



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

EDISON ROGÉRIO MARQUES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE POLI(LIMONENO) VIA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR
TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO ORGANOCATALISADA**

CAMPINAS

2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

EDISON ROGÉRIO MARQUES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE POLI(LIMONENO) VIA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR
TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO ORGANOCATALISADA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roniérik Pioli Vieira

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Edison Rogério Marques de Oliveira, orientado pelo professor Dr. Roniérik Pioli Vieira.

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

OL4s Oliveira, Edison Rogério Marques de, 1994-
Síntese de poli(limoneno) via polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada / Edison Rogério Marques de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Roniérik Pioli Vieira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização. 2. Terpenos. 3. Fotocatálise. 4. Limoneno. I. Vieira, Roniérik Pioli, 1989-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis of poly(limonene) by organocatalised atom transfer radical polymerization

Palavras-chave em inglês:

Polymerization

Terpenes

Photocatalysis

Limonene

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roniérik Pioli Vieira [Orientador]

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Núria Ângelo Gonçalves

Data de defesa: 05-10-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-5846-7995>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3504556277362355>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Edison Rogério Marques de Oliveira, em 05 de outubro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores.

Prof. Dr. Roniérík Pioli Vieira - Presidente e Orientador

FEQ / Unicamp

Videoconferência

Prof. Dr. Ambrosio Florêncio de Almeida Neto

FEQ / UNICAMP

Videoconferência

Dra. Núria Angelo Gonçalves

IFSULDEMINAS - Campus Pouso Alegre

Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Comece onde você está.

Use o que você tem.

Faça o que você pode e faça sempre o seu melhor!

(Adaptado - Arthur Ashe)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, pelas oportunidades e caminhos que foram tomados até aqui. Sou grato ao Senhor pelas portas abertas e cada passo trilhado mediante Sua permissão.

A minha família, em especial a minha mãe, por todo apoio, incentivo, crença, carinho, puxões de orelha, compreensão e conselhos. Ao meu irmão e minha avó, que estiveram sempre ao meu lado, constituindo uma importante parte deste caminho e desta jornada.

Ao meu estimado orientador Roniérík, por quem tenho de forma especial como grande inspiração e orgulho de poder ter feito parte de sua equipe, por todo apoio, incentivo, tempo, tamanha atenção e paciência, pela compreensão em todos os momentos difíceis, sempre transbordando conhecimento, transpassando confiança e estimulando a mim e ao caminhar do projeto durante todo o mestrado.

A meus amigos e colegas de laboratório que, direta ou indiretamente, me ajudaram e me deram forças, mesmo que sem saber, para seguir em frente, colaborando para que grandes desafios fossem vencidos.

A todos os professores da universidade, que fizeram parte da minha formação e contribuíram grandemente para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores membros da banca (titulares e suplentes) que, mesmo em tempos de circunstâncias adversas, dedicaram parte de seu tempo para ler e propor sugestões para melhorar este trabalho.

Agradeço também a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), a Faculdade de Engenharia Química (FEQ); à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), auxílio à pesquisa nº 2018/02508-5; e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), código 001, pela grande oportunidade e apoio financeiro à pesquisa.

RESUMO

A polimerização radicalar via transferência de átomo (ATRP) é uma poderosa técnica utilizada para síntese de polímeros funcionalizados e com estrutura controlada. Porém, devido ao uso de catalisadores metálicos, possui limitações quanto ao uso do material obtido e, devido a isso, novos métodos derivados desta técnica vêm sendo criados, como a recém desenvolvida polimerização radicalar via transferência de átomo organocatalisada (O-ATRP), que utiliza catalisadores orgânicos para suprir esta limitação, possibilitando processos economicamente interessantes e polímeros com baixa toxicidade para o ser humano e ao meio ambiente. Neste trabalho, foi utilizada a O-ATRP para realizar a síntese de poli(limoneno). O limoneno é um monoterpene cíclico encontrado principalmente na casca de frutas cítricas como a laranja e o limão, possui um alto potencial como monômero mas que, atualmente, não possui uma rota viável de polimerização controlada devido algumas de suas características estruturais, o rendimento do processo tende a ser consideravelmente baixo (<10%) e com uma dispersão elevada ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 1,5$). Com o material sintetizado neste estudo, obteve-se rendimentos em torno de 12% (utilizando 2,2,2-Tribromoetanol como iniciador e Tioxanten-9-ona como catalisador), sendo possível alcançar um rendimento de até 19,29% após otimização das proporções molares dos reagentes. Apesar da massa molar média ainda ser baixa (<1000 g.mol⁻¹), a dispersidade dos polímeros formados nos testes realizados por meio da combinação de diferentes iniciadores e catalisadores foram todos menores que 1,21 (\bar{M}_w/\bar{M}_n), indicando que o método foi eficaz no controle da polimerização. Foi aplicado também um planejamento experimental de face centrada (FCD) para avaliação do efeito da proporção de reagentes sobre o rendimento e sua otimização. Avaliou-se ainda o comportamento do rendimento em função do tempo de polimerização e do rendimento em função da presença e ausência da fotoirradiação (UV). Foram realizadas análises do comportamento térmico do polímero por TGA e DSC, além da estrutura e a presença de grupos funcionais incorporados ao material com o auxílio de FT-IR e ¹H RMN. Podendo assim contribuir para ampliação dos conhecimentos sobre o poli(limoneno) e a O-ATRP.

Palavras-Chave: O-ATRP; polimerização controlada; limoneno; organocatalisadores.

ABSTRACT

Atom transfer radical polymerization (ATRP) is a powerful technique used for synthesis of functionalized polymers and with controlled structure. However, due to the use of metallic catalysts, it has limitations regarding the use of the material obtained and, because of this, new methods derived from this technique have been created, such as the newly developed organocatalyzed atom transfer radical polymerization (O-ATRP), which uses organic catalysts to overcome this limitation, enabling economically interesting processes and polymers with low toxicity for humans and the environment. In this work, O-ATRP was used to perform the synthesis of poly(limonene). Limonene is a cyclic monoterpene found mainly in the peel of citrus fruits such as orange and lemon, has a high potential as a monomer but, currently, does not have a viable controlled polymerization route due to some of its structural characteristics, the process yield tends to be considerably low (<10%) and with a high dispersion ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 1.5$). With the material synthesized in this study, yields of around 12% were obtained (using 2,2,2-Tribromoethanol as initiator and Tioxanten-9-one as the catalyst), and it is possible to achieve a yield of up to 19.29% after optimization of the molar proportions of the reagents. Although the average molar mass is still low (<1000 g.mol⁻¹), the dispersion of the polymer formed in the tests carried out by combining different initiators and catalysts was all less than 1.21 (\bar{M}_w/\bar{M}_n), indicating that the method was effective in controlling the polymerization. An experimental face-centered design (FCD) was also applied to evaluate the effect of the proportion of reagents on the yield and its optimization. Yield as a function of polymerization time was evaluated and also yield as a function of the presence and absence of photoirradiation (UV). Analysis of the thermal behavior of the polymer was performed by TGA and DSC, in addition, the structure and the presence of functional groups incorporated into the material were analyzed with the aid of FT-IR and ¹H NMR. Thus, being able to contribute to the expansion of knowledge about poly(limonene) and O-ATRP.

Keywords: O-ATRP; controlled polymerization; limonene; organocatalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação da isomeria óptica e estrutura 3D do limoneno.....	22
Figura 3.2. Polímeros obtidos via ATRP, diversidade de composições, topologias e funcionalidades.....	27
Figura 3.3. Mecanismo da polimerização radicalar via transferência de átomo – ATRP.....	27
Figura 3.4. Mecanismo da Photo-ATRP	29
Figura 3.5. Mecanismo de oxidação da O-ATRP	31
Figura 3.6. Mecanismo de redução da O-ATRP.....	33
Figura 3.7. Evolução anual das publicações sobre ATRP (busca realizada na base de dados SCOPUS em abril de 2020)	40
Figura 4.1. Fluxograma da síntese de polímeros via O-ATRP	44
Figura 4.2. Sistema de purga do oxigênio	45
Figura 4.3. Representação da câmara de luz UV.....	46
Figura 4.4. Representação do planejamento de face centrada	47
Figura 5.1. Amostra de poli(limoneno) após 6 horas de exposição à luz UV.....	50
Figura 5.2. Amostra de poli(limoneno) em processo de volatilização dos resíduos em temperatura ambiente (formação de duas fases).....	50-51
Figura 5.3. Amostra de poli(limoneno) após remoção dos resíduos via secagem em estufa.....	51
Figura 5.4. Amostra de poli(limoneno) após aglomeração.....	52

Figura 5.5. Diagrama de Pareto, ilustrando os efeitos padronizados significativos entre doador de elétrons PMDETA (x_1), catalisador TX (x_2) e iniciador de TBE (x_3) com rendimento da reação como resposta	55
Figura 5.6. a) Superfície de resposta; b) gráfico de contorno; para o rendimento médio da reação (%) em função de diferentes proporções molares (para 100 mols de monômero) do ligante PMDETA e do catalisador TX. A proporção molar de iniciador TBE é igual a 1	60-61
Figura 5.7. a) Superfície de resposta; b) gráfico de contorno; para o rendimento médio da reação (%) em função de diferentes proporções molares (para 100 mols de monômero) do ligante PMDETA e do iniciador TBE. A proporção molar de catalisador TX é igual a 1	61
Figura 5.8. a) Superfície de resposta; b) gráfico de contorno; para o rendimento médio da reação (%) em função de diferentes proporções molares (para 100 mols de monômero) do iniciador TBE e do catalisador TX. A proporção molar de ligante PMDETA é igual a 5	62
Figura 5.9. $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo de polimerização (horas).....	63
Figura 5.10. Perfil de conversão de monômeros em função da fotoirradiação (UV).....	65
Figura 5.11. Mecanismo proposto para a propagação da polimerização de D-limoneno via O-ATRP	66
Figura 5.12. Mecanismo proposto para a possível competição entre a desativação característica do processo de O-ATRP e a altas taxas de transferência degradativa de cadeia	66
Figura 5.13. Espectro de FTIR do limoneno, 2,2,2-tribromoetanol e poli(limoneno) sintetizado utilizando o respectivo iniciador	67
Figura 5.14. Espectros de ^1H RMN para (a) limoneno e (b) poli(limoneno) (amostra referente as condições de ponto central do planejamento experimental)	69

Figura 5.15. Curvas de decomposição térmica do poli(limoneno) sintetizado com iniciador TBE e catalisador TX, sendo o TGA a curva de análise termogravimétrica e o DTG o derivado do TGA71

Figura 5.16. Curva de DSC de poli(limoneno) funcionalizado usando o iniciador de 2,2,2-tribromoetanol72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Iniciadores de polimerização	36
Tabela 2. Catalisadores orgânicos do tipo I (oxidativo)	37-38
Tabela 3. Catalisadores orgânicos do tipo II (redutivo)	38
Tabela 4. Ligantes comuns em polimerização	39
Tabela 5. Reagentes	42-43
Tabela 6. Principais materiais e equipamentos utilizados	43
Tabela 7. Técnicas para caracterização das amostras	49
Tabela 8. Resultados do rendimento de polímero, massa molar e dispersidade para a O-ATRP de D-limoneno em solução de dimetil acetamida (DMA), com o uso de diferentes iniciadores e os catalisadores Benzofenona e Tioxanten-9-ona. Reação conduzida em 6 horas	53
Tabela 9. Resultados de rendimento/conversão de D-limoneno para o planejamento de face centrada (FCD), síntese conduzida por 6 h	54
Tabela 10. Análise de variância (ANOVA) do modelo preditivo para o rendimento de poli(limoneno) (equação 5.1)	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RP – Radical Polymerization (polimerização radicalar).

LRP – Living Radical Polymerization (polimerização radicalar viva).

CRP – Controlled Radical Polymerization (polimerização radicalar controlada).

ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization (polimerização radicalar via transferência de átomo).

O-ATRP – Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (polimerização radicalar via transferência de átomo organocatalisada).

Photo-ATRP – Photoinduced Atom Transfer Radical Polymerization (polimerização radicalar via transferência de átomo fotoinduzida).

NMP – Nitroxide Mediated Polymerization (polimerização mediada por nitróxidos).

RAFT – Reversible Addition-Fragmentation Transfer (polimerização via adição-fragmentação reversível).

ISC – Intersystem crossing (cruzamento intersistema)

FCD – Face-centered design (Planejamento de face centrada)

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

DSC – Varredura diferencial de calorimetria

GPC – Cromatografia de permeação em gel

RMN – Ressonância magnética nuclear

¹H RMN – Ressonância magnética nuclear de prótons

TGA – Termogravimetria

NOMENCLATURA

Ppm – Partes por milhão;

C_i – Massa total das moléculas de comprimento de cadeia i ;

M_i – Massa do polímero de comprimento de cadeia i ;

w_i – Fração mássica das moléculas de comprimento i ;

PC – Fotocatalisador;

\mathcal{D} – Dispersidade;

T_d – Temperatura de decomposição;

T_g – Temperatura de transição vítrea;

P – Representação da cadeia polimérica;

M – Monômero;

Cat – Catalisador;

D – Doador de elétrons;

X – Halogênio.

k_{hv} – Constante cinética da reação de fotoexcitação;

k_{rl} – Constante cinética da reação de radicais fotoquímicos;

k_a – Constante cinética da reação de ativação das cadeias poliméricas em propagação;

k_d – Constante cinética da reação de desativação das cadeias poliméricas em propagação;

k_{in} – Constante cinética da reação de iniciação;

k_p – Constante cinética da reação de propagação das cadeias poliméricas;

k_{trM} – Constante cinética da transferência de cadeia para o monômero;

k_t – Constante cinética da reação de terminação;

k_{tc} – Constante cinética da terminação por combinação;

k_{td} – Constante cinética da terminação por desproporcionamento;

k_{de} – Constante cinética da reação de decaimento do catalisador.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 CARACTERÍSTICAS DO LIMONENO	22
3.2 APLICAÇÕES DO LIMONENO	22
3.3 DEFINIÇÕES	23
3.3.1 Polímeros	23
3.3.2 Massa Molar	23
3.3.3 Grau de Polimerização (DP)	24
3.3.4 Dispersidade (\bar{D})	24
3.4 MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO	25
3.4.1 Polimerização Radicalar Viva (LRP)	26
3.4.2 Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo (ATRP)	26
3.4.2.1 Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo Fotoinduzida (Foto-ATRP)	29
3.4.2.2 Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo Organocatalisada (O-ATRP)	30
3.4.2.2.1 <i>Tipo I - Mecanismo de oxidação</i>	30
3.4.2.2.2 <i>Equações fundamentais da O-ATRP via oxidação</i>	31

3.4.2.2.3	<i>Tipo II - Mecanismo de redução</i>	33
3.4.2.2.4	<i>Equações fundamentais da O-ATRP via redução</i>	34
3.4.3	Sistema Reativo	35
3.4.3.1	Polimerização em Massa.....	35
3.4.3.2	Polimerização em Solução	35
3.5	INICIADORES.....	36
3.6	CATALISADORES	37
3.7	LIGANTES.....	39
3.8	NÚMERO DE PUBLICÇÕES ANUAIS SOBRE ATRP DESDE A SUA CRIAÇÃO	39
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	42
4.1	REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	42
4.2	PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE VIA O-ATRP	43
4.2.1	Análise do efeito de diferentes iniciadores e catalisadores sobre o rendimento e propriedades	45
4.2.2	Análise da conversão de monômeros em função do tempo de polimerização	47
4.2.3	Planejamento experimental - Efeito da proporção de iniciador, catalisador e amina doadora sobre o rendimento de polímeros.....	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	ASPECTO DAS AMOSTRAS.....	50
5.2	ANÁLISE DO EFEITO DE DIFERENTES INICIADORES E CATALISADORES SOBRE O RENDIMENTO, MASSA MOLAR E DISPERSIDADE.....	52

5.3	EFEITO DA PROPORÇÃO DE REAGENTES NO RENDIMENTO DE POLI(LIMONENO)	54
5.3.1	Efeito da proporção molar de doador de elétrons (PMDETA).....	56
5.3.2	Efeito da proporção molar de catalisador (TX)	57
5.3.3	Efeito da proporção molar de iniciador (TBE)	58
5.3.4	Efeitos de interação	59
5.3.5	Otimização do rendimento de poli(limoneno).....	59
5.4	PERFIL DO RENDIMENTO DE POLÍMERO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO	63
5.5	PERFIL DO RENDIMENTO EM FUNÇÃO DA FOTO-IRRADIAÇÃO (UV).....	64
5.6	PROPOSTA DE MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO LIMONENO.....	65
5.7	IDENTIFICAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS NO POLÍMERO POR FT-IR	67
5.8	INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA DO POLI(LIMONENO) E CONFIRMAÇÃO DA OCORRÊNCIA DA REAÇÃO POR ¹ H RMN	68
5.9	ESTABILIDADE TÉRMICA DO POLI(LIMONENO) POR ANÁLISE DE TGA.....	71
5.10	AVALIAÇÃO DE TRANSIÇÕES TÉRMICAS NO POLI(LIMONENO) POR DSC.....	72
6.	CONCLUSÃO	74
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

As polimerizações via radicais livres controladas (CRPs) representam um dos desenvolvimentos de maior alcance na síntese de polímeros, permitindo o acesso facilitado a materiais funcionalizados com estrutura e arquitetura bem definidas, tendo os últimos 25 anos testemunhado o rápido desenvolvimento e compreensão de novos métodos de CRP. Esses métodos são baseados no estabelecimento de um equilíbrio entre uma pequena quantidade de radicais livres em crescimento e uma grande porção de espécies dormentes, que viabilizam o controle da polimerização, obtendo polímeros com cadeias uniformes (TREAT *et al.*, 2014).

Levantamentos realizados por Matyjaszewski (2015) indicaram que, dentre as técnicas de CRPs desenvolvidas nas últimas décadas, a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) é indiscutivelmente a mais empregada em estudos relacionados à área de polimerização controlada. É uma técnica versátil e frequentemente utilizada para sintetizar materiais funcionais avançados (KRYS; MATYJASZEWSKI, 2017) e é conduzida por um processo mediado por catalisadores metálicos (principalmente sais de cobre). Porém, para uma variedade de aplicações, como na medicina, microeletrônica, biomateriais, entre outros, este fator pode ser um agente limitante, uma vez que o metal pode ser considerado um potencial contaminante. Além disto, pensando numa produção em larga escala, a geração de resíduos metálicos excessivos pode ser considerado um preocupante problema ambiental.

Em 2010, foi divulgada a ATRP foto-mediada, utilizando catalisadores metálicos em baixas concentrações ativados por radiação na faixa do UV e do infravermelho (TASDELEN *et al.*, 2010). Esse sistema forneceu excelente controle sobre o processo de crescimento da cadeia, no entanto, como na ATRP tradicional, o uso de catalisadores metálicos, mesmo que em ppm, limitaram a utilização dos polímeros nas aplicações descritas anteriormente.

Embora o campo emergente da foto-catálise tenha utilizado principalmente os metais de transição (íridio e rutênio) em baixíssimas concentrações, o uso de catalisadores orgânicos atraíram recentemente atenção significativa e, em alguns casos, mostraram ser mais eficientes do que os sistemas baseados em metais (TREAT *et al.*, 2014).

A polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada (O-ATRP) é uma recente e poderosa técnica de síntese controlada de materiais poliméricos, tendo como principal vantagem a ausência de resíduos metálicos nos polímeros resultantes. Nesta rota, os catalisadores usuais são substituídos por compostos orgânicos fotoativados, possibilitando uma ampliação nas áreas de aplicação dos materiais sintetizados. Alguns organocatalisadores recentemente estudados são corantes de baixa toxicidade que, dependendo da aplicação, não necessitam ser removidos do polímero.

Nos últimos anos, o aumento das preocupações ambientais e a necessidade de materiais poliméricos mais versáteis levaram a um maior interesse em polímeros a partir de matérias-primas renováveis. Isso inclui o projeto e a síntese de polímeros renováveis com várias arquiteturas macromoleculares e propriedades aprimoradas (DUBÉ; SALEHPOUR, 2014). Neste contexto, os terpenos apresentam-se como potenciais candidatos à fabricação de polímeros que atendem essas características.

O limoneno é um hidrocarboneto cíclico insaturado que pertence à família dos terpenos. Naturalmente encontrado nas cascas de frutas cítricas como laranjas, limões e de alguns pinheiros, é um monoterpeneo relativamente estável e com potencial para ser utilizado como monômero em reações poliméricas. Seu universo de aplicações vem expandindo na última década, sendo utilizado como solvente biodegradável, componente aromático em cosméticos e alimentos, inibidor de enzimas, na síntese de novos compostos e etc (PIRES *et al.*, 2017).

Mundialmente, estima-se que a produção de cítricos gire em torno de 94,8 milhões de toneladas por ano e produz cerca de 15,6 milhões de toneladas de resíduos (PIRES *et al.*, 2017). As frutas cítricas são as mais cultivadas no mundo todo, sendo a laranja a principal delas. A produção de laranjas e a industrialização do suco estão concentradas em quatro países, sendo o Brasil o primeiro no pódio, responsável por um terço da produção mundial da fruta e mais de 60% do suco fabricado (BIZZO *et al.*, 2009), exportando cerca de 98% do que produz e conseguindo 85% de participação no mercado mundial (NEVES *et al.*, 2010).

O Brasil é ainda um grande produtor de óleo obtido a partir da casca da laranja, cuja constituição é de cerca 90-95% de limoneno, porém a demanda pelo monômero é ainda muito pequena se comparada com a produção de resíduos de casca da laranja, tornando

este material uma potencial matéria-prima para obtenção de compostos de maior valor comercial (PIRES *et al.*, 2017).

Experimentalmente, a síntese de poli(limoneno) via radicais livres é atualmente inviável, uma vez que as reações de transferência de cadeia apresentaram taxas competitivas com a propagação. Isto resulta em baixa conversão (geralmente <10 %) e massa molar (<1000 g.mol⁻¹), havendo ainda a necessidade de pós-tratamento para purificação do material e remoção de resíduos do processo de polimerização (resíduos metálicos do catalisador, por exemplo). Ou seja, a utilização deste material seja como homopolímero ou incorporado a outros materiais não é técnico-financeiramente atrativa, o que tem desencorajado a sua produção em escala industrial (SINGH; KAMAL, 2012).

Diversas pesquisas utilizaram técnicas diferentes de polimerização e copolimerização de limoneno visando o aumento de sua conversão e massa molar (NEGRO *et al.*, 2016; PARK *et al.*, 2013; SINGH; KAMAL, 2012). Porém, nenhuma demonstrou resultados significativos de aumento dessas variáveis do processo. Diante disto, surge a necessidade de novos esforços para viabilizar a produção deste material ambientalmente amigável.

Este estudo propõe, pela primeira vez, a síntese de poli(limoneno) realizada via O-ATRP. Diferentemente do que já foi publicado para polimerizações radiculares convencionais, os resultados desta dissertação demonstram que é possível obter poli(limoneno) com baixa dispersidade (<1,21) e maior rendimento em um meio reacional brando (temperatura entre 30-50 °C). Além disso, esta pesquisa fornece informações associadas à síntese e características estruturais do polímero, possibilitando a expansão de seu estudo. Os resultados deste trabalho poderão ser utilizados como direcionamentos em pesquisas futuras, desde a otimização do rendimento até a possibilidade de aplicações como, por exemplo, em aditivos para revestimentos, adesivos ou embalagens alimentícias.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar o poli(limoneno) utilizando a técnica de polimerização radicalar por transferência de átomos organocatalisada (O-ATRP).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar, experimentalmente, a possibilidade de síntese do poli(limoneno) via O-ATRP utilizando diferentes iniciadores e catalisadores comerciais em um tempo reacional padrão.
- Caracterizar os polímeros obtidos quanto a massa molar, dispersidade e aspecto.
- Avaliar o efeito da proporção de iniciador, catalisador e amina doadora sobre o rendimento do polímero sintetizado.
- Aplicar um planejamento experimental para identificar possíveis condições reacionais de maximização do rendimento.
- Estudar o comportamento do rendimento de polímero em função do tempo de polimerização, bem como o efeito da presença e ausência de radiação durante a reação.
- Avaliar o comportamento térmico (DSC e TGA), estrutura e presença de grupos funcionais no material produzido, utilizando as técnicas espectroscópicas de FT-IR e ¹H RMN.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

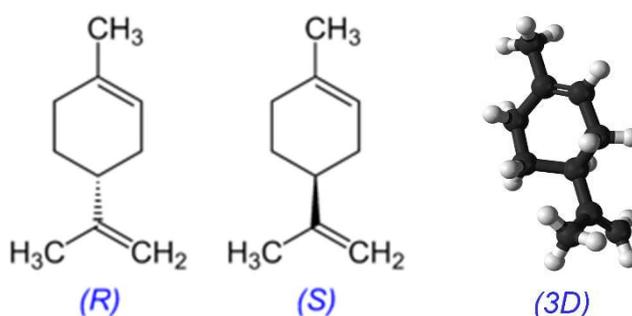
3.1 CARACTERÍSTICAS DO LIMONENO

O limoneno, com nomenclatura oficial da IUPAC 1-metil-4-(prop-1-en-2-il)ciclohex-1-eno, é um monoterpene cíclico que pode ser obtido por meio da extração de óleos em cascas de frutas cítricas (comumente resíduos industriais), sendo atualmente sua principal fonte de obtenção a casca de laranja (KERTON; MARRIOTT, 2013).

Por possuir um centro quiral, apresenta a isomeria óptica – conforme apresentado na Figura 3.1 – e pode ser encontrado nas formas D-limoneno (característico da laranja) e L-limoneno (característico do limão), também identificado pela nomenclatura IUPAC como R-limoneno e S-limoneno, respectivamente (REN, 2017).

Sua fórmula molecular é $C_{10}H_{16}$, apresentando-se principalmente sob a forma do isômero D/R, este, quando puro, é um líquido incolor (podendo apresentar uma ligeira coloração amarela), com um aroma cítrico, um ponto de fusão de $-74,35^{\circ}C$, um ponto de ebulição de $170-180^{\circ}C$ e densidade de $0,84\text{ g/cm}^3$, além de ser volátil e inflamável (MATHERS *et al.*, 2006).

Figura 3.1. Representação da isomeria óptica e estrutura 3D do limoneno (PIRES *et al.*, 2017).



3.2 APLICAÇÕES DO LIMONENO

Os resíduos resultantes do processamento de laranjas permitem a obtenção do óleo essencial e do seu principal componente, o R-(+)-limoneno (constituindo cerca de 90 a

95%) e usado, por exemplo, para fabricação de borracha e tintas, como agente dispersante para óleos, componente de óleos essenciais artificiais, solvente para resinas (PIRES *et al.*, 2017), copolimerizações junto ao estireno (SCHLISCHTING; MACHADO, 2008) e até a síntese de polímeros derivados de epóxidos de limoneno para aplicações na área médica (BONON; MACIEL, 2016).

3.3 DEFINIÇÕES

3.3.1 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula com massa molar da ordem de 10^3 a 10^6 g/mol, com uma estrutura formada por unidades químicas repetidas, chamados monômeros (meros) (CANEVAROLO JR., 2006; ODIAN, 2004; POLISKIE, 2011).

Podem ser classificados como homopolímeros, que são constituídos em sua estrutura de uma única espécie de monômero, ou copolímeros, que são formados por duas ou mais espécies distintas, atribuindo-se ainda as características conhecidas como termoplástico para os polímeros que possuem a capacidade de alterar sua rigidez com a influência da temperatura (amolecer – podendo fluir – e endurecer) e termofixo, ou termorrígido, para os que não possuem esta capacidade, pois se decompõem, não podendo ser fundidos e remoldados novamente (CANEVAROLO JR., 2006; ODIAN, 2004).

Existem diversos tipos de polímeros, formados a partir de diversos compostos químicos e metodologias distintas, sendo que, dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas e outras, cada polímero é indicado para sua aplicação específica.

3.3.2 Massa Molar

A massa molar é a massa de todos os átomos de uma substância. Porém, durante a polimerização, as cadeias formadas não possuem todas o mesmo comprimento, logo, a massa molar de um polímero deve ser calculada baseado em uma média das massas molares da distribuição de diferentes tamanhos de cadeias formadas (ODIAN, 2004).

As principais medidas de massa molar em polímeros são a média numérica (\bar{M}_n) e a média ponderal (ou média mássico - \bar{M}_w), calculados de acordo com as Equações 3.1 e 3.2 (CANEVAROLO JR., 2006; ODIAN, 2004; POLISKIE, 2011).

Massa Molecular Médio Numérico (\bar{M}_n):

$$\bar{M}_n = \frac{\text{massa total de polímero}}{\text{numero total de moléculas de polímero}} \quad (3.1)$$

Massa Molecular Médio Ponderal ou Médio Mássico (\bar{M}_w):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_i \cdot M_i}{\text{Peso Total}} = \frac{\sum C_i \cdot M_i}{\sum C_i} = \sum w_i \cdot M_i \quad (3.2)$$

Onde:

C_i : massa total das moléculas de comprimento de cadeia i.

M_i : massa do polímero de comprimento de cadeia i.

w_i : fração mássica das moléculas de comprimento i.

3.3.3 Grau de Polimerização (DP)

É o número de unidades repetidas (de monômeros) presentes na molécula do polímero. O grau de polimerização é calculado de acordo com a equação 3.3 (CANEVAROLO JR., 2006; GOOCH, 2011):

$$DP = \frac{\bar{M}_n \text{ polímero}}{\text{Massa molar do monômero}} \quad (3.3)$$

3.3.4 Dispersidade (Đ)

O comportamento dos polímeros e suas propriedades mecânicas estão altamente relacionados e dependentes do tamanho médio e da distribuição do comprimento de suas

cadeias. Tanto a massa molecular quanto sua distribuição são determinados pelas condições operacionais da reação, ou seja, diferentes condições operacionais produzirão polímeros com diferentes características e massas moleculares médias. Desta forma, é de suma importância poder controlar a massa molecular do polímero durante sua produção e o entendimento de como ela pode influenciar nas propriedades finais do polímero (CANEVAROLO JR., 2006; ODIAN, 2004).

A amplitude da distribuição de massas moleculares pode ser caracterizada pela dispersidade do polímero, calculada de acordo com a Equação 3.4.

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (3.4)$$

3.4 MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO

Existem basicamente dois tipos de polimerização: Por condensação (ou por etapas) e por adição (ou em cadeia), esta podendo ainda ser subdividida em aniônica, catiônica ou radicalar, dependendo do iniciador utilizado.

Polimerizações por condensação e adição apresentam inúmeras diferenças, sendo que a mais importante está na identidade das espécies reagentes em cada situação. Nas reações de poli-condensação, onde os monômeros possuem dois ou mais grupos funcionais (uma amina e um ácido carboxílico, por exemplo), reagem para eliminar uma molécula pequena (como a água). Nas reações de poli-adição, sucessivas adições de alquenos ou uma mistura deles ocorre via mecanismos aniônicos, catiônicos ou radicalares (CANEVAROLO JR., 2006; ODIAN, 2004).

Dentre os mecanismos citados de modo geral, o mais utilizado industrialmente é o mecanismo radicalar, porém, dentro desta categoria existem diversas técnicas para obtenção de polímeros de acordo com sua finalidade, sendo possível ainda controlar a dispersidade da massa molar e as características do material obtido, conhecida como polimerização radicalar viva (controlada) (VIEIRA, RONIÉRIK P.; LONA, 2013).

3.4.1 Polimerização Radicalar Viva (LRP)

A polimerização radicalar viva (*living radical polymerization - LRP*), também conhecida como polimerização radicalar controlada (CRP), abrange os diversos benefícios da polimerização radicalar convencional, tais como a resistência a impurezas e a versatilidade, não sendo tão restritiva quanto a seleção do monômero e permitindo a produção de copolímeros com diversas configurações (MATYJASZEWSKI, 2012). De modo geral, existem três mecanismos de crescimento das cadeias na LRP: Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido (NMRP ou NMP), Polimerização via Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT) e a Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo (ATRP) (VIEIRA, RONIÉRIK P.; LONA, 2013).

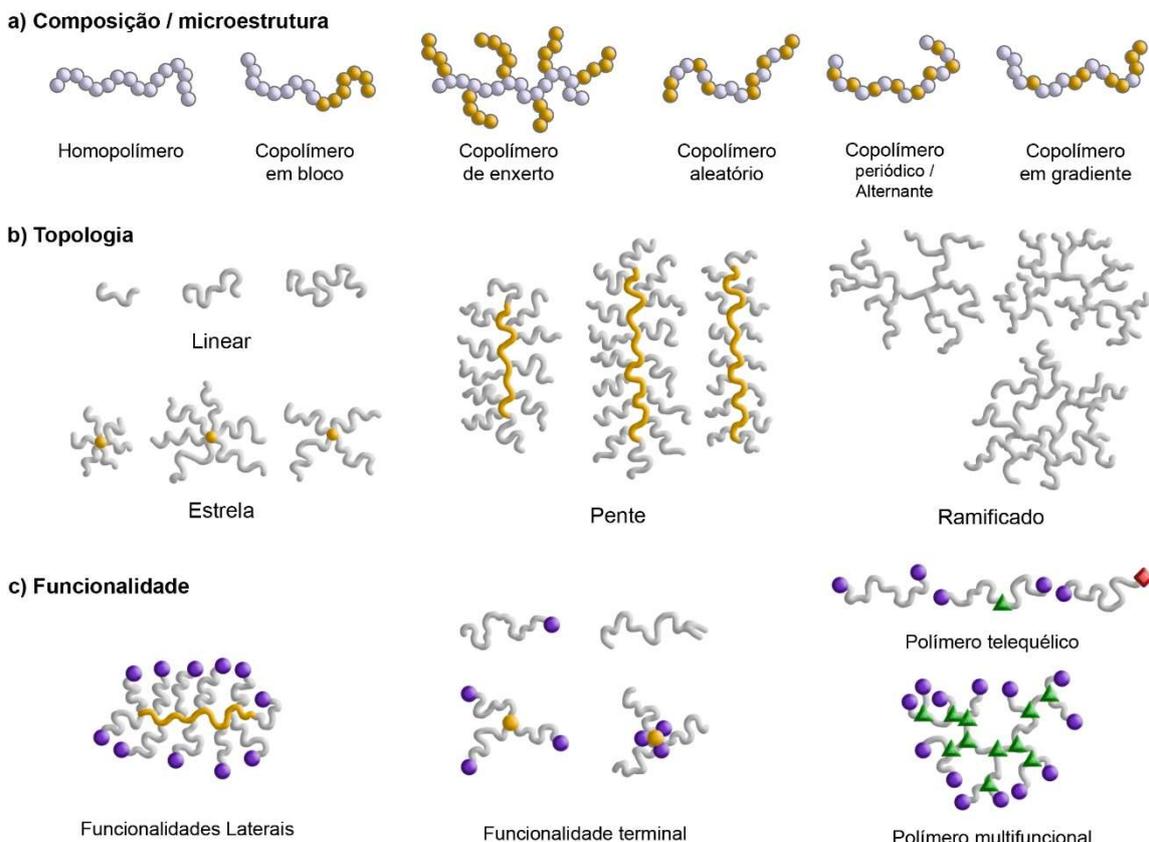
Essas técnicas empregam equilíbrios dinâmicos entre as espécies químicas envolvidas, a fim de minimizar a proporção de cadeias sofrendo terminação e transferência (VIEIRA, RONIÉRIK P.; LONA, 2013). Este estudo irá focar na técnica recentemente desenvolvida e derivada da ATRP, a polimerização radicalar via transferência de átomo organocatalisada (O-ATRP). Desta forma, esta revisão dará maior ênfase a esta rota.

3.4.2 Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo (ATRP)

Braunecker e Matyjaszewski (2007) afirmam que, dentre as três principais técnicas da LRP, a ATRP é a mais promissora por poder ser utilizada para vários tipos de monômeros e requerer condições de polimerização em temperaturas brandas, além de ser extremamente robusta com relação às impurezas.

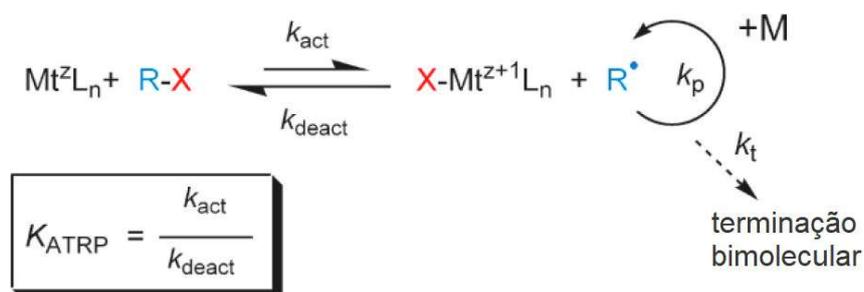
A descoberta da técnica por Wang e Matyjaszewski (1995) teve grande impacto na síntese de macromoléculas, pois consiste em uma rota simples para obtenção de polímeros complexos, além de facilitar a incorporação de grupos funcionais no terminal ou ao longo da cadeia polimérica (CHINELLATO; LONA, 2016). É atribuído ainda à ATRP a possibilidade obtenção de polímeros com uma diversidade de composições /microestruturas, topologias e funcionalidades, exemplificadas no esquema da Figura 3.2.

Figura 3.2. Polímeros obtidos via ATRP, diversidade de composições, topologias e funcionalidades (Adaptado de MATYJASZEWSKI; TSAREVSKY, 2009).



De acordo com Matyjaszewski (2012), no processo da ATRP, um metal de transição complexado é usado como mediador para a geração de radicais livres (R^\bullet) que se propagam a partir da clivagem homolítica da ligação $R-X$, onde X é um halogênio (Figura 3.3). O ligante $Mt^Z L_n$ é oxidado a $Mt^{Z+1} L_n$ pela transferência de um átomo de halogênio a partir de espécies dormentes com terminação halogenada ($R-X$), formando reversivelmente radicais ativos (R^\bullet), seguido da propagação, que ocorre por inserção de monômero (M) às cadeias ativas (GRASSI; PETZHOLD, 2013).

Figura 3.3. Mecanismo da polimerização radicalar via transferência de átomo – ATRP (Adaptado de GRASSI; PETZHOLD, 2013; MATYJASZEWSKI, 2012).



Neste processo a transferência de átomo ocorre via um mecanismo reversível de transferência de elétron por esfera interna (ISET, do inglês *inner sphere electron transfer*). Em função do efeito do radical persistente, o equilíbrio dinâmico é deslocado para o sentido das espécies dormentes, o que garante uma baixa concentração de radicais (FISCHER, 1999; VIEIRA, RONIÉRIK P.; LONA, 2013). Este efeito é responsável por auxiliar o crescimento das cadeias poliméricas (k_p) e diminuir a terminação bimolecular (k_t), resultando em uma polimerização com caráter controlado (GRASSI; PETZHOLD, 2013).

O controle na ATRP depende do equilíbrio entre o processo de ativação (geração dos radicais, k_{act}) e o processo de desativação (formação de haletos de alquila, k_{deact}). As constantes destas taxas e sua relação ($K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$) determinam a concentração dos radicais e, conseqüentemente, as taxas de polimerização e terminação, além da dispersidade (TSAREVSKY *et al.*, 2009). Desta forma, os valores de K_{ATRP} , k_{act} e k_{deact} dependem inteiramente do catalisador, estrutura do iniciador e do monômero, do tipo de solvente e das condições de reação.

A técnica, apesar de ter um enorme potencial de aplicação, possui também uma grande desvantagem ao necessitar de um pós-tratamento para remoção do complexo de metal de transição (sistema catalítico) do produto, sendo um dos fatores limitantes de maior relevância, até o momento, para a sua aplicação em grande escala. Há ainda um problema adicional em âmbito industrial como a possibilidade do uso de catalisadores altamente reativos (redutores fortes), podendo exigir técnicas de manuseio especiais para remoção total de oxigênio e outros oxidantes durante o processo (GRASSI; PETZHOLD, 2013).

Tendo em vista esta problemática, estudos para ultrapassar as limitações da metodologia foram desenvolvidos, assim como a técnica de polimerização radicalar via transferência de átomo fotoinduzida, ou ainda Foto-ATRP (CAO *et al.*, 2015; LIU, L. C. *et al.*, 2015; WANG, G. X. *et al.*, 2018).

3.4.2.1 Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo Fotoinduzida (Foto-ATRP)

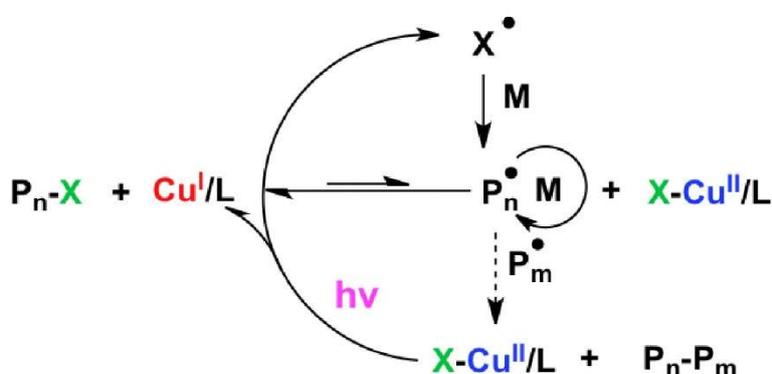
Recentemente, um interesse considerável foi direcionado para o controle do equilíbrio da ativação-desativação usando vários estímulos, incluindo entre eles a fotoquímica, ou ainda, a polimerização radicalar via transferência de átomo fotoinduzida (Foto-ATRP) (ANASTASAKI *et al.*, 2014; FU *et al.*, 2016; ZENG *et al.*, 2018).

Numa síntese ideal, tais estímulos devem resultar em menores energias de ativação para etapas cruciais, como a iniciação e ativações repetidas, permitindo a geração de catalisadores mais ativos e, portanto, uma LRP mais rápida sob condições mais brandas (WANG, G. X. *et al.*, 2018).

Muitos desses requisitos são atendidos por polimerizações fotomediadas com potenciais vantagens adicionais em relação aos processos térmicos tradicionais, incluindo taxas mais rápidas e controle espacial sobre a polimerização (ANASTASAKI *et al.*, 2014).

A taxa de polimerização neste processo depende da taxa de geração de radicais, ou seja, a taxa de redução de Cu^{II} , que pode ser ajustada pelo controle da intensidade da luz, comprimento de onda da irradiação e a razão entre metal e ligante (CAO *et al.*, 2015). Este mecanismo de polimerização pode ser verificado através da Figura 3.4.

Figura 3.4. Mecanismo da Photo-ATRP (RIBELLI *et al.*, 2014).



3.4.2.2 Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo Organocatalisada (O-ATRP)

Na ATRP convencional e mesmo na Foto-ATRP, os catalisadores metálicos, ainda que em baixa concentração, podem levar à contaminação de produtos poliméricos. O alto custo da pós-purificação faz com que a técnica perca competitividade em termos de aplicação industrial o que, espera-se, que a recente descoberta de sistemas de polimerização radicalar via transferência de átomo organocatalisada (O-ATRP), ou ainda ATRP livre de metais, possa resolver (GUO; LUO, 2018).

Em sistemas O-ATRP, os fotocatalisadores orgânicos (PCs) podem substituir completamente os catalisadores de metais de transição. O primeiro registro da técnica ocorreu em 2014 por Treat e seus colaboradores, quando empregaram a 10-fenilfenotiazina (Ph-PTZ) como um catalisador orgânico para mediar o equilíbrio da ATRP. Até o momento, grandes conquistas foram alcançadas no desenvolvimento da O-ATRP, por exemplo, muitos derivados de perileno e diidrofenzazina foram encontrados como tendo atividade catalítica sob luz visível (GUO; LUO, 2018; MIYAKE; THERIOT, 2014; THERIOT *et al.*, 2016).

Esta nova variação da técnica ATRP pode ser conduzida através de dois mecanismos distintos de ativação dos catalisadores, sendo eles:

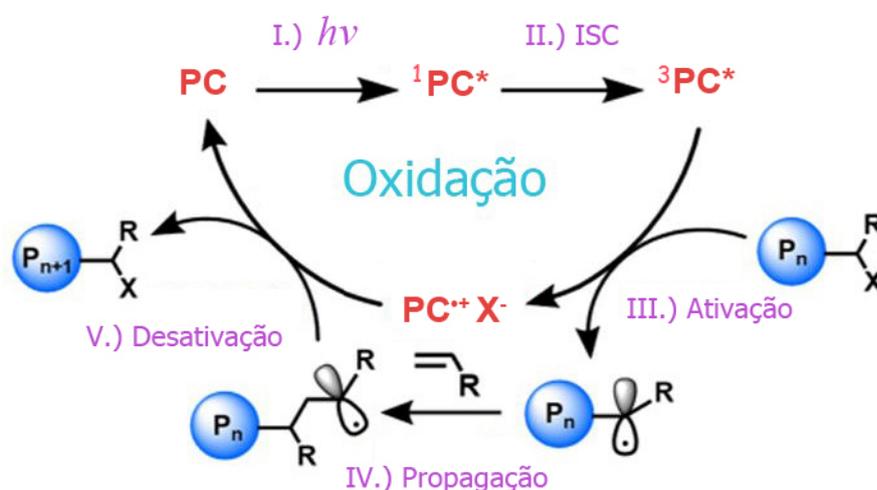
3.4.2.2.1 Tipo I - Mecanismo de oxidação

Os catalisadores do tipo I trabalham através de um mecanismo de oxidação, onde absorvem energia fornecida pela luz (fótons) para entrar em estado de excitação (PC^*). De acordo com Ryan e seus colaboradores (2017), o mecanismo de oxidação proposto pela Figura 3.5 ocorre através de cinco processos principais:

- I.) O catalisador (PC) no estado fundamental absorve energia ($h\nu$) fornecida pela luz (UV, por exemplo) e passa para um estado excitado simples ($^1PC^*$);

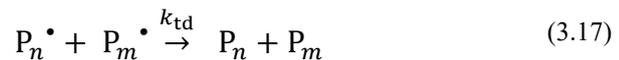
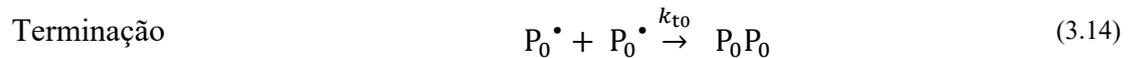
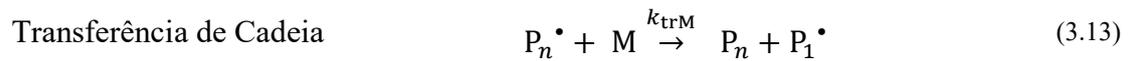
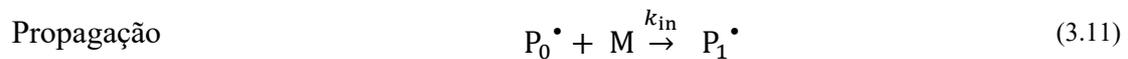
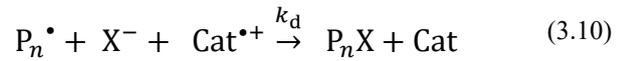
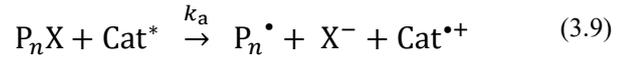
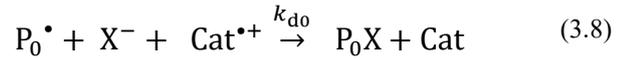
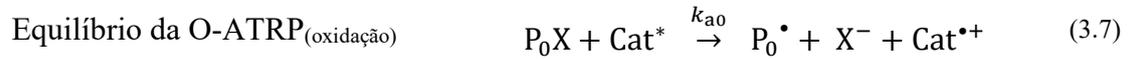
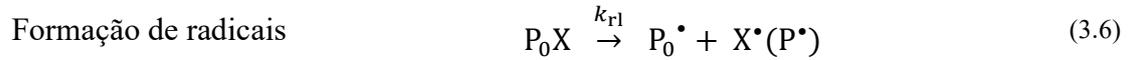
- II.) Posteriormente, há um possível cruzamento intersistema (ISC) para um estado de excitação triplo ($^3\text{PC}^*$);
- III.) $^3\text{PC}^*$ atua com redução direta do iniciador de haleto de alquila ou na extremidade da cadeia polimérica, gerando assim um centro/radical ativo para propagação da polimerização e um complexo “desativador” de cátion radical / ânion halogenado ($\text{PC}^{\bullet+} \text{X}^-$);
- IV.) Ocorre então o crescimento da cadeia polimérica via propagação (aumento da massa molar – M_w e M_n);
- V.) Finalizando o processo por desativação (reversível) da polimerização com a oxidação do radical ativo através do complexo $\text{PC}^{\bullet+} \text{X}^-$, possibilitando ainda a regeneração de PC.

Figura 3.5. Mecanismo de oxidação da O-ATRP (Adaptado de RYAN *et al.*, 2017).



3.4.2.2.2 Equações fundamentais da O-ATRP via oxidação

As equações de 3.5 a 3.18 representam as reações características da polimerização por O-ATRP via oxidação (BIAN *et al.*, 2018).



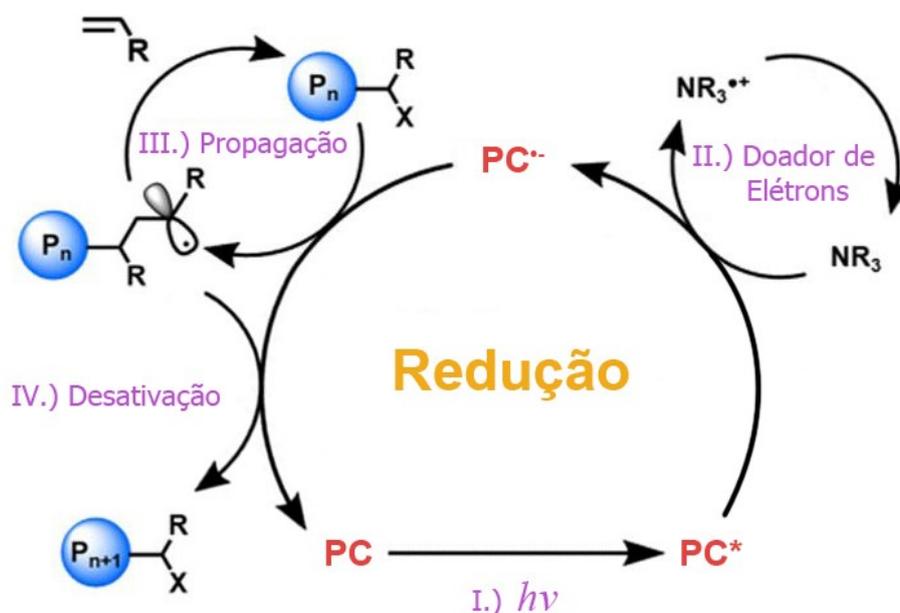
Onde: (P) cadeia polimérica; (M) monômero; (Cat) catalisador; (D) doador de elétrons; (X) halogênio. Constantes cinéticas: (k_{hv}) reação de fotoexcitação; (k_{rl}) reação de radicais fotoquímicos; (k_a) reação de ativação das cadeias poliméricas em propagação; (k_d) reação de desativação das cadeias poliméricas em propagação; (k_{in}) reação de iniciação; (k_p) reação de propagação das cadeias poliméricas; (k_{trM}) transferência de cadeia para o monômero; (k_t) reação de terminação; (k_{tc}) terminação por combinação; (k_{td}) terminação por desproporcionamento; (k_{de}) reação de decaimento do catalisador.

3.4.2.2.3 Tipo II - Mecanismo de redução

Os catalisadores do tipo II trabalham através de um mecanismo redutivo, sendo necessária uma espécie química doadora de elétrons (normalmente aminas) para mediar o processo. De acordo com Yilmaz e Yagci (2018), o mecanismo de redução proposto pela Figura 3.6 é conduzido através de quatro processos principais:

- I.) O catalisador (PC) no estado fundamental absorve energia ($h\nu$) fornecida pela luz (UV, por exemplo) e passa para um estado excitado (PC^*);
- II.) Posteriormente, há uma transferência de elétrons da amina doadora para o catalisador, que passa a assumir uma forma aniônica ($PC^{\bullet-}$).
- III.) $PC^{\bullet-}$ causa uma redução na ligação haleto de alquila da cadeia polimérica, gerando assim um centro/radical ativo para propagação da polimerização e crescimento da cadeia (aumento da massa molar – M_w e M_n);
- IV.) Finalizando o processo por desativação (reversível) da polimerização e possibilitando a regeneração de PC.

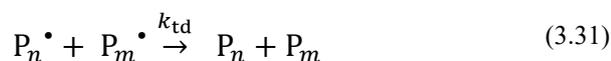
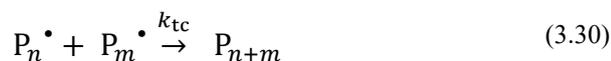
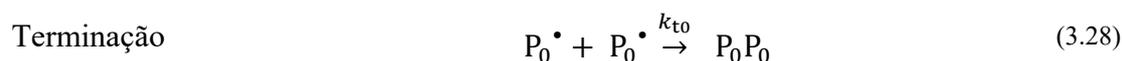
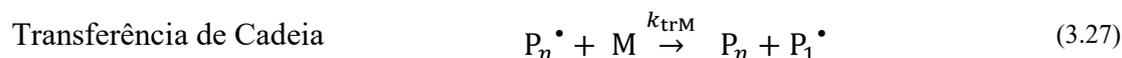
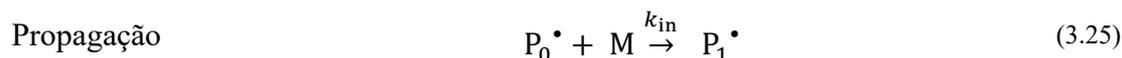
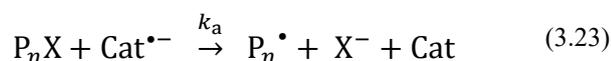
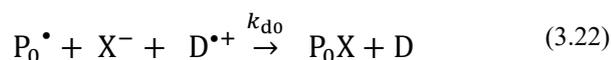
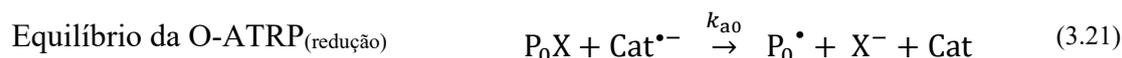
Figura 3.6. Mecanismo de redução da O-ATRP. Fonte: Elaborado pelo autor.



Pesquisas recentes indicam que corantes e fotoiniciadores de polimerizações radicalares podem ser utilizados para este mecanismo O-ATRP (ALLUSHI *et al.*, 2017; LIU, X.-D. *et al.*, 2015).

3.4.2.2.4 Equações fundamentais da O-ATRP via redução

As equações de 3.19 a 3.32 representam as reações características da polimerização por O-ATRP via redução (BIAN *et al.*, 2018).



Onde: (P) cadeia polimérica; (M) monômero; (Cat) catalisador; (D) doador de elétrons; (X) halogênio. Constantes cinéticas: (k_{hv}) reação de fotoexcitação; (k_{re}) reação de redução; (k_a) reação de ativação das cadeias poliméricas em propagação; (k_d) reação de desativação das cadeias poliméricas em propagação; (k_{in}) reação de iniciação; (k_p) reação de propagação das cadeias poliméricas; (k_{trM}) transferência de cadeia para o monômero; (k_t) reação de terminação; (k_{tc}) terminação por combinação; (k_{td}) terminação por desproporcionamento; (k_{de}) reação de decaimento do catalisador.

3.4.3 Sistema Reativo

Os sistemas reativos ou técnicas de polimerização podem ser divididos em dois tipos, homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas homogêneos, a polimerização pode ocorrer em massa ou em solução. No sistema heterogêneo tem-se, além de em massa e solução (ou polimerização por precipitação), polimerização em lama, emulsão, suspensão, em fase gasosa e polimerização interfacial. Neste estudo serão abordados apenas os sistemas de polimerização em massa e em solução.

3.4.3.1 Polimerização em Massa

Na polimerização em massa, também chamada de polimerização em “*bulk*”, são utilizados basicamente o monômero, o catalisador e o iniciador podendo, em alguns casos, conter a presença de um ligante. Neste método, a viscosidade do meio reacional pode aumentar rapidamente, tornando cada vez mais difícil o acesso do monômero aos centros ativos da cadeia em crescimento, havendo casos em que o polímero obtido é insolúvel no monômero, podendo gerar problemas para o controle da temperatura e da uniformidade das condições de reação, causando maior dispersão no tamanho das macromoléculas formadas e menor conversão de monômeros (KIPARISSIDES, 1996; MANO; MENDES, 2003).

3.4.3.2 Polimerização em Solução

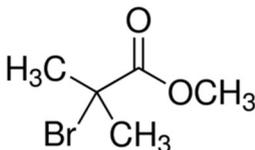
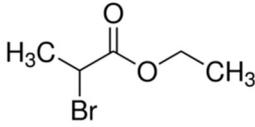
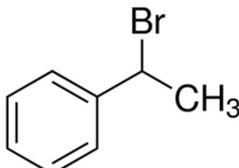
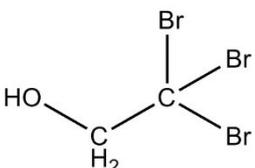
A polimerização em solução envolve além dos reagentes citados na polimerização em massa também a presença de um solvente que atue tanto sobre os reagentes quanto o polímero. Este método pode provocar um retardamento da reação devido ao efeito diluente do solvente, tornando a viscosidade do meio reacional relativamente baixa, o que

favorece o controle de temperatura, provocando ainda uma melhor uniformidade nas condições de polimerização, como o controle da dispersidade (MANO; MENDES, 2003). A principal desvantagem desta técnica é a dificuldade para remoção e recuperação total e/ou parcial do solvente utilizado (KIPARISSIDES, 1996). Exemplos de reagentes utilizados em polimerizações em solução são: N,N-Dimetilformamida (DMF) e N,N-Dimetil Acetamida (DMA) (RYAN, M. D. . *et al.*, 2017).

3.5 INICIADORES

Vários tipos de iniciadores podem ser utilizados em polimerizações, dentre eles: peróxidos orgânicos, compostos azo, par redox e raios UV. Em geral, os iniciadores utilizados na ATRP são haletos de alquila com um grupo substituinte estabilizador do radical livre (SORDI, 2007). Os mais comuns e mais eficientes são os brometos e cloretos, a citar os exemplos (Tabela 1):

Tabela 1. Iniciadores de polimerização. Fonte: Elaborado pelo autor.

Iniciador	Sigla	Estrutura Molecular	Fonte
Metil- α -bromoisobutirato	MBiB		(EDMONDSON; ZHU, 2012)
Etil 2-bromopropionato	EBrP		(WANG, Y. <i>et al.</i> , 2012)
(1-Bromoetil) benzeno	BEB		(AL-HARTHI <i>et al.</i> , 2007)
2,2,2 - Tribromoetanol	TBE		(VIEIRA, RONIÉRIK P. <i>et al.</i> , 2015)

3.6 CATALISADORES

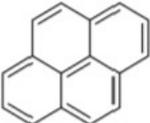
A circulação de diferentes formas de catalisadores desempenha um papel crítico na mediação de sistemas, em principal na O-ATRP. No entanto, estudos recentes têm se concentrado no desenvolvimento de novos catalisadores (KUTAHYA *et al.*, 2017), mas várias questões que estão intimamente relacionadas à circulação de catalisadores sob condições específicas em O-ATRP ainda são necessárias e, conseqüentemente, uma visão sistemática da cinética de polimerização também é de grande importância para a engenharia de polimerização.

Embora a técnica O-ATRP ainda esteja bem recente, diversas contribuições significativas já estão disponíveis, servindo de base para a ampliação do conhecimento na área. Por exemplo, o recente trabalho de Theriot *et al.* (2017) fornece uma compreensão do mecanismo reacional do processo, discute as várias classes de catalisadores, bem como as características únicas de cada uma e princípios de design obtidos a partir do desempenho desses catalisadores. Os compostos orgânicos utilizados são: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenotiazinas, fenazinas, fenoxazinas e carbazolas.

Dentre as classes de catalisadores supracitadas, os compostos derivados de fenoxazinas apresentam grande interesse, pois a sua estrutura nuclear pode ser encontrada em vários compostos biologicamente ativos isolados de bactérias, não sendo tóxicas em baixas concentrações. Na medicina, os derivados de fenoxazina foram investigados como agentes antitumorais, antifúngicos e antimaláricos (FRADE *et al.*, 2016; GE *et al.*, 2010; THERIOT *et al.*, 2017).

Alguns exemplos de compostos orgânicos utilizados como catalisadores encontrados atualmente em estudos realizados estão listados nas Tabelas 2 e 3:

Tabela 2. Catalisadores orgânicos do tipo I (oxidativo). Fonte: Elaborado pelo autor.

Catalisador Orgânico	Estrutura Molecular	Fonte de Excitação	Fonte
Pireno		UV	(ALLUSHI <i>et al.</i> , 2016)

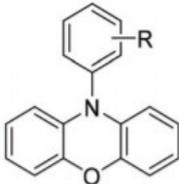
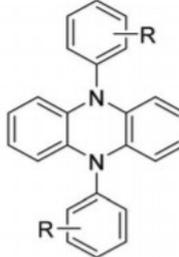
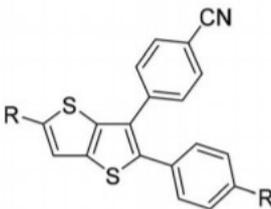
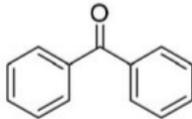
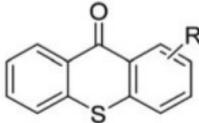
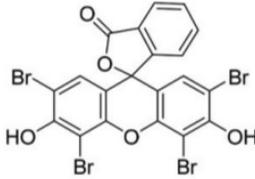
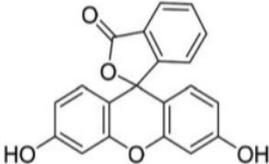
Fenoxazina		UV ou LED visível	(PEARSON <i>et al.</i> , 2016)
Di-hidrofenaína.		Luz solar ou LED branco	(LIM <i>et al.</i> , 2017)
Tiofenos		UV	(KUTAHYA <i>et al.</i> , 2017)

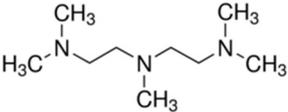
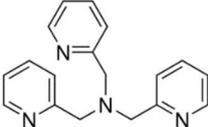
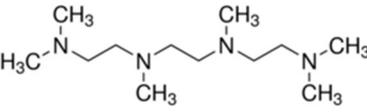
Tabela 3. Catalisadores orgânicos do tipo II (reduativo). Fonte: Elaborado pelo autor.

Catalisador Orgânico	Estrutura Molecular	Fonte de Excitação	Fonte
Bezofenona		UV	(ALLUSHI <i>et al.</i> , 2017)
Tioxantonas		UV	(ALLUSHI <i>et al.</i> , 2017)
Eosina Y		LED (várias cores)	(LIU, X.-D. <i>et al.</i> , 2015)
Fluoresceína		LED (várias cores)	(LIU, X.-D. <i>et al.</i> , 2015)

3.7 LIGANTES

Os ligantes utilizados no sistema catalítico da ATRP em geral são compostos nitrogenados ou fosforados, como aminas aromáticas ou alifáticas. A função do ligante é tornar solúvel o catalisador, que normalmente é insolúvel em meio orgânico, além de assegurarem a estabilidade dos complexos em diferentes monômeros, solventes e temperaturas. Por participarem do processo de transferência de elétron, podem ainda ser capazes de aumentar ou diminuir a ativação da espécie radicalar, ao afetar o potencial redox (SORDI, 2007). Alguns exemplos de ligantes podem ser verificados na Tabela 4.

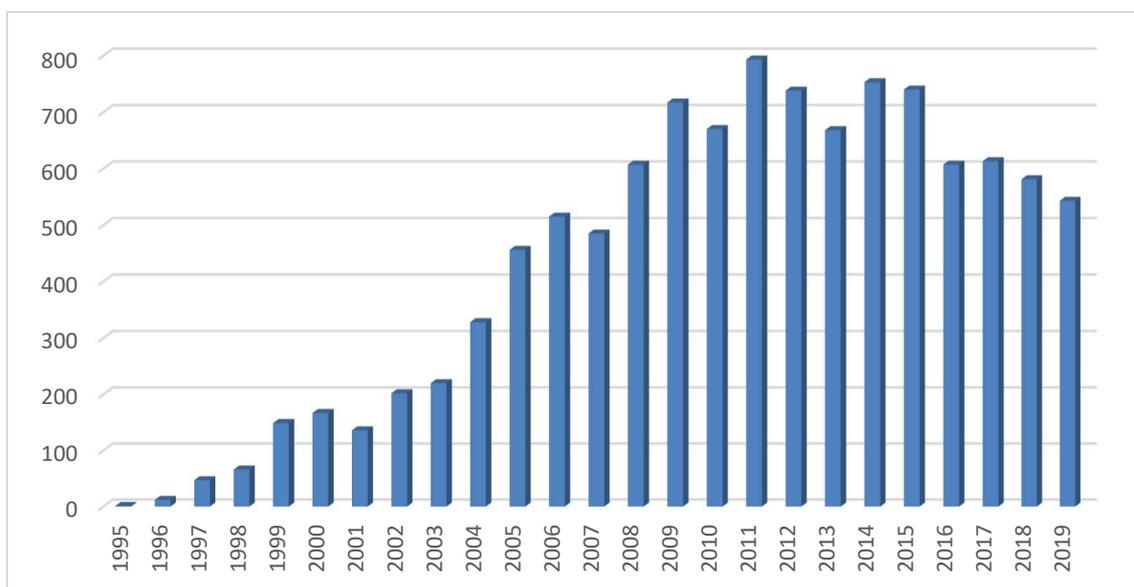
Tabela 4. Ligantes comuns em polimerização. Fonte: Elaborado pelo autor.

Ligante	Sigla	Estrutura Molecular	Fonte
N,N,N',N'',N'''- Pentametil dietilenotriamina	PMDETA, PMDTA		(JAKUBOWSKI <i>et al.</i> , 2010)
Tris (2-piridil metil) amina	TPA, TPMA		(GRAJALES, 2012)
1,1,4,7,10,10- Hexametil trietilenotetramina	HMTETA		(SORDI, 2007)

3.8 NÚMERO DE PUBLICÇÕES ANUAIS SOBRE ATRP DESDE A SUA CRIAÇÃO

As características inerentes à ATRP a tornam uma técnica simples e de fácil aplicação em escala laboratorial e, em virtude disso, houve uma presença marcante de pesquisas nesta área nos últimos anos. Em busca realizada por meio da plataforma de dados Scopus, com as seguintes palavras-chave: “Atom Transfer Radical Polymerization” incluindo sua sigla “ATRP” como filtro subsequente, forneceu mais de 11000 resultados e a distribuição anual destas publicações pode ser observada na Figura 3.7.

Figura 3.7. Evolução anual das publicações sobre ATRP (busca realizada na base de dados SCOPUS em abril de 2020). Fonte: Elaborado pelo autor.



Com este número de publicações, é possível notar o grau de importância da técnica para a obtenção controlada de materiais poliméricos. Isto se deve à facilidade de execução em nível experimental e à variedade de materiais que podem ser sintetizados por esta técnica. Ao longo dos anos, diversas variações da metodologia de ATRP foram sendo desenvolvidas, sendo a mais recente intitulada por O-ATRP (TREAT *et al.*, 2014), cujo número de publicações ainda é pequeno e inexpressivo perante outras variações da ATRP original, o que justifica o desenvolvimento de novos estudos para a ampliação dos conhecimentos relacionados à derivação da técnica original.

Apesar de ser bastante recente, alguns grupos de pesquisa já avançaram bastante na síntese empregando diferentes iniciadores, catalisadores e ligantes. Alguns exemplos notórios são citados a seguir. Os trabalhos na literatura estão majoritariamente focados na utilização de metacrilatos, em virtude do excelente controle alcançado e facilidade de reprodução do processo (BIAN *et al.*, 2018; PEARSON *et al.*, 2016; RAMSEY *et al.*, 2017; RYAN, M. D. *et al.*, 2017; WANG, G.-X. *et al.*, 2018).

Destacam-se alguns exemplos recentes de polimerizações bem-sucedidas de acrilonitrila e de acrilato de poli(etileno glicol) (PEGA) por O-ATRP (BIAN *et al.*, 2018). Por outro lado, as tentativas de polimerização de monômeros bastante tradicionais, como estireno e acrilato de terc-butila não obtiveram resultados satisfatórios (HUANG *et al.*,

2017), o que é bastante intrigante visto que, por ATRP convencional, esses monômeros são facilmente polimerizáveis.

Em relação à síntese de macromoléculas com configurações mais complexas, Sun *et al.* (2018) prepararam via O-ATRP um copolímero em bloco de poliacrilamina e ácido metacrílico na superfície iniciada de um eletrodo de ouro visando a obtenção de um sensor para a detecção de íons de Pb^{2+} . Para a síntese, os autores utilizaram um corante como fotocatalisador (fluoresceína) e como fonte de irradiação uma lâmpada comum. Um excelente controle macromolecular foi alcançado e o polímero pode ser empregado para a aplicação requisitada.

Ainda em relação aos polímeros de configuração complexa, nanopartículas de sílica foram enxertadas com poli(metacrilato dedimetilaminoetila) por O-ATRP visando a entrega de fármacos anticâncer (quercetina). Os autores obtiveram polímeros com dispersidade baixa ($<1,5$) e nanopartículas poliméricas de forma esférica com tamanho em torno de 22 nm, podendo se dispersar bem em meio ácido, mas parcialmente em soluções neutras e alcalinas, o que é desejável para vetores de entrega controlada de alguns tipos de fármacos específicos para tratamento de câncer (XU *et al.*, 2019).

É importante destacar que, pouco tempo depois de ter sido desenvolvida, o *scale up* da O-ATRP fotocatalisada por fenil fenotiazina foi explorado. O metacrilato de metila foi polimerizado em fluxo contínuo e em batelada. No entanto, a conversão foi limitada pela perda de funcionalidade das cadeias, assim, altas conversões foram acompanhadas de alta dispersidade (RAMAKERS *et al.*, 2017). Porém, este trabalho demonstrou pela primeira vez a viabilidade técnica de condução deste processo em maior escala.

Um dos principais desafios da O-ATRP é a expansão do escopo de monômeros utilizados, reforçando ainda mais a necessidade de estudos para investigar o comportamento da reação com outros monômeros não convencionais. E, deste modo, ampliar o escopo de aplicações na área. Até o presente momento, não foram encontrados registros da polimerização de limoneno (ou outros terpenos) utilizando esta técnica.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Engenharia de Reações Poliméricas (LERP) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.1 REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os reagentes utilizados nos experimentos estão descritos na Tabela 5 e os principais equipamentos e materiais utilizados na polimerização estão descritos na Tabela 6.

Tabela 5. Reagentes. Fonte: Elaborado pelo autor.

Reagente	Sigla	Função	Pureza	Marca
(R)-(+)-Limoneno	LIM	Monômero	≥ 93,0 %	Sigma Aldrich
Metil- α -bromoisobutirato	MBI	Iniciador	≥ 99,0 %	Sigma Aldrich
Etil 2- bromopropionato	EBrP	Iniciador	99,0 %	Sigma Aldrich
(1-Bromoetil) benzeno	BEB	Iniciador	97,0 %	Sigma Aldrich
2,2,2 - Tribromoetanol	TBE	Iniciador	97,0 %	Sigma Aldrich
Bezofenona	---	Catalisador (Tipo II)	99,0 %	Sigma Aldrich
Tioxanten-9-ona	TX	Catalisador (Tipo II)	97,0 %	Sigma Aldrich
N,N-Dimetil Acetamida	DMA	Solvente (Sistema reativo)	≥ 99,0 %	Vetec
N,N-DimetilFormamida	DMF	Solvente (Sistema reativo)	≥ 99,8 %	Synth

N,N,N',N'',N'''-Pentametil dietilenotriamina	PMDETA	Ligante	99,0 %	Sigma Aldrich
Argônio	Ar	Atmosfera inerte	Puro	Comgás

Tabela 6. Principais materiais e equipamentos utilizados. Fonte: Elaborado pelo autor.

Item	Marca	Modelo	Nota(s)
Agitador Magnético	Ionlab	78HW-1	A polimerização foi realizada sob agitação leve
Câmara UV	Beaufly	SK-818	Foram utilizadas 4 lâmpadas UV com comprimento de onda de 250 nm e irradiação de 3800~4000 lux.
Balança Analítica	OHAUS	Adventurer™	Balança com resolução de 0,0001 g
Micropipeta	BioPet	GTFIB-0160	Volume variável de 5~1000 µL
Filtro de seringa	Analítica	PTFE 0,45 µm	Utilizado para filtrar as amostras antes de serem analisadas via GPC

4.2 PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE VIA O-ATRP

O procedimento geral para síntese do poli(limoneno) via O-ATRP foi dividido em 4 etapas, sendo descritas por meio do fluxograma indicado na Figura 4.1:

Figura 4.1. Fluxograma da síntese de polímeros via O-ATRP.

Fonte: Elaborado pelo autor.

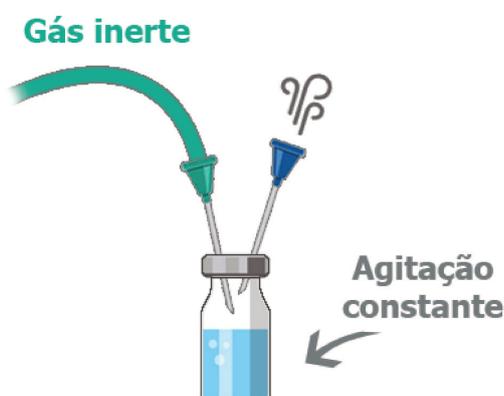


4.2.1 Análise do efeito de diferentes iniciadores e catalisadores sobre o rendimento e propriedades

O monômero D-limoneno com pureza igual ou superior a 93 % foi utilizado como recebido. As reações de polimerização foram realizadas em solução de dimetil acetamida (DMA), com dois diferentes organocatalisadores (benzofenona e tioxanten-9-ona) e N,N,N',N'',N'''- pentametildietilenotriamina (PMDETA) como amina doadora de elétrons. Foram realizados ensaios de O-ATRP com quatro diferentes iniciadores: metil- α -bromoisobutirato (MBI), etil-2-bromopropionato (EBrP), 1-bromoetil benzeno (BEB) e 2,2,2-tribromoetanol (TBE). A proporção molar de monômero, iniciador, catalisador e amina utilizados foi de 100:1:1:5, respectivamente, que são valores comuns para reações O-ARTP com o uso dos catalisadores citados (ALLUSHI *et al.*, 2017). A proporção de solvente e monômero utilizada foi de 50%:50% em volume.

As polimerizações foram conduzidas em vials transparentes de 20 mL, vedados com septos de teflon / borracha (vials para headspace). Após a adição dos reagentes, o ar presente na atmosfera interna do vial foi retirado através de purga, utilizando argônio por um período de 10 minutos sob agitação constante em agitador magnético, garantindo assim, um mínimo de oxidação possível dado a presença do oxigênio no ar atmosférico e outros fenômenos de oxidação que poderiam eventualmente ocorrer. A purga foi realizada com auxílio de duas agulhas hipodérmicas, criando assim uma entrada e saída para o gás, conforme ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4.2. Sistema de purga do oxigênio. Fonte: Elaborado pelo autor.



Subsequentemente, os vials foram colocados sob uma câmara luminosa composta de 4 lâmpadas UV com comprimento de onda de 250 nm e irradiação de 3800 a 4000 lux (Figura 4.3). Toda parte do sistema de polimerização exposta à luminosidade externa foi coberta por uma caixa revestida em papel alumínio, a fim de evitar interferências luminosas de outras fontes.

Figura 4.3. Representação da câmara de luz UV. Fonte: Elaborado pelo autor.



As reações O-ATRP se processaram sob agitação leve por um período de 6 horas, isotermicamente a 40 °C. Posteriormente, os polímeros foram transferidos para placas de Petri e submetidos a volatilização em temperatura ambiente por aproximadamente 2 horas, seguidos de secagem forçada, evaporação e remoção dos resíduos da solução e possíveis monômeros não convertidos, expondo-os em estufa de secagem à 45°C por 48 horas.

Ao final do processo, os polímeros sintetizados e secos tiveram a massa molar e dispersidade determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), conforme especificações descritas no item 4.2. O rendimento foi determinado em réplicas por gravimetria, conforme a equação 4.1.

$$\text{Rendimento (X\%)} = \frac{\text{Massa polímero obtido}}{\text{Massa monômero adicionado}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2.2 Análise da conversão de monômeros em função do tempo de polimerização

Dispondo dos melhores resultados de rendimento de polímero e massa molar da combinação de diferentes iniciadores e catalisadores, a conversão em função do tempo de polimerização foi avaliada, considerando então 1, 2, 3, 5, 8 e 12 horas de exposição à irradiação por luz UV. O sistema escolhido para esta análise foi o de 2,2,2-tribromoetanol (TBE) como iniciador e tioxanten-9-ona (TX) como catalisador em solução de DMA.

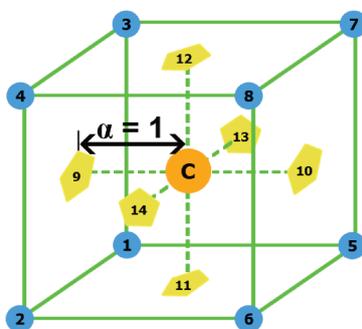
4.2.3 Planejamento experimental - Efeito da proporção de iniciador, catalisador e amina doadora sobre o rendimento de polímeros

Com o intuito de avaliar a influência e os efeitos de diferentes proporções molares dos reagentes sobre o rendimento de polímero (para 100 mols de monômero) e propriedades do material sintetizado, um planejamento de face centrada (cuboidal) 2^3 foi realizado, com quatro repetições no ponto central.

O planejamento de face centrada (FCD) dispõem os pontos axiais sobre o centro de cada face do espaço fatorial, ou seja, um total de 14 pontos onde $\alpha = \pm 1$, incluindo 4 pontos centrais, representado na Figura 4.4. Todos os testes foram conduzidos conforme procedimento geral (4.2) em 6 horas de reação, compreendendo uma duplicata para cada ponto do planejamento e execução da síntese em ordem aleatória.

Figura 4.4. Representação do planejamento de face centrada.

Fonte: Elaborado pelo autor.



A quantidade de monômero foi mantida constante, sendo que a proporção dos demais reagentes foram modificadas em dois níveis, partindo dos valores tradicionalmente empregados anteriormente para o melhor sistema iniciador/catalisador (que apresentou maior rendimento e massa molar, simultaneamente).

A proporção molar de monômero, iniciador, catalisador e amina utilizados como ponto central do planejamento foi de 100:1:1:5, respectivamente. Os valores de cada um dos reagentes (fatores) deste estudo foram então modificados em $\pm 70\%$ desde o ponto central. Assim, os rendimentos em conversão de monômeros foram quantificados, viabilizando compreender o efeito dos fatores sobre a reação.

Com o auxílio do software Protimiza Experimental Design e utilizando um nível de significância de 5%, inicialmente, foram calculados os efeitos significativos das variáveis independentes. Os resultados foram utilizados para determinar os coeficientes de regressão ($\beta_0, \beta_1, \beta_{11}, \beta_2, \beta_{22}, \beta_3, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13},$ and β_{23}) do modelo codificado (equação 4.2).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_3 x_3 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (4.2)$$

A equação 4.2 é do tipo polinomial quadrática, que relaciona o rendimento médio da reação (Y) aos valores codificados (Tabela 9 de resultados) das razões molares do ligante PMDETA (x_1), do catalisador TX (x_2) e do iniciador TBE (x_3).

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a qualidade do ajuste do modelo. As superfícies de resposta (gráficos tridimensionais (3D)) e seus respectivos gráficos de contorno foram obtidos e posteriormente utilizados para definir as condições ideais para a síntese de poli(limoneno).

4.3 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das amostras consistiu na determinação de massa molar numérica e ponderada, dispersidade e descrição do aspecto final do material produzido. Após a verificação do conjunto iniciador/catalisador que proporcionou maior rendimento e massa molar, simultaneamente, esta amostra foi caracterizada quanto a presença de grupos funcionais provenientes do iniciador e, também, quanto ao seu comportamento

térmico. A Tabela 7 fornece detalhes das técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho.

Tabela 7. Técnicas para caracterização das amostras. Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise	Equipamento	Parâmetros	Objetivo
Cromatografia de permeação em gel (GPC)	Marca: Viscotek Modelo: GPCMax VE-2001 / TODA 302	Fase móvel e Amostras diluídas em Tetrahidrofurano (THF), Fluxo de 1 mL/min, coluna cromatográfica Shodex KF-806M	Quantificar a massa molar média ponderal e numérica, além da dispersidade do material polimérico.
Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	Marca: Thermo Modelo: Nicolet 6700	Amostra analisada por Refletância no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} .	Avaliar a presença de grupos funcionais provenientes do iniciador nos polímeros
Termogravimetria (TGA)	Marca: Mettler Modelo: TGA/DSC1	Atmosfera de N_2 com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, na faixa de temperatura de 25 a 400 $^\circ\text{C}$.	Avaliar o comportamento térmico do poli(limoneno).
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	Marca: Mettler Modelo: DSC1	Atmosfera de N_2 com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, com resfriamento até -50 $^\circ\text{C}$ e posteriores aquecimentos até 140 $^\circ\text{C}$.	Identificar as principais transições térmicas do material.
Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN)	Marca: Bruker Modelo: Avance III	Amostras dissolvidas em Clorofórmio Deuterado (CDCl_3) Análise em 400MHz	Análise utilizada para avaliação da estrutura molecular formada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ASPECTO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, o monômero apresenta todas as características descritas no item 3.1, um líquido incolor, com forte odor de casca de fruta cítrica (laranja) e aparência oleosa.

O aspecto final das amostras obtidas após analisar o efeito de diferentes combinações de iniciadores e catalisadores foram distintos, porém, em todos os casos estudados foi possível notar que após as 6 horas de exposição à luz UV, o líquido incolor resultou em um líquido de coloração amarela forte, com odor cítrico e característico, proveniente do monômero. A Figura 5.1 exemplifica, de modo geral, o aspecto das amostras obtidas e, em particular, a síntese utilizando 2,2,2-tribromoetanol (TBE) como iniciador e tioxanten-9-ona como catalisador em solução de DMA.

Figura 5.1. Amostra de poli(limoneno) após 6 horas de exposição à luz UV.

Fonte: Próprio autor.



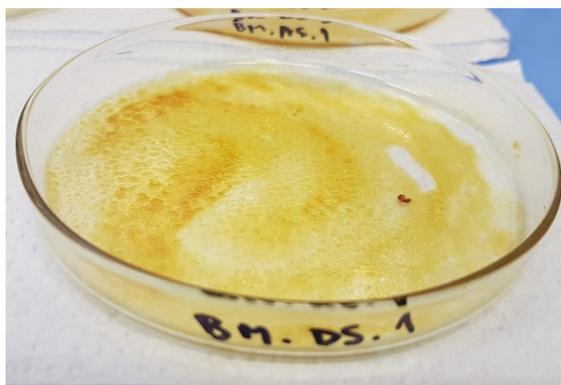
Após as amostras serem transferidas para placas de Petri, a fim de aumentar a superfície de contato da amostra para acelerar a volatilização do solvente e monômeros residuais, duas fases são formadas e podem ser verificadas na Figura 5.2.

Figura 5.2. Amostra de poli(limoneno) em processo de volatilização do solvente e resíduos em temperatura ambiente (formação de duas fases). Fonte: Próprio autor.



Após a volatilização em temperatura ambiente, as amostras foram submetidas a estufa de secagem em 45°C por 48 horas. Com o intuito de remover todo o resíduo do processo. A amostra seca pode ser avaliada pela Figura 5.3.

Figura 5.3. Amostra de poli(limoneno) após remoção dos resíduos via secagem em estufa. Fonte: Próprio autor.



Após raspar a placa para aglomerar o polímero, o material assume o formato que é imposto, mesmo em temperatura ambiente (Figuras 5.4). Possui textura de goma, sendo possível esticar, cortar, friccionar e aglomerar novamente sem que perca alguma característica em curto prazo. A coloração do material após aglomerado torna-se marrom, semelhante a cor ferrugem. O odor cítrico diminui após a secagem em estufa, mas continua presente, de forma leve (possivelmente referente a monômeros residuais), na amostra. Possui boa aderência ao aço (considerando a espátula utilizada em laboratório) quando seco e aderência moderada ao vidro. É insolúvel em água e solúvel em álcool, tende a formar uma suspensão em solução de etanol:água, além de ser parcialmente solúvel em tetrahydrofurano (THF) e clorofórmio.

Figura 5.4. Amostra de poli(limoneno) após aglomeração. Fonte: Próprio autor.



5.2 ANÁLISE DO EFEITO DE DIFERENTES INICIADORES E CATALISADORES SOBRE O RENDIMENTO, MASSA MOLAR E DISPERSIDADE

A Tabela 8 apresenta resultados da O-ATRP de D-limoneno em solução, com o uso de diferentes iniciadores; metil- α -bromoisobutirato (MBI), etil-2-bromopropionato (EBrP), (1-bromoetil)benzeno (BEB) e 2,2,2-tribromoetanol (TBE), e diferentes organocatalisadores; benzofenona e tioxanten-9-ona. As proporções molares utilizadas em todas as combinações analisadas foram de 100:1:1:5 de monômero, iniciador, catalisador e amina, respectivamente. É possível notar que durante o tempo reacional de 6 horas, todos os ensaios de polimerização apresentaram rendimentos menores que 13 %.

As reações catalisadas por tioxanten-9-ona exibiram maiores rendimentos e, para a maior parte dos iniciadores, menores valores de M_n . Este resultado indicou que a utilização de tioxanten-9-ona pode ter proporcionado uma taxa de ativação de cadeias poliméricas ligeiramente superior à utilização de benzofenona. Pois quanto maior a concentração de radicais ativos, maior a taxa de polimerização e menor a massa molar.

O principal resultado a ser destacado na Tabela 8 é que todas as reações produziram materiais com valores de \bar{D} inferiores a 1,21, sugerindo que um possível mecanismo de polimerização controlada estaria ocorrendo, revelando ainda um ótimo controle da polimerização e confirmando que os catalisadores utilizados são eficazes no controle da estrutura molecular dos polímeros, corroborando a hipótese inicial em utilizar catalisadores comerciais.

Tabela 8. Resultados do rendimento de polímero, massa molar e dispersidade para a O-ATRP de D-limoneno em solução de dimetil acetamida (DMA), com o uso de diferentes iniciadores e os catalisadores Benzofenona e Tioxanten-9-ona. Reação conduzida em 6 horas. Fonte: Elaborado pelo autor.

Iniciador	Benzofenona			Tioxanten-9-ona		
	rendimento (%)	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	Đ	rendimento (%)	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	Đ
MBI	6,14	772	1,113	8,45	591	1,194
EBrP	6,65	814	1,115	9,00	608	1,162
BEB	6,36	701	1,095	7,68	516	1,129
TBE	9,39	712	1,173	12,37	753	1,210

Considerando os resultados de massa molar da polimerização utilizando tioxanten-9-ona como catalisador (maior rendimento) é possível estimar, em média, a quantidade de unidades monoméricas adicionadas aos polímeros oriundos de cada iniciador. Por exemplo, EBrP e MBI viabilizaram a inserção de 3 unidades monoméricas por molécula de polímero. Por outro lado, a utilização de BEB gerou polímeros com 2,5 unidades monoméricas e a utilização de TBE gerou polímeros com 3,5 unidades monoméricas em média.

Os resultados do rendimento de polímero e massa molar são semelhantes aos obtidos em polimerizações radiculares convencionais do limoneno. No entanto, algumas diferenças positivas devem ser destacadas. Os resultados deste trabalho foram obtidos em temperatura branda ($\leq 40^\circ\text{C}$), em contraste com as polimerizações radiculares convencionais, conduzidas acima de 85°C em intervalos de tempo similares (SINGH; KAMAL, 2012). Em paralelo, os resultados aqui relatados indicam a produção de oligômeros com estreita distribuição de massa molar ($\text{Đ} < 1,21$), contrastando-se dos valores superiores obtidos em polimerizações convencionais para rendimentos/conversões semelhantes ($\text{Đ} > 1,5$) utilizando o limoneno e outros monômeros comerciais (MA *et al.*, 2014; REN; DUBÉ, 2016).

5.3 EFEITO DA PROPORÇÃO DE REAGENTES NO RENDIMENTO DE POLI(LIMONENO)

Como visto na Tabela 8, o uso do iniciador 2,2,2-tribromoetanol (TBE) em conjunto com a tioxanten-9-ona (TX) proporcionou, simultaneamente, um maior rendimento e massa molar, possivelmente devido apresentar maior taxa de iniciação, sendo um iniciador trifuncional, em que três grupamentos bromo estariam disponíveis para ser ativados. Desta forma, o planejamento de face centrada foi executado (conforme 4.2.3) e o resultado da proporção de reagentes para o rendimento é apresentado pela Tabela 9.

Tabela 9. Resultados de rendimento/conversão de D-limoneno para o planejamento de face centrada (FCD), síntese conduzida por 6 h. Fonte: Elaborado pelo autor.

Proporção molar para 100 mols de monômero ¹				Rendimento (%)		
Teste	Ligante PMDETA ²	Catalisador TX ³	Iniciador TBE ⁴	Y1	Y2	\bar{Y}
1	1,5 (-1)	0,3 (-1)	0,3 (-1)	4,48	4,14	4,31
2	8,5 (+1)	0,3 (-1)	0,3 (-1)	3,80	4,10	3,95
3	1,5 (-1)	1,7 (+1)	0,3 (-1)	7,00	7,42	7,21
4	8,5 (+1)	1,7 (+1)	0,3 (-1)	8,96	9,47	9,22
5	1,5 (-1)	0,3 (-1)	1,7 (+1)	9,47	9,90	9,69
6	8,5 (+1)	0,3 (-1)	1,7 (+1)	10,11	11,31	10,71
7	1,5 (-1)	1,7 (+1)	1,7 (+1)	11,52	12,59	12,06
8	8,5 (+1)	1,7 (+1)	1,7 (+1)	19,29	16,64	17,97
9	1,5 (-1)	1 (0)	1 (0)	8,75	8,15	8,45
10	8,5 (+1)	1 (0)	1 (0)	9,86	11,22	10,54
11	5 (0)	0,3 (-1)	1 (0)	9,05	8,75	8,90
12	5 (0)	1,7 (+1)	1 (0)	13,06	11,95	12,51
13	5 (0)	1 (0)	0,3 (-1)	6,91	6,96	6,94
14	5 (0)	1 (0)	1,7 (+1)	13,36	17,41	15,39
15 (C)	5 (0)	1 (0)	1 (0)	-	-	12,33
16 (C)	5 (0)	1 (0)	1 (0)	-	-	10,97
17 (C)	5 (0)	1 (0)	1 (0)	-	-	11,86
18 (C)	5 (0)	1 (0)	1 (0)	-	-	9,98

¹ Os valores codificados (± 1) estão apresentados entre parênteses;

² N, N', N'', N'''- pentametildietilenotriamina;

³ Dioxanten-9-ona;

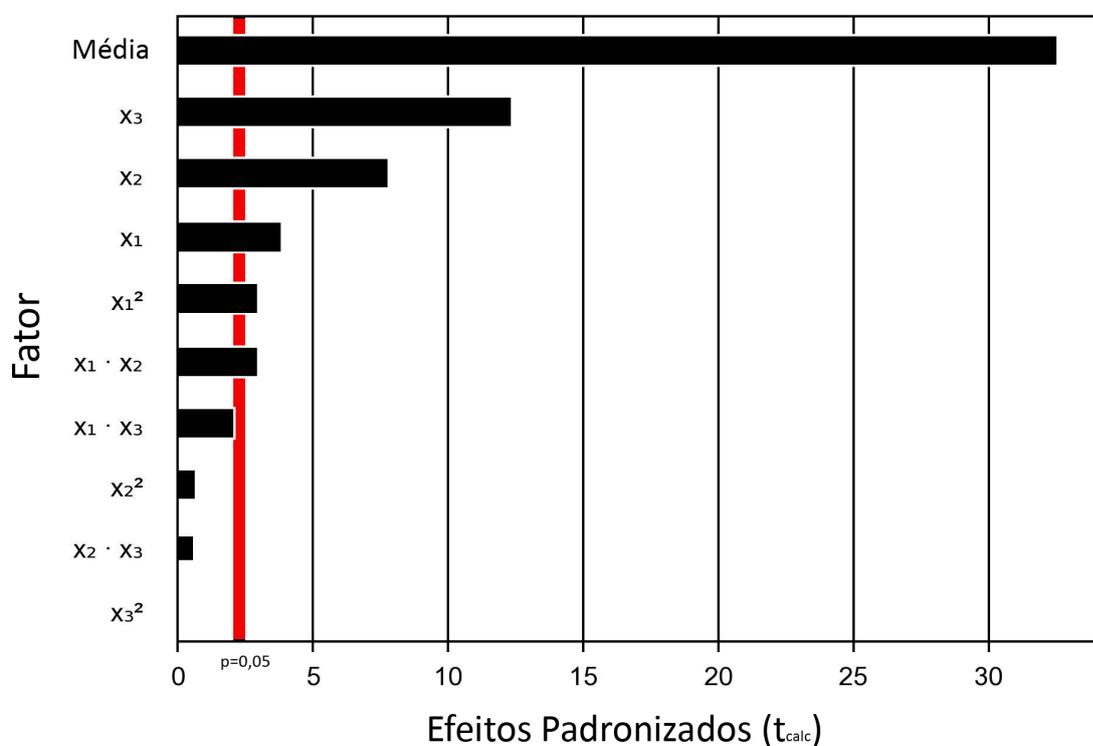
⁴ 2,2,2-tribromoetanol;

$Y1$ e $Y2$ são os resultados de rendimento da duplicata.

\bar{Y} Refere-se a média das duplicatas *exceto para pontos centrais

O rendimento médio da reação apresentado na Tabela 9 indica uma variação de 3,95% (teste 2) a 17,97% (teste 8), com um desvio padrão de 1% (calculado com o teste do ponto central). Estes resultados indicam claramente que o rendimento da reação é dependente da proporção molar dos reagentes utilizados na síntese de poli(limoneno). Assim sendo, os efeitos padronizados da proporção molar (ligante PMDETA, catalisador TX e iniciador de TBE) no rendimento médio da reação foram estimados e estão apresentados pelo diagrama de Pareto na Figura 5.5.

Figura 5.5. Diagrama de Pareto, ilustrando os efeitos padronizados significativos entre doador de elétrons PMDETA (x_1), catalisador TX (x_2) e iniciador de TBE (x_3) com rendimento da reação como resposta. Fonte: Próprio autor.



5.3.1 Efeito da proporção molar de doador de elétrons (PMDETA)

O processo de O-ATRP utilizando o mecanismo de redução é relativamente recente (ALLUSHI *et al.*, 2017; DISCEKICI *et al.*, 2018; THERIOT *et al.*, 2017) e o efeito do doador de elétrons (PMDETA) tem sido pouco explorado.

Como ilustrado na Figura 5.5, a proporção molar de PMDETA exerce um efeito positivo e estatisticamente significativo no rendimento médio da reação, considerando um nível de confiança de 95%. Esse resultado indica que o aumento da proporção molar do nível mais baixo (1,5) para o nível mais alto (8,5) resultou também no aumento da produção de poli(limoneno).

É possível observar nos testes 9 e 10 (Tabela 9), que aumentar a proporção molar do doador de elétrons de 1,5 para 8,5 aumentou também o rendimento médio de 8,45% para 10,54%. Por outro lado, no caso dos testes 1 e 2, o aumento da proporção molar, em conjunto com a diminuição dos outros fatores, diminuiu o rendimento em 0,4% (de 4,31% para 3,95%), confirmando a influência e importância dos outros fatores sobre rendimento. É importante ressaltar que, no entanto, essa queda na conversão do caso comparativo entre 1 e 2 não é matematicamente significativa, pois o desvio padrão para a conversão foi de aproximadamente 1%.

Como apresentado na Tabela 9, outros efeitos positivos também foram observados com o aumento da proporção de PMDETA quando os seguintes testes foram comparados: testes 3 e 4, com aumento de rendimento médio de 7,21% para 9,22%; testes 5 e 6, com um aumento de 9,69% para 10,71%; e testes 7 e 8, com um aumento no rendimento de 12,06% para 17,97%.

Presumivelmente, isso ocorreu devido ao aumento da quantidade de PMDETA, que indiretamente promoveu a ativação do ATRP. O aumento da quantidade desse reagente pode ter promovido a redução do catalisador para o estado excitado, que gerou mais espécies de catalisador reduzidos (TX^{*-}), oxidando o PMDETA^{*+} . Dessa forma, uma maior disponibilidade de catalisadores reduzidos (TX^{*-}) pode ter levado a um aumento mais significativo da concentração de radicais propagadores no sistema, resultando em uma maior taxa de polimerização (BIAN *et al.*, 2018).

Simulações da influência do PMDETA na síntese de acrilato de poli(óxido de etileno) metil éter por O-ATRP foram realizadas na literatura, e foi descoberto um efeito semelhante ao observado neste presente trabalho. Os autores expuseram ainda que, embora o doador de elétrons tenha sido consumido continuamente durante o processo de

redução do catalisador no estado excitado, sua concentração permaneceu constante na polimerização estudada (BIAN *et al.*, 2018). Assim sendo, sugerindo que a transferência de elétrons do halogênio (X^-) para o PMDETA^{*+} ocorreu efetivamente, retornando à forma inicial do PMDETA.

Os autores descobriram que o O-ATRP é impossível de ocorrer com a ausência de PMDETA, e sua influência no mecanismo corrobora com o mecanismo proposto por Bian *et al.* (2018). Portanto, o doador de elétrons não apenas teve uma influência significativa na ativação da ATRP, mas também participou da desativação, contribuindo também para aumentar o rendimento do processo.

5.3.2 Efeito da proporção molar de catalisador (TX)

É possível observar pelo diagrama de Pareto (Figura 5.5) que a proporção molar do catalisador TX exerceu um efeito positivo estatisticamente significativo no rendimento/conversão, considerando-se 95% de confiança.

Este resultado indica que, assim como no ligante, o aumento da proporção molar do nível mais baixo (0,3) para o nível mais alto (1,7) resultou no aumento do rendimento de poli(limoneno). Fato este que pode ser observado nos testes 1 e 3 (Tabela 9), onde aumentar a proporção molar de TX de 0,3 para 1,7 aumentou também a conversão média de 4,31% para 7,21%.

Obtemos ainda outros casos com efeitos positivos quando comparados os seguintes testes: testes 2 e 4, com aumento de 3,95% para 9,22%; testes 6 e 8, com aumento de 10,71% para 17,97% e os testes 11 e 12, com um aumento no rendimento de 8,90% para 12,51%.

Nos sistemas O-ATRP, três formas de catalisadores estão em equilíbrio dinâmico durante a polimerização (GUO; LUO, 2018), porém ainda não está totalmente esclarecido a forma como este equilíbrio ocorre.

O uso de TX como sistema catalítico ainda precisa de estudos mais aprofundados, uma vez que esse composto é conhecido e utilizado até então como um iniciador de polimerização convencional. Considerando que TX atuou como um iniciador de maneira competitiva com seu desempenho como catalisador ATRP, seria de esperar que o aumento de sua concentração proporcionasse um aumento na taxa de polimerização.

Por outro lado, considerando seu desempenho apenas como catalisador, teoricamente, tem-se que, com maior proporção inicial de catalisadores, a quantidade de ativadores que podem ser reduzidos sejam maiores, desta forma, implicando também em uma maior taxa de polimerização, como observado na literatura (BIAN *et al.*, 2019; GUO; LUO, 2018; THERIOT *et al.*, 2016).

É importante ressaltar que há uma forte indicação de que ambos os mecanismos mencionados estão de fato ocorrendo simultaneamente. Assim, para confirmar essa hipótese, realizou-se uma análise de ^1H RMN (Figura 5.16) do polímero. Conforme será enfatizado adiante, esses resultados indicaram a presença de grupos característicos de ambos os compostos no polímero (iniciador e catalisador), mesmo após a purificação. Isto sugere uma atuação dupla do TX, o que explicaria a grande influência positiva de sua proporção no rendimento de poli(limoneno).

5.3.3 Efeito da proporção molar de iniciador (TBE)

O diagrama de Pareto (Figura 5.5) ilustra de forma bastante clara o efeito positivo estatisticamente significativo que a proporção do iniciador TBE obteve em função do rendimento, com nível de confiança em 95%

Assim como nos outros reagentes, esse resultado indica que o aumento da proporção molar do nível mais baixo (0,3) para o nível mais alto (1,7) aumentou a produção de poli(limoneno).

Notavelmente, o efeito do fator de TBE foi superior aos efeitos do PMDETA e TX. Como observado, nos testes 1 e 5 (Tabela 9), o aumento da proporção molar de TBE de 0,3 para 1,7 induziu um aumento no rendimento médio da reação de 4,31% para 9,69%.

Favoravelmente, foram observados também os efeitos positivos quando comparamos os seguintes ensaios: testes 2 e 6, com um aumento de 3,95% para 10,71%; testes 3 e 7, com aumento de 7,21% para 12,06%; testes 4 e 8, com aumento de 9,22% para 17,97%; e os testes 13 e 14, onde o rendimento da reação aumentou de 6,94% para 15,39%.

Neste caso, o aumento nos resultados já era esperado, uma vez que o aumento na proporção molar do iniciador contribui para o aumento na concentração de radicais em propagação, sendo este proporcional à taxa de polimerização. Como exemplo, para fins

de comparação, a ATRP do estireno utilizando TBE como iniciador teve sua taxa de reação consideravelmente estendida pelo aumento da concentração inicial de TBE (VIEIRA, RONIÉRIK P.; LONA, 2016).

5.3.4 Efeitos de interação

Indicado também na Figura 5.5 estão os efeitos de interação entre o PMDETA e o catalisador TX (X_1 e X_2) e PMDETA e TBE (X_1 e X_3), que foram considerados efeitos de interação significativos a 95% de confiança. Resultados estes que corroboram com a discussão anterior, de que a presença do agente doador de elétrons (PMDETA) é indispensável para o progresso da reação.

A hipótese desses efeitos combinados é que a presença de um composto doador de elétrons torna possível reduzir o catalisador de forma mais eficiente, levando à produção de mais ativadores e à consequente geração de proporções mais significativas de radicais livres na etapa de propagação.

Embora o efeito combinado de TX e TBE não tenha sido estatisticamente significativo (à 95% de confiança), acredita-se que o agente doador de elétrons favorece indiretamente apenas a clivagem homolítica.

5.3.5 Otimização do rendimento de poli(limoneno)

Com base nos dados experimentais da Tabela 9 e com o auxílio do software Protimiza Experimental Design, foi possível obter um modelo matemático (equação 5.1) que relaciona o rendimento médio da reação (\bar{Y}) aos valores codificados (Tabela 9), ou seja, a proporção molar do ligante PMDETA (x_1), catalisador TX (x_2) e iniciador de TBE (x_3). Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo (equação 2), a Tabela 10 apresenta os dados da ANOVA.

$$Y = 11.11 + 1.07 x_1 - 1.70 x_1^2 + 2.14 x_2 + 3.42 x_3 + 0.91 x_1 x_2 + 0.66 x_1 x_3 \quad (5.1)$$

Os resultados mostrados na Tabela 10 demonstram que o modelo representado na equação 5.1 pode ser considerado válido, em que o coeficiente de determinação (R^2) é de 0,9673, ou seja, o modelo representa 96,73% dos dados experimentais.

F_{cal} para a regressão em relação ao residual é maior que F_{tab} , e F_{cal} da falta de ajuste em relação ao erro puro é menor que F_{tab} . Assim sendo, ao se ajustar aos dados experimentais, o modelo pode ser usado para fins preditivos, satisfazendo assim, os requisitos para a elaboração das superfícies de resposta e gráficos de contorno (Figuras 5.6, 5.7 e 5.8).

Tabela 10. Análise de variância (ANOVA) do modelo preditivo para o rendimento de poli(limoneno) (equação 5.1). Fonte: Elaborado pelo autor.

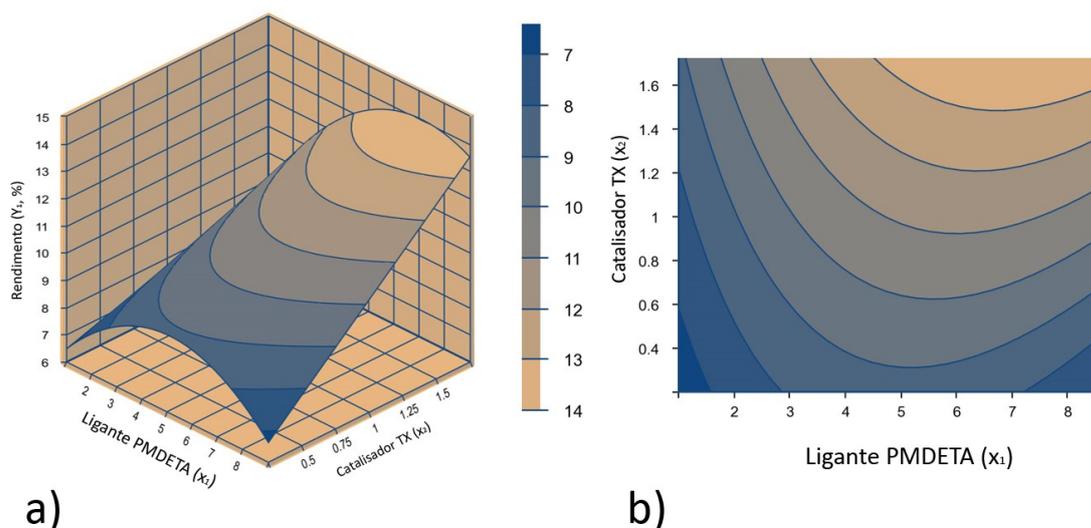
Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F_{cal}	F_{tab}	R^2
Regressão	197	6	32.8	54.2	3.09	96.73%
Resíduo	6.7	11	0.6			
Falta de Ajuste	3.4	8	0.4	0.4	8.85	-
Erro puro	3.2	3	1.1			
Total	203.7	17	-	-	-	-

F_{cal} : distribuição F (calculado);

F_{tab} : distribuição F (tabelado);

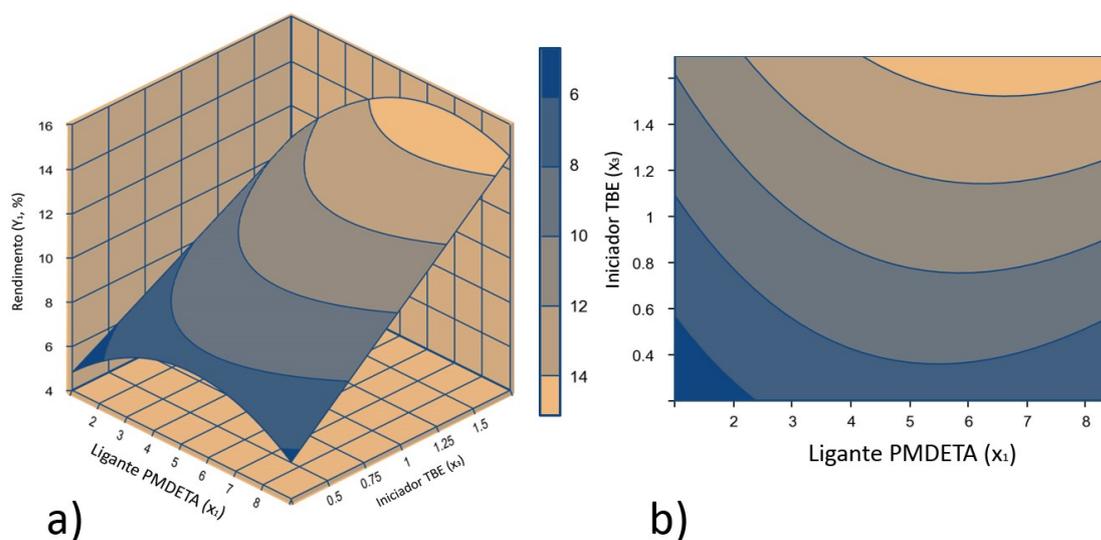
R^2 : coeficiente de determinação.

Figura 5.6. a) Superfície de resposta; b) gráfico de contorno; para o rendimento médio da reação (%) em função de diferentes proporções molares (para 100 mols de monômero) do ligante PMDETA e do catalisador TX. A proporção molar de iniciador TBE é igual a 1. Fonte: Elaborado pelo autor.



A Figura 5.6a confirma o relatado anteriormente, em que o aumento da proporção molar do catalisador TX do nível mais baixo para o mais alto induziu um aumento no rendimento da reação, com o efeito de TX sendo superior ao efeito de PMDETA (Figura 5.5). Além disso, as Figuras 5.7a e 5.8a demonstram e confirmam que o iniciador TBE tem um efeito superior aos efeitos do PMDETA e TX.

Figura 5.7. a) Superfície de resposta; b) gráfico de contorno; para o rendimento médio da reação (%) em função de diferentes proporções molares (para 100 mols de monômero) do ligante PMDETA e do iniciador TBE. A proporção molar de catalisador TX é igual a 1. Fonte: Elaborado pelo autor.



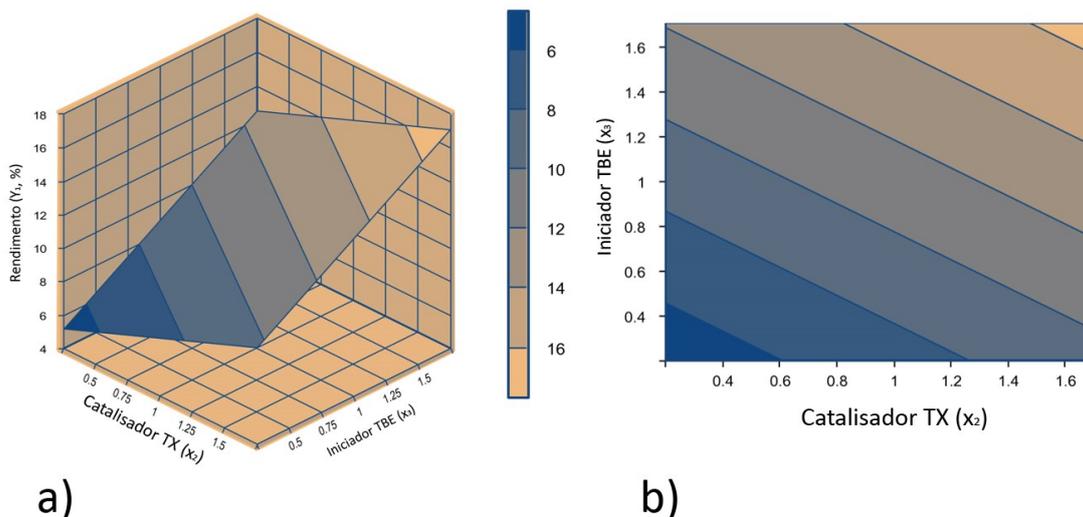
Com base nas Figuras 5.6b, 5.7b e 5.8b, a conversão máxima pode ser alcançada dentro dos seguintes intervalos ideais:

- Proporção molar de PMDETA: 4,5 - 8,5 (Figura 5.6b) e 4,2 - 8,5 (Figura 5.7b);
- Proporção molar do catalisador TX: 1,5-1,7 (Figuras 5.6b e 5.8b);
- Proporção molar de TBE: ~1,6 - 1,7 (Figuras 5.7b e 5.8b).

De fato, esses intervalos estão de acordo com os resultados dos testes 8 e 14 (Tabela 9), para os quais foram obtidas conversões de 17,97 e 15,39%, respectivamente.

Portanto, os intervalos ótimos na Tabela 9 são: proporção molar de PMDETA: 5~8,5; proporção molar de TX: 1~1,7; e proporção molar da TBE ao nível mais alto: 1,7. Sendo que todos esses valores são para uma proporção molar do monômero igual a 100.

Figura 5.8. a) Superfície de resposta; b) gráfico de contorno; para o rendimento médio da reação (%) em função de diferentes proporções molares (para 100 mols de monômero) do iniciador TBE e do catalisador TX. A proporção molar de ligante PMDETA é igual a 5. Fonte: Elaborado pelo autor.

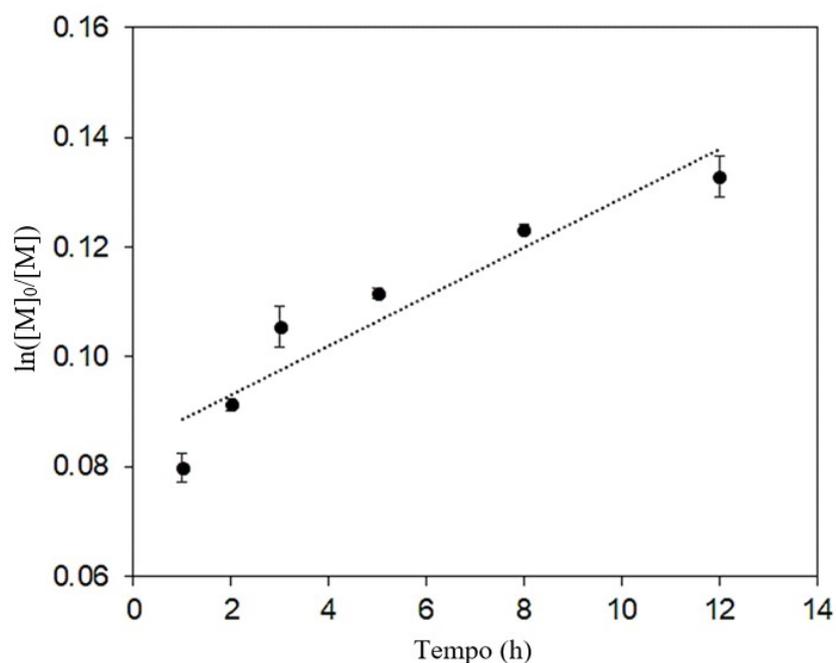


5.4 PERFIL DO RENDIMENTO DE POLÍMERO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO

A Figura 5.9 fornece a evolução linearizada do rendimento em função do tempo de polimerização. Para construção desta curva, considerou-se que, teoricamente, todo o monômero que reagiu no processo foi transformado em polímero. Com isso, determinou-se o logaritmo natural da razão entre as concentrações de monômero no início e no tempo de interesse. Esta forma de expressão do consumo de monômero no processo é útil para verificar o quão linear é o perfil. Quanto mais linear, maior é a tendência de um mecanismo de polimerização controlada (KRYŚ; MATYJASZEWSKI, 2017).

Figura 5.9. $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo de polimerização (horas).

Fonte: Elaborado pelo autor.



É possível verificar na Figura 5.9 uma rápida evolução, ultrapassando 10 % de rendimento de polímero já nas 3 primeiras horas, as quais são seguidas de incrementos não tão significativos pelas 9 horas subsequentes, com uma evolução quase linear. É importante salientar, também, que o perfil observado na Figura 5.9 não é perfeitamente linear, indicando que um mecanismo de polimerização radicalar convencional também pode estar ocorrendo de forma competitiva.

Este perfil é bastante diferente do reportado por Singh e Kamal (2012) na polimerização por radicais livres do limoneno iniciado termicamente por peróxido de benzoíla, que utilizaram polimerização radicalar convencional. Esses autores identificaram um pronunciado efeito de indução e, praticamente, a polimerização começou a ocorrer após duas horas de reação, indicando baixa ativação, mesmo a uma temperatura mais alta (80 ° C) do que a utilizada neste estudo. Essa divergência pode estar associada ao fato da fotoativação ser mais eficaz que a respectiva ativação térmica, resultando assim em uma rápida iniciação.

5.5 PERFIL DO RENDIMENTO EM FUNÇÃO DA FOTOIRRADIAÇÃO (UV)

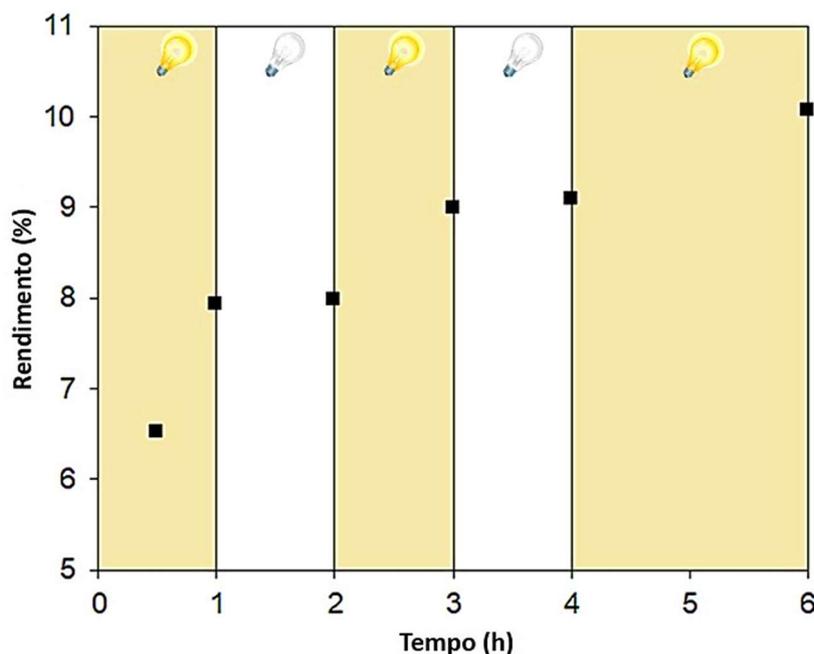
Outra hipótese associada a alta taxa de reação é o fato do radical limoneno resultar de uma transferência degradativa de cadeia que foi suprimida por um mecanismo de controle. Neste caso, menos terminações ocorreram e, portanto, a taxa de reação e a conversão aumentaram no início do processo (REN; DUBÉ, 2016). Apesar destas indicações, a forte tendência do rendimento em atingir valores próximos a 12% indica que o mecanismo de polimerização de limoneno, com os catalisadores utilizados neste projeto, exibiu ainda uma forte transferência degradativa de cadeia (RUDIN; CHOI, 2013).

Além disso, a Figura 5.10 demonstra que a polimerização depende da fotoirradiação (neste caso, na faixa do UV), uma vez que nenhuma polimerização significativa ocorreu durante os períodos em que as soluções foram mantidas no escuro (ao abrigo de luz de qualquer incidência).

A pequena ocorrência de reação durante os períodos "escuros" pode ser atribuído às baixas taxas de desativação das cadeias em propagação (ALLUSHI *et al.*, 2017). Esse resultado é um importante indicador da efetiva ocorrência de polimerização radicalar "viva", como nos mecanismos ATRP, corroborando com os baixos valores de dispersidade obtidos em todas as reações.

Figura 5.10. Perfil de conversão de monômeros em função da fotoirradiação (UV).

Fonte: Elaborado pelo autor.



Este teste, onde ocorreu a alternância entre a ativação e desativação da irradiação de luz durante a polimerização, foi conduzido utilizando iniciador TBE em conjunto com o catalisador TX e PMDETA como amina doadora de elétrons, nas proporções 100:1:1:5, respectivamente, sob temperatura média de 40°C.

5.6 PROPOSTA DE MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO LIMONENO

O esquema representado pelas Figuras 5.11 e 5.12 ilustram o mecanismo proposto para a competição entre o equilíbrio da O-ATRP e a transferência degradativa de cadeia na polimerização de limoneno iniciada por 2,2,2-tribromoetanol e tioxanten-9-ona.

Em estudos realizados por Brum *et al.* (2013), durante a polimerização catiônica de limoneno, foi observada uma alta taxa de transferência de cadeia que interrompeu a polimerização nos primeiros momentos, gerando oligômeros de massa molar muito pequenos (478 g.mol⁻¹).

Em nosso estudo, foi observado um comportamento semelhante, exceto que os polímeros produzidos apresentaram uma dispersidade significativamente menor, uma maior conversão e massa molar (Tabela 8) para o mesmo tempo de reação, além de

apresentar funcionalidade típica do iniciador utilizado (Figura 5.13). Ao comparar as duas rotas de polimerização “vivas” utilizadas para síntese de poli(limoneno), a rota proposta nesta pesquisa mostrou ter vantagens consideráveis.

Figura 5.11. Mecanismo proposto para a propagação da polimerização de D-limoneno via O-ATRP. Fonte: Elaborado pelo autor.

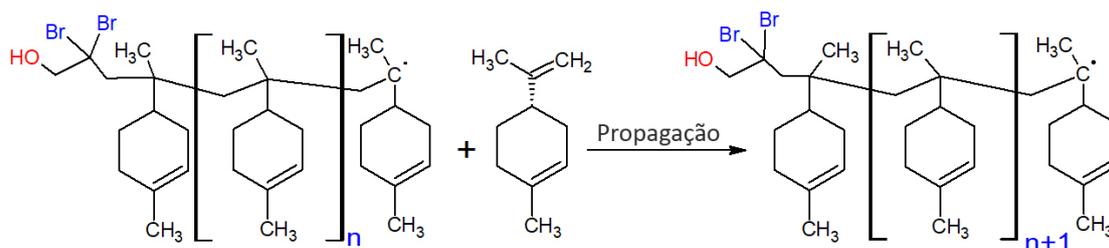
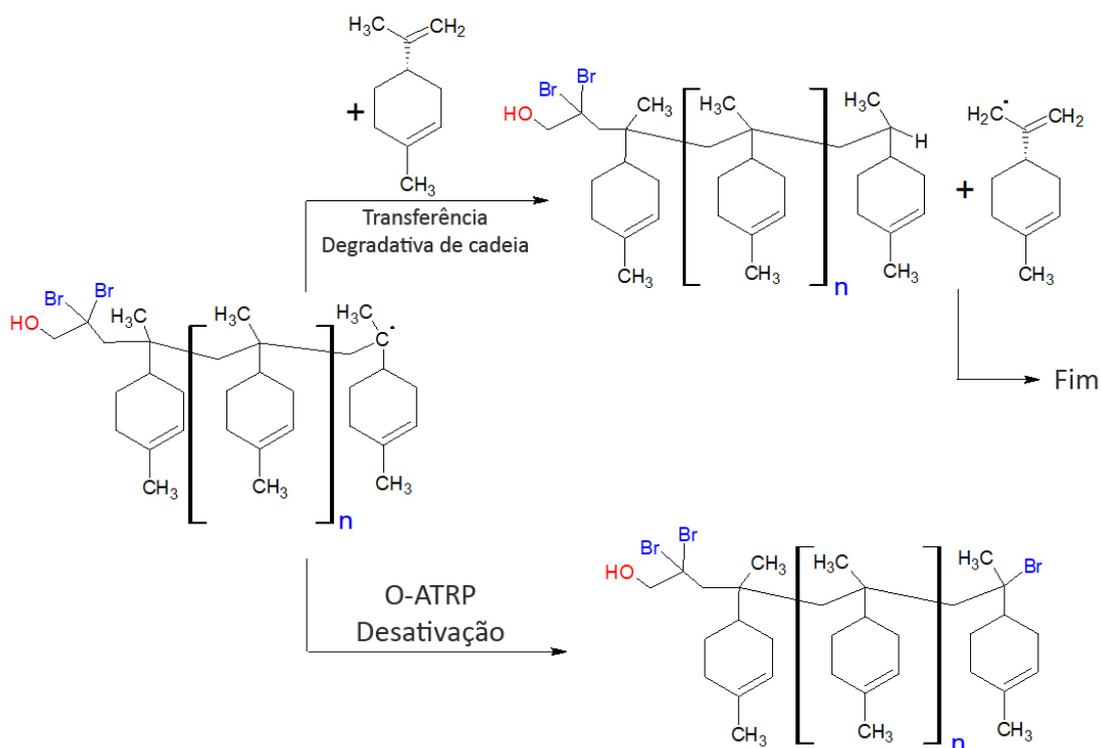


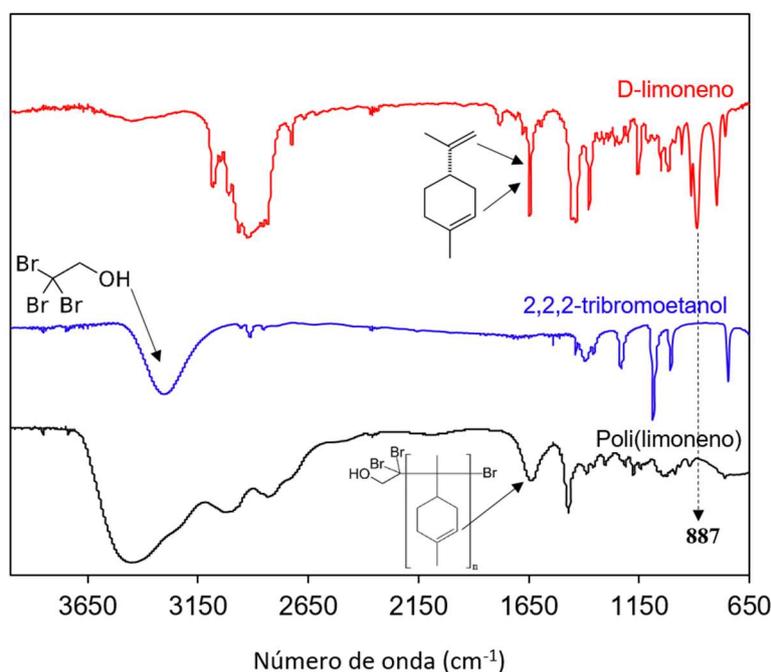
Figura 5.12. Mecanismo proposto para a possível competição entre a desativação característica do processo de O-ATRP e a altas taxas de transferência degradativa de cadeia. Fonte: Elaborado pelo autor.



5.7 IDENTIFICAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS NO POLÍMERO POR FT-IR

Com a finalidade de avaliar a incorporação do iniciador na cadeia do polímero, foi utilizada a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). É possível verificar na Figura 5.13 os espectros do limoneno, iniciador 2,2,2-tribromoetanol e do polímero obtido, respectivamente. Ao analisar as bandas de limoneno, observa-se uma intensidade pronunciada em torno de 1650 cm^{-1} , relacionada ao alongamento das ligações duplas ($\text{C} = \text{C}$) encontradas nas posições endocíclicas e exocíclicas da estrutura (DERDAR *et al.*, 2019; H. DERDARA *et al.*, 2018). Essa mesma banda foi identificada no espectro de poli(limoneno), mas em grau menor, indicando que algumas das ligações duplas não estão mais presentes.

Figura 5.13. Espectro de FTIR do limoneno, 2,2,2-tribromoetanol e poli(limoneno) sintetizado utilizando o respectivo iniciador. Fonte: Elaborado pelo autor.



A comparação entre os espectros do limoneno e do poli(limoneno) a 887 cm^{-1} confirmou a ocorrência da polimerização da dupla exocíclica. Nessa região, sabe-se que a vibração ocorre fora do plano característico da ligação C-H presente na dupla exocíclica ($\text{C} = \text{CH}_2$) (H. DERDARA *et al.*, 2018). Verificou-se alta intensidade para o monômero,

enquanto que para o polímero não houve a presença de bandas nessa região do espectro. Esta evidência confirma que a polimerização ocorreu a partir da insaturação exocíclica, que apresenta menor impedimento estérico.

Verificou-se que bandas intensas e típicas aparecem tanto para o monômero quanto para o polímero em torno de $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ e são atribuídas à vibração da ligação de metileno (C-H), enquanto que as bandas na região de $1480\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à deformação da ligação CH pertencente aos grupos alquil (CH_3).

A análise do espectro do iniciador apresenta uma banda larga em 3300 cm^{-1} , típica da hidroxila do álcool. Essa mesma banda também foi identificada no espectro do poli(limoneno), porém de forma condensada com as bandas de vibração de C-H pré-existentes, sugerindo que parte da estrutura do iniciador está presente na cadeia polimérica.

5.8 INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA DO POLI(LIMONENO) E CONFIRMAÇÃO DA OCORRÊNCIA DA REAÇÃO POR ^1H RMN

Os espectros representados na Figura 5.14 ilustram a análise de ^1H RMN para as amostras de D-limoneno e o respectivo poli(limoneno) sintetizado nesta pesquisa. O pico "a" em torno de 1,4-1,7 ppm corresponde aos prótons no grupo metil do limoneno (C-H) (Figura 5.14a). É possível notar que este pico também aparece em torno de 0,8 ppm para o poli(limoneno) (Figura 5.14b).

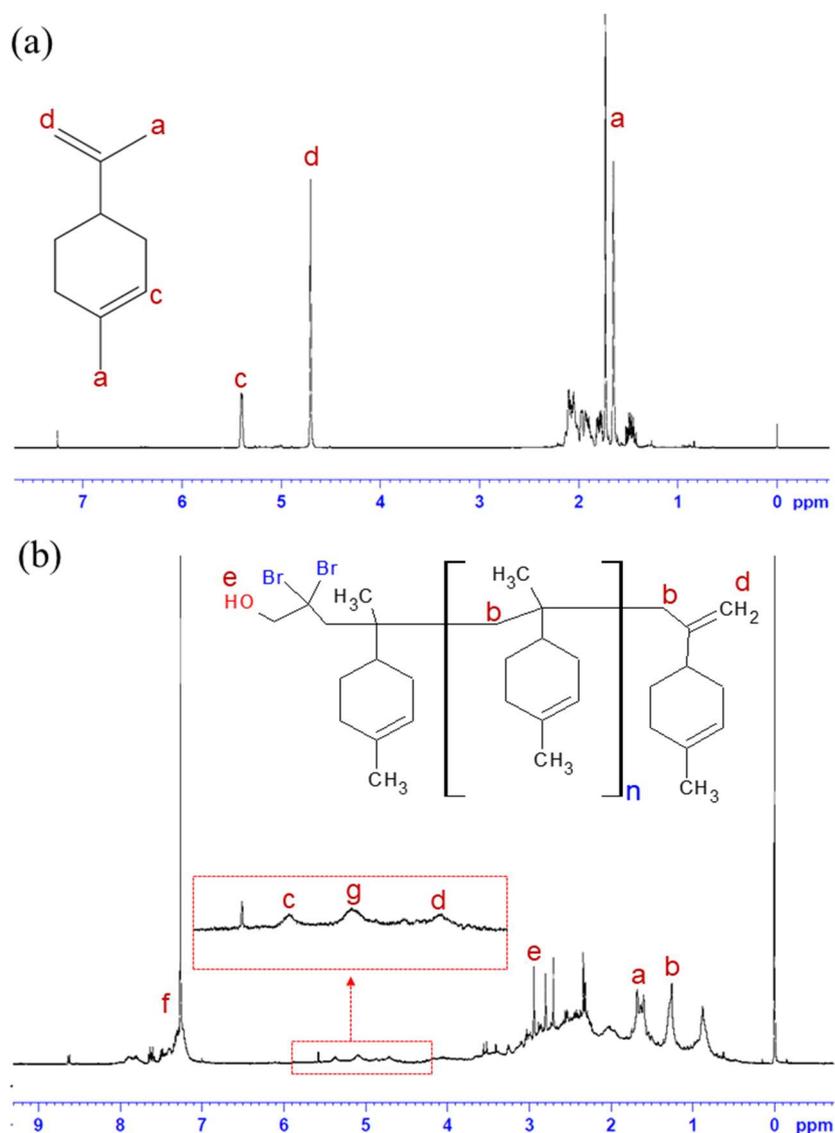
No espectro do poli(limoneno) há o aparecimento do pico "b" a $\sim 1,2$ ppm, que corresponde aos prótons do grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) e que não é observado no espectro do monômero, sugerindo que a dupla ligação foi quebrada. Este resultado é a primeira indicação no espectro de ^1H RMN da ocorrência de polimerização de limoneno.

Paralelamente, observou-se que os picos "c" e "d" para as ligações duplas endocíclicas e exocíclicas do limoneno estão localizados em 5,4 e 4,7 ppm, respectivamente (Figura 5.14a) e a razão de intensidade do pico das ligações duplas exocíclicas / endocíclicas é de 2:1. Ao observar o espectro do poli(limoneno), nota-se que essa relação é menor, indicando que as ligações duplas exocíclicas do limoneno estão reagindo principalmente por meio de uma reação de adição radicalar, corroborando com o resultado mencionado anteriormente em relação à ocorrência da polimerização.

O resultado da interpretação do espectro de RMN do polímero vai ao encontro do que foi relatado na literatura: a ligação dupla endocíclica é menos propensa à reação devido a possuir uma estabilidade química superior (BRUM *et al.*, 2013; NAKAYAMA *et al.*, 2013; SHARMA; SRIVASTAVA, 2005; ZHANG; DUBÉ, 2015).

Figura 5.14. Espectros de ^1H RMN para (a) limoneno e (b) poli(limoneno) (amostra referente as condições de ponto central do planejamento experimental). Fonte:

Elaborado pelo autor.



Espera-se que apenas essas ligações duplas exocíclicas participem da polimerização, enquanto que as ligações duplas endocíclicas permaneçam na cadeia

polimérica. No entanto, uma pequena quantidade de ligação dupla exocíclica do limoneno que não sofreu reação (pico “d” em torno de 4,7 ppm) também foi observada na Figura 4.14b, indicando que, além da unidade de limoneno que foi incorporada por propagação, outro tipo de unidade de limoneno, que contém grupos alceno endocíclico e exocíclico, foi formado durante o processo. Este resultado é um forte indício de que houve incidência de transferência degradativa de cadeia induzida por um hidrogênio alílico.

O limoneno contém mais de um hidrogênio alílico e todos eles podem se tornar locais reativos para que essa reação paralela ocorra. Embora o radical alil terciário geralmente apresente uma estabilidade superior, no caso do limoneno, a formação de um radical alil primário seria mais provável, devido ao menor impedimento estérico e acredita-se ainda que seja essa a espécie dominante gerada durante a reação de transferência da cadeia (REN *et al.*, 2015; ZHANG; DUBÉ, 2015). Como esses radicais alílicos não são propensos a se propagar, eles finalizam a polimerização e geralmente encontra-se no final da cadeia do polímero.

Apesar desse comportamento esperado para a polimerização de limoneno, é importante notar que a intensidade desses picos foi consideravelmente reduzida, o que pode indicar uma redução na incidência dessas reações de transferência em cadeia pelo fato da técnica de polimerização empregada ter sido controlada.

Ainda considerando a Figura 5.14b, alguns novos picos que apareceram no espectro devem ser destacados. O pico “e” em torno de 3 ppm é característico do próton associado à ligação do álcool pertencente ao iniciador (R-OH), indicando a presença de parte de sua estrutura no polímero, conforme também foi observado no espectro de FT-IR. Junto a isto, nota-se a ocorrência de traços de anel aromático em “f”, que é um indicativo da presença do catalisador no polímero. Considerando que a purificação do polímero foi eficaz, isto permite inferir que o catalisador também atua como iniciador do processo, justificando sua forte influência no rendimento (resultados do planejamento de experimentos). Porém, é importante enfatizar que a presença de traços do catalisador pode ter permanecido no polímero após a primeira purificação. Inúmeras etapas purificação do material seriam necessárias para garantir a integridade desta hipótese.

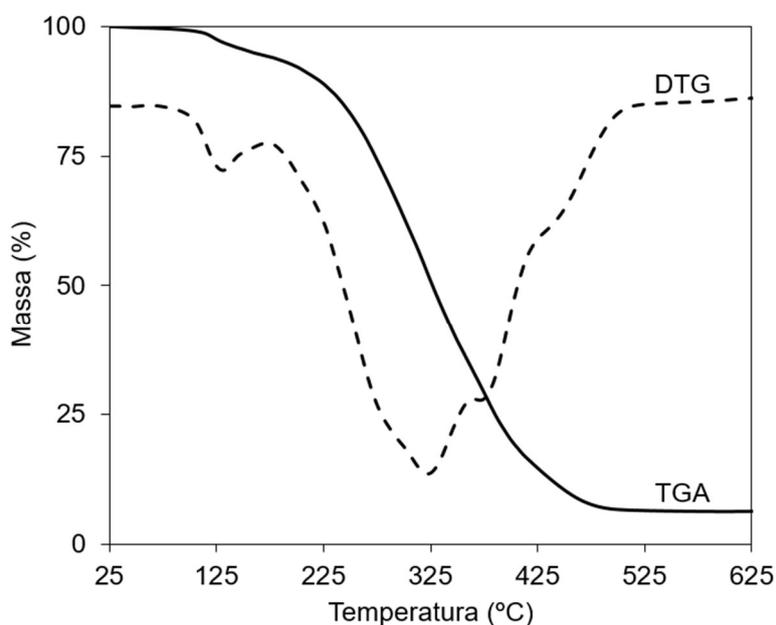
Finalmente, o pico “g” a 5,0 ppm na Figura 5.14b é referente às unidades de mirceno incorporadas ao polímero. O mirceno é a impureza primária encontrada no limoneno em níveis típicos de 4-5%, por causa de seus pontos de ebulição semelhantes, limoneno e

mirreno não são facilmente separados. Além disso, o mirreno demonstra uma tendência mais significativa à homopolimerização do que o limoneno, e as três ligações duplas do mirreno são propensas a reação. A ligação dupla de poli(mirreno) é claramente observada na Figura 5.14b. Em um estudo anterior da literatura, o pico de mirreno “g” também foi identificado (REN *et al.*, 2015).

5.9 ESTABILIDADE TÉRMICA DO POLI(LIMONENO) POR ANÁLISE DE TGA

A fim de conhecer as características e influências que a temperatura pode causar no material sintetizado, foi empregada a técnica de termogravimetria (TGA), analisando a variação de massa da amostra em função da temperatura, A Figura 5.15 apresenta a análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o poli(limoneno) sintetizado com iniciador TBE e catalisador TX.

Figura 5.15. Curvas de decomposição térmica do poli(limoneno) sintetizado com iniciador TBE e catalisador TX, sendo o TGA a curva de análise termogravimétrica e o DTG o derivado do TGA. Fonte: Elaborado pelo autor.



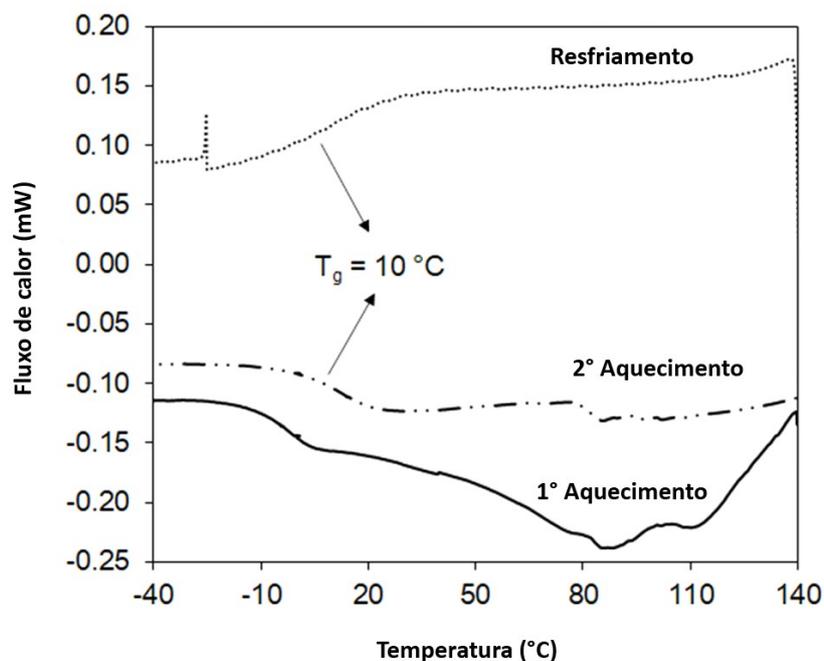
É importante ressaltar que a decomposição térmica do polímero tem início ($T_{d, 10}$) em 110 °C e ocorre em uma faixa estreita de temperatura, atingindo uma taxa máxima de

degradação local a 126 °C. Este comportamento está associado aos grupos bromo do iniciador, que eliminam o HBr após o aquecimento, acelerando assim o processo de degradação local (HILTUNEN *et al.*, 2011; IFUKU; KADLA, 2008; YU *et al.*, 2014). Após essa redução de pouco mais de 10% da amostra, uma degradação acentuada inicia-se a 250 °C, atingindo a taxa máxima em 325 °C.

5.10 AVALIAÇÃO DE TRANSIÇÕES TÉRMICAS NO POLI(LIMONENO) POR DSC

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi conduzida com o intuito de avaliar o comportamento do polímero pela variação de sua capacidade calorífica. A Figura 5.16 apresenta a curva de DSC para o polímero sintetizado utilizando TBE como iniciador, em que duas transições de segunda ordem (deslocamento da linha de base) são encontradas em aproximadamente 10 e 90 °C, em ambos primeiro e segundo aquecimento.

Figura 5.16. Curva de DSC de poli(limoneno) funcionalizado usando o iniciador de 2,2,2-tribromoetanol. Fonte: Elaborado pelo autor.



A temperatura de transição vítrea (T_g) do material foi identificada em cerca de 10 °C, enquanto que o outro deslocamento em 90 °C pode estar associado ao relaxamento e rearranjo da cadeia polimérica. Como não há presença um de pico referente a fusão cristalina, tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento, os resultados de DSC indicam uma estrutura predominantemente amorfa para o poli(limoneno) sintetizado neste estudo.

Vale ressaltar que os resultados de T_g para o poli(limoneno) estão amplamente dispersos na literatura, entre -7 e 116 °C (BRUM *et al.*, 2013; DERDAR *et al.*, 2019; SINGH; KAMAL, 2012). Essas variações devem-se ao fato de que foram feitas medições em um material que está bem abaixo do limiar para efeitos significativos de massa molar ($<20.000 \text{ g mol}^{-1}$). Além disso, os estudos mencionados anteriormente utilizaram técnicas para caracterizar o comportamento térmico dos polímeros sintetizados em diferentes condições operacionais e, portanto, não forneceram uma caracterização completa do material. Por exemplo, alguns estudos iniciaram o aquecimento térmico a partir da temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ °C}$), o que claramente compromete a identificação das transições em baixas temperaturas (DERDAR *et al.*, 2019; SINGH; KAMAL, 2012).

Neste presente estudo, a varredura teve início a partir de -50 °C, uma vez que o polímero obtido apresentava características físicas de um material semelhante a uma goma em temperatura ambiente e, quando resfriado a aproximadamente 4 °C, o polímero adquiriu uma característica bastante rígida, dando indícios que a T_g poderia estar em uma faixa de temperatura mais baixa do que a relatada na literatura para o homopolímero de poli(limoneno).

Em estudos sobre copolimerização de limoneno com outros monômeros, a T_g do copolímero mostrou ter sido fortemente influenciada pela composição do material. Por exemplo, a T_g do poli(acrilato de butila puro) resultou em uma alteração de -54 °C para 4,9 °C com a incorporação de aproximadamente 17% de limoneno na produção do copolímero de poli(acrilato de butila-co-limoneno) (REN *et al.*, 2015). Em outro estudo, a incorporação de 20% de limoneno no copolímero de poli(ácido α -elostearico-co-limoneno) reduziu a T_g de aproximadamente 18 °C para 10 °C (SIBAJA *et al.*, 2014) e, como tal, esses estudos sugerem fortemente que a T_g pode efetivamente estar em temperaturas abaixo de 25 °C.

6. CONCLUSÃO

A primeira parte e objetivo geral deste trabalho constituiu na síntese do poli(limoneno) utilizando a técnica de polimerização radicalar por transferência de átomos organocatalisados (O-ATRP). Avaliando também, de forma experimental, a possibilidade da utilização de diferentes iniciadores e catalisadores comerciais em um tempo reacional padrão para conduzir a reação.

Os resultados mostraram que, de fato, é possível sintetizar o poli(limoneno) utilizando o método de O-ATRP e com os reagentes propostos nesta pesquisa, em que todas as combinações de iniciadores e catalisadores produziram materiais de baixa dispersão ($<1,21$), ressaltando ainda o TBE e TX como iniciador e catalisador utilizados para conduzir as reações que apresentaram um rendimento e dispersidade mais satisfatórios que os fornecidos por estudos anteriores em polimerizações controladas. Embora nenhum valor alto de massa molar tenha sido obtido, o polímero sintetizado manteve a funcionalidade do iniciador haleto de alquila, demonstrando assim, um grande potencial como alternativa para incorporar um material de fonte renovável e não-tóxico em polímeros comerciais.

Com o uso do planejamento experimental, foi possível concluir que a proporção molar de todos os reagentes (iniciador, catalisador e amina), assim como os efeitos de interações em sua maioria, possuem influência significativa no rendimento da polimerização, em que, com o aumento da proporção dos reagentes, tem-se também o aumento do rendimento, resultante ainda do aumento da taxa de polimerização. Ainda com o auxílio do planejamento, concluiu-se que as condições reacionais de maximização do rendimento neste experimento foram: proporção molar de PMDETA: 4,5 - 8,5; proporção molar do catalisador TX: 1,5-1,7; proporção molar de TBE: $\sim 1,6 - 1,7$.

Com o estudo do comportamento do rendimento de polímero em função do tempo de polimerização, bem como o efeito da presença e ausência da fotoirradiação (UV) durante a reação, identificou-se uma polimerização com uma rápida ativação e que a influência da fotoirradiação é necessária para que o processo ocorra, auxiliando ainda na comprovação da ocorrência da O-ATRP.

Avaliando o comportamento térmico do material através da técnica de TGA, foi possível identificar e concluir que o polímero formado possui uma faixa estreita de decomposição térmica, iniciando em 110 °C e atingindo a taxa máxima local em 126 °C. Por meio da técnica de DSC, concluiu-se também que a temperatura de transição vítrea (T_g) do material encontra-se em cerca de 10 °C, havendo também um outro deslocamento em 90 °C. E por não haver a presença de nenhum pico referente a fusão cristalina, os resultados de DSC indicaram uma estrutura predominantemente amorfa.

A análise de ^1H NMR indicou a formação do polímero por meio de reação da dupla ligação exocíclica. No entanto, traços dessa ligação foram identificados no espectro do poli(limoneno), sugerindo a ocorrência da reação de transferência degradativa de cadeia, causa dominante do baixo rendimento normalmente obtido. A partir do FT-IR foi possível concluir também que a polimerização ocorreu a partir da insaturação exocíclica, que apresenta menor impedimento estérico.

O aspecto final do polímero é semelhante a uma goma, com odor cítrico bem leve (proveniente do monômero), coloração marrom similar a cor ferrugem. Com a manipulação do material, possível observar uma boa aderência ao aço quando seco (considerando a espátula utilizada em laboratório) e aderência moderada ao vidro. É insolúvel em água e solúvel em álcool, tende a formar uma suspensão em solução de etanol:água, além de ser parcialmente solúvel em tetrahydrofurano (THF) e clorofórmio. Em geral, o poli(limoneno) possui aspectos que demonstram ser compatíveis para diversas aplicações, por exemplo, como um aditivo renovável em revestimentos, adesivos e ou embalagens alimentícias, além de aplicações como na copolimerização.

Com base no que foi descrito, conclui-se que os resultados apresentados neste trabalho tenham atingido os objetivos propostos e acreditamos que possam ampliar o horizonte da pesquisa de polimerização de terpenos, da técnica de O-ATRP, bem como o escopo das aplicações do poli(limoneno).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Descrito abaixo, é possível verificar uma lista de sugestões de temas e tópicos para trabalhos futuros, voltados para continuidade ao estudo sobre poli(limoneno) e politerpenos sintetizados via O-ATRP:

- Explorar sobre as propriedades microbiológicas do material, avaliando se as propriedades do monômero, já conhecidas, permanecem no produto formado e quais alterações foram notadas;
- Analisar a fundo sobre as propriedades hidrofóbicas do material e possíveis aplicações dentro deste contexto;
- Estudo sobre utilização do poli(limoneno) como uma camada de filme de cobertura/ recobrimento em alimentos, a fim de evitar ou retardar o envelhecimento/ oxidação. O mesmo pode ser abordado em outros materiais, como o aço, que foi possível notar a existência de aderência ao material e formação de uma película do polímero;
- Estudo de aplicação do material como aditivo em tintas, adesivos e ou embalagens alimentícias;
- Produção de copolímeros utilizando o poli(limoneno) formado por meio da O-ATRP para possível análise do comportamento e propriedades atribuídas ao material sintetizado, analisando as influências que irá infligir sobre o novo material formado;
- Realização de um planejamento experimental sobre a possibilidade e proporções de re-polimerização do material, na tentativa de aumentar a cadeia polimérica e massa molar;
- Realizar novas sínteses de polimerização com o uso de outros catalisadores e iniciadores não citados neste estudo, incluindo os do tipo I;
- Estudo sobre a solubilidade do material em diferentes solventes e proporções.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-HARTHI, M.; SARDASHTI, A.; SOARES, J. B. P.; SIMON, L. C. Atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and acrylonitrile with monofunctional and bifunctional initiators. *Polymer*, v. 48, n. 7, p. 1954–1961, 23 mar. 2007.

ALLUSHI, A.; JOCKUSCH, S.; YILMAZ, G.; YAGCI, Y. Photoinitiated Metal-Free Controlled/Living Radical Polymerization Using Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Macromolecules*, 2016.

ALLUSHI, A.; KUTAHYA, C.; AYDOGAN, C.; KREUTZER, J.; YILMAZ, G.; YAGCI, Y. Conventional Type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization. *Polymer Chemistry*, 2017.

ANASTASAKI, A.; NIKOLAOU, V.; ZHANG, Q.; BURNS, J.; SAMANTA, S. R.; WALDRON, C.; HADDLETON, A. J.; MCHALE, R.; FOX, D.; PERCEC, V.; WILSON, P.; HADDLETON, D. M. Copper(II)/Tertiary Amine Synergy in Photoinduced Living Radical Polymerization: Accelerated Synthesis of ω -Functional and α,ω -Heterofunctional Poly(acrylates). *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 3, p. 1141–1149, 22 jan. 2014.

BIAN, C.; ZHOU, Y.-N.; DEETZ, J. D.; LUO, Z.-H. Experimental and computational investigation of oxidative quenching governed aqueous organocatalyzed atom transfer radical polymerization. *Chemical Engineering Journal*, v. 362, p. 721–730, 2019.

BIAN, C.; ZHOU, Y.-N.; GUO, J.-K.; LUO, Z.-H. Aqueous Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experiments and Model-Based Approach for Mechanistic Understanding. *Macromolecules*, v. 51, n. 6, p. 2367–2376, 27 mar. 2018.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Brazilian essential oils: General view, developments and perspectives. *Química Nova*, 2009.

BONON, A. D. J.; MACIEL, R. *Síntese de Polímeros Derivados de Epóxidos de Limoneno para Aplicações na Área Médica*. 2016. 229 p. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2016.

BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. Progress in Polymer Science (Oxford), jan. 2007. . [S.l: s.n.]

BRUM, F. J. B.; LAUX, F. N.; FORTE, M. M. C. Synthesis of hydrocarbon polymers by cationic polymerization and their thermal properties. *Designed Monomers and Polymers*, v. 16, n. 3, p. 291–301, 2013.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: *Editora Artliber*, 2006.

CAO, Y.; XU, Y.; ZHANG, J.; YANG, D.; LIU, J. Well-controlled atom transfer radical polymerizations of acrylates using recyclable niobium complex nanoparticle as photocatalyst under visible light irradiation. *Polymer*, 2015.

CHINELLATO, M. R.; LONA, L. M. F. *Síntese do Polimetacrilato de Metila via Polimerização Radicalar Controlada Utilizando 2,2,2 – Tribromoetanol como Iniciador*. 2016. 79 p. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016.

DERDAR, H.; BELBACHIR, M.; HARRANE, A. A green synthesis of polylimonene using maghnite-H + , an exchanged montmorillonite clay, as eco-catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 14, n. 1, p. 69–78, 2019.

DISCEKICI, E. H.; ANASTASAKI, A.; ALANIZ, J. R. De; HAWKER, C. J. Evolution and Future Directions of Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, v. 51, p. 7421–7434, 2018.

DUBÉ, M. A.; SALEHPOUR, S. Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. *Macromolecular Reaction Engineering*, jan. 2014.

EDMONDSON, S.; ZHU, B. Applying ARGET ATRP to the Growth of Polymer Brush Thin Films by Surface-initiated Polymerization. *Aldrich Material Science*, p. 12–14, 2012.

FISCHER, H. The persistent radical effect in controlled radical polymerizations. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 37, n. 13, p. 1885–1901, 1 jul. 1999.

FRADE, V. H. J.; SOUSA, M.; MOURA, J. C. V. P.; GONCALVES, M. S. T. Synthesis

and photophysical studies of new benzo[a]phenoxazinium chlorides as potential antifungal agents. *Tetrahedron Letters*, v. 57, p. 3936–3941, 2016.

FU, Q.; MCKENZIE, T.; M. REN, J.; TAN, S.; NAM, E.; G. QIAO, G. A novel solid state photocatalyst for living radical polymerization under UV irradiation. *Scientific Reports*, v. 6, p. 20779, 11 fev. 2016.

GE, J.; ARAI, C.; YANG, M.; BAKAR, A.; LU, J.; ISMAIL, N. S. M.; WITTLIN, S.; KAISER, M.; BRUN, R.; CHARMAN, S. A.; NGUYEN, T.; MORIZZI, J.; ITOH, I.; IHARA, M. Discovery of Novel Benzo[a]phenoxazine SSJ-183 as a Drug Candidate for Malaria. *ACS Medicinal Chemistry Letters*, v. 1, p. 360–364, 2010.

GOOCH, J. W. Degree of Polymerization BT - Encyclopedic Dictionary of Polymers. *Springer New York*. p. 199–199, 2011.

GRAJALES, S. Tools for performing ATRP. *Aldrich Material Science*, p. 6–8, 2012.

GRASSI, V. G.; PETZHOLD, C. L. *Bioblendas de PLLA e HIPS compatibilizadas por copolímero PS-b-PLA obtido via ATRP*. 2013. 152 p. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2013.

GUO, J. K.; LUO, Z. H. How the catalyst circulates and works in organocatalyzed atom transfer radical polymerization. *AIChE Journal*, v. 64, n. 7, p. 2581–2591, 1 jul. 2018.

H. DERDARA; BELBACHIRA, M.; HENNAOUIA, F.; AKEBA, M.; HARRANEA, A. Green Copolymerization of Limonene with β -Pinene Catalyzed by an EcoCatalyst Maghnite-H+1. *Polymer Science, Series B*, v. 60, n. 5, p. 55–562, 2018.

HILTUNEN, M. S.; RAULA, J.; LIISA, S. Tailoring of water-soluble cellulose- g - copolymers in homogeneous medium using single-electron-transfer living radical polymerization. *Polymer International*, v. 60, p. 1370–1379, 2011.

HUANG, Z.; GU, Y.; LIU, X.; ZHANG, L.; CHENG, Z.; ZHU, X. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with ppm Level of Organic Photocatalyst. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 38, n. 10, , 1 maio. 2017.

IFUKU, S.; KADLA, J. F. Preparation of a Thermosensitive Highly Regioselective Cellulose / N -Isopropylacrylamide Copolymer through Atom Transfer Radical

Polymerization. *Biomacromolecules*, v. 9, p. 3308–3313, 2008.

JAKUBOWSKI, W.; TSAREVSKY, N. V; MCCARTHY, P.; MATYJASZEWSKI, K. ATRP for everyone: ligands and initiators for the clean synthesis of functional polymers. *Mater. Matters (Milwaukee, WI, U. S.)*, 2010.

KERTON, F. M.; MARRIOTT, R. *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Cambridge: *Royal Society of Chemistry* (Green Chemistry Series), 2013.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*, 1996.

KRYS, P.; MATYJASZEWSKI, K. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization. *European Polymer Journal, Elsevier Ltd.* v. 89. p. 482-523. 2017.

KUTAHYA, C.; ALLUSHI, A.; ISCI, R.; KREUTZER, J.; OZTURK, T.; YILMAZ, G.; YAGCI, Y. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization Using Highly Conjugated Thienothiophene Derivatives. *Macromolecules*, 2017.

LIM, C. H.; RYAN, M. D.; MCCARTHY, B. G.; THERIOT, J. C.; SARTOR, S. M.; DAMRAUER, N. H.; MUSGRAVE, C. B.; MIYAKE, G. M. Intramolecular charge transfer and ion pairing in N, N-diaryl dihydrophenazine photoredox catalysts for efficient organocatalyzed atom transfer radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 2017.

LIU, L. C.; LU, M.; HOU, Z. H.; WANG, G. X.; YANG, C. A.; LIANG, E. X.; WU, H.; LI, X. L.; XU, Y. X. Photo-Induced atom transfer radical polymerization with nanosized α -Fe₂O₃ as photoinitiator. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015.

LIU, X.-D.; ZHANG, L.; CHENG, Z.-P.; ZHU, X. *Metal-Free Photoinduced Electron Transfer - Atom Transfer Radical Polymerization (PET-ATRP) via a Visible Light Organic Photocatalyst*. v. 7, 2015.

MA, L.; SUN, C.; REN, J.; WEI, H.; LIU, P. Efficient electrochemical incineration of phenol on activated carbon fiber as a new type of particulates. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 50, n. 6, p. 569–578, fev. 2014.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. *Polymer*, 2003.

MATHERS, R. T.; MCMAHON, K. C.; DAMODARAN, K.; RETARIDES, C. J.; KELLEY, D. J. Ring-opening metathesis polymerizations in D-limonene: A renewable polymerization solvent and chain transfer agent for the synthesis of alkene macromonomers. *Macromolecules*, v. 39, n. 26, p. 8982–8986, 26 dez. 2006.

MATYJASZEWSKI, K. Atom transfer radical polymerization: From mechanisms to applications. *Israel Journal of Chemistry*. 2012

MATYJASZEWSKI, K. Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2014. *ACS Symposium Series, American Chemical Society*. v. 1187, p. 1–17, 2015.

MATYJASZEWSKI, K.; TSAREVSKY, N. Matyjaszewski, K. & Tsarevsky, N. V. Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization. *Nat. Chem.* 1, 276–288. *Nature chemistry*, v. 1, p. 276–288, 1 jul. 2009.

MIYAKE, G. M.; THERIOT, J. C. Perylene as an Organic Photocatalyst for the Radical Polymerization of Functionalized Vinyl Monomers through Oxidative Quenching with Alkyl Bromides and Visible Light. *Macromolecules*, v. 47, n. 23, p. 8255–8261, 9 dez. 2014.

NAKAYAMA, Y.; SOGO, Y.; CAI, Z.; SHIONO, T. Copolymerization of ethylene with 1,1-disubstituted olefins catalyzed by ansa-(fluorenyl)(cyclododecylamido) dimethyl-titanium complexes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 51, n. 5, p. 1223–1229, 2013.

NEGRO, V.; MANCINI, G.; RUGGERI, B.; FINO, D. Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization. *Bioresource Technology, Elsevier Ltd.* v.214, p. 806-815, 2016.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; CRESSONI, F.; KALAKI, R. O retrato da citricultura brasileira. *Markestrat*, Ribeirão Preto. p. 138, 2010.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization: Radical Chain Polymerization.** *John Wiley & Sons, Inc.* p. 198–349, 2004.

PARK, H. J.; RYU, C. Y.; CRIVELLO, J. V. Photoinitiated cationic polymerization of limonene 1,2-oxide and α -pinene oxide. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer*

Chemistry, v. 51, n. 1, p. 109–117, 1 jan. 2013.

PEARSON, R. M.; LIM, C. H.; MCCARTHY, B. G.; MUSGRAVE, C. B.; MIYAKE, G. M. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using N-Aryl Phenoxazines as Photoredox Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, n. 35, p. 11399–11407, 7 set. 2016.

PIRES, T.; RIBEIRO, M. G.; MACHADO, A.; 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 VERDURA DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO TRADICIONAIS. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 355–365, 2017.

POLISKIE, M. Solar Module Packaging, Polymeric Requirements and Selection: Introduction to Polymers. *CRC Press*. c. 1, p. 1–20, 2011.

RAMAKERS, G.; KRIVCOV, A.; TROUILLET, V.; WELLE, A.; MÖBIUS, H.; JUNKERS, T. Organocatalyzed Photo-Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylic Acid in Continuous Flow and Surface Grafting. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 38, n. 21, , 1 nov. 2017.

RAMSEY, B. L.; PEARSON, R. M.; BECK, L. R.; MIYAKE, G. M. Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using Continuous Flow. *Macromolecules*, v. 50, n. 7, p. 2668–2674, 11 abr. 2017.

REN, S. *D-Limonene , a Renewable Component for Polymer Synthesis. University of Ottawa*. Department of Chemical and Biological Engineering. p. 225, 2017.

REN, S.; DUBÉ, M. A. Nitroxide-Mediated Polymerization of n-Butyl Acrylate and D-Limonene. *Macromolecular Symposia*, v. 360, n. 1, p. 152–159, 2016.

REN, S.; TREVINO, E.; DUBÉ, M. A. Copolymerization of Limonene with n-Butyl Acrylate. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 9, n. 4, p. 339–349, ago. 2015.

RIBELLI, T. G.; KONKOLEWICZ, D.; BERNHARD, S.; MATYJASZEWSKI, K. How are Radicals (Re)Generated in Photochemical ATRP. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 38, p. 13303–13312, 24 set. 2014.

RUDIN, A.; CHOI, P. Chapter 8 - Free-Radical Polymerization. In: RUDIN, A.; CHOI, P. B. T.-T. E. OF P. S. & E. (THIRD E. Boston: Academic Press. p. 341–389, 2013.

RYAN, M. D. .; THERIOT, J. C. .; LIM, C. .; YANG, H. .; LOCKWOOD, A. .; GARRISON, N. G. .; LINCOLN, S. R. .; MUSGRAVE, C. B. .; MIYAKE, G. M. . Solvent Effects on the Intramolecular Charge Transfer Character of N,N-Diaryl Dihydrophenazine Catalysts for Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 55, n. 18, p. 3017–3027, 2017.

RYAN, M. D.; PEARSON, R. M.; FRENCH, T. A.; MIYAKE, G. M. Impact of Light Intensity on Control in Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, v. 50, n. 12, p. 4616–4622, 27 jun. 2017.

SCHLISCHTING, R.; MACHADO, R. A. F. Polimerização do Estireno na Presença de d-Limoneno: Avaliação das Constantes da Taxa de Propagação e de Transferência de Cadeia. *Universidade Federal de Santa Catarina*. 75 p. , 2008.

SHARMA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Free radical copolymerization of limonene with butyl methacrylate : Synthesis and characterization. *Indian Journal of Chemical technology*, v. 12, n. January, p. 62–67, 2005.

SIBAJA, B.; SARGENT, J.; AUAD, M. L. Renewable thermoset copolymers from tung oil and natural terpenes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 23, p. 1–7, dez. 2014.

SINGH, A.; KAMAL, M. Synthesis and characterization of polylimonene: Polymer of an optically active terpene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, n. 2, p. 1456–1459, 15 jul. 2012.

SORDI, M. L. T. Síntese e polimerização radicalar de monômeros metacrilatos contendo heterociclos como substituintes. *Instituto de Química* , Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 153 p., 2007.

SUN, Y.; LI, J.; ZHAO, M.; LIU, Y.; ZHANG, J.; LV, C. Preparation of block copolymers via metal-free visible-light-induced ATRP for the detection of lead ions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 7, p. 1–7, 2018.

TASDELEN, M. A.; UYGUN, M.; YAGCI, Y. Photoinduced Controlled Radical Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 32, n. 1, p. 58–62, 3 jan. 2010.

THERIOT, J. C.; LIM, C. H.; YANG, H.; RYAN, M. D.; MUSGRAVE, C. B.; MIYAKE, G. M. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light. *Science*, v. 352, n. 6289, , 2016.

THERIOT, J. C.; MCCARTHY, B. G.; LIM, C. H.; MIYAKE, G. M. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization: Perspectives on Catalyst Design and Performance. *Macromolecular Rapid Communications, John Wiley & Sons, Ltd*, 2017.

TREAT, N. J.; SPRAFKE, H.; KRAMER, J. W.; CLARK, P. G.; BARTON, B. E.; READ DE ALANIZ, J.; FORS, B. P.; HAWKER, C. J. Metal-free atom transfer radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 45, p. 16096–16101, 12 nov. 2014.

TSAREVSKY, N. V.; BRAUNECKER, W. A.; TANG, W.; MATYJASZEWSKI, K. The Atom Transfer Radical Polymerization Equilibrium: Structural and Medium Effects. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP. *American Chemical Society, ACS Symposium Series*. v. 1023, p. 6–85., 2009.

VIEIRA, Roniérik P.; LONA, L. M. F. Kinetic modeling of atom-transfer radical polymerization: inclusion of break reactions in the mechanism. *Polymer Bulletin*, v. 73, n. 8, p. 2105–2119, jan. 2016.

VIEIRA, Roniérik P.; OSSIG, A.; PEREZ, J. M.; GRASSI, V. G.; PETZHOLD, C. L.; PERES, A. C.; COSTA, J. M.; LONA, L. M. F. Styrene ATRP using the new initiator 2,2,2-tribromoethanol: Experimental and simulation approach. *Polymer Engineering and Science*, 2015.

VIEIRA, RONIÉRIK P.; LONA, L. M. F. *Modelagem Matemática para a Otimização e Scale Up da Polimerização Radicalar Controlada do Estireno*. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA. 119 p., 2013.

WANG, G.-X.; LU, M.; ZHOU, M.-J. Photo-induced metal-free ATRP of MMA with

2,7-bi-(N-penothiazinyl)fluorenone as photocatalyst. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 55, n. 1, p. 85–89, jan. 2018.

WANG, G. X.; LU, M.; ZHOU, M. J. Photo-induced metal-free ATRP of MMA with 2,7-bi-(N-penothiazinyl)fluorenone as photocatalyst. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2018.

WANG, J. S.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 1995.

WANG, Y.; KWAK, Y.; BUBACK, J.; BUBACK, M.; MATYJASZEWSKI, K. Determination of ATRP equilibrium constants under polymerization conditions. *ACS Macro Letters*, v. 1, n. 12, p. 1367–1370, 2012.

XU, L.; LI, H. L.; WANG, L. P. PH-sensitive, polymer functionalized, nonporous silica nanoparticles for quercetin controlled release. *Polymers*, v. 11, n. 12, , 2019.

YILMAZ, G.; YAGCI, Y. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerizations: state-of-the-art, mechanistic aspects and applications. *Polymer Chemistry*, v. 9, n. 14, p. 1757–1762, 2018.

YU, J.; LIU, Y.; LIU, X.; WANG, C.; WANG, J.; CHU, F.; TANG, C. Integration of renewable cellulose and rosin towards sustainable copolymers by “grafting from” ATRP. *Green Chemistry*, v. 16, n. 4, p. 1854–1864, 2014.

ZENG, L.-L.; XIE, W.-Y.; YANG, C.-X.; LIANG, E.; WANG, G.-X. Photomediated atom transfer radical polymerization of MMA under long-wavelength light irradiation. *Iranian Polymer Journal*, v. 27, n. 11, p. 881–887, 2018.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A. Copolymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate and D-Limonene. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 2015.