso, o estudo mostrou que o aumento da concentração do catalisador acelera a taxa de polimerização e permite a produção de policaprolactona de alto peso molecular e elevado rendimento, mesmo em curtos períodos de tempo.

2.4 Limoneno

O Brasil é o maior produtor mundial de laranja, segundo o IBGE, no ano de 2023, foram produzidas 17.615.667 toneladas, tendo como maior produtor o estado de São Paulo, que produziu mais de 10.600.000 de toneladas, no Rio Grande do Sul, encontra-se uma quantidade de produção de 331.872 toneladas.

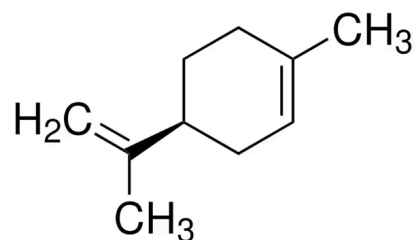
As frutas cítricas são a maior cultura de frutas do mundo, cerca de metade da fruta é usada para extrair o suco, o restante, incluindo cascas, membranas segmentares e outros subprodutos, é considerado resíduo. No entanto, os óleos essenciais podem ser isolados da casca, contendo principalmente o monoterpene (composto orgânico bioativo) limoneno (USDA, 2024; Pourbafrani et al, 2010).

O limoneno é frequentemente usado para suplementos nutricionais, também agindo como agente aromatizante em cosméticos, atualmente ainda há o investimento do como antioxidante e analgésico (Sun, 2007).

O limoneno existe em dois isômeros ópticos: D-limoneno, Figura 2, e L-limoneno. Quimicamente falando, D-limoneno é um líquido incolor com odor característico de limão, que após ser extraído atua como solvente (Tao et al., 2019, Ponsoni, 2023).

Embora o D-limoneno seja encontrado em óleos essenciais cítricos e especiarias, a fonte alimentar mais comum do limoneno, é o óleo de casca de laranja, que contém aproximadamente 90-95% de D-limoneno (Aazza *et al.*, 2011).

Figura 2 – Estrutura química do D-Limoneno, extraído da casca de laranja e utilizado com biossolvente.



Fonte: o autor, 2024.

Devido à sua baixa toxicidade, o D-limoneno como solvente pode substituir uma variedade de substâncias, incluindo aguarrás mineral, butanona, tolueno, xileno, éteres glicólicos, solventes orgânicos clorados e fluorados, tal como Fluorocarbonos cujo uso é proibido (Pires, 2018).

3 METODOLOGIA

O d-limoneno utilizado neste estudo foi recebido através de uma doação em parceria com a empresa BioCitrus . A partir desse biossolvente, foi realizada a polimerização por abertura de anel ROP, um método amplamente empregado na síntese de polímeros.

Ao longo do estudo, foram realizadas no total 22 sínteses de PCL, no qual a caracterização dos polímeros foi realizada por meio de técnicas analíticas para avaliar as propriedades estruturais, morfológicas e térmicas dos materiais obtidos, como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN), cromatografia de permeação em gel (GPC) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Na Tabela 1, apresenta-se as sínteses realizadas ao longo do estudo e como as mesmas foram realizadas. Em alguns casos, antes do início da reação, a solução foi purgada com nitrogênio gasoso (N_2), para remoção do oxigênio (O_2) presente.

Tabela 1 - Condições experimentais da síntese de ϵ -CL por reação de polimerização por processo ROP.

Amostra	Monômero	Solvente	Iniciador	Catalisador	Precipitação	Purga
1	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
2	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
3	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
4	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
5	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
6	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
7	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
8	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	Síntese Purgada
9	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	Síntese Purgada
10	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
11	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
12	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Metanol	-
13	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Álcool	Síntese Purgada
14	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	DPP	Álcool	Síntese Purgada
15*	ϵ -CL	Tolueno	HEMA	DPP	Álcool	Síntese Purgada
16	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	AS	Metanol	-
17	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	AS	Metanol	-
18	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	Sn(Oct)2	Álcool	-
19	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	Sn(Oct)2	Álcool	-
20	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	Sn(Oct)2	Álcool	-
21	ϵ -CL	D-Limoneno	HEMA	Sn(Oct)2	Álcool	-
22	ϵ -CL	D-Limoneno	BnOH	Sn(Oct)2	Álcool	-

* amostra 15 realizada com solvente tolueno, para contraprova.

Fonte: O autor, 2024

3.1 Reagentes e Solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados para a síntese neste estudo eram de alta pureza e adquiridos da Sigma-Aldrich®, exceto o biossolvente d-limoneno, que foi obtido através de uma doação da BioCitrus, empresa referência em óleos essenciais e sucos concentrados cítricos no Brasil e no mundo.

3.1.1 Lista de Reagentes, Monômeros e Solventes

Reagentes: DPP, octanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{Oct})^2$), ácido salicílico (AS).

Monômeros: ϵ -CL, HEMA, álcool benzílico (BnOH).

Solventes: D-limoneno, metanol, tolueno, álcool etílico 99,3.

3.2 Síntese de Policaprolactona

A síntese de polímeros foi realizada por meio de uma reação de polimerização controlada, com base em cálculos estequiométricos apresentados na Tabela 2, investigando assim, a influência de diferentes variáveis experimentais (tempo, temperatura, concentração, catalisadores, iniciadores e solventes) sobre a produção de polímeros.

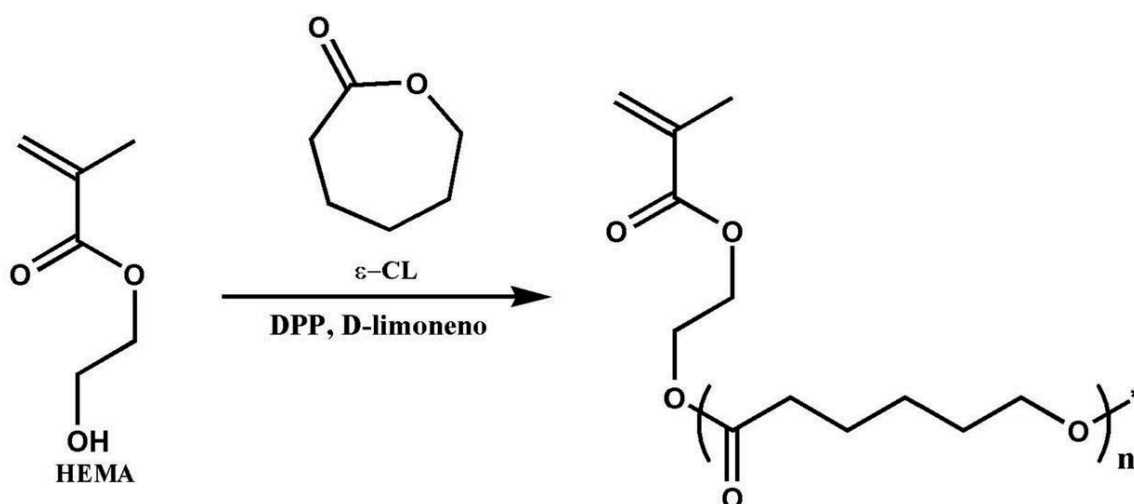
Tabela 2 - Tabela de cálculos estequiométricos dos compostos utilizados nas sínteses de PCL.

	F.W. (g/mol)	d (g/mL)	mass(g)	vol (mL)	mmol	eq	[MCI]	[HEMA]	[cat]
CL	114,14	1,03	1,0300	1,0000	9,0240	100			
HEMA	130,14	1,073	0,0117	0,0109	0,0902	1	4,08	0,0408	0,0408
DPP	250,19		0,0226		0,0902	1			
Limoneno				1,2000					
Bulk				0,0000					
Volume total				2,2109					

No início do experimento inicial, a síntese era realizada com ϵ -CL, como monômero, Metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) iniciador, DPP catalisador e D-limoneno como solvente. A estratégia de síntese desenvolvida neste estudo é mostrada no esquema da Figura 3.

No decorrer dos estudos outros catalisadores como AS e $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ também foram utilizados, os quais têm sido previamente demonstrados ser muito eficientes para a ROP de ϵ -CL.

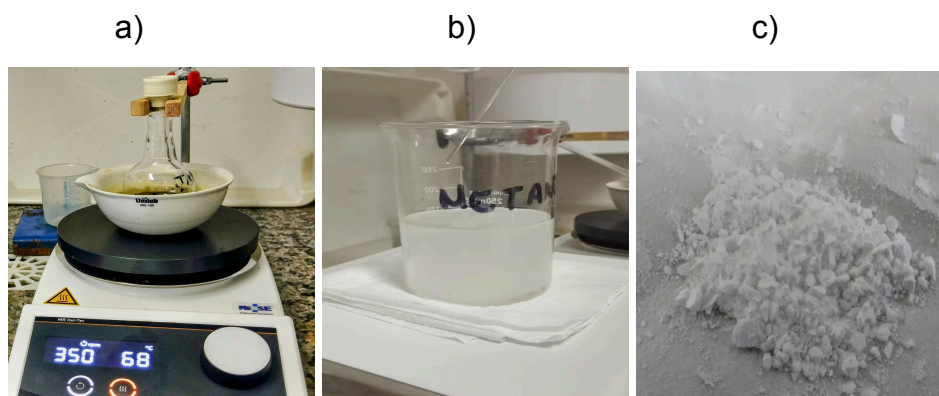
Figura 3 – Esquema de reação genérico de polimerização por ROP, utilizando o HEMA como iniciador e DPP como catalisador.



Fonte: O autor, 2024.

O monômero ϵ -CL e o solvente D-limoneno foram adicionados em um balão de fundo redondo de 50 ml, e, em seguida, adicionou-se o iniciador HEMA. As quantidades determinadas de catalisador foram pesadas com alta precisão utilizando uma balança analítica ($\pm 0,0001$ g). O balão de fundo redondo contendo a mistura de reagentes foi colocado em um banho de óleo, com controle de temperatura, agitado mecanicamente em um agitador magnético a 300 rpm durante todo o processo de polimerização. Após o tempo previamente determinado da reação, a mistura polimérica foi resfriada em banho de gelo e a reação foi finalmente interrompida. Em seguida, realizou-se a precipitação do polímero em metanol. O polímero precipitado foi filtrado utilizando um funil de vidro e papel filtro. Esperou-se secar a amostra e, assim, coletou-se o polímero para análises, a Figura 4 demonstra o procedimento da primeira síntese realizada.

Figura 4 – Procedimento da síntese de polimerização pelo método ROP da amostra 1 (A1).



a) Balão de fundo redondo em banho de óleo, sobre o agitador magnético;

b) Precipitação do polímero em metanol;

c) Imagem ampliada da Amostra seca.

Fonte: O autor, 2024.

Em algumas amostras, foi utilizada uma purga de nitrogênio gasoso durante 30 minutos para remover qualquer oxigênio presente e, assim, minimizar a ocorrência de reações de oxidação indesejáveis.

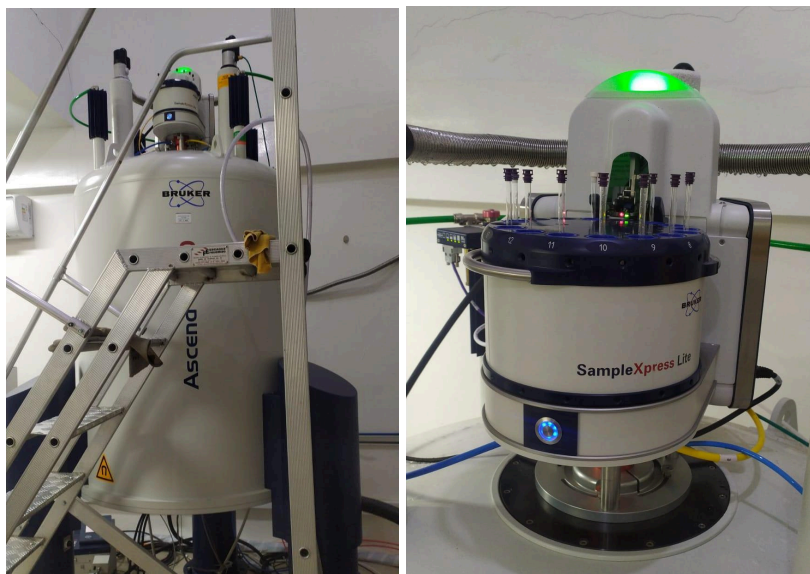
Após resultados prévios, novas sínteses de PCL foram iniciadas utilizando diferentes catalisadores como ácido salicílico e octoato de estanho. O monômero HEMA também foi substituído por álcool benzílico.

Ao longo do processo, o metanol foi substituído pelo álcool etílico 99,3%, pois com base na literatura o mesmo é menos tóxico em comparação com o metanol e mostrou-se mais eficiente na precipitação do polímero.

3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Espectros de ^1H RMN foram obtidos utilizando um espectrômetro Ascend 600 MHz e empregando clorofórmio como solvente, Figura 5. Essas análises foram realizadas em parceria com a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), realizada para identificar a estrutura formada pela polimerização e avaliar a conversão de monômero para polímeros.

Figura 5 – Equipamento utilizado para análise de ^1H RMN



Fonte: O autor, 2024.

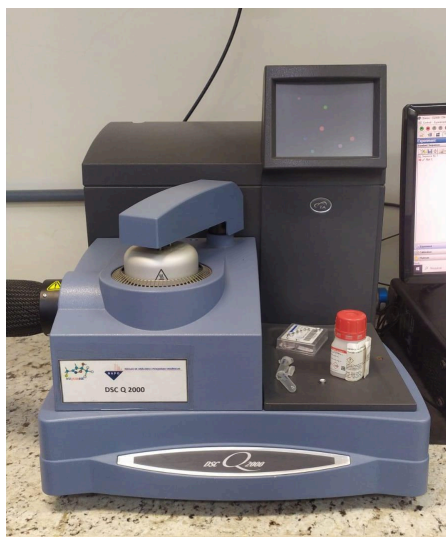
3.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Adicionalmente, em parceria com a Universidade Federal de Rio Grande (FURG) foram realizadas análises de cromatografia de permeação em gel (GPC), empregada para determinar a massa molar e avaliar a dispersidade dos polímeros, em um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência com Separação por Exclusão de Tamanho (HPLC - GPC) com fase móvel em THF ou água ultrapura.

3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC Q 2000, Figura 6, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria. Os experimentos de cristalização foram realizados sob atmosfera de gás nitrogênio, para determinar a temperatura de cristalização e ponto de fusão da síntese.

Figura 6 – Equipamento para análise de DSC.



Fonte: O autor, 2024.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

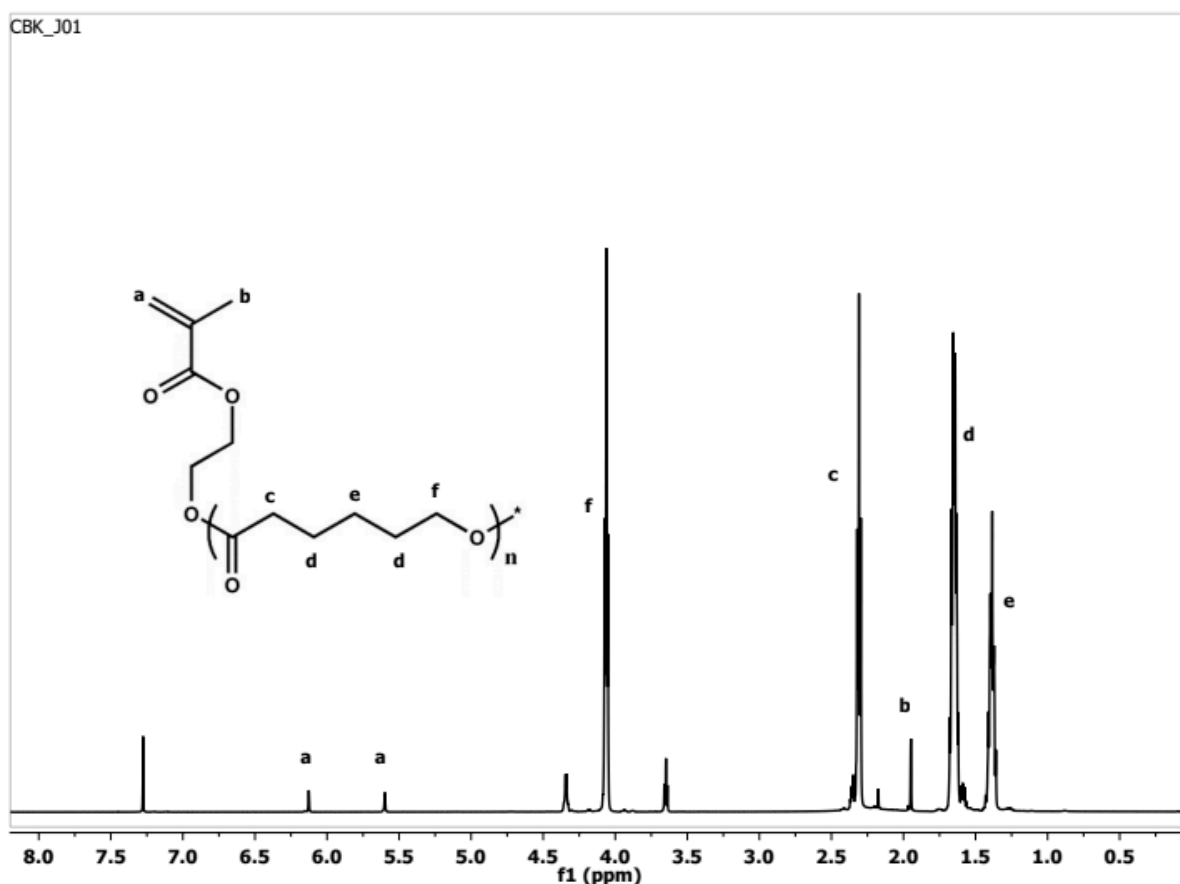
A seguir serão apresentados os resultados e discussões, a respeito das sínteses realizadas na Universidade Federal do Pampa, campus Itaqui.

4.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (^1H RMN).

Em parceria com a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN). O percentual de conversão para cada reação foi calculado por ^1H RMN, usando-se os sinais dos hidrogênios vinílicos do HEMA, que se encontram na ponta da cadeia, comparados com sinais típicos de hidrogênio da cadeia polimérica.

Na Figura 7, é apresentada a amostra 3 (A3), a qual atingiu uma conversão máxima de 28%, ou seja, um um polímero de Policaprolactona com DP (teo) = 28, é importante frisar que o DP (alvo) foi de 100, para todas as sínteses.

Figura 7 – Análise de ^1H RMN da A3.



Fonte: O autor, 2024.

A A3 trás a síntese em que utilizou-se o DPP como catalisador, foi realizada em 6 horas, aplicando uma temperatura de 50° C, sob agitação.

Embora o grau de polimerização (DP) obtido de 28 esteja abaixo do valor alvo de 100, é importante destacar que esse resultado pode ser considerado positivo, especialmente quando se leva em conta o uso do solvente D-Limoneno na reação de polimerização. A análise por ¹H RMN foi fundamental para determinar o percentual de conversão da reação de polimerização, oferecendo informações cruciais sobre a eficiência do processo. No caso da amostra analisada, o resultado de 28% de conversão indicou que, apesar de a reação não ter atingido o grau de polimerização (DP) desejado de 100%, foi possível realizar a polimerização, ainda que baixa, utilizando o biossolvente.

Em 2016, Ninago et al., investigou a síntese de PCL utilizando DPP como catalisador empregando a polimerização simultânea de transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT) e ROP, onde o copolímero do tipo P(HEMA₂-co-HEMA₂₇-g-PCL₁₄)-b-PCL₁₄ teve espectros semelhantes ao da A3, porém o HEMA no estudo foi utilizado como monômero da síntese junto à ε-CL, isso demonstra que o HEMA na síntese tratada na A3 pode estar competindo com a polimerização da ε-CL reduzindo a eficiência do processo.

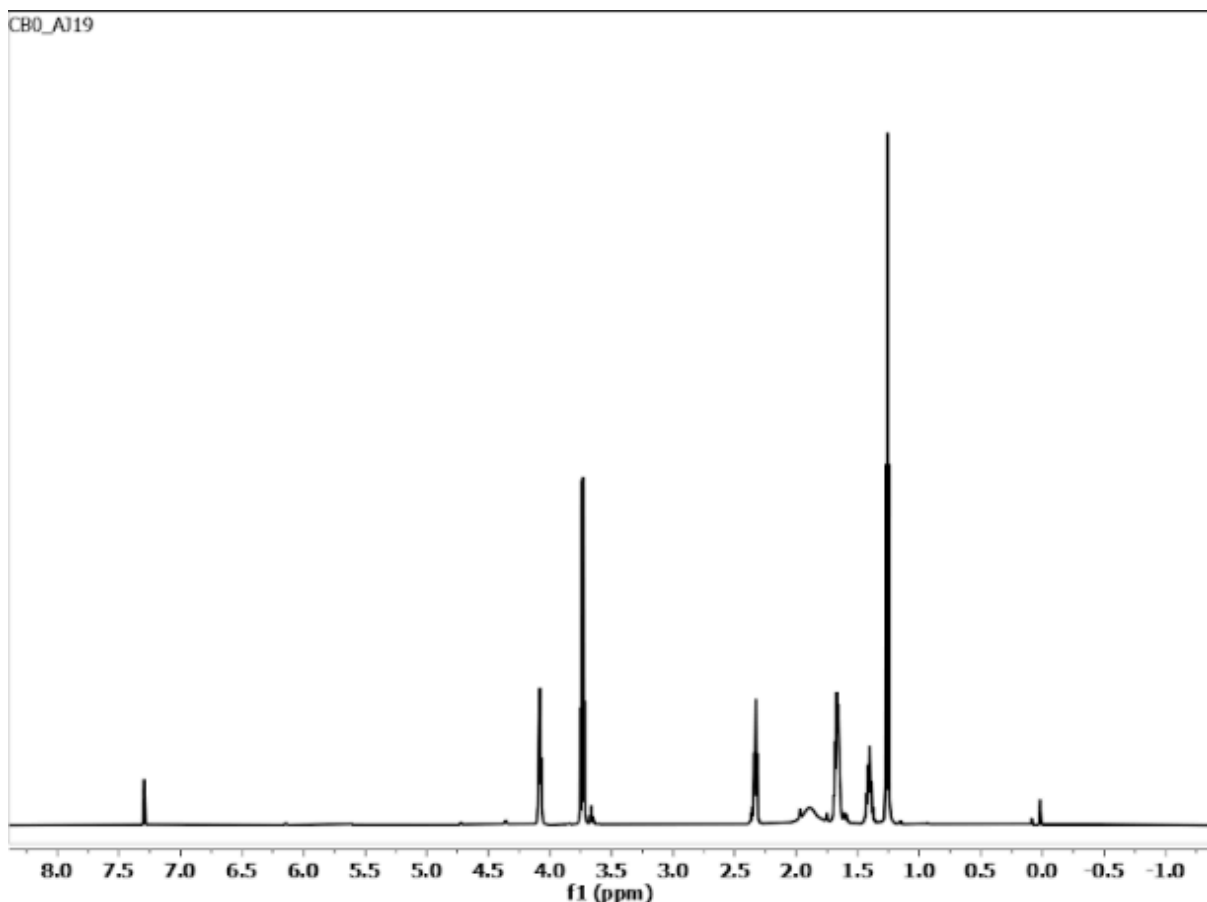
A obtenção de um DP maior, com o uso do D-Limoneno, poderia proporcionar um polímero com propriedades mais adequadas às aplicações futuras, sem comprometer a sustentabilidade do processo. Por outro lado, utilizando o Ácido Salicílico, como catalisador da reação, o mesmo provou-se ser menos reativo ou com um mecanismo de ação diferente, pode não ser adequado para promover uma polimerização eficiente sob as condições experimentais utilizadas, a temperatura de 50° C. Na amostra 17 (A17), obteve-se uma baixa polimerização, onde foi possível encontrar uma conversão de apenas 11%, após 24 horas à 100° C, esse relato sugere que a taxa de reação com esse catalisador é significativamente reduzida, possivelmente devido a uma falta de ativação adequada dos monômeros ou uma baixa eficiência no processo de iniciação da polimerização. O aumento da temperatura, demonstrado na A17, parece ter melhorado a conversão, mas ainda não foi o suficiente para alcançar o DP alvo.

A Figura 8 traz uma das sínteses (A21) utilizando o octanoato de estanho como catalisador, na qual observou-se uma conversão máxima de 16%, em condições experimentais de 120° C por 6 horas, tendo como DP (teo) = 16, o que

pode ser explicado por diversos fatores, porém principalmente a natureza dos reagentes. O HEMA, ao ser submetido a altas temperaturas, pode iniciar sua própria polimerização de forma auto iniciada, o que pode ter interferido no processo de polimerização controlada, resultando em uma rede polimérica mal definida e em um DP menor.

Embora o octanoato de estanho seja eficaz em muitas sínteses de polimerização, o mesmo não demonstrou a eficiência que esperava-se nas condições experimentais utilizadas, possivelmente pela sua solubilidade ou a necessidade de uma reativação mais forte para promover a polimerização. A conversão de 16% pode indicar que a reação não foi controlada, o que gerou um baixo grau de polimerização. Isso pode ter sido agravado pela temperatura elevada, que pode acelerar algumas reações secundárias, como a homopolimerização do HEMA, competindo com a polimerização desejada do monômero principal.

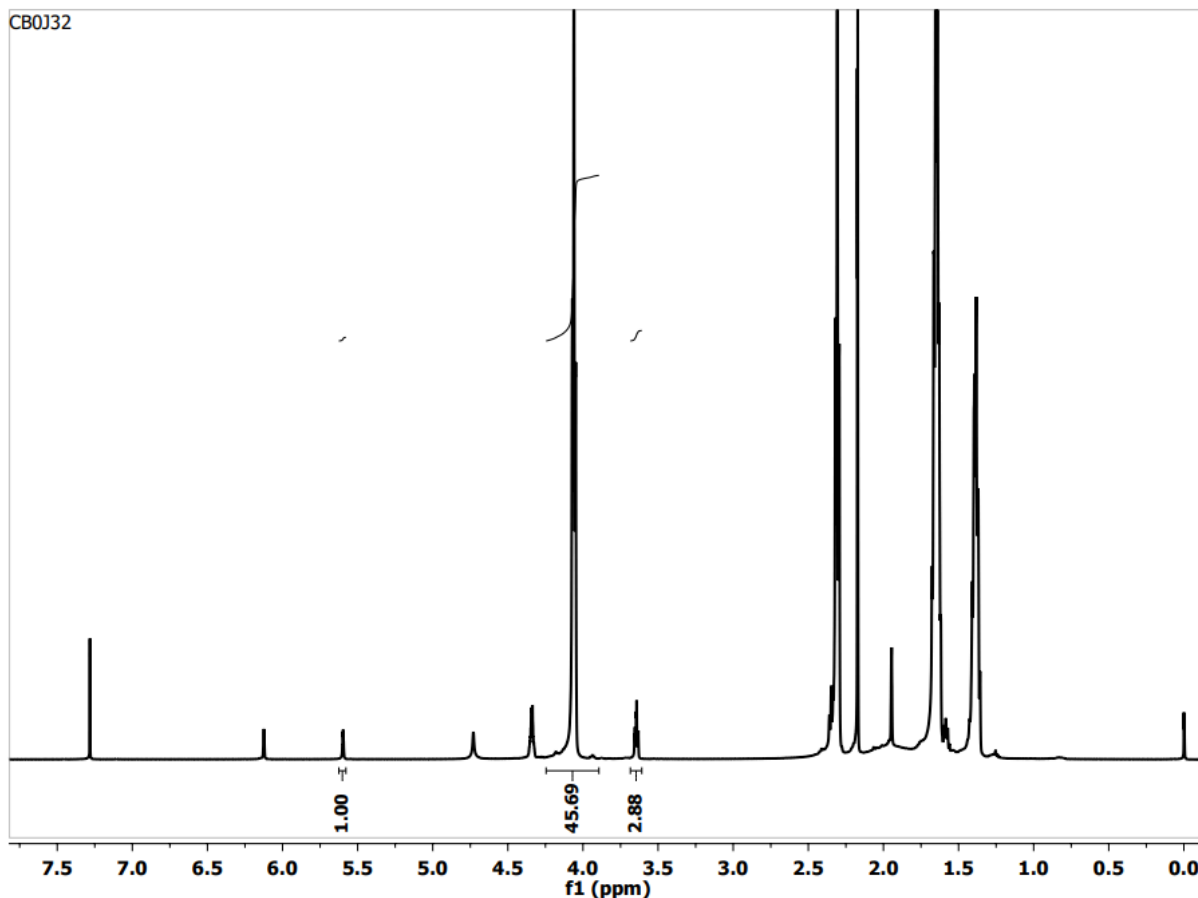
Figura 8 – Análise de ^1H RMN da A21.



Fonte: O autor, 2024.

Na síntese A15, Figura 9, uma nova análise foi realizada a substituição do D-Limoneno por Tolueno como contraprova de solvente, para investigar se o biosolvente utilizado era quem estava gerando conversões baixas na reação polimérica, mantendo o HEMA como iniciador, o DPP como catalisador e a ϵ -caprolactona como monômero, para comparar a eficácia do biossolvente na síntese. A conversão obtida, foi calculada a partir do espectro do RMN apresentado na Figura 9, resultando em um grau de polimerização baixo, atingindo apenas 24% de conversão do monômero. Esse resultado sugere que o solvente verde (D-Limoneno) não é o principal responsável pelas baixas conversões observadas nas análises anteriores. O estudo de Ninago *et al.*, 2015, mostra o espectro da síntese tratada de um copolímero do tipo P(HEMA- co -HEMA- g -PCL)- b -PCL, utilizando o tolueno como solvente, apresenta picos de PCL semelhantes aos obtidos na A3 e com os hidrogênios vinílicos do HEMA formando sinais típicos, o que comprova que formou-se a polimerização da A15, porém com um DP (teo) considerado baixo.

Figura 9 – Análise de ^1H RMN da A15.



As conversões baixas podem ser atribuídas a uma combinação de fatores, incluindo a reatividade do catalisador, a temperatura, a natureza do iniciador e não o solvente em si. Contudo, ainda não foi possível elucidar tais fatos. Novos ensaios devem ser realizados para subsidiar a compreensão destes resultados, incluindo avaliação da metodologia de análise por RMN.

Por fim, foi realizada uma nova síntese, onde o iniciador HEMA foi substituído pelo álcool benzílico, a fim de se obter resultados diferentes, pois o HEMA pode ter apresentado reatividade limitada nas condições experimentais anteriores, o que levou a conversões baixas. A substituição do HEMA pelo álcool benzílico não resultou em um aumento na conversão da reação polimérica. O valor obtido foi de um DP (RMN) = 11, ou seja, 11% de conversão. O álcool benzílico, embora seja uma alternativa ao HEMA, pode não ter apresentado a reatividade necessária para promover uma polimerização sob as condições experimentais adotadas.

4.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Na análise de GPC, foram realizadas análises de três sínteses (A3, A6 e A7), no início do procedimento das sínteses, essas mesmas foram realizadas após à integração dos picos do ^1H RMN, onde constatou-se diferentes tipos de reações, sendo utilizado o mesmo catalisador (DPP).

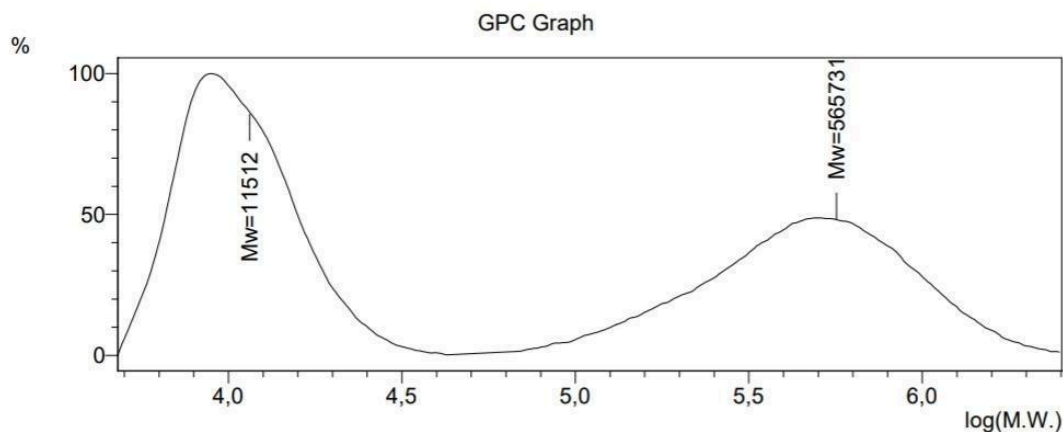
A amostra A3, retratada na figura 10, apresentou um $M_n(\text{GPC})$ de 5.200, condizente com uma conversão de 46%, relativo a um polímero com DP (GPC) = 46. Além do mais, a dispersividade (PDI) foi 1,16, indicando um controle rigoroso sobre a polimerização, resultando em um produto com cadeias de tamanho bastante homogêneo. Ainda na mesma análise é possível ver o M_w de 565.700 indicando uma população de copolímero do tipo P(HEMA-g-CL), formando uma polimerização indesejada do HEMA e um copolímero enxertado tipo pente.

Ninago *et al.*, 2016, mostra uma caracterização de copolímero do tipo P(HEMA₁₀-g-PCL₃)-b-PCL₃, onde os valores obtidos na análise de GPC são de $M_n(\text{GPC})$ 6.000 com PDI 1,10, os valores observados são relativamente parecidos com a síntese realizada na A3.

Freitas (2016), comprova a eficiência do DPP na síntese controlada de ϵ -CL, em suas pesquisas, os valores baixos de distribuição de peso molecular (M_w/M_n)

entre 1,06 e 1,13) foram alcançados, o que comprova o alto controle da síntese para a formação de PCL

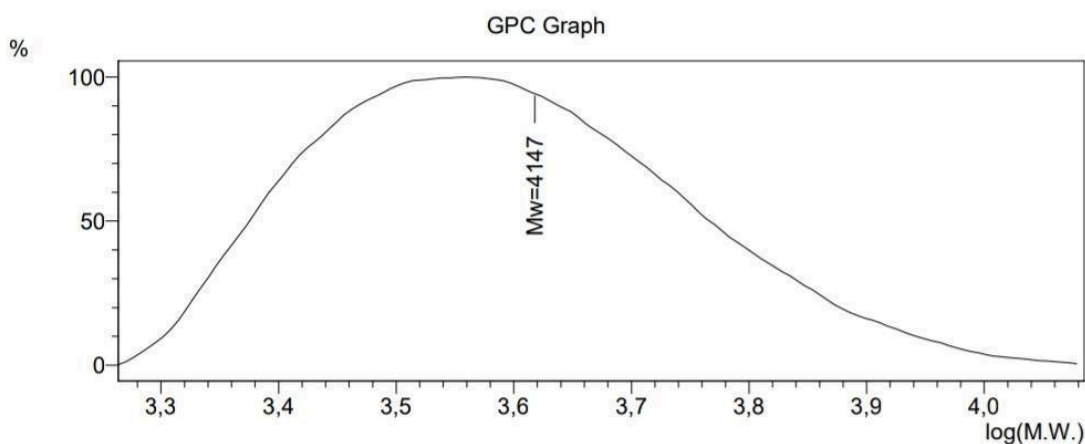
Figura 10 – Análise de GPC da A3.



Fonte: O autor, 2024.

Para a A6, apresentada na Figura 11, o valor de $M_n(\text{GPC})$ foi de 1.900, indicando uma conversão de 16%, que significa uma $DP(\text{GPC}) = 16$ e PDI de 1,21, que sugere também um bom controle de dispersidade sobre o processo de polimerização, embora com um pouco mais de variação no tamanho das cadeias.

Figura 11 – Análise de GPC da A6.

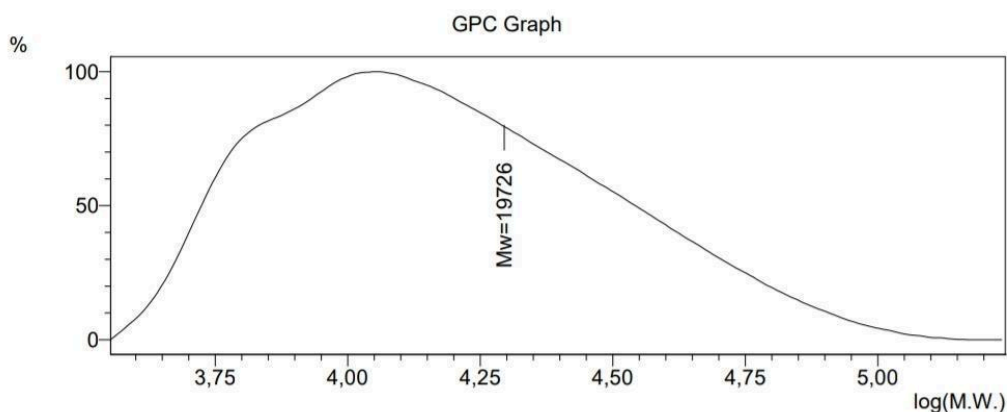


Fonte: O autor, 2024.

A amostra A7, Figura 12, apresentou $M_n(\text{GPC})$ de 4.570, o que representa conversão de 40%, indicando uma $DP(\text{GPC}) = 40$. Embora os valores de conversão demonstrem um progresso na reação de polimerização em comparação a A6, a dispersidade chegou ao valor de 1,41, o que indica um controle menos preciso sobre

o crescimento das cadeias, que resulta em uma maior variação no comprimento das cadeias. A dispersidade elevada sugere que o processo de polimerização não foi tão bem controlado quanto o das outras amostras, o que pode ser explicado por uma série de fatores.

Figura 12 – Análise de GPC da A7.



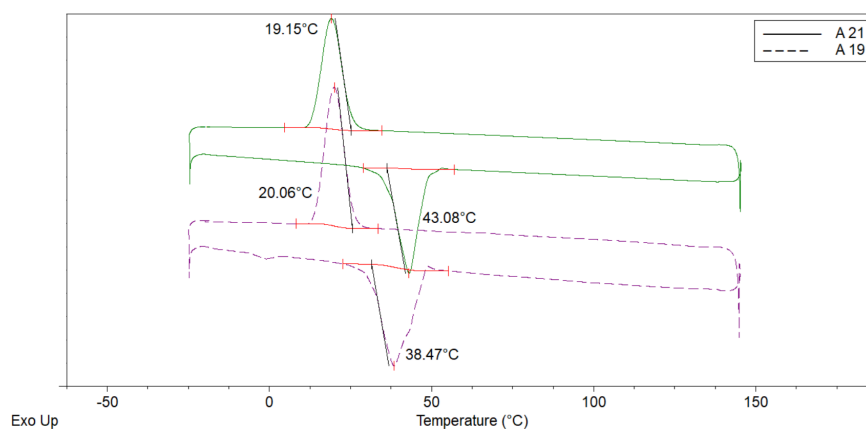
Fonte: O autor, 2024.

4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na DSC, foram analisadas a temperatura de cristalização (T_c) e ponto de fusão (T_m) das sínteses, na qual são parâmetros térmicos importantes para entender o comportamento das sínteses.

Analisou-se duas amostras (A19 e A21), pois em seus resultados de constatou-se diferenças nas conversões de ^1H RMN, onde houve um indício de que suas conversões foram relativamente baixas, pois a síntese estava enxertada, essas análises podem ser observadas na Figura 13, onde pode-se comparar a diferença dos picos entre ambas.

Figura 13: Curvas de DSC demonstrando os picos de cristalização e fusão entre duas amostras.



Fonte: O autor, 2024

Verificou-se entre as amostras o pico exotérmico, correspondente a T_c da amostra A19 a temperatura de 20,06° C, já na A21 a temperatura atingiu 19,15° C. No ponto de fusão encontrou-se os valores de 38,47° C para a A19 e 43,08° C para a A21, comparado a Ninago *et al.*, 2015, que obteve na amostra de PCL 56,9° C, comprova-se que as sínteses, obtiveram um menor ponto de fusão, onde um dos motivos seria o baixo grau de polimerização. Já Freitas, 2016, em sua tese mostrou valores semelhantes a síntese A21, onde obteve o valor de 45,5° C de fusão, na qual testou-se um copolímero de fração maior do bloco P(HEMA-co-HEMA-g-PCL). As análises de DSC apresentam uma conclusão em que os valores obtidos das amostras A19 E A21 estão de acordo com típicas PCLs enxertadas, onde existe uma modificação química em sua cadeia.

Na Tabela 3, apresenta-se os resultados de todas as análises submetidas de forma definida, onde análises de GPC e DSC, foram realizadas, de acordo com as limitações logísticas encontradas durante a realização do trabalho.

Tabela 3 - Resultados das sínteses de ϵ -CL por reação de polimerização por processo ROP.

Amostras	Iniciador	Tempo H	Temperatura ° C	[ϵ -CL] mol/L	DP ALVO	DP TEO	DP GPC	PDI	T_c ° C	T_m ° C
<i>Catalisador</i>										
<i>DPP</i>										
1	HEMA	2	50	4,08	100	23	-	-	-	-
2	HEMA	4	50	4,08	100	-	-	-	-	-
3	HEMA	6	50	4,08	100	28	46	1,16	-	-
4	HEMA	8	50	4,08	100	24	-	-	-	-
5	HEMA	10	50	4,08	100	26	-	-	-	-
6	HEMA	24	50	4,08	100	19	16	1,21	-	-
7	HEMA	24	100	4,08	100	15	40	1,41	-	-
8	HEMA	2	100	4,08	100	19	-	-	-	-
9	HEMA	6	50	4,08	100	19	-	-	-	-
10	HEMA	2	100	4,08	100	-	-	-	-	-
11	HEMA	8	50	6,05	100	14	-	-	-	-
12	HEMA	6	50	2,25	100	-	-	-	-	-
13	HEMA	12	50	2,25	100	17	-	-	-	-
14	HEMA	12	50	4,08	100	14	-	-	-	-
15*	HEMA	12	50	4,09	100	24	-	-	-	-
<i>Catalisador:</i>										
<i>AS</i>										
16	HEMA	3	50	4,08	100	-	-	-	-	-
17	HEMA	24	100	4,08	100	11	-	-	-	-
<i>Catalisador:</i>										
<i>Sn(Oct)2</i>										
18	HEMA	24	120	4,08	100	-	-	-	-	-
19	HEMA	12	120	4,08	100	12	-	-	20,06	38,47
20	HEMA	18	120	4,08	100	11	-	-	-	-
21	HEMA	6	120	4,08	100	16	-	-	19,15	43,08
22	BnOH	12	120	4,06	100	11	-	-	-	-

* amostra 15 realizada com solvente tolueno, para contraprova.

Fonte: O autor, 2024.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O D-Limoneno é um óleo essencial com características excelentes para ser utilizado como bio-solvente, além de ser uma fonte renovável, principalmente no Brasil encontra-se em grandes quantidades.

Considera-se os resultados obtidos até o momento não suficientes para a proposta da síntese, em razão das baixas conversões encontradas.

Os resultados das análises indicam a necessidade de um estudo mais aprofundado para identificar quais os fatores que limitam o processo.

Até o presente momento sabe-se que o D-limoneno não atua de forma antagônica como bio-solvente. A eficiência limitada, pode estar relacionada a fatores secundários envolvendo o HEMA que pode competir com a polimerização da ϵ -caprolactona, como mostrado na análise de GPC, impactando negativamente na conversão final.

Para melhorar o controle da síntese, surge como alternativa a realização de ensaios complementares que considerem o uso de amostra padrão para verificação da metodologia de cálculo de conversão por RMN. Alteração das condições experimentais, como a substituição dos iniciadores e catalisadores, bem como, ajustes na temperatura e no tempo da reação.

Por fim, vale ressaltar que dentro das possibilidades e limitações encontradas foram realizados todos os experimentos e análises possíveis. A logística para as análises, fazendo as amostras chegarem em Santa Maria e depois na UFSM, é algo verdadeiramente desafiador e torna a pesquisa bastante morosa em termos de tempo e estratégias.

REFERÊNCIAS

AAZZA, S., LYOUSSI, B., MIGUEL, M. G. Antioxidant and Antiacetylcholinesterase Activities of Some Commercial Essential Oils and Their Major Compounds.

Molecules, v. 16, n. 9, p. 7672-7690. DOI:

<<https://doi.org/10.3390/molecules16097672>>. Acesso em: 25 de nov de 2024.

ALBUQUERQUE, M de C. C. de, RIBEIRO, C. M. S.; RABELO, C. R. K.; SIQUEIRA, B. G.; MARINHA, A. B. A. S.; CASTRO, A. M. de. Aplicações de enzimas na síntese e na modificação de polímeros. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 699-708, 2014. DOI:

<<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140113>>. Acesso em: 25 de fev de 2024.

AMARANTE, G. W.; COELHO, F.. Reações de organocatálise com aminas quirais. Aspectos mecanísticos e aplicações em síntese orgânica. **Quim. Nova**, v. 32, n. 2, p. 469-481, 2009. DOI: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200034>>. Acesso em: 17 de jun de 2024.

ARMENTA, S.; ESTEVE-TURRILLAS, F. A.; GARRIGUES, S.; LA GUARDIA, M. de. Alternative green solvents in sample preparation. **Green Analytical Chemistry**, v. 1 p. 1-9, 2022 DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.greeac.2022.100007>>. Acesso em: 07 de set de 2024.

BEHR, A.; JOHNEN, L. Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review. **ChemSusChem**, v. 2, n.12, p. 1072 – 1095, 2009. DOI: <[10.1002/cssc.200900186](https://doi.org/10.1002/cssc.200900186)>. Acesso em 02 de out de 2024.

BRITO, C. A.; SILVINO, A. C. Uma Breve Revisão do Uso de Derivado do Limoneno como Monômero Promissor na Síntese de Polímeros Biodegradáveis. **Rev. Virtual Quim.**, v. 13 n. 4, p. 1017-1041, 2021 DOI: <<https://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20210031>>. Acesso em: 17 de jun de 2024.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e*

Processos, v.6, n. 2, p. 127-139, 2011. Disponível em:
<<https://remap.revistas.ufcg.edu.br/index.php/remap/article/view/222/0>>. Acesso em:
10 de set de 2024.

CHEMAT, F.; VIAN, M. A.; RAVI, H. K.; KHADHRAOUI, B.; HILALI, S.; PERINO, S.; TIXIER, AS. F. Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects. **Molecules**, v. 24, p. 2-27. DOI: <<https://doi.org/10.3390/molecules24163007>>. Acesso em: 25 de nov de 2024.

CLARK, J; DESWARTE, F. The biorefinery concept: an integrated approach. **Introduction to chemicals from biomass**. 2 ed. Hoboken: Wiley-Blackwell. p. 1-29, 2014. DOI: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118714478.ch1>>. Acesso em: 27 de fev de 2024.

FERNANDES, R. F. Reação química. **Revista Ciência Elementar**. v. 3, n. 3, p. 179, 2015. DOI: <<http://doi.org/10.24927/rce2015.179>>. Acesso em: 25 de fev de 2024.

FISCH, A. G.; CARDOZO, N. S. M.; SECCHI, A. R.; SANTOS, J. H. Z. dos. Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas: revisão das estratégias de imobilização. **Quim. Nova**, v. 34, n. 4, p. 646-657, 2011. DOI: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400018>>. Acesso em: 10 de out de 2024.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006. DOI: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400031>>. Acesso em: 17 de jun de 2024.

FREITAS, A. G. O. de. **Síntese de copolímeros em bloco por reações one-pot com processos raft e rop simultâneos**. 2016. Tese (Doutorado em Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. PROGRAMA DE

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, Santa Maria, 2016. Disponível em:
<<https://repositorio.ufsm.br/handle/1/4278>>. Acesso em: 25 de fev de 2024.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção de laranja**, 2023. Disponível em:
<<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/laranja/br>>. Acesso em: 15 de out de 2024.

LEITE, M. J. L. **Polimerização por abertura de anel mediada por líquido iônico BMIFE₂CL₇**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA. Disponível em:
<<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/193971>>. Acesso em: 03 de out de 2024.

LIN, C. S. K.; PFALTZGRAFF, L. A.; HERRERO-DAVILA, L.; MUBOFU, E. B.; ABDERRAHIM, S.; CLARK, J. H.; KOUTINAS, A. A.; KOPSAHELIS, N.; STAMATELATOU, K.; DICKSON, F.; THANKAPPAN, S.; MOHAMED, Z.; BROCKLESBY, R.; LUQUE, R. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. **Energy & Environmental Science** . v. 6, p. 426, 2013. DOI: 10.1039/C2EE23440H. Acesso em: 01 de mar de 2024.

LIU, Y.; SONG, L.; FENG, N.; JIANG, W.; JINA, Y.; LI, X. Recent advances in the synthesis of biodegradable polyesters by sustainable polymerization: lipase-catalyzed polymerization. **RSC Adv.**, v. 10, p. 36230–36240. DOI:
<<https://doi.org/10.1039/D0RA07138B>>. Acesso em: 13 de jun de 2024.

MAKIGUCHI, K.; SATOH, T.; KAKUCHI, T. Diphenyl Phosphate as an Efficient Cationic Organocatalyst for Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of δ -Valerolactone and ϵ -Caprolactone. **Macromolecules**. v. 44, p. 1999-2005, 2011. DOI: <<https://doi.org/10.1021/ma200043x>>. Acesso em: 27 de fev de 2024.

MARTINS, A. D. **Polimerização por abertura de anel de monômeros cíclicos por catalisadores à base de zinco**. 2020. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/220407>>. Acesso em: 15 de jun de 2024.

MEDEIROS, M. de A.; LAGO, R. M.. Polimerização do glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel. **Quim. Nova**, v. 34, n. 6, p. 1079-1084, 2011. DOI: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000600028>>. Acesso em: 30 de nov de 2024.

NINAGO, M. D.; FREITAS, A. G. O. de; HANAZUMI, V; MURARO, P. I. R.; SCHMIDT, V.; GIACOMELLI, C.; CIOLINO, A. E.; VILLAR, M. A. Synthesis of Grafted Block Copolymers Based on ϵ -Caprolactone: Influence of Branches on Their Thermal Behavior. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 216, p. 2331–2343, 2015. DOI: <<https://doi.org/10.1002/macp.201500248>>. Acesso em: 02 de dez de 2024.

NINAGO, M. D.; CIOLINO, A. E.; VILLAR, M. A.; FREITAS, A. G. O. de; MURARO, P. I. R.; GIACOMELLI, C. Thermal Characterization of “Comb-Like” Block Copolymers Based on PCL Obtained by Combining ROP and RAFT Polymerizations. **Macromol. Symp.**, v. 368, p. 84–92, 2016. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1002/masy.201500144>>. Acesso em: 09 de dez de 2024.

ORTIZ-ALDACO, M. G.; BAEZ; J. E.; JIMENEZ-HALLA, J. O. C.. Bismuth subsalicylate, a low-toxicity catalyst for the ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide (L-LA) with aliphatic diol initiators: synthesis, characterization, and mechanism of initiation. **RSC Adv.**, v. 10, p. 30815–30824, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0RA05413E>>. Acesso em: 30 de nov de 2024.

PARRINO, F.; FIDALGO, A.; PALMISANO, L.; ILHARCO, L. M.; PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R. Polymers of Limonene Oxide and Carbon Dioxide: Polycarbonates of the Solar Economy. **ACS Omega**, v. 3, p. 4884-4890, 2018. DOI: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00644>>. Acesso em: 6 de abr de 2024.

PENIDO, R. G.; NUNES, R. C.; SANTOS, E. N. dos. Solventes Sustentáveis Para

Processos Químicos. Rev. Virtual Quim., v. 14, n. 3, p. 1-15, 2022. DOI: <<http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220085>>. Acesso em 15 de set de 2024.

PINTO, J. R. M.; RIBEIRO, M. G. T. C.; MACHADO, A. A. S. C. O desafio na escolha dos solventes em síntese – o workup como exemplo. **Quim. Nova**, v. 42, n. 8, p. 971-982, 2019. DOI: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170400>>. Acesso em: 25 de fev de 2024.

PIRES, T. C. M.; RIBEIRO, M. G. T. C.; MACHADO, A. A. S. C.. Extração do r-(+)-limoneno a partir das cascas de laranja: avaliação e otimização da verduca dos processos de extração tradicionais. **Quim. Nova**, v. 41, n. 3, p. 355-365, 2018. DOI: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170139>>. Acesso em: 27 de fev de 2024.

PONSONI, L. V.; MELO, A. R.; FRITZEN, D.; CAMPOS, D e P. Uso do d-limoneno como um solvente natural para a confecção de um compósito de MDF. **Revista de Engenharia e Tecnologia**. v. 15, n. 1, p. 1-10, 2023. Disponível em: <<https://revistas.uepg.br/index.php/ret/article/view/22087/209209217881>>. Acesso em: 15 de fev de 2024.

POURBAFRANI, M.; FORGÁCS, G.; HORVÁTH, I. S.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. **Bioresource Technology**. v. 101, n. 11, p. 4246-4250, 2010. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.077>>. Acesso em: 25 de nov de 2024.

PUNYODOM, W.; LIMWANICH, W.; MEEPOWPAN, P.; THAPSUKHON, B. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by tin(II) octoate/n-hexanol: DSC isoconversional kinetics analysis and polymer synthesis. **DESIGNED MONOMERS AND POLYMERS**, v. 24, n. 1, p. 89–97, 2021. DOI: <<https://doi.org/10.1080/15685551.2021.1908657>>. Acesso em: 30 de nov de 2024.

ROA, J. P. B.; MANO, V.; FAUSTINO, P. B.; FELIX, E. B., SILVA, M. E. S. R. e; SOUZA FILHO, J. D. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli(3-Hidroxibutirato-co- ϵ -Caprolactona) a partir de Poli(3-Hidroxibutirato) e Poli(ϵ -Caprolactona). **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 221-226, 2010. DOI:

<<https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000038>>. Acesso em: 23 de nov de 2024.

SANFELICE R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. Nanotecnologia aplicada a polímeros. São Paulo; **Blucher**, 2022. DOI:

<<https://openaccess.blucher.com.br/article-list/9786555502527-586/list/#undefined>>. Acesso em: 17 de jun de 2024.

SILVA, M. F. B. da. **Estudo de técnicas de reciclagem do poliestireno expandido: uma revisão sistemática e uma proposta de reaproveitamento**. 2021.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Uberaba, 2021. Disponível em: <<http://bdtd.ufbm.edu.br/handle/123456789/1213>>. Acesso em: 26 de fev de 2024.

SIQUEIRA, D. D.; LUNA, C. B. B.; MORAIS, D. D. de S.; ARAÚJO, E. M. de; FRANÇA, D. C. de; WELLEN, R. M. R.. Efeito das variáveis reacionais na síntese de um polímero biodegradável funcionalizado: PCL-g-MA. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018. DOI: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620180004.0586>>. Acesso em: 22 de nov de 2024.

STINI, N. A.; GKIZIS, P. L.; KOKOTOS, C. G. Cyrene: a bio-based novel and sustainable solvent for organic synthesis. **Green Chem.**, v. 24, p. 6435–6449, 2022. DOI: <<https://doi.org/10.1039/D2GC02332F>>. Acesso em: 13 de jun de 2024.

SUN, J. D-Limonene: safety and clinical applications. **Alternative medicine review**, v. 12, n. 3, p. 259, 2007. Disponível em: <<http://cygnetenterprises.com/files/Limonene12-3.pdf>>. Acesso em: 25 de fev de 2024.

TAO, N; CHEN, Y; WU, Y.; WANG, X; LI, L.; ZHU, A. The terpene limonene induced the green mold of citrus fruit through regulation of reactive oxygen species (ROS) homeostasis in *Penicillium digitatum* spores. **Food Chemistry**, v. 277, p. 414-422,

2019. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.142>>. Acesso em: 25 de nov de 2024.

TSUKAMOTO, J.; DURÁN, N.; TASIC, L.; J. Nanocellulose and Bioethanol Production from Orange Waste using Isolated Microorganisms. **The Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 24, p. 1537, 2013. DOI: <<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130195>>. Acesso em: 24 de fev de 2024.

USDA – United States Department Of Agriculture. **Citrus: World Markets and Trade**. 2024. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>>. Acesso em: 22 de nov de 2024.

YANG, Y.; YU, Y.; ZHANG, Y.; LIU, C.; SHI, W.; LI, Q. Lipase/esterase-catalyzed ring-opening polymerization: A green polyester synthesis technique. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 10, p. 1900-1908, 2011. DOI: <<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.07.016>>. Acesso em: 22 de nov de 2024.