



FOTOPOLIMERIZAÇÃO DO LIMONENO: ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DO RENDIMENTO E CONTROLE DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

Edison R. M. de Oliveira¹ e Roniérik P. Vieira¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

ronierik@unicamp.br

RESUMO

O desenvolvimento de polímeros a partir de fontes renováveis e não-tóxicas tem atraído cada vez mais atenção, sendo que uma variedade de recursos naturais tem sido amplamente utilizada na síntese desses materiais. Os terpenos são os principais componentes dos óleos essenciais extraídos de várias plantas, destacando-se como possíveis candidatos à polimerização, pois contêm isopreno como componente básico em sua estrutura. O limoneno é um exemplo bastante conhecido, encontrado como componente majoritário do óleo de laranja (composição superior a 90 %). Tradicionalmente, o limoneno tem sido utilizado como solvente ecológico para a separação, como aditivo alimentar e em cosméticos, mas também é um forte candidato à polimerização. Entretanto, devido aos impedimentos estéricos estruturais e às altas taxas de transferências de cadeia durante a polimerização, os polímeros obtidos tendem a apresentar rendimentos de reação muito baixos (inferiores a 10 %), desencorajando a sua produção. Nesta pesquisa, a síntese de poli(limoneno) foi avaliada via polimerização radicalar fotoiniciada, por 6 horas, em solução de dimetilacetamida (DMA), a 40 °C, gerando polímeros com aproximadamente 20 % de rendimento. Este resultado foi obtido pois, além dos fotoiniciadores do tipo II, utilizou-se, também, um iniciador de polimerização controlada (ATRP) - 2,2,2-tribromoetanol - que viabilizou a obtenção de massa molar em torno de 1000 g/mol e baixa dispersidade ($\mathcal{D} < 1,5$). O rendimento desta polimerização foi superior às tradicionais polimerizações iniciadas termicamente (temperatura > 80 °C). Além disso, a dispersidade obtida sugere um possível mecanismo de polimerização controlada. O polímero obtido apresentou um aspecto macio (semelhante a uma goma) e muito maleável, sendo uma possível opção de aditivo renovável em revestimentos ou adesivos. Estudos de otimização ainda necessitam ser desenvolvidos para maximizar o rendimento do processo.

Palavras-chave: terpenos, óleos essenciais, polimerização.

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⁽¹⁾. 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. Em 2010, foi divulgada a ATRP foto-mediada, utilizando catalisadores metálicos em baixas concentrações ativados por radiação na faixa do UV e do infravermelho⁽³⁾. 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 (irídio 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⁽¹⁾. 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 foto-ativados, possibilitando uma ampliação nas áreas de aplicação dos materiais sintetizados.

Junto ao 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. 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 monoterpene 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⁽⁴⁾. 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⁽⁴⁾.

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 (<10 %) e massa molar (<1000 g mol⁻¹), havendo ainda a necessidade de pós-tratamento para remoção de resíduos. 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⁽⁵⁾. Diversas pesquisas utilizaram técnicas diferentes de polimerização e copolimerização de limoneno visando o aumento de sua conversão e massa molar⁽⁵⁻⁷⁾. 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 objetivou a síntese de poli(limoneno) via polimerização foto-induzida, inspirando-se na O-ATRP. Diferentemente do que já foi publicado para polimerizações radiculares convencionais, os resultados deste trabalho demonstram que é possível obter poli(limoneno) com baixa dispersidade (<1,5) e maior rendimento em um meio reacional brando (40 °C). 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.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese de Poli(limoneno)

As polimerizações foram realizadas em frascos transparentes de 20 mL, lacrados com septos de borracha. A razão molar de monômero, iniciador 2,2,2-tribromoetanol (TBE),

catalisador Tioxanten-2-ona (TX) e amina doadora de elétrons (PMDETA), utilizada foi de 100:1:1:5, respectivamente. Após a adição dos reagentes, a atmosfera do frasco foi purgada (argônio, 10 min). Em seguida, os frascos foram colocados sob uma cuba luminosa de plástico composta por 4 lâmpadas UVA (comprimento de onda = 365 nm e intensidade de 3800 lux). As reações foram realizadas sob luz e por agitação isotérmica a 40°C por um período de 6 h. Ao final de cada reação, o solvente e o monômero residual foram transferidos para placas de Petri e secos em estufa a 45°C por 24 horas. Após a evaporação do monômero residual e outros reagentes voláteis, os rendimentos de polímeros foram calculados por gravimetria. Maiores detalhes deste procedimento podem ser encontrados em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa⁽⁸⁾. A proporção de solvente (DMA) e monômero (limoneno) utilizada foi de 50%:50% em volume. Com o intuito de avaliar a influência e os efeitos de diferentes proporções molares dos reagentes sobre o rendimento em conversão de monômeros (para 100 mol de monômero), um planejamento de face centrada (cuboidal) 2³ foi realizado, com quatro repetições no ponto central.

Caracterização

A massa molar e a dispersidade foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) em um equipamento GPCMax VE-2001/TDA 302 (Viscotek Malvern analytical, Almelo, Holanda), com fase móvel e amostras de tetrahidrofurano diluído (THF) grau HPLC (Sigma Aldrich, São Paulo, Brasil), com fluxo de 1 mL min⁻¹ em coluna cromatográfica Shodex KF-806M; padrões de poliestireno monodisperso foram utilizados para construir a curva de calibração do equipamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento médio da reação apresentado na Tabela 1 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 claramente demonstram que o rendimento da reação é dependente da proporção molar dos reagentes utilizados na síntese de poli(limoneno).

A massa molar determinada no ponto central (teste 12) foi de $M_n = 753$ Da e dispersidade = 1,210, sendo semelhantes aos obtidos em polimerizações radiculares convencionais do limoneno. No entanto, algumas diferenças positivas devem ser destacadas. Os resultados deste estudo foram obtidos em temperatura branda ($\leq 40^\circ\text{C}$), em contraste com as polimerizações radiculares convencionais, conduzidas acima de 80 °C em intervalos de tempo similares. Em paralelo, os resultados aqui relatados indicam a produção de oligômeros com estreita distribuição de massa molar ($\mathcal{D} < 1,21$), contrastando-se dos valores superiores obtidos em polimerizações convencionais para rendimentos/conversões semelhantes ($\mathcal{D} > 1,5$) utilizando o limoneno e outros monômeros comerciais.

É possível observar nos testes 9 e 10 (Tabela 1), que o aumento na proporção molar do doador de elétrons (PMDETA) 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 redução de rendimento do caso comparativo entre 1 e 2 não é matematicamente significativa, pois o desvio padrão para a conversão foi de aproximadamente 1%.

Uma análise minuciosa da Tabela 1 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%.

Tabela 1: Resultados de rendimento/conversão de D-limoneno para o planejamento de face centrada (FCD), na síntese conduzida em 6 h.

Teste	Proporção molar para 100 mol de monômero			Rendimento (%)		
	Ligante PMDETA	Catalisador TX	Iniciador TBE	Y1	Y2	Ȳ
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

Neste caso, o aumento 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⁽⁹⁾.

A Figura 1(a) fornece a evolução linearizada do rendimento em função do tempo de polimerização. Para construção dessa 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 qual linear é o perfil. Quanto mais linear, maior é a tendência de um mecanismo de polimerização controlada⁽¹⁰⁾.

É possível verificar, a partir da Figura 1, uma rápida evolução, ultrapassando 10% de rendimento de monômeros 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 1 não é perfeitamente linear, indicando que um mecanismo de polimerização radicalar convencional também pode estar ocorrendo de forma competitiva.

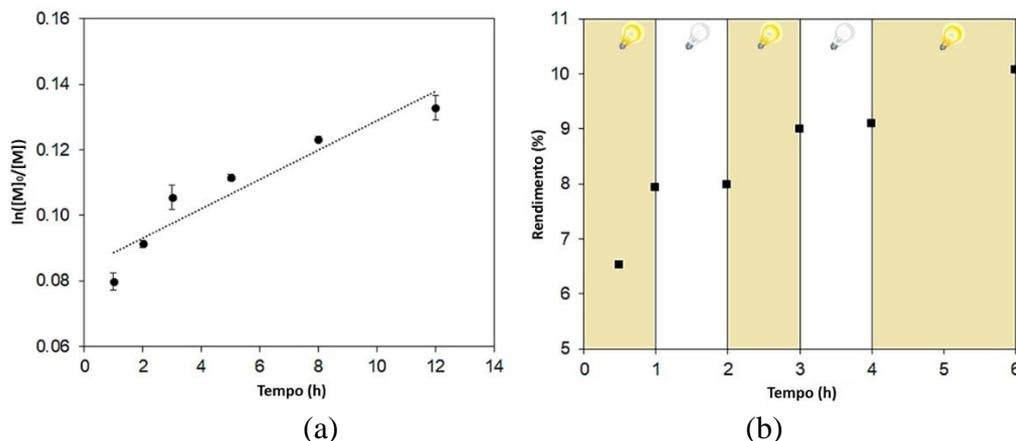


Figura 1: (a) $\ln([M]_0/[M])$ em função do tempo de polimerização (horas) e (b) perfil de conversão de monômeros em função da fotoirradiação (UV).

Este perfil é bastante diferente do reportado por Singh e Kamal (2012) na polimerização por radicais livres do limoneno iniciado termicamente por peróxido de benzofl, 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.

Outra hipótese associada a alta taxa de reação é o fato do radical limoneno resultar de uma transferência de cadeia degradativa 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⁽¹¹⁾. Apesar destas indicações, a forte tendência de 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⁽¹²⁾.

Além disso, a Figura 1(b) 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⁽¹³⁾. 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.

CONCLUSÕES

A fotopolimerização do limoneno foi realizada com sucesso. Os rendimentos de polímeros foram superiores às reações de polimerização iniciadas termicamente disponíveis em literatura. O poli(limoneno) obtido apresentou aspecto de goma, podendo ser utilizado como um aditivo/agente modificador renovável, por exemplo, para aplicações de embalagens. A principal vantagem dos resultados apresentados neste estudo está relacionada ao fato de ser um processo que utilizou baixa temperatura (~40°C), sendo um processo mais eficiente e sustentável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (#18/02508-5 e #20/14837-3); Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq (#403595/2021-5); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código 001; e Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e à Extensão (FAEPEX) da UNICAMP (#2578/22).

REFERÊNCIAS

1. TREAT NJ, SPRAFKE H, KRAMER JW, CLARK PG, BARTON BE, READ DE ALANIZ J, et al. Metal-free atom transfer radical polymerization. *J Am Chem Soc.* v. 136(45), p. 16096–101, 2014.
2. MATYJASZEWSKI K. Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2014. In: ACS Symposium Series. American Chemical Society; p. 1–17, 2015.
3. TASDELEN MA, UYGUN M, YAGCI Y. Photoinduced controlled radical polymerization. *Macromol Rapid Commun.* v. 32, p. 58–62. 2011.
4. PIRES T, RIBEIRO MG, MACHADO A, PIRES TCM, RIBEIRO MGTC, MACHADO AASC. Extração do R-(+)-limoneno a partir das cascas de laranja: avaliação e otimização da verdura dos processos de extração tradicionais. *Quim Nova.* v. 41, p. 355–65, 2017
5. SINGH A, KAMAL M. Synthesis and Characterization of Poly(limonene): Polymer of an Optically Active Terpene. *J Appl Polym Sci.* v. 125, p. 1456–9, 2012.
6. PARK HJ, RYU CY, CRIVELLO J V. Photoinitiated cationic polymerization of limonene 1,2-oxide and α -pinene oxide. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* v. 51, p. 109–17, 2013.
7. 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. Vol. 214, *Bioresource Technology.* Elsevier Ltd; p. 806–15, 2016.
8. DE OLIVEIRA ERM, VIEIRA RP. Synthesis and Characterization of Poly(limonene) by Photoinduced Controlled Radical Polymerization. *J Polym Environ*, 2020.
9. VIEIRA RP, LONA LMF. Kinetic modeling of atom-transfer radical polymerization: inclusion of break reactions in the mechanism. *Polym Bull.* v. 73, p. 2105–19 2016.
10. KRYS P, MATYJASZEWSKI K. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization. *Eur Polym J.* v. 89, p. 482–523, 2017.
11. REN S, DUBÉ MA. Nitroxide-Mediated Polymerization of n-Butyl Acrylate and D-Limonene. *Macromol Symp.* v. 360, p. 152–9, 2016.
12. RUDIN A, CHOI P. Chapter 8 - Free-Radical Polymerization. In: Rudin A, Choi PBT-TE of PS& E (Third E, editors. Boston: Academic Press. p. 341–89, 2013.
13. 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. *Polym Chem.* 2017.