

Monique Juna Lopes Leite

**POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL MEDIADA
POR LÍQUIDO IÔNICO BMIFE₂CL₇**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr.^a. Cláudia Sayer

Coorientadora: Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo.

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Leite, Monique Juna Lopes

Polimerização por Abertura de Anel mediada por Líquido Iônico Bmife₂CL₇ / Monique Juna Lopes Leite ; orientadora, Cláudia Sayer ; coorientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, 2018.

91 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Polimerização catiônica. 3. líquido iônico. 4. abertura de anel. 5. policaprolactona. I. Sayer, Cláudia. II. de Araujo, Pedro Henrique Hermes. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Monique Juna Lopes Leite

**Polimerização Por Abertura de Anel Mediada Por Líquido Iônico
BMIFe₂Cl₇**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título **de Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração **de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 06 de março de 2018.

Prof.^a Dr.^a Cintia Soares
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Claudia Sayer
UFSC/PósENQ

Prof. Dr. Marco Di Luccio
UFSC/PósENQ

Dr.^a Priscilla Barreto Cardoso

Dedico este trabalho aos meus pais,
Clovis Júnior e Mônica, por todo amor,
dedicação e incentivo.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela proteção, força e paz interior. Por me encorajar nos momentos em que tudo parecia impossível e colocar pessoas tão especiais no meu caminho.

À toda a minha família, a quem devo tudo o que sou. Em especial, aos meus pais, Júnior e Mônica, e as minhas irmãs Ully e Maria Clara, por todo amor, dedicação, ensinamento e incentivo.

A professora Dra. Claudia Sayer, pela orientação, paciência, ensinamentos e incentivo. Meu muito obrigada!

Ao professor Dr. Pedro Araújo, pela coorientação, dedicação e incentivo.

Aos membros da banca examinadora, por terem aceitado o convite para contribuírem valiosamente com este trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Controle de Processos, em especial, ao grupo “LCPETES”, Julianna Zanata, Michelli Bueno, Tamara, Thiago Ouriques, Deise Tramontin, Priscilla Barreto e Paula. Obrigada pela companhia, conversas e ensinamentos compartilhados. Pelo apoio nas horas difíceis, pelo carinho.

Aos meus amigos José Luiz, Ricardo, Valdemar e ao Marcelo do LCP 2, pelo companheirismo, conversas e ensinamentos compartilhados.

À Regilene e a Jéssica, pela amizade e por dividir momentos de alegria e tristeza no decorrer deste tempo do mestrado. Também agradeço ao meu namorado Arthur Cordeiro, pelos momentos de companheirismo e ajuda nas atividades de laboratório.

À todos que torceram, oraram e contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade. Meu muito obrigada!

“Nem tudo é fácil na vida. Mas, com certeza, nada é impossível. Precisamos acreditar, ter fé e lutar para que não apenas sonhemos, mas também tornemos todos esses desejos realidade.”

Cecília Meirelles

RESUMO

A síntese de novos materiais poliméricos atrai continuamente o interesse de pesquisadores de indústrias químicas e farmacêuticas para melhorar os polímeros e desenvolver metodologias novas e mais eficientes. A necessidade de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis estimula muito esforço para encontrar novas rotas para síntese deste material por uma via de polimerização mais segura com menor tempo de reação e temperaturas amenas. Neste contexto, os líquidos iônicos aparecem como um catalisador promissor para a produção de poliésteres alifáticos, no entanto, pesquisas sobre a polimerização de poliésteres alifáticos catalisados por líquidos iônicos ainda são escassas. Diante o exposto, o objetivo do presente estudo foi investigar a síntese da policaprolactona (PCL) catalisada por $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ por diferentes técnicas de polimerização (massa, precipitação e solução). A polimerização em massa foi analisada para verificar o efeito de diferentes proporções de catalisador: monômero, tempo de reação, atmosfera inerte, purificação e remoção da umidade do monômero. Foi verificado que é possível sintetizar o PCL por abertura de anel com proporção catalisador:monômero baixa, 1:1000, sendo alcançados valores de massa molar numérica média de até de até ≈ 12 kDa e índices de polidispersão em torno de 1.3 a 70 °C em 4h. Adicionalmente foi avaliada a viabilidade técnica de realizar esta polimerização catiônica em solução ou em água (por precipitação) e como resposta, obteve-se PCL em condições reacionais amenas, com baixa concentração de iniciador e ausência de um co-iniciador.

Palavras-chave: Polimerização catiônica, líquido iônico, abertura de anel, policaprolactona

ABSTRACT

The synthesis of new polymeric material continuously attracts the interest of researchers from chemical and pharmaceutical industries to improve the polymers and to develop new and more efficient methodologies. The necessity for biodegradable and biocompatible polymers stimulates great efforts to find new synthesis routes for this material by a safer polymerization procedures with lower reaction times and mild temperatures. In this context ionic liquids appear as a promising catalyst for the production of aliphatic polyesters, however researches involving the polymerization of aliphatic polyesters catalyzed by ionic liquids are still scarce. In this context the objective of the present study was to investigate the synthesis of polycaprolactone (PCL) catalyzed by $\text{BML.Fe}_2\text{Cl}_7$ using different polymerization techniques (bulk, precipitation and solution). The bulk polymerization was analyzed to verify the effect of different catalyst:monomer proportions, reaction times, absence of inertization, purification and removal of monomer moisture. It was verified that it is possible to synthesize the PCL by ring opening polymerization with a molar catalyst:monomer ratio as low as 1:1000, reaching number average molar mass values of up to ≈ 12 KDa and polydispersion indices around 1.3 at 70°C in 4 hours. In addition, the possibility of performing this cationic polymerization in solution or in water (by precipitation) was evaluated.

Keywords: Cationic polymerization, ionic liquid, ring opening, polycaprolactone

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da policaprolactona.....	30
Figura 2: Estrutura química da ϵ -caprolactona.....	32
Figura 3: Estrutura química do nitrato de etilamônio.....	34
Figura 4: Arranjo tridimensional de LIs imidazólio.....	37
Figura 5: Estrutura do imidazolium e suas possíveis interações.	38
Figura 6: Esquema da polimerização em massa.....	53
Figura 7: Procedimento da preparação da polimerização por precipitação.	55
Figura 8: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado em função do tempo de retenção, da polimerização em massa na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) a 70 °C por 4 h, teste T04.	65
Figura 9: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado em função do tempo de retenção, da polimerização em massa na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) à 70°C por 8 h, amostra T03.	65
Figura 10: Evolução da conversão da ϵ -caprolactona a 70 °C com razão molar de 1:800 em massa (experimento T04).	67
Figura 11: Relações entre M_n e a conversão do monômero para a polimerização da ϵ -caprolactona catalisada por BMI.Fe ₂ Cl ₇ (amostra T04).	67
Figura 12: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado em função do tempo de retenção, da polimerização em massa dos experimentos realizados em 1h, 2h, 3h e 4h na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) à 70 °C.	68
Figura 13: Espectro H-RMN da PCL. Experimento realizado em massa, amostra (T10).	69
Figura 14: Espectro do FTIR do polímero seco razão molar 1:1000 (catalisador:monômero) à 70°C (amostra T10).....	70
Figura 15: Termograma de DSC de PCL sintetizado com BMI.Fe ₂ Cl ₇ com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , amostra T10.....	71
Figura 16: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado em função do tempo de retenção, da polimerização por precipitação na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) à 70°C (amostra P01).	72
Figura 17: Espectro H-RMN da PCL obtida por polimerização em precipitação, amostra P01.	73
Figura 18: Espectro do FTIR da policaprolactona. Experimento realizado à 70 °C com e-CL:LI 1:800 e 0,26 mol de água (amostra P01).	74
Figura 19: Termograma de DSC de PCL sintetizada por polimerização por precipitação catalisada por BMI.Fe ₂ Cl ₇ , amostra P01.	75

Figura 20: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado do tempo de retenção, da polimerização em solução na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) à 25 °C (amostra P01).....	77
Figura 21: Espectro H-RMN da PCL obtida por polimerização em solução com tolueno à 25°C (amostra S01).	78
Figura 22: Espectro do FTIR da PCL. Experimento realizado a 25 °C com ϵ -CL:LI 1:800 e 10 mL de tolueno (amostra S01).....	78
Figura 23: Curva de DSC para PCL polimerizada em solução com tolueno à 25 °C (amostra S01).	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores termodinâmicos da polimerização de cicloalcanos a 25 °C	33
Tabela 2: Formulação típica da polimerização em massa. Razão molar BMI:Fe ₂ Cl ₇ : ε-caprolactona igual a 1:1000 a 70°C, sob agitação mecânica e atmosfera inerte	52
Tabela 3: Formulação básica usada para a polimerização em precipitação.	54
Tabela 4: Formulação básica usada para a polimerização em solução..	55
Tabela 5: Homopolimerização da ε-caprolactona mediada pelo LI de BMI:Fe ₂ Cl ₇	60
Tabela 6: Homopolimerização da ε-caprolactona mediada pelo LI BMI:Fe ₂ Cl ₇ a 70 °C.....	61
Tabela 7: Homopolimerização da ε-caprolactona com variação dos parâmetros reacionais, mediada pelo LI BMI:Fe ₂ Cl ₇ a 70 °C por 4 h..	62
Tabela 8: Homopolimerização da ε-caprolactona mediada pelo LI BMI:Fe ₂ Cl ₇ em diferentes temperaturas reacionais por 4 h.....	63
Tabela 9: Homopolimerização da ε-caprolactona mediada pelo LI BMI:Fe ₂ Cl ₇ em diferentes tempos reacionais a 70 °C.....	63
Tabela 10: Polimerização da ε-caprolactona catalisada por BMI:Fe ₂ Cl ₇ em água a 70 °C.	72
Tabela 11: Polimerização da ε-caprolactona catalisada por BMI:Fe ₂ Cl ₇ em solução com tolueno a 25 °C.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – monômero ativado

BMI.Fe₂Cl₇ - Heptacloro-bis-ferrato de 1-N-butil-3-N-metilimidazólio

CL – caprolactona

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GPC – Cromatografia de permeação em gel

LI – líquido iônico

MALDITOF - Matrix-Assited LaserDesorption Ionization-Time of Flight

Mn – Massa molar numérica média

Mw – Massa molar ponderal média

PCL – Policaprolactona

ROP – Polimerização enzimática por abertura de anel

THF – Tetrahidrofurano

e-ROP – Polimerização por abertura de anel via enzimática

LISTA DE SÍMBOLOS

°C – Grau Celsius

Đ - Polidispersão

ΔG – Energia livre

pH – Potencial hidrogeniônico

T_m - Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL.	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	27
3. REVISÃO DA LITERATURA	29
3.1 Poliéster.....	29
3.2 Policaprolactona.	29
3.3 Lactona.	31
3.4 ϵ -Caprolactona.....	31
3.5 Polimerização das lactonas.....	32
3.6 Líquido iônico.	34
3.6.1 Propriedades físicas e químicas dos LI's.....	36
3.7 Polimerização por abertura de anel	38
3.8 Mecanismo de polimerização por abertura de anel.	40
3.8.1 Polimerização aniônica.	40
3.8.2 Polimerização por inserção-coordenação.	42
3.8.3. Mecanismo do monômero ativado.	43
3.7.4. Polimerização enzimática.....	44
3.8 Mecanismo da reação de polimerização catiônica com catalisador iônico.....	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4. Materiais e Métodos:.....	51
4.2 Polimerização em massa	52
4.3 Polimerização por precipitação.	54
4.4 Polimerização em solução.....	55
4.5 Caracterização	56
4.5.1 Determinação da estrutura molecular do polímero.....	56
4.5.2 Determinação dos grupamentos funcionais.....	56
4.5.3 Determinação das massas molares	56

4.5.4 Determinação da temperatura de fusão da PCL.....	57
4.5.6 Conversão	57
5.1 Polimerização em massa da ϵ -caprolactona mediada por BMI.Fe ₂ CL ₇	59
5.2 Polimerização por precipitação da ϵ -caprolactona.....	71
5.3 Polimerização em solução da ϵ -caprolactona.....	75
5. CONCLUSÃO	81
5. 1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
BIBLIOGRAFIA.....	85

1. INTRODUÇÃO

A síntese de novos materiais poliméricos atrai o interesse de pesquisadores e das indústrias químicas e farmacêuticas e a busca pelo aprimoramento das propriedades dos polímeros e por metodologias mais eficientes da polimerização já existentes ainda é um campo crescente de interesse. A procura pela produção de materiais já existentes, porém com a substituição de processos de polimerização que utilizam compostos metálicos como catalisadores, temperaturas elevadas de reação ou solventes tóxicos ao meio ambiente, entre outros, impulsionam um grande esforço na tentativa de encontrar novas rotas para a síntese desses materiais.

Os poliésteres alifáticos tais como poli(lactídeo), poli(glicolideo) e a poli(caprolactona) e os seus copolímeros estão entre os polímeros degradáveis mais promissores para aplicações biomédicas por apresentarem características biocompatíveis enzimaticamente, quimicamente degradáveis e reabsorvíveis (KAOUKABI *et al.*, 2015). A policaprolactona, em particular, apresenta permeabilidade à moléculas de baixa massa molar e uma taxa de degradação que é mais lenta que outros polímeros biodegradáveis, citados acima. Por essa razão, a policaprolactona é frequentemente utilizada no campo biomédico para a produção de *scaffolds* na engenharia de tecidos e sistemas de entrega a longo prazo de fármacos (DAKSHINAMOORTHY; PERUCH, 2011).

A policaprolactona pode ser sintetizada por policondensação ou por polimerização de abertura de anel (ROP), mediada por compostos metálicos, enzimas, compostos orgânicos ou inorgânicos. A ROP oferece poliésteres com baixos índices de polidispersão (\bar{D}) e maior pureza, por essas razões é a via preferível para a obtenção de polímeros destinados a aplicações farmacêuticas e/ou biomédicas (OSHIMURA *et al.*, 2014; PIOTROWSKA *et al.*, 2016).

A utilização de catalisadores à base de metal gera inconvenientes ao polímero formado, devido à contaminação por resíduos de catalisador metálico no poliéster obtido, que deve ser evitada para fins médicos, além das altas temperaturas utilizadas durante a reação para manter o sítio ativo do catalisador. A ROP via enzimática apesar de preencher a lacuna deixada pelo catalisador metálico ainda permanece no campo de pesquisa devido ao alto custo envolvido no processo de imobilização e polimerização. Os catalisadores orgânicos embora não contaminem o polímero com resíduos, não são facilmente recuperáveis do poliéster formado, levando a uma problemática de recuperação e reciclagem de

catalisador (LABET; THIELEMANS, 2009; ABDOLMALEKI; MOHAMADI, 2013; KAOUKABI *et al.*, 2015).

Recentemente a ROP de lactonas e lactídeos tem sido descrita em LI's baseados em imidazólio na presença de um co-iniciador. Os LI's já são aplicados com sucesso na indústria química como catalisadores tais como: BMI.PF₆ (1-n-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato), BMI.BF₄ (1-n-butil-3-metilimidazólio tetrafluorofosfato), BMI.NTF₂ (1-n-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorsulfonil) (RODRIGUES *et al.*, 2015). A versatilidade dos líquidos iônicos, provenientes da capacidade de modificação das suas propriedades devido as múltiplas combinações entre cátions e ânions, permite uma grande variedade de projetos de estruturas e conseqüentemente, um iniciador consiliável com a polimerização escolhida.

Recentemente, Kaoukabi e colaboradores (2015) publicaram uma polimerização em massa por abertura de anel da ϵ -caprolactona usando álcool benzóico como co-iniciador e uma variedade de líquidos iônicos, a maior massa molar obtida, pelos pesquisadores, foi de aproximadamente 18 kDa na proporção molar entre monômero:catalisador:co-iniciador de 200:1:1 em um tempo reacional de 48 h à 120°C. Zhang e colaboradores (2017) reportaram a ROP da ϵ -caprolactona utilizando complexo de alumínio e co-iniciador na proporção molar de 100:1:1 ($[\epsilon\text{-CL}]:[\text{Cat}]:[\text{BnOH}]$) à uma temperatura de 100 °C e um tempo reacional de 30 min, obtendo uma massa molar de, aproximadamente, 12 kDa.

Perante o estado da arte e os diversos trabalhos realizados com variados iniciadores e vias de polimerização, surge um desafio de realizar um estudo inovador que possa trazer melhorias dos métodos de polimerização já existentes. Sem dúvida, diminuir o tempo e a temperatura de reação da polimerização, redução de custos, possibilidade de obtenção de polímeros com massas molares controladas, entre outros, estão entre as melhorias buscadas. Nesse caso se encaixam algumas questões que precisam ser estudadas: é possível obter PCL em condições reacionais amenas sem a presença de um co-iniciador? O LI BMI.Fe₂Cl₇ atua como um iniciador eficiente para a ROP da ϵ -caprolactona, já que não se tem conhecimento, até o momento, da arte sobre a sua viabilidade técnica para tal finalidade? E em caso positivo, é possível polimerizar com baixa concentração de iniciador em diferentes técnicas de polimerização? Neste contexto, o presente trabalho buscou avaliar a viabilidade técnica do LI BMI.Fe₂Cl₇ atuar como um iniciador eficiente para a ROP da ϵ -caprolactona com condições reacionais amenas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL.

Este estudo tem como principal objetivo a obtenção de policaprolactona via polimerização catiônica mediada por $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$, por meio de diferentes técnicas de polimerização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

A seguir, apresenta-se os objetivos específicos deste trabalho.

- a) Polimerizar a ϵ -caprolactona por polimerização catiônica em massa usando $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ como iniciador e avaliar: Massa Molar Numérica Média (M_n), Massa Molar Ponderal Média (M_w), Polidispersão (D) em função das condições de operação do processo (tempo, concentração molar iniciador:monômero, atmosfera inerte, purificação, retirada de umidade do monômero e temperatura).
- b) Avaliar a viabilidade técnica de polimerizar a ϵ -caprolactona por polimerização catiônica em solução usando $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ como iniciador e tolueno como solvente;
- c) Avaliar a viabilidade técnica de polimerizar a ϵ -caprolactona por polimerização catiônica por precipitação usando $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ como iniciador e água como meio dispersante.

Para facilitar a apresentação, este trabalho foi dividido em 5 capítulos. O capítulo 3 traz a revisão bibliográfica com a fundamentação teórica e a motivação do estudo, abordando as principais técnicas de polimerização via ROP, principais catalisadores utilizados e o uso de líquidos iônicos como iniciadores. O capítulo 4 descreve os materiais utilizados e os procedimentos adotados para o desenvolvimento deste trabalho, o capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões envolvidos na síntese e na caracterização do polímero. O capítulo 6 apresenta as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros e por fim a bibliografia utilizada.

3. REVISÃO DA LITERATURA

O presente capítulo tem como objetivo abordar os principais conceitos teóricos envolvidos no trabalho, assim como apresentar o estado da arte. A seguir, será apresentado uma breve revisão ressaltando aspectos relacionados aos poliésteres, a policaprolactona, principais características das lactonas, líquido iônico, mecanismos de polimerização, polimerização por abertura de anel, diferentes tipos de catalisadores utilizados e o mecanismo de polimerização utilizado neste trabalho.

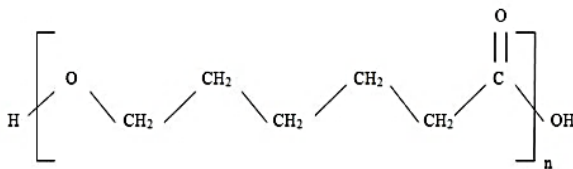
3.1 Poliéster.

Os poliésteres podem ser definidos como macromoléculas que contenham repetidos grupamentos de ésteres na sua cadeia principal e são obtidos através da reação de policondensação entre um poliácido e um poliol, reação conhecida por esterificação, sendo possível produzi-los através da homo ou hetero policondensação. Se caracterizam como materiais resistentes a diversos componentes químicos e a umidade, o que permite que sejam utilizados na síntese de diversos produtos. Estão presentes nas fibras têxteis, plásticos de engenharia, polímeros de alta performance, resinas especiais e elastômeros (DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009).

3.2 Policaprolactona.

A policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático e linear composto por unidades repetidas de hexanoato (Figura 1). Trata-se de um polímero semi-cristalino com um grau de cristalinidade de aproximadamente 69% e com temperatura de transição vítrea em torno de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura de fusão de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas características são correspondentes às longas cadeias carbônicas e a pouca mobilidade presente na molécula, tornando-a elástica à temperatura ambiente. A PCL apresenta alta solubilidade em clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclohexanona e 2-nitropropano, em temperatura ambiente, ligeira solubilidade em acetona, 2-butanona, acetato de etilo, dimetilformamida e acetonitrilo e baixa solubilidade em álcoois, éster de petróleo, dietilo e água (LABET & THIELEMANS, 2009; TAVARES, 2011).

Figura 1: Estrutura química da policaprolactona.



Fonte: Adaptado de Tavares (2011).

A PCL é um polímero biodegradável cuja degradação varia de alguns meses a anos, sendo esta variação dependente do grau de cristalinidade e da massa molar média da molécula. Seu baixo ponto de fusão, compatibilidade de mistura com outros polímeros, custo relativamente baixo quando comparado a outros polímeros biodegradáveis, impulsionaram extensivas pesquisas do uso da policaprolactona no campo biomédico nos últimos anos (MEI & OLIVEIRA, 2017). A policaprolactona pode ser obtida através da polimerização de abertura de anel da ϵ -caprolactona seja por meio da polimerização iônica (catiônica ou aniônica), enzimática, polimerização de inserção – coordenação ou por condensação do ácido 6-hidroxicapróico (6-hidrohexanóico). Entretanto, a polimerização por abertura de anel tem se destacado nos últimos anos pela obtenção de polímeros com baixo índice de polidispersão derivados de polimerizações bem controladas (LABET; THIELEMANS, 2009).

Outra característica pertinente da policaprolactona é que, durante a sua degradação não ocorre a liberação de compostos citotóxicos. Essa liberação, durante o processo de degradação, dificulta a utilização do polímero em sistemas de liberação controlada de entrega de fármacos, uma vez que estes compostos podem intervir na eficácia do fármaco a longo prazo (SISSON; EKINCI; LENDLEIN, 2013).

O principal meio de degradação da PCL é por meio da hidrólise das ligações ésteres presentes na molécula e a variação do tempo de degradação é atribuído aos distintos domínios das regiões amorfas e cristalinas presentes no polímero, pH e temperatura do meio, a qual a PCL está submetida (SISSON; EKINCI & LENDLEIN, 2013). O processo de hidrólise é iniciado pela difusão da água no interior da molécula (inicialmente nas regiões amorfas presentes na molécula) fragmentando toda a cadeia polimérica, gerando cadeias curtas de oligômeros. Outra forma de degradação apresentada pela policaprolactona é por meio da atividade microbiana e enzimática (COULEMBIER *et al.*, 2006). De um modo geral, a PCL apresenta baixas taxas de degradação, geralmente de

2-3 anos, esta característica juntamente com a sua alta permeabilidade à fármacos de baixa massa molar, não toxicidade e sua alta biocompatibilidade têm a levado para aplicação em dispositivos de entrega controlada de fármacos e produção de *scaffolds* na engenharia de tecidos (NAIR & LAURENCI, 2007).

3.3 Lactona.

As lactonas pertencem ao grupo dos ésteres cíclicos orgânicos, geralmente formadas pela reação entre um ácido carboxílico e um grupo hidroxílico ou um átomo de halogênio presente na mesma molécula. As lactonas comercialmente importantes incluem a β -propanolactona utilizada na síntese de derivados de ácidos acetoacético e ácidos propanoicos β -substituídos (ODIAN, 2004).

Os poliésteres obtidos pela polimerização por abertura de anel de lactonas se apresentam como polímeros biocompatíveis, biodegradáveis e com boas propriedades mecânicas. Essas características chamaram atenção para aplicação na indústria biomédica e farmacêutica, na utilização de implantes reabsorvíveis ou na utilização como veículo de entrega controlada de fármacos. A *American Cyanamide Co.* na década de 60 desenvolveu suturas reabsorssíveis cuja composição apresentava poli [(L-lactide (8%) - *co*-glicólido (92%)). Desde então, as pesquisas sobre a aplicação desses materiais na área médica como próteses, implantes dentários, enxertos vasculares, placas para fixação temporária, entre outros, tem crescido significativamente (ALBERTSSON & VARMA, 2003).

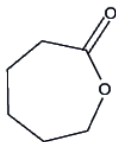
Veículos poliméricos para entrega controlada de fármacos também tem sido investigados desde a década de 70. A partir disso, vários sistemas foram estudados para a entrega de fármacos a longo prazo, como: medicamentos antimaláricos, anticoncepcionais, endometriose e câncer de próstata (ALBERTSSON & VARMA, 2003).

3.4 ϵ -Caprolactona.

A ϵ -caprolactona é um éster cíclico pertencente a família das lactonas, possui um anel com 6 átomos de carbono e um oxigênio como heteroátomo (Figura 2). A ϵ -caprolactona pode ser obtida por meio de duas rotas de síntese, a primeira rota consiste em usar ácido peroxicarboxílico (ácido 3 – cloroperbenzólico ou ácido peracético) em acetona à 40 °C. O segundo caminho se baseia na reação da *Baeyere-*

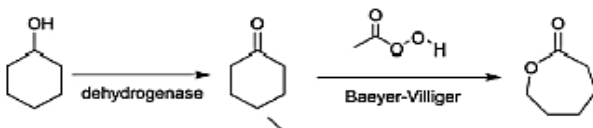
Villiger da ciclohexanona na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante (Esquema 1) (SISSON; EKINCI; LENDLEIN, 2013).

Figura 2: Estrutura química da ϵ -caprolactona.



Fonte: Adaptado de Sisson; Ekinci; Lendlein (2013).

Esquema 1: Mecanismo geral da reação de Baeyere-Villiger.



Fonte: Adaptado de Sisson; Ekinci; Lendlein, (2013).

3.5 Polimerização das lactonas.

A polimerização das lactonas segue os mesmos princípios da polimerização por abertura de anel de outros monômeros que apresentam uma estrutura cíclica, tais como: alcanos, alcenos, compostos contendo heteroátomo no anel: oxigênio, enxofre, nitrogênio, fósforo ou silício. A facilidade com que ocorre a polimerização é determinada por fatores, termodinâmico e cinético (ODIAN, 2004; DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009).

Esses fatores são igualmente importantes. O fator termodinâmico está relacionado com a estabilidade do polímero na sua forma linear e na sua forma cíclica. Por sua vez, esse fator é regido pelos valores da entropia, entalpia e da energia livre. A Tabela 1 ilustra alguns valores de propriedades termodinâmicas de cicloalcanos a 25 °C (ODIAN, 2004).

Tabela 1: Valores termodinâmicos da polimerização de cicloalcanos a 25 °C

(CH ₂) _n n	ΔH _{IC} (KJ mol ⁻¹)	ΔS _{IC} J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG _{IC} KJ mol ⁻¹
3	-113,0	-69,1	-92,5
4	-105,1	-55,3	-90,0
5	-21,2	-42,7	-9,2
6	+2,9	-10,5	+5,9
7	-21,8	-15,9	-16,3
8	-34,8	-3,3	-34,3

Fonte: Adaptado (ODIAN, 2004).

Como pode ser visto na Tabela acima, a polimerização é favorecida para todos os cicloalcanos com exceção da estrutura que apresenta 6 átomos de carbono na sua forma cíclica. Esses valores são determinados pelas tensões nos ângulos presentes na sua estrutura que é muito alta para anéis compostos por 3 e 4 átomos e diminui significativamente para os anéis de 5, 6 e 7 átomos e aumenta para os anéis compostos por 8 átomos. As tensões presentes no anel são de dois tipos: deformação angular e deformação conformacional. As estruturas menores que 5 átomos apresentam um grau de tensão elevado, devido a alta distorção existente em seus ângulos de ligação. As estruturas compostas de 5 e 7 membros apresentam uma conformação mais esticada devido a tensão de torção das conformações elipsadas. Os anéis de 8 têm uma estirpe transanular que é resultante das interações repulsivas entre os átomos de hidrogênio ou outros átomos presentes que são forçados a se posicionarem no interior da estrutura anelar (ODIAN, 2004; DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009).

O fator termodinâmico, por si só, não é capaz de prever se a ROP será bem sucedida ou não, ou seja, a polimerização requer uma via cinética para que ocorra a abertura do anel e que esta dê continuidade à reação. Neste caso, a natureza e a eletronegatividade do heteroátomo, o tamanho e fatores estéricos geram vínculos na estrutura do anel que predizem a facilidade do monômero ser atacado ou não por uma espécie iniciadora (GANDINI, A., CHERADAME, 1980; ODIAN, 2004).

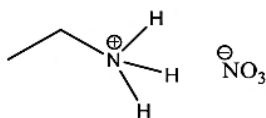
Para que o monômero seja convertido em polímero, é necessário que exista um equilíbrio entre as condições cinéticas e termodinâmicas. A polimerização não ocorrerá se qualquer condição reacional não apresentar

viabilidade termodinâmica ou diferença negativa na energia livre (ΔG) entre o monômero e o polímero formado. Vale salientar que o ΔG negativo não garante o sucesso da reação visto que esta também depende dos fatores cinéticos como: temperatura, tempo reacional, iniciação, entre outros (ODIAN, 2004).

3.6 Líquido iônico.

Nas últimas décadas o uso de líquidos iônicos (LI's) foi objeto de intensa pesquisa em uma variedade de campos científicos. Apesar deste crescente interesse nos últimos anos, o seu uso não é recente. O início da sua síntese data desde 1914, com a produção do nitrato de metilamônio por Paul Walden, pela neutralização da etilamina com ácido cítrico concentrado (Figura 3). No início da década de 50 surgiram os líquidos iônicos clooroaluminados, mas foi só na década de 90 que os LI's surgiram com um novo conceito sobre sua identidade, de serem utilizados como catalisadores ou empregados para a substituição de tradicionais solventes orgânicos. Sendo assim utilizados nas mais diversas áreas da química e de materiais. Em meados dos anos 90 surgiram os primeiros trabalhos aplicando LI, por Wilkes e Zaworotka, os quais apresentaram melhorias significativas como, estabilidade na presença de água e ar (RODRÍGUEZ & ROGERS, 2010).

Figura 3: Estrutura química do nitrato de etilamônio



Fonte: Adaptado de (OH, 2012).

Os líquidos iônicos encontraram uma ampla gama de aplicações, como: captura de CO_2 , pré-tratamento e dissolução de biomassa lignocelulósica, eletrólise para dispositivos para armazenamento de combustíveis e energia, preparação de materiais, lubrificantes, processos de separação, entre outros. A maior motivação da utilização de líquidos iônicos provém da capacidade de modificação das suas propriedades físicas e químicas, pela modificação de cátions e ânions durante a sua

síntese, permitindo uma ampla variedade de estrutura de projetos específicos para a reação em questão. Esse comportamento foi o que levou os LI's a serem designados como “solventes *designer*” (MATTHEWS *et al.*, 2016).

Por definição, o LI é um sal orgânico que se apresenta como um líquido à temperatura ambiente. Este fenômeno ocorre devido à substituição de cátions inorgânicos por grandes cátions orgânicos, reduzindo assim as interações iônicas existentes na molécula (EFTEKHARI & SAITO, 2017). Adicionalmente, apresentam certas singularidades como: reduzida pressão de vapor (quase inexistente), elevada estabilidade térmica e química e facilidade de dissolução em materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, sendo estas características moduladas de acordo com as combinações de cátions e ânions utilizados para a síntese deste (BRANCO, 2015). Foram estas peculiaridades que despertaram o interesse da comunidade científica e do meio industrial, seja na utilização como catalisador ou como solvente verde.

Os LI's são geralmente subdivididos em quatro tipos, dependendo do segmento do cátion utilizado: alquilamônico, dialquilimidazólio, fosfônio e os baseados em N-alkilpiridínio. Aqueles baseados em imidazólio são os mais estudados, devido a sua estabilidade frente a condições oxidativas e redutivas, baixa viscosidade e facilidade de síntese (GHANDI, 2014). Para os ânions, os mais utilizados são os cloretos, brometos, tetracloretos de alumínio e derivados de halogenados. Ânions orgânicos também podem ser encontrados, como íons carboxilatos e sulfônicos (SIMON, 2012).

Os LI's ainda podem ser classificados como próticos ou apróticos. Quando próticos, geralmente, são obtidos pela neutralização de uma base orgânica, comumente uma amina polissubstituída e um ácido orgânico alifático, e quando apróticos, são constituídos por cátions orgânicos volumosos e apresentam uma grande variedade de combinações com ânions, permitindo a modificação das características físicas e químicas do LI, por exemplo, um aumento no tamanho do ânion proporciona uma redução do ponto de fusão, isso ocorre porque verifica-se um aumento do caráter covalente dos íons e uma redução da força eletrostática existente entre os átomos presentes na molécula. Para cátion, no entanto, a baixa simetria ocasiona uma deturpação da distribuição de cargas, proporcionando uma diversidade de compostos líquidos à temperatura ambiente. Dentre esses LI's, o prótico apresenta um baixo custo e uma rota de obtenção mais fácil (SANTOS, 2016).

Existe um grande interesse na utilização de LI's em várias reações orgânicas, tais como: reação de Friedel-Crafts, Diels-Adler, hidrogenação

de Knoevenagel, condensação de Pechman, dimerização de olefinas, isomerização, oligomerização e polimerização. O uso desses, em muitos casos, pode aumentar o rendimento, seletividade da reação facilitando a separação do produto e reutilização do sistema catalítico (OCHĘDZAN-SIODŁAK; DZIUBEK; SIODŁAK, 2013). Existe ainda outro interesse no uso de LI's, como na substituição dos tradicionais solventes orgânicos, uma vez que esses estão baseados nos princípios da química verde além de outras vantagens como: elevada densidade, baixa pressão de vapor, baixa capacidade de coordenação, boa estabilidade térmica e química e alta seletividade em algumas reações orgânicas. Conferindo assim condições favoráveis ao processo de isolamento de compostos orgânicos, que normalmente, são insolúveis no meio reacional (RODRIGUES, 2013; SANTOS, 2016).

3.6.1 Propriedades físicas e químicas dos LI's.

As propriedades físicas e químicas dos LIs dependem da natureza do cátion e do ânion que os constituem. A densidade, por exemplo, depende fortemente do tamanho do anel e do tamanho da cadeia de alquila do cátion, além das interações entre cátions e ânions presentes na molécula. A densidade de LIs baseados em cátions de 1,3-dialquilimidazólio, por exemplo, aumentam para ânions na seguinte ordem: $[Cl]^- < [BF_4]^- < [C_2SO_4]^- < [PF_6]^- < [Tf_2N]^-$ (ZHOU et al., 2012).

Já os LIs baseados em imidazólio apresentam uma solubilidade dependente da natureza do contra-íon e dos substituintes do imidazol. Por exemplo, LIs baseados em $[Tf_2N]$, a fração molar de solubilidade em água e em LI, geralmente, ficam na região de [0,5, 0,8] e [3,0, 0,5], mol.L⁻¹ respectivamente. No entanto, quando combinados com ânions mais hidrofílicos (como acetato, di-hidrogenosfosfato, halogênio, por exemplo) são completamente miscíveis. Já os que contenham fluoroalquil-fosfinato, fluoroalquil-sulfonato e boratos polares, apresentam uma miscibilidade intermediária e os que contem em sua estrutura: PF_6 , AsF_6 , SbF_6 , (fluoroalquilsulfonil) -amida, -imida, apresentam baixa ou nenhuma solubilidade em água (ZHOU et al., 2012).

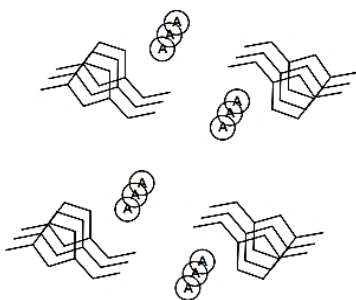
A viscosidade é determinada pelas forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio presentes na molécula. Se tormarmos como exemplo o $[BMIM]^+[X]^-$ observa-se que, a viscosidade é aumentada na seguinte ordem: $[I]^- > [PF_6]^- > [BF_4]^- > [TfO]^- > [CF_3CO_2]^- > [Tf_2N]^-$ (ZHOU et al., 2012).

Os LIs baseados em cátions de imidazólio se apresentam na forma tridimensional em uma rede polimérica, formando estruturas cristalinas.

Dentre destas formas tridimensionais, existem as interações de empilhamento $p-p$ entre os anéis de imidazólio assim como as interações C-H... p que são formadas por um grupo de metilo e do sistema anel- p de imidazólio. Podendo assim, os cátions ficarem acomodados nestas estruturas chamadas de “cadeiras” (Figura 4) (DUPONT, 2004).

A maioria das ligações de hidrogênio presentes se mostram de forma não linear, especialmente aqueles considerados apolares e com base em cátions de imidazólio. Esta não linearidade é consequência da estabilização das áreas de depleção de elétrons, logo, aquelas regiões que apresentam uma densidade eletrônica reduzida se estendem sobre uma área bem maior, fazendo com que o ânion se ajuste de forma relativamente livre em vez de estritamente linear (GEHRKE et al., 2017).

Figura 4: Arranjo tridimensional de LIs imidazólio.

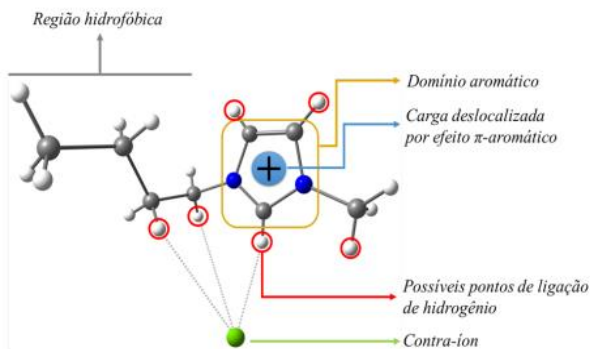


Fonte: Adaptado de Dupont (2004).

Esse arranjo estrutural altamente organizado é composto por uma estrutura orgânica catiônica e por ânions fracamente coordenados de forma que a escolha dos cátions e ânions é feita para provocar a destabilização do cristal na fase sólida (OLIVEIRA, 2016).

LIs pertencentes à classe imidazólio apresentam um comportamento molecular dependente da natureza dos ânions que os constituem. Essa característica é devido a aromaticidade na sua estrutura eletrônica, de forma que apresentam diferentes contribuições eletrostáticas em relação ao centro carregado, como também podem apresentar domínios hidrofóbicos e hidrofílicos (Figura 5) (OLIVEIRA, 2016).

Figura 5: Estrutura do imidazolium e suas possíveis interações.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016).

3.7 Polimerização por abertura de anel

Historicamente, os poliésteres alifáticos foram primeiramente sintetizados através de reações de policondensação a partir de uma mistura de diol e diácido (ou derivados de diácidos), ou de hidroácido. No entanto, esses apresentavam uma baixa massa molar e uma fraca barreira mecânica sendo assim destinados, por muitas vezes, ao uso como pré-polímeros para a síntese de poliuretanos ou aplicados como plastificantes (BEDNAREK, 2016). A policondensação, apesar de se apresentar como uma técnica de polimerização menos dispendiosa é caracterizada por apresentar algumas dificuldades como: o alcance de polímero com alta massa molar, obtenção de grupos terminais específicos ou a produção de copoliésteres bem definidos. Isso é justificado devido a produção de subprodutos na reação como etanol, o que influencia no equilíbrio da reação (STRIDSBERG; RYNER; ALBERTSSON, 2002).

Diante do exposto, a maioria dos poliésteres são produzidos por polimerização por abertura de anel (ROP) de ésteres cíclicos. A ROP é caracterizada pela abertura do anel de monômeros cíclicos, tais como: alcanos, alcenos ou compostos que contenham algum heteroátomo na sua estrutura cíclica (ODIAN, 2004; DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009). Os poliésteres alifáticos sintetizados por ROP de lactonas apresentam boa compatibilidade, biodegradabilidade e notável propriedade mecânica fazendo com que estes polímeros, sejam destinados ao uso de materiais com alto valor agregado, para fins farmacêuticos e/ou biomédicos (BEDNAREK, 2016).

Com o desenvolvimento das reações de polimerização por abertura de anel, foi possível obter poliésteres com maiores massas molares, com baixos índices de polidispersão, condições reacionais mais brandas, mais curtas e com ausência da geração de subprodutos, despertando assim, o interesse da comunidade científica e do meio industrial (BAIBICH, I M, GREGÓRIO, 1993; LAKSHMI S NAIR, 2007).

A ROP atestou ser uma rota útil para a produção de polímeros de cunho tecnológico ou que exijam técnicas muito específicas e/ou controláveis durante o processo, como por exemplo, alternância do índice de refração ou a variação sintética de polímeros naturais, como a quitina. Atualmente, existem muitos polímeros de interesse industrial que são produzidos via ROP, como exemplo temos: polinorbonemo, óxidos de polietileno, polissiloxano e uma grande variedade de polietileniminas. O polioximetileno (POM), derivado do trioxano e a maioria dos dióis (produzidos, por exemplo, através de CROP de tetraidrofurano (THF) utilizados em poliuretanos, bem como Nylon 6 (poli ϵ -caprolactam) são talvez, em termos de volume, os mais expressivos. Recentemente, os poliglicolídeos e polilactídeos têm despertado o interesse tanto da comunidade científica como do meio industrial para a produção de embalagens, devido as suas características biocompatíveis e biodegradáveis (NUYKEN; PASK, 2013).

Ao longo dos últimos anos têm-se utilizado catalisadores metálicos para a síntese desses poliésteres alifáticos via ROP. Entretanto, uma série de inconvenientes acompanham tal síntese, como por exemplo, a dificuldade na remoção do catalisador metálico, condições extremas de reação, para evitar a extinção dos centros ativos do polímero e, por muitas vezes, as reações são realizadas em temperaturas elevadas o que, frequentemente, leva à reações secundárias como as de transesterificação (REN et al., 2015; MONTANIER *et al.*, 2017).

As reações de transesterificação intermoleculares, por exemplo, modificam as sequências de copolilactonas que dificultam a formação de copolímeros em blocos, com estruturas bem definidas. Já as transesterificação intramoleculares causam a degradação da cadeia polimérica e induzem a formação de oligômeros cíclicos. Ambos os tipos de reações causam a formação de polímeros com baixa massa molar com alto índice de polidispersão (STRIDSBERG; RYNER; ALBERTSSON, 2002).

Conforme apresentado, foram investigadas rotas de síntese baseadas em processos mais sustentáveis e/ou ambientalmente favoráveis e uma ampla gama de catalisadores orgânicos foram avaliados para a ROP de ésteres cíclicos. No entanto, a utilização de catalisadores orgânicos ainda

apresenta um impasse no que diz respeito a síntese de poliésteres, visto que, é necessário uma forte acidez para desencadear a reação de ROP o que leva, por muitas vezes, à reações indesejadas dificultando o controle da reação em relação a massa molar e a dispersidade do polímero formado, além da instabilidade do polímero diante sua exposição à água e/ou o ar (REN *et al.*, 2015).

A polimerização por abertura de anel catalisada por enzimas também foi descrita na literatura, no entanto, esta rota ainda permanece no estágio de pesquisa e desenvolvimento devido ao alto custo envolvido no processo de polimerização e na imobilização das enzimas (ABDOLMALEKI & MOHAMADI, 2013).

Recentemente, a ROP têm sido descrita mediante a utilização de líquidos iônicos baseados em imidazólio na presença de algum catalisador nucleofílico como um carbanium gerado *in-situ*. O uso de LIs têm despertado um interesse da comunidade científica devido às taxas aumentadas da reação, redução de usos de solventes orgânicos, riscos e possíveis geração de resíduos. A reciclabilidade e baixa volatibilidade dos líquidos iônicos fizeram com que estes fossem reconhecidos como solventes verdes, além disso, alguns LIs provaram que além da características de um solvente verde eles ainda apresentam-se como ótimos catalisadores de reações de polimerização (ABDOLMALEKI; MOHAMADI, 2013; KAOUKABI *et al.*, 2015).

Devido às propriedades diferenciadas dos materiais obtidos e a variedade de trabalhos encontrados na área, o uso de ϵ -caprolactona na síntese de polímeros via ROP, em especial poliésteres, tem se mostrado um campo promissor dentro da pesquisa de biomateriais/biopolímeros por diferentes mecanismos de polimerização.

3.8 Mecanismo de polimerização por abertura de anel.

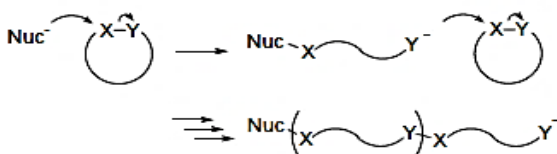
Os principais mecanismos envolvidos na polimerização por abertura de anel das lactonas são: iônica, onde se enquadram a ROP via catiônica ou aniônica e a via por inserção coordenação e a via enzimática. O que irá prever o mecanismo da reação será o catalisador utilizado (LILI, 2007). Nessa seção serão apresentados brevemente alguns dos principais mecanismos de polimerização.

3.8.1 Polimerização aniônica.

Nessa polimerização são utilizados reagentes nucleofílicos como iniciadores. Os quais frequentemente são utilizados organometais (alquil

Lítio, alquil brometo de magnésio, alquil alumínio, entre outros), amidas metálicas, alcóxidos, aminas, álcoois e água (DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009). A reação pode ser melhor visualizada no Esquema 2:

Esquema 2: Mecanismo geral da ROP via aniônica.



Fonte: Adaptado de Dubois; Coulembier; Raquez (2009).

Onde o X é representado, geralmente, por um átomo de carbono que está se tornando cada vez mais deficiente em elétrons devido à natureza eletronegativa de Y. Assim, a reação de abertura de anel ocorrerá devido o ataque nucleofílico do iniciador à X liberando Y, a espécie nucleofílica formada, após o ataque, reagirá com o átomo X, em outra molécula, dando sequência à reação (DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009). Em condições ideais, a polimerização aniônica não apresenta uma etapa inerente de término da reação, chegando-se à polímeros vivos, devido, na maioria dos casos, à ausência de qualquer etapa de terminação espontânea. No entanto, essa condição é dependente do meio reacional, como por exemplo: do tipo de iniciador e do monômero utilizado podendo a polimerização ser realizada também em um mecanismo não vivo (ALBERTSSON & VARMA, 2003).

A polimerização viva foi citada pela primeira vez por Szwarc e Levy em 1956, e com essa técnica foi possível a produção de polímeros bem definidos. Uma polimerização viva pode ser definida como sendo uma polimerização em crescimento de cadeia, que se propaga sem reações reversíveis de transferência ou terminação. Se garantido uma iniciação rápida o grau de polimerização é proporcional ao consumo de monômero e iniciador e o polímero resultante dessa reação apresenta uma polidispersividade que se aproxima da distribuição de Poisson (PATTEN *et al.*, 1996).

Os monômeros que apresentam tendência a sofrerem polimerização aniônica são aqueles que podem formar carbocátions estáveis sob condições de polimerização. Dentre os monômeros mais estudados estão

o estireno, dienos e os monômeros cíclicos que podem reagir com o nucleófilos para a abertura de anel. A ligação dupla pode apresentar substituintes que estabilizam a carga negativa, retirando - a e tornando o ânion mais estável e passível de sofrer um ataque nucleofílico (HADJICHRISTIDIS *et al.*, 2000).

Grupos eletrofílicos fortes ou doadores de prótons ácidos, como grupos funcionais de amino, carboxilo, hidroxílico ou acetileno, podem interferir durante a polimerização aniônica e, portanto, devem ser excluídos do meio reacional. Em contrapartida, anéis aromáticos, ligações duplas, grupos carbonilo, éster, ciano, entre outros, estabilizam a carga negativa e favorecem a polimerização via aniônica (HADJICHRISTIDIS *et al.*, 2000).

Substituintes polares, como carbonilo, cianeto e nitro, levam a uma situação de polimerização complexa, isso porque, eles podem reagir com o iniciador ou com a espécie aniônica de propagação. Então, a polimerização viva desses monômeros requerem condições mais específicas, como: baixa temperatura, iniciadores mais volumosos, contra-íons selecionados, entre outros, a fim de se obter massas molares maiores ou distribuição de massa molares mais estreitas (HADJICHRISTIDIS *et al.*, 2000).

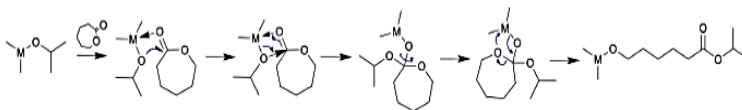
3.8.2 Polimerização por inserção-coordenação.

A utilização de alguns catalisadores durante a polimerização, podem levar à produção de polímeros com estruturas bem organizadas e com alta estereoespecificidade, como exemplo destes catalisadores podemos citar os catalisadores alcóxidos ou carboxilatos de metal covalente com orbitais vagos “d” que atuam como iniciadores de coordenação (ALBERTSSON & VARMA, 2003). Entretanto, o mecanismo de polimerização por inserção - coordenação ainda não está muito bem elucidado na literatura. Então, propõem-se que a cadeia de polímero que se encontra em crescimento esteja ligada ao átomo de metal do catalisador e que a inserção do monômero envolva uma coordenação do monômero com o átomo (HASIRCI *et al.*, 2011).

Quando utilizados carboxilatos como iniciadores, faz-se necessário a utilização de uma agente que atue como um co-iniciador, ou seja, compostos que apresentem um hidrogênio ativo. Isso se faz necessário devido à fraca característica nucleofílica que os carboxilatos apresentam, quando comparados aos alcóxidos. Nesse caso, eles atuam como catalisadores e não como iniciadores. A polimerização de lactonas utilizando estes organometálicos é conduzida a altas temperaturas e/ou

com longos tempos de reação, o que conduz a reações secundárias, as transesterificação, o que pode levar a um aumento da polidispersividade (ALBERTSSON & VARMA, 2003).

Esquema 3: Mecanismo geral da inserção-coordenação.

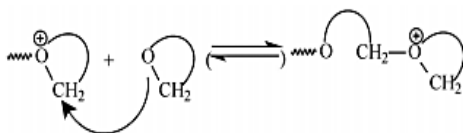


Fonte: Adaptado de Labet & Thielemans (2009).

3.8.3. Mecanismo do monômero ativado.

O mecanismo de monômero ativado (AM) foi citado pela primeira vez por Kuzaev e Olkhova (1982) durante a polimerização de epinefrina com BF_3 . Eles observaram que ao final da reação não foram encontrados nenhum oligômero cíclico, os quais estavam presentes no início da reação (ENDO; SHIBASAKI; SANDA, 2002). O AM é caracterizado por uma ativação das moléculas de monômero por um catalisador, seguido de um ataque deste monômero ativado à cadeia polimérica. A propagação envolve um ataque nucleofílico do oxigênio presente na molécula do monômero no átomo de carbono α em espécies terciárias de íons de oxônio, que estão presentes no final da cadeia polimérica, Esquema 4.

Esquema 4: Mecanismo geral da polimerização por AM.



Fonte: Adaptado de Basko (2012).

3. 7.4. Polimerização enzimática.

Na ROP da ϵ -caprolactona são reportadas o uso de lipases de *Candida antarctica*, de *Candida cylindracea*, de *Candida rugosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, lipases providas do pâncreas suíno, entre outros. Dentre estas, as lipases *Candida antarctica B* (CALB) é a mais utilizada (CHEN et al., 2007), devido à sua versatilidade, com imobilização termoestável, atividade sobre uma gama de solventes orgânicos, grande disponibilidade, baixo custo, não requerem a presença de cofatores, apresentam atividade em uma ampla faixa de pH. A catálise enzimática por ROP ocorre normamente em solventes orgânicos como tolueno, heptano, 1,4 dioxano e diisopropil éter e recentemente em dióxido de carbono supercrítico. (LILI, 2007; ALBUQUERQUE et al., 2014).

Embora não seja uma polimerização viva, a via enzimática permite um controle razoável da massa molar, do \bar{M}_n e da funcionalidade na extremidade da cadeia. Tornando-se uma alternativa para a síntese de copolímeros e polímeros com arquiteturas mais complexas. Do ponto de vista industrial, os catalisadores enzimáticos trazem consigo vantagens tecnológicas como, regioseletividade e condições reacionais mais brandas (HEISE et al., 2002).

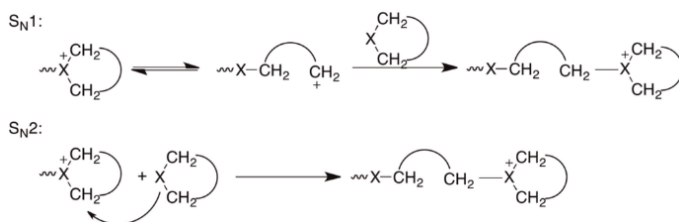
Guindani e colaboradores (2017) realizaram a ROP via enzimática sob condições supercríticas para a copolimerização da ϵ -caprolactona e do globalide. Polloni e colaboradores (2017) avaliaram diferentes condições de polimerização em condições supercríticas para a ROP via enzimática da ω -pentadecalactona, utilizando o dióxido e carbono supercrítico como solvente.

3.7.5 Polimerização via catiônica.

Polimerizações por abertura de anel que envolvem um intermediário carregado positivamente são chamadas de polimerizações catiônicas. A polimerização envolve a formação de uma espécie carregada positivamente, que é subsequente atacada por um monômero, dando continuidade a reação (NUYKEN; PASK, 2013). Até meados dos anos 80 acreditava-se que a ROP via catiônica, iniciada por agentes alquilantes, era possível devido à reação entre o cátion, do agente alquilante, e o oxigênio endocíclico, presente no anel, seguido da quebra da ligação acil-oxigênio. No entanto, em 1984, Penczek e colaboradores relataram a polimerização da ϵ -caprolactona e da β -propionolactona na presença de agentes acilantes e eles puderam observar que o cátion reage com o

oxigênio exocíclico e não endocíclico, sendo essa teoria aceita até os dias atuais. Este mecanismo foi comprovado pela presença do grupamento éster na extremidade da cadeia α (LECOMTE & JÉRÔME 2011). Na literatura, essencialmente, existe um mecanismo responsável pela ROP catiônica que envolve um crescimento da cadeia através de um centro catiônico presente na extremidade da cadeia, ao qual são acrescentados monômeros por meio dos mecanismos S_{N1} e S_{N2} (vide Esquema 5) onde o no qual o X representa um átomo de oxigênio, nitrogênio ou um átomo de enxofre (NUYKEN; PASK, 2013).

Esquema 5: Mecanismos S_{N1} e S_{N2} da ROP envolvendo cadeias ativas.

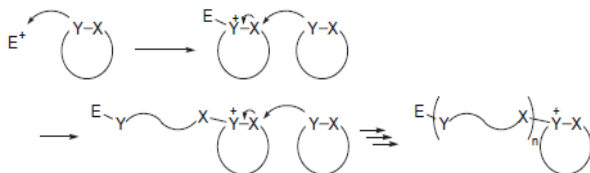


Fonte: Adaptado de Nuyken & Pask (2013).

A ROP via catiônica envolve um reagente eletrofílico que é utilizado como iniciador. Os reagentes eletrofílicos, frequentemente, utilizados são: os ácidos de Brønsted, de Lewis, estéres de alquil ou ácidos orgânicos fortes, como por exemplo, ácido trifluoroacético, flurosulfônico, trifluorometanosulfônicos, entre outros. Os iniciadores utilizados para a polimerização catiônica em alcenos também podem ser utilizados na ROP para gerar espécies terciárias de íons de propagação de oxônio¹ (ODIAN, 2004; DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009). A reação está representada no Esquema 6 a seguir.

¹ Íon oxônio é qualquer cátion positivo de oxigênio que possua três ligações, sendo representado na sua forma simples pelo hidrônio. Ele pode desempenhar um papel importante em vários domínios, como o ácido-base e redox em solução (KLEIN; KOCHANSKI; STRICH, 1996)

Esquema 6: Mecanismo geral da ROP via catiônica



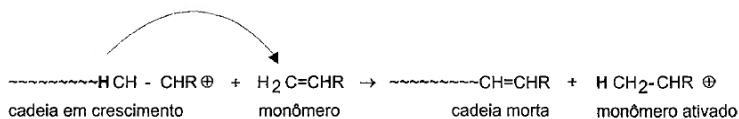
Fonte: Adaptado de Dubois; Coulembier; Raquez (2009).

Sendo que Y é o átomo ou grupo funcional que apresenta um par de elétrons livres, E^+ representa o iniciador eletrofílico. O átomo Y irá atuar como uma base de Lewis e reagir com E^+ (eletrofílo). Enquanto o átomo X se tornará o centro catiônico após a reação de abertura de anel, logo, deve-se ter um átomo que apresente uma situação rica em elétrons como átomo de alcoxí de carbono substituído (DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009). As espécies catiônicas resultantes poderam ser atacadas por um átomo Y de outro monômero e assim sofrer a ROP caracterizando, um ataque nucleofílico do tipo SN_2 . Ou ainda, o monômero pode sofrer uma reação espontânea e produzir espécies catiônicas acíclicas pelo ataque do próprio monômero sofrendo, um ataque nucleofílico do tipo SN_1 (ODIAN, 2004; DUBOIS; COULEMBIER; RAQUEZ, 2009), caracterizando a etapa de propagação.

Esta etapa, basicamente, é composta pela criação de um centro ativo carregado positivamente. O próton livre por sua vez, pode ser introduzido através de um ácido forte ou um ácido de Lewis co-catalisado com uma espécie que apresente um próton trocável. Este próton livre reage com os elétrons presentes na dupla ligação do monômero formando ligações carbono-hidrogênio. O átomo de carbono adjacente por sua vez, se torna carregado positivamente formando um carbocátion, os quais são adicionados monômeros sequencialmente (KRAPPITZ; BRAUER; THEATO, 2016).

Ao final, a terminação pode ocorrer por transferência para o monômero, rearranjo com o contra-íon ou através da terminação forçada. Na terminação por transferência de monômero, o próton do carbono terminal ativo é transferido para o carbono terminal do monômero que naquele instante está próximo o suficiente para sofrer o processo de transferência, mas longe para não permitir crescimento da cadeia por propagação (JR, 2002; KRAPPITZ; BRAUER; THEATO, 2016), Esquema 7.

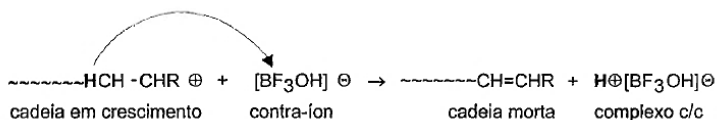
Esquema 7: Esquema da etapa de terminação por transferência de cadeia para o monômero por polimerização catiônica.



Fonte: (Jr. 2002).

Rearranjo com o contra-íon o próton do carbono terminal ligado ao carbono ativo é transferido para o contra-íon, interrompendo o crescimento da cadeia com formação de uma dupla terminal (JR, 2002; KRAPPITZ; BRAUER; THEATO, 2016), vide Esquema 8.

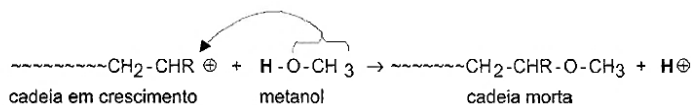
Esquema 8: Esquema da etapa de terminação por rearranjo com o contra-íon.



Fonte: (Jr. 2002).

E por fim, a terminação forçada ocorre pela adição de nucleófilos fortes que interrompem a reação instantaneamente, inativando todos os centros ativos presentes (JR, 2002; NUYKEN; PASK, 2013). O Esquema 9 apresenta o metanol como nucleófilo.

Esquema 9: Esquema da terminação por forçada da polimerização catiônica.



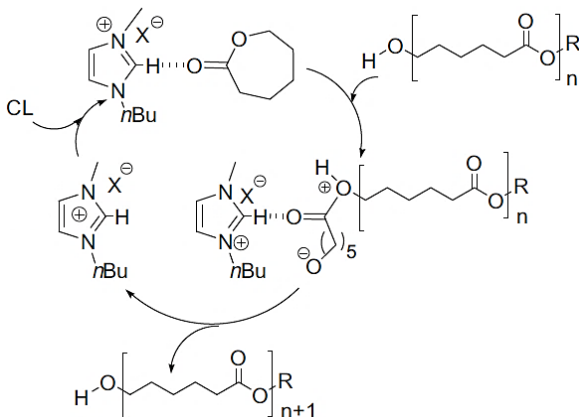
Fonte: (JR. 2002).

3.8 Mecanismo da reação de polimerização catiônica com catalisador iônico.

Não existem relatos na literatura sobre o uso do $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ como iniciador para a ROP da ϵ -caprolactona. Rodrigues e colaboradores (2015) fizeram o uso desse LI como catalisador da polimerização do estireno; no entanto, o mecanismo para polimerização diverge do mecanismo via ROP da ϵ -CL, devido às diferenças existentes entre mecanismos de reações de polimerização para monômeros vinílicos e lactonas.

O uso do 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (BMI.PF_6) como iniciador e o álcool benzílico como co-iniciador para a ROP da ϵ -caprolactona, na proporção molar de 1:1:200 foi reportado por Kaoukabi e colaboradores (2015), os quais sugeriram um mecanismo para a reação, a qual está descrita no Esquema 10.

Esquema 10: ROP catalisado por um sal imidazólio.



Fonte: Adaptado de (KAOUKABI *et al.* 2015).

De acordo com o esquema acima o anel imidazólio age como um doador de prótons. O hidrogênio na posição C-2 poderia atuar como um catalisador ácido de Brønsted coordenando o grupo funcional carboxil da ϵ -caprolactona. Dessa forma, o ataque nucleofílico pelo grupamento hidroxil da cadeia em crescimento da policaprolactona é facilitado. A

iniciação ocorre quando um agente nucleófilo reage com o complexo líquido - ϵ -caprolactona-iônico (KAOUKABI et al., 2015).

Fazendo uma análise da literatura atual, pode-se perceber que estudos envolvendo o uso de LIs como catalisador de ROP ainda são extremamente escassos.

Nesse contexto, a ROP da ϵ - caprolactona mediada por LI apresenta uma grande relevância, pois os LI's já são aplicados com sucesso como catalisadores para reações de polimerização, promovendo um menor tempo reacional, alta atividade catalítica e redução parcial ou total de solventes orgânicos utilizados geralmente para produção de polímeros.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

O presente trabalho consistiu na síntese da policaprolactona através da polimerização por abertura de anel catiônica mediada por $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$, em massa, solução e precipitação.

4. Materiais e Métodos:

4.1 Materiais:

ϵ -caprolactona (Sigma-Aldrich, 97%, CAS: 502-44-3). O iniciador LI $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ foi sintetizado e cedido pelo Departamento de Química da Universidade de Brasília – UnB, tolueno (Neon, 99%, CAS: 128-37-0), álcool etílico absoluto (Neon, 99,8%, CAS: 64-17-5), clorofórmio (Neon, 99,8%, CAS: 67-66-3) foram utilizados como recebidos.

4.1.1 Purificação da ϵ - caprolactona:

A ϵ - caprolactona foi purificada por destilação à baixa pressão (10 mbar) durante 7 horas, sendo este método uma adaptação referente às patentes: US 5994565 A e US 4994583 A.

4.1.2 Secagem do monômero:

Após purificação o monômero foi armazenado em atmosfera inerte e precedente a cada reação foi submetido a um processo de secagem em estufa à baixa pressão à 50 °C por 24 h.

4.1.3 Purificação do Tolueno:

O tolueno foi seco pelo uso de peneira molecular de 4 Å seguido da destilação à baixa pressão e estocagem em atmosfera inerte.

4.2 Polimerização em massa

As reações de polimerização foram realizadas empregando técnicas de atmosfera inerte. Inicialmente, pesou-se o BMI.Fe₂Cl₇ (tipicamente, 10 mg) em um balão Schlenk de 50 mL. Em seguida, esse balão foi submetido a diversos ciclos de lavagem vácuo/argônio com o objetivo de obter atmosfera inerte. Após obtenção do meio inertizado, fez-se a inserção do monômero no schlenk, com o auxílio de uma seringa devidamente purgada com argônio. A polimerização foi realizada sob agitação magnética.

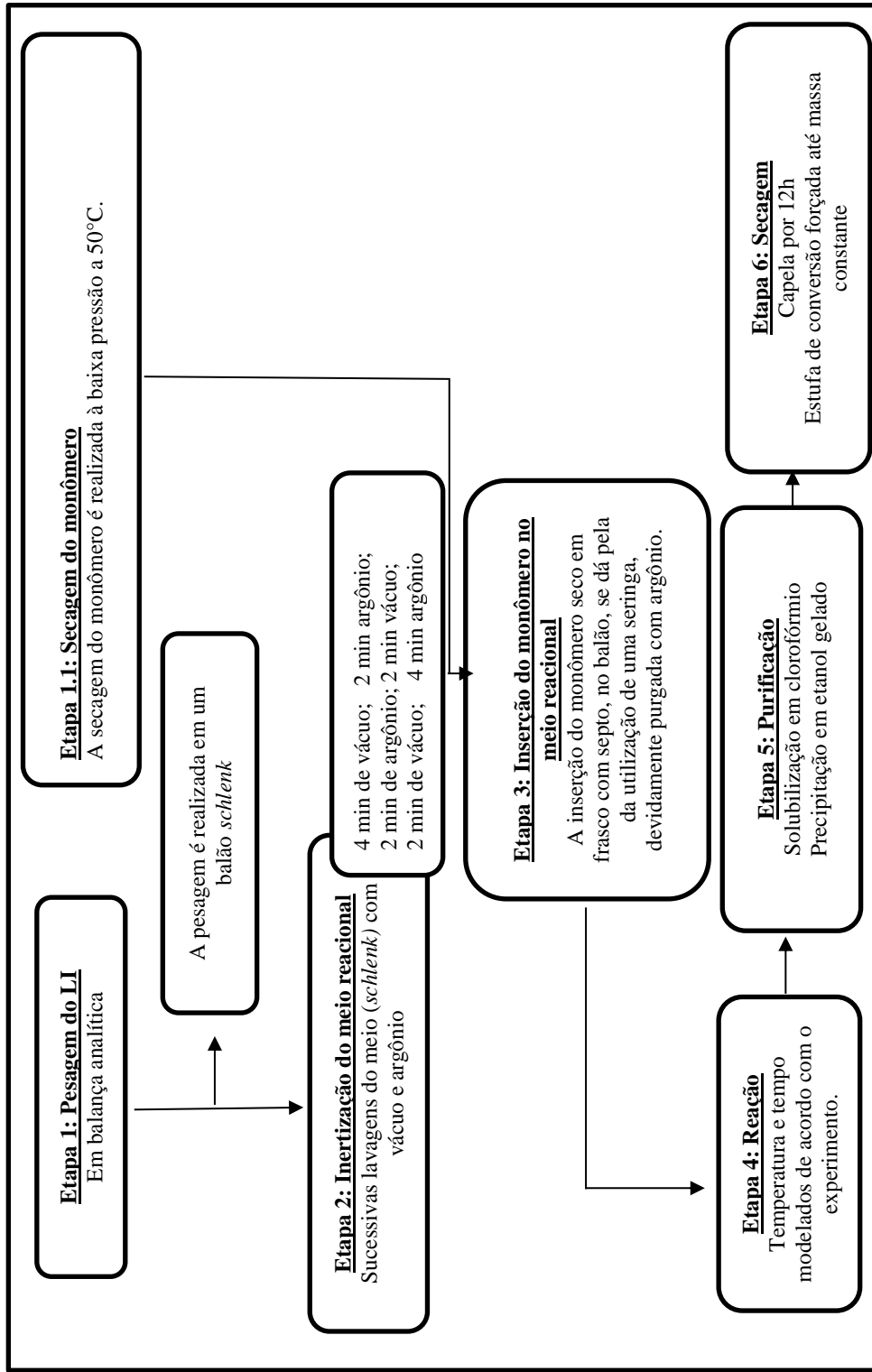
A Tabela 3 mostra uma formulação típica da polimerização em massa com relação molar BMI.Fe₂Cl₇:ε-caprolactona igual a 1:1000. As formulações e o tempo de reação foram eventualmente modificados de acordo com as condições experimentais e serão especificadas na discussão.

Tabela 2: Formulação típica da polimerização em massa. Razão molar BMIFe₂Cl₇ : ε-caprolactona igual a 1:1000 a 70°C, sob agitação mecânica e atmosfera inerte .

Entrada	BMIFe ₂ Cl ₇ (mg)	ε-caprolactona (g)
T1	10	2.28

Após a polimerização, adicionou-se clorofórmio até a completa dissolução do polímero. Com o polímero solubilizado, a solução foi vertida em um béquer de 50 mL contendo etanol gelado sob agitação magnética observando-se assim, a sua precipitação. Clorofórmio e etanol foram utilizados em uma proporção mássica, típica, de 1:6. O polímero foi filtrado e seco à temperatura ambiente na capela de exaustão por 12 h e posteriormente colocado na estufa a vácuo a 50°C e 500 mbar até atingir massa constante. Na Figura 6 é possível visualizar o esquema de preparação da polimerização em massa.

Figura 6: Esquema da polimerização em massa



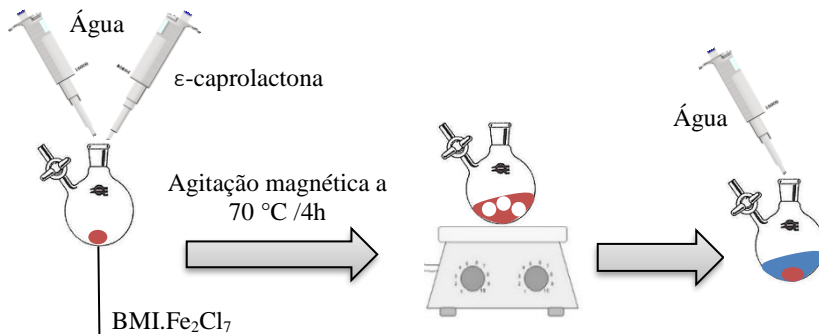
4.3 Polimerização por precipitação.

O procedimento adotado para a polimerização por precipitação da ϵ -caprolactona foi adaptado de Scullion e Zinck (2012). Nestas reações, 20 mg de $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$, 0.42 g de água destilada e 2 g de ϵ -caprolactona (tipicamente, 1.34 razão molar de ϵ -caprolactona-água), foram adicionados nessa ordem, em um balão de fundo redondo de 50 mL sob atmosfera inerte. A polimerização foi realizada a 70 °C sob agitação magnética. A Tabela 3 ilustra uma formulação típica da polimerização por precipitação. O término da polimerização foi determinado pelo surgimento de uma segunda fase durante o progresso da reação, em geral após em torno de 4 h. Como a ϵ -caprolactona é solúvel em água, o meio reativo é homogêneo de coloração âmbar inicialmente, à medida que a polimerização prossegue uma segunda fase incolor se forma, fazendo com que o meio fique heterogêneo. Com o surgimento dessa fase, a reação é interrompida e adicionando-se água ao balão, aproximadamente, 2 mL. Levando-se à formação de um precipitado de cor âmbar, o qual é recuperado por destilação à baixa pressão e seco sob vácuo a 50 °C até massa constante. Na Figura 7 é possível visualizar o esquema de polimerização por precipitação.

Tabela 3: Formulação básica usada para a polimerização em precipitação.

Entrada	$\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ (mg)	ϵ -caprolactona (g)	Água (g)
P1	20	2	0.42

Figura 7: Procedimento da preparação da polimerização por precipitação.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

4.4 Polimerização em solução

Os procedimentos adotados para a polimerização em solução foram adaptados de Dakshinamoorthy e Peruch (2011). As reações foram realizadas empregando técnicas de atmosfera inerte. Inicialmente, pesou-se, em uma balança analítica, em um balão Schlenk de 50 mL, o $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ (tipicamente, 10 mg), posteriormente esse balão foi submetido à diversas lavagens com vácuo e argônio com o objetivo de se obter atmosfera inerte. Adicionou-se ao balão, ϵ -caprolactona (tipicamente, 1,82 g) e tolueno (tipicamente, 18,2 g). A polimerização foi realizada sob agitação magnética nas determinadas temperaturas ($25\text{ }^\circ\text{C}$) por 4 h. A Tabela 4 mostra uma formulação típica da polimerização em solução contendo com razão molar $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$: ϵ -caprolactona igual a 1:800.

Tabela 4: Formulação básica usada para a polimerização em solução.

Entrada	$\text{BMIFe}_2\text{Cl}_7$ (mg)	ϵ -caprolactona (g)	Tolueno (g)
S1	10	1,82	18,2

Após o término da reação, o polímero foi recuperado por destilação à baixa pressão e seco sob vácuo a 50 °C até atingir massa constante.

4.5 Caracterização

4.5.1 Determinação da estrutura molecular do polímero.

As análises de ^1H RMN foram realizadas em clorofórmio deuterado, CDCl_3 , usando o espectrometro Bruker Ascend 600 de 600MHz. As respostas químicas são relatadas em partes por milhão (ppm) em relação ao padrão interno de tetrametilsilano (TMS) usado na calibração. A análise foi realizada no departamento Pharmaceutical & Medicinal Chemistry, Royal College of Surgeons, Irlanda.

4.5.2 Determinação dos grupamentos funcionais.

As amostras de polímero foram submetidas à Espectroscopia de Transformada de Fourier (ATR-FTIR) em um espectrômetro Bruker, modelo TENSOR 27, na faixa de número de ondas 4000 a 600 cm^{-1} acumulando 32 varreduras a uma resolução de 4 cm.

4.5.3 Determinação das massas molares

A massa molar do polímero foi determinada por cromatografia por permeação em gel (GPC) e por espectrometria de massa MALDITOF. Para a análise em GPC, uma alíquota de 0,05g do polímero foi diluído em 4 mL de tetrahydrofurano (THF). A solução obtida foi filtrada através de uma membrana de nylon, poros: 0,45 μm , diâmetro: 33 mm. A distribuição de massa molar foi obtida por da cromatografia de permeação em gel usando um equipamento cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC 20-A, Shimadzu). Um conjunto de colunas utilizado consiste em três colunas em série (300 x 8 mm GPC-801, GPC-804 e GPC-807). O THF também foi usado como eluente com uma vazão volumétrica de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 40 °C. A curva de calibração foi preparada com padrões de poliestireno com uma faixa de massa molar de 580 a 9.225.106 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A distribuição de massa molar resultante da leitura do GPC foi corrigida usando a relação de Staudinger-Mark-Houwink (Equação 1), com $K = 13,95 \cdot 10^{-5} \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $\alpha = 0,786$, para policaprolactona e $K = 14,1 \times$

$10^{-5} \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ e $\alpha = 0,70$, para poliestireno (SCHINDLER, HIBIONADA, PITT, 1982; STRAZIELLE E BENOIT; 1978), Equação 1.

$$\eta = KM^\alpha \quad (1)$$

A espectrometria de massa MALDI-TOF foi realizada em um Autoflex Speed ToF/ToF Espectro de Massa de Tempo de Vôo. O equipamento estava equipado com um laser de nitrogênio (337 nm comprimento de onda, operado a uma frequência de 5 Hz). Os espectros dos íons positivos foram gravados no modo linear aplicando uma tensão de aceleração de 20 kV. A análise dos dados foi feita com MassLynx-Software Version 2.0 (Sierra Analytics).

As soluções de amostras foram preparadas misturando uma solução de ácido 2,5-di-hidroxibenzóico (DHB) e uma solução de analito ($c=2\text{g}/\text{mL}$ em clorofórmio deuterado). As soluções resultantes foram depositadas em uma placa de amostras de material aço inoxidável e deixou-se secar sob temperatura ambiente. A análise foi realizada no Laboratório Central de Biologia Molecular e Estrutural do Departamento de Biologia da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

4.5.4 Determinação da temperatura de fusão da PCL

Amostras de 5 mg de polímero seco foram analisadas usando DSC 4000 Perkin Elmer, sob atmosfera inerte ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. O histórico térmico foi removido antes da análise a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, seguida por uma taxa de resfriamento de $-20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. As temperaturas médias da T_m foram obtidas a partir da segunda corrida.

4.5.6 Conversão

A conversão da ϵ -caprolactona nas polimerizações em massa e em solução foram determinadas por análise gravimétrica. A massa do polímero foi calculada a partir da massa da amostra seca, obtido após filtração em papel de filtro e secagem a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ à baixa pressão pelo tempo necessário para assegurar a volatilização do clorofórmio e do álcool etílico utilizados para dissolução e precipitação do polímero, respectivamente. A equação utilizada para o cálculo das análises gravimétricas pode ser visualizada nas equações abaixo:

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{mom}} \times 100 \quad (2)$$

$$m_{pol} = [(M_{p_{final}} - M_{LI} - M_{p_{inicial}})] \quad (3)$$

m_{pol} = massa do polímero,

m_{mom} = massa do monômero,

M_{LI} = massa do líquido iônico,

$M_{p_{inicial}}$ = massa do papel filtro inicial,

$M_{p_{final}}$ = massa do papel filtro com amostra seca.

Para a conversão da polimerização em solução e precipitação, a massa do polímero foi calculada a partir da amostra seca, obtida por da evaporação à baixa pressão do solvente e secagem a 50 °C em estufa à vácuo pelo tempo necessário para assegurar a completa volatilização do solvente. A equação utilizada para obtenção da conversão é análoga à equação (2), com a diferença de $M_{p_{inicial}}$ e $M_{p_{final}}$ corresponderem às massas inicial e final do balão volumétrico.

A determinação da massa do polímero obtida para os experimentos os quais foram adicionados monômeros na metade da reação foi determinada através da Equação 3. E para a obtenção da conversão fez-se o uso da Equação 1

$$m_{pol} = [M_{p_{final}} - M_{LI} - (M_{p_{inicial}} + M'_p)] \quad (3)$$

M'_p = massa do monômero adicionada na metade do tempo reacional.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando as técnicas de polimerização em massa, solução e precipitação da ϵ -caprolactona seguindo mecanismo catiônico mediado pelo LI BMI.Fe₂Cl₇, bem como a caracterização dos polímeros obtidos.

Com o objetivo de se obter uma melhor apresentação dos resultados obtidos, bem como evitar repetições de considerações/informações em comum entre os sistemas estudados nesse trabalho, estes foram divididos por técnicas de polimerização em 3 seções.

5.1 Polimerização em massa da ϵ -caprolactona mediada por BMI.Fe₂CL₇.

O polímero foi sintetizado de acordo com o procedimento experimental descrito no capítulo 4, seção 4.2. Nestas reações, foi avaliado o efeito de diferentes razões molares entre monômero e LI e diferentes tempos reacionais. Na Tabela 5 são apresentados os resultados de Massa Molar Numérica (Mn) e Ponderal (Mw) médias, Polidispersão (Đ) e conversão dos polímeros obtidos.

Tabela 5: Homopolimerização da ϵ -caprolactona mediada pelo LI de $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$.

Entrada	Razão molar [$\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$: ϵ -caprolactona]	Tempo (h)	Conversão (%)	Mn^a [kDa]	Mn^b [kDa]	\bar{D}	Mn^c [Da]
T01	1:800 ^(60 °C)	4	61±2	6,9±0,9	2,6	*	*
T02	1:800 ^d (não purif)	4	82±2	5,5±0,7	2,7	1,1±0,01	3,8±0,02
T03	1:800	8	87±1	5,2±0,7	2,5	1,4±0,05	6,6±1,5
T04	1:800	4	64±2	8,3±0,8	3,1	1,3±0,01	4,2±0,5
T05	1:800 ^e (umidade)	4	90±0,7	6,4±0,2	3,2	1,4±0,6	3,7±0,2
T06	1:800 ^b (add monômero)	8	85±0,3	8,0±1,2	2,7	1,8±0,1	3,2±0,3
T07	1:800 ^f (s/ inertiização)	4	63±1	7,1±0,3	2,6	1,3±0,1	4,3±0,7
T08	1:1000 ^d (não purif)	4	85±2	3,7±0,05	2,7	1,3±0,04	1,3±0,04
T09	1:1000	8	85±2	7,2±0,35	2,8	1,4±0,04	3,7±0,1
T10	1:1000	4	86±2	13,9±1,7	4,3	1,3±0,05	4,6±0,1
T11	1:1000 ^e (umidade)	4	79±0,4	9,1±0,9	3,4	1,4±0,08	3,8±0,7
T12	1:1000 ^g (85 °C)	4	67±0,5	16,8±0,6	5,1	2,0±0,06	2,3±0,3
T13	1:1500	4	68±1	17±0,1	5,8	1,3±0,7	5,4±0,1
T14	1:2000	72					Não polimerizou

^a GPC; ^b GPC corrigido pela equação de Staudinger-Mark-Houwink ^c MALDI-TOF; ^d monômero não purificado; ^e sem retirada de umidade; ^f ausência de inertiização; ^g temperatura reacional igual a 85 °C; reações realizadas em duplicata, ^h mesma quantidade inicial de monômero foi adicionada na metade do tempo de reação ⁱ temperatura reacional igual a 60 °C; * não foi possível verificar a massa molar média por a técnica.

Para facilitar a compreensão dos resultados, bem como evitar repetições de considerações em comum entre as respostas a Tabela 5 foi fragmentada em várias seções.

Tabela 6: Homopolimerização da ϵ -caprolactona mediada pelo LI BMI.Fe₂Cl₇ a 70 °C.

Entrada	Razão molar [LI:CL]	Conv. (%)	Mn ^a [kDa]	Mn ^b [kDa]	Đ	Mn ^c [Da]
T04	1:800 ^{4h}	64±2	8.3±0.8	3.1	1.3±0.01	4.2±0.5
T10	1:1000 ^{4h}	86±2	13.9±1.7	4.3	1.3±0.05	4.6±0.1
T13	1:1500 ^{4h}	68±1	17±0.1	5.8	1.3±0.7	5.4±0.1
T14	1:2000 ^{72h}	Não polimerizou				

De acordo com as respostas obtidas verificou-se que é possível polimerizar a ϵ -caprolactona por polimerização catiônica mediada pelo LI BMI.Fe₂Cl₇ em condições reacionais amenas, com baixa concentração de iniciador e ausência de um co-iniciador. Como pode ser observado na Tabela 6, com tempo reacional de 4 h e atmosfera inerte, a amostra com proporção molar de 1:1000 (T10), apresentou uma maior conversão e maior massa molar, indicando um maior controle da polimerização, o que corrobora os resultados obtidos por Żółtowska e colaboradores (2015) utilizando catalisador metálico e uma via de polimerização por inserção-coordenação. O experimento T04 apresentou conversão e massa molar menor que a amostra T10. Uma possível explicação para isso é o aumento da viscosidade do meio reacional, o qual dificulta a transferência de calor e de massa. Vale salientar que, o aumento da viscosidade também foi verificado nas proporções de 1:1000 entretanto, esta se mostrou mais evidente nas reações com proporção de 1:800.

De acordo com as respostas obtidas pelo MALDITOF, com a diminuição da concentração de iniciador verificou-se um decréscimo da massa molar, o que pode ser observado nas amostras T10 e T13. Na amostra T14 não verificou-se a polimerização da ϵ -caprolactona com tempo reacional de 72 h. Este resultado corrobora os dados encontrados por Kaoukabi e colaboradores (2015), que utilizaram BMI.PF₆ para a ROP da ϵ -caprolactona, os quais atestaram que com a diminuição da concentração de iniciador ocorre uma diminuição da conversão. A divergência de massa molar apresentada pelas respostas obtidas pelo GPC e pelo MALDITOF pode estar relacionada a técnica da leitura das amostras, por exemplo, a análise em GPC utiliza da leitura de um

parâmetro, geralmente poliestireno, o qual é primordial para a construção de curvas de calibração.

Tabela 7: Homopolimerização da ϵ -caprolactona com variação dos parâmetros reacionais, mediada pelo LI $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ a 70°C por 4 h.

Entrada	Razão molar [LI:CL]	Conv. (%)	M_n^a [kDa]	M_n^b [kDa]	\bar{D}	M_n^c [Da]
T02	1:800 ^d	61±3	7.1±1.1	2.7	1.3±0.1	3.8±0.5
T04	1:800	64±2	8.3±0.8	3.1	1.3±0.01	4.2±0.5
T05	1:800 ^e	90±0.7	6.4±0.2	3.2	1.4±0.6	3.7±0.2
T07	1:800 ^f	63±1	7.1±0.3	2.6	1.3±0.1	4.3±0.7
T08	1:1000 ^d	85±10	6.9±0.5	2.7	1.2±0.3	3.7±0.7
T10	1:1000	86±2	13.9±1.7	4.3	1.3±0.05	4.6±0.1
T11	1:1000 ^e	79±0.4	9.1±0.9	3.4	1.4±0.08	3.8±0.7

^d monômero não purificado; ^e sem retirada de umidade; ^f ausência de inertização

Experimentos T02 e T08, realizados sem a purificação do monômero, não apresentaram diferenças entre as leituras obtidas para M_n e \bar{D} . Assim como, não verificou-se divergências entre as amostras T02 -T04 e T08-T10. Esse resultado mostra que o monômero não apresentava impurezas que interfiram no processo de polimerização, como compostos nucleofílicos que podem atuar como iniciadores e desencadear a reação produzindo polímeros com menores M_n e maiores \bar{D} .

O confronto entre as respostas obtidas de massa molar das amostras T04 e T05, permitem dizer que a retirada de umidade do monômero se mostrou como um fator relevante para o ganho de massa molar do polímero. Pesh e colaboradores (2000) analisaram o efeito da presença de água nas reações de ROP de ϵ -caprolactona e verificaram que quando existe uma baixa concentração de água e de monômero no meio reacional o mecanismo de expansão de anel prevalece.

Em contrapartida, as respostas obtidas para as amostras T10 e T11, na razão de 1:1000, o comportamento verificado foi o inverso, ou seja, a retirada de umidade não se apresentou como um fator relevante para o aumento de massa molar.

A inertização se mostrou como um parâmetro pertinente no que se refere à obtenção de polímeros com maiores massas molares (M_n), o que pode ser observado através da comparação dos resultados obtidos para as amostras T04 e T07. Uma possível explicação para a redução de massa

molar na ausência de atmosfera inerte é a presença de oxigênio que pode inibir e/ou retardar a taxa de propagação. O oxigênio se apresenta como um inibidor comum que reage com a cadeia em crescimento, tornando-a muito menos reativo diminuindo a taxa de propagação da reação.

Tabela 8: Homopolimerização da ϵ -caprolactona mediada pelo LI BMI.Fe₂Cl₇ em diferentes temperaturas reacionais por 4 h.

Entrada	Temp °C	Conv. (%)	Mn ^a [kDa]	Mn ^b [kDa]	Đ	Mn ^c [Da]
T01	1:800 ^{60 °C}	61±2	6.9±0.9	2.6	*	*
T04	1:800 ^{70 °C}	64±2	8.3±0.8	3.1	1.3±0.01	4.2±0.5
T10	1:1000 ^{70 °C}	86±2	13.9±1.7	4.3	1.3±0.05	4.6±0.1
T12	1:1000 ^{85 °C}	67±0.5	16,8±0.6	5.1	2.0±0.06	2.3±0.3

Verificou-se que com o aumento da temperatura reacional ocorre uma diminuição da conversão, como pode ser visualizado através da massa molar obtida pela amostra T12. Uma possível explicação para essa redução da conversão é que o polímero sofra um processo de hidrólise ácida, resultante das características ácidas do meio. Maiores temperaturas favorecem reações mais rápidas, devido o aumento da energia dos produtos, o que leva a uma energia mais próxima do estado de transição, favorecendo a formação de produtos (BARIZON, 2013) resultando em maiores tempos de contato do polímero com o meio ácido. Hernández e colaboradores (2013) verificaram a degradação da policaprolactona em meio ácido e alcalino, corroborando com os resultados obtidos.

Tabela 9: Homopolimerização da ϵ -caprolactona mediada pelo LI BMI.Fe₂Cl₇ em diferentes tempos reacionais a 70 °C.

Entrada	Razão molar [LI:CL]	Conv. (%)	Mn ^a [kDa]	Mn ^b [kDa]	Đ	Mn ^c [Da]
T03	1:800 ^{8h}	87±1	5.2±0.7	2.5	1.4±0.05	6.6±1.5
T04	1:800 ^{4h}	64±2	8.3±0.8	3.1	1.3±0.01	4.2±0.5
T09	1:1000 ^{8h}	85±2	7.2±0,35	2.8	1,4±0.04	3,7±0,1
T10	1:1000 ^{4h}	86±2	13.9±1.7	4.3	1.3±0.05	4.6±0.1

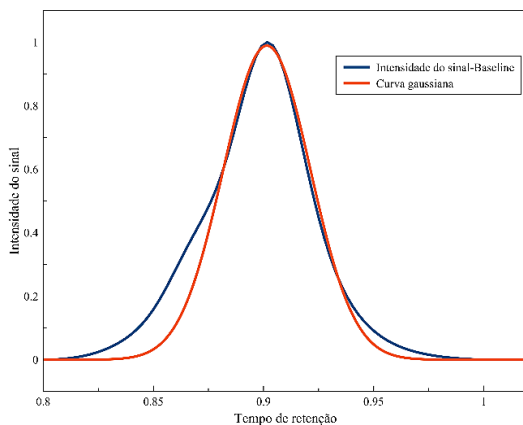
As maiores conversões foram obtidas nas entradas T03 e T10 com 87% e 86%, respectivamente. No entanto, a maior massa molar foi obtida por T10. Embora a reação T03 tenha apresentando a maior conversão, o prolongamento do tempo reacional levaram à obtenção de menores massas molares. Este resultado é coerente com os dados obtidos por

Woodruff e colaboradores (2009) os quais observaram uma diminuição da massa molar com o prolongamento do tempo de reação da ROP da ϵ -caprolactona em meio ácido, o qual pode ser correlacionado com o trabalho presente, já que o $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ apresenta características ácidas ($\text{pH}_{\text{meio reacional}} = 2,5$). Veneral (2014) também observou uma diminuição de massa molar com o aumento do tempo de reação utilizando a via enzimática e fluido pressurizado para a polimerização via ROP. Em meios ácidos, maiores tempos de reação podem induzir o surgimento de reações secundárias de transesterificação, ocasionadas pela hidrólise ácida do grupamento éster presente na cadeia do polímero, formando cadeias poliméricas menores denominadas de oligômeros. Nas Figuras 8 e 9 pode-se observar a distribuição de massas molares para as reações T03 e T04.

Na distribuição de massa molar apresentada na Figura 8, com ajuste da curva gaussiana, pode-se observar uma distribuição monomodal e estreita, característica de reações controladas. De acordo com Thurecht e colaboradores (2006) reações bem controladas apresentam índices de polidispersão abaixo de 1,5, devendo este valor permanecer constante durante toda a faixa de rendimento. Desta forma, o valor de \bar{M}_w/\bar{M}_n obtidos na reação T04 (1,2) indica uma reação bem controlada, com distribuição estreita.

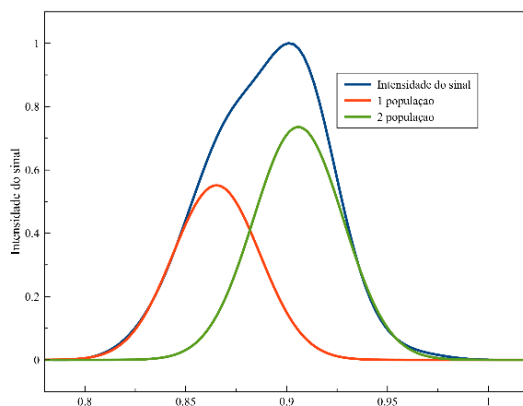
Na Figura 9 é apresentada a curva de distribuição de massas molares da reação T03 com tempo de reação de 8 h. Após ajuste da curva gaussiana, para encontrar uma segunda população, observa-se uma população centrada em 0,8855 min, igual população centrada na distribuição para reação de 4 h (Figura 8) e outra deslocada para a direita, com um maior tempo de retenção. Esta segunda população pode estar atribuída à presença de oligômeros. Este comportamento também foi verificado por Kundu e colaboradores (2011), e por GEUS (2007) para e-ROP de ϵ -CL em modo contínuo, utilizando tolueno como solvente em modo batelada.

Figura 8: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado em função do tempo de retenção, da polimerização em massa na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) a 70 °C por 4 h (teste T04).



Fonte: Autor

Figura 9: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado em função do tempo de retenção, da polimerização em massa na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) à 70°C por 8 h (amostra T03).



Fonte: Autor

Zhang e colaboradores (2017) testaram a ROP da ϵ -caprolactona via complexo de alumínio e álcool benzílico como co-iniciador. Os autores obtiveram 15,6 kDa como maior Mn e 1,36 como Đ, na razão molar de

1:1:100 (catalisador: BnOH: monômero) a 80 °C com um tempo reacional de 30 min.

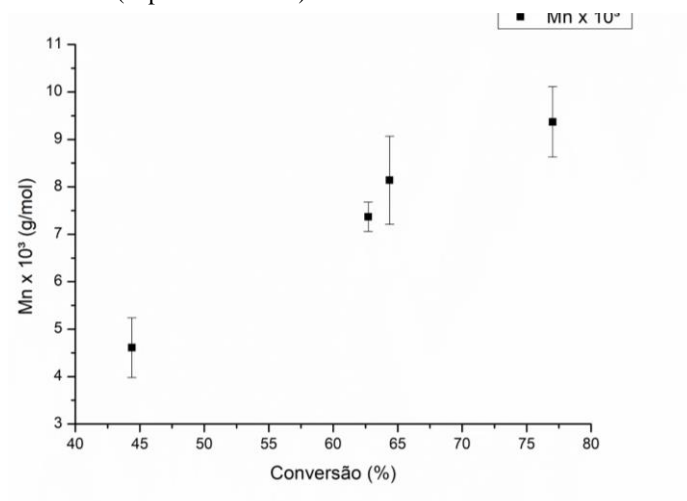
Já Kredatusov e colaboradores (2016) utilizaram hidróxido duplo em camadas (LDH) à base de fosfato e carboxilato modificados com líquido iônico para a ROP da ϵ -caprolactona por irradiação de microondas. Para o LDH à base de fosfato, os autores observaram um valor de Mn de 2.74 kDa e Đ de 1.68 para uma conversão de 97,2 %. Já para a LDH à base de carboxilato, foi observado um valor de Mn de 2,88 kDa e Đ 1,62 para uma conversão de 96,8 %. Todas as amostras continham 2 % em massa do catalisador e foram submetidas a um tempo reacional de 3 min.

Ao comparar os resultados obtidos com os trabalhos citados acima, constata-se que a técnica de ROP catiônica mediada por $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ é possível em condições reacionais amenas, ausência de um co-iniciador e baixas concentrações de iniciador.

Na Figura 10 são apresentados a evolução da conversão com o tempo da polimerização em massa da ϵ -caprolactona mediada por $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ à temperatura constante de 70 °C e razão molar iniciador-monômero, de 1:800 (amostra T04).

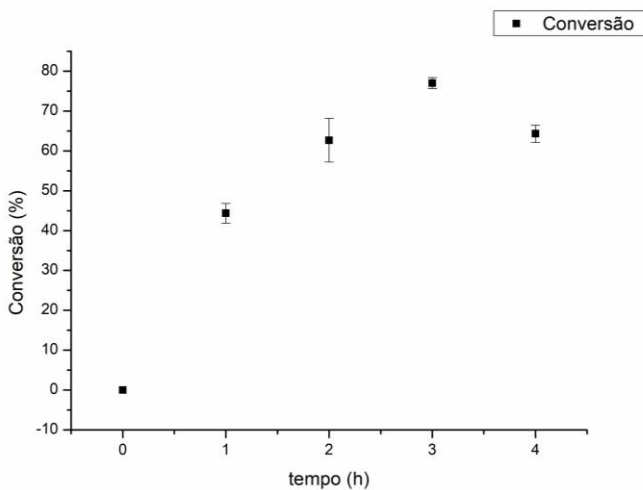
De acordo com os resultados apresentados, a reação atingiu 77% de conversão até 3h e diminuiu com o aumento do tempo de reação. Esse comportamento pode ser resultante da hidrólise ácida da policaprolactona, já que o pH do meio reacional encontrava-se, aproximadamente, em 2,5. Na Figura 11 é possível observar como o Mn aumenta durante a reação com a conversão do monômero

Figura 10: Evolução da conversão da ϵ -caprolactona a 70 °C com razão molar de 1:800 em massa (experimento T04).



Fonte: Autor.

Figura 11: Relações entre Mn e a conversão do monômero para a polimerização da ϵ -caprolactona catalisada por BMI.Fe₂Cl₇ (amostra T04).

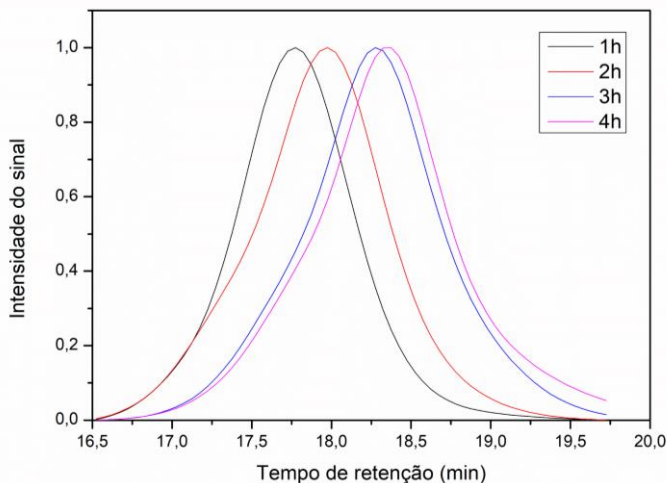


Fonte: Autor.

A Figura 11 revela que o M_n aumenta gradualmente com a conversão do monômero, sugerindo que as polimerizações são controladas, indicando um processo de crescimento de cadeia uniforme. Estes dados corroboram com os resultados encontrados por Zhang e colaboradores (2017) que utilizaram um complexo metálico de alumínio para promover a ROP da ϵ -caprolactona.

Na Figura 12 é possível analisarmos o aumento de massa molar com o tempo de reação.

Figura 12: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado em função do tempo de retenção, da polimerização em massa dos experimentos realizados em 1h, 2h, 3h e 4h na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) à 70 °C.



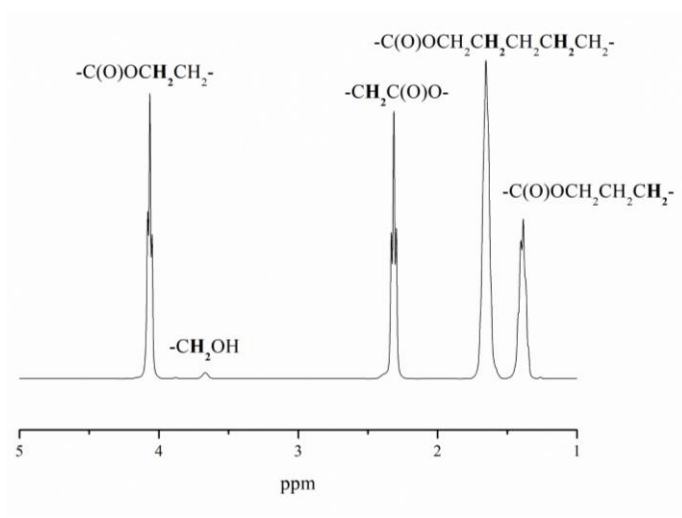
Fonte: Autor

A Figura 12 corresponde à polimerização em massa da ϵ -caprolactona em diferentes tempos reacionais, as curvas de distribuição de massas molares que representam 3 h - 4h apresentaram maiores massas molares, apresentando um ligeiro deslocamento entre si, indicando que não ocorre um ganho de massa molar após 3h de reação. As curvas de 1 h e 2 h encontram-se mais afastadas indicando um aumento de massa molar com o prolongamento do tempo de reação. A distribuição de massa molecular monomodal com polidispersão abaixo de 1.3 é observada em todas as

amostras. No entanto, após 3h de reação de polimerização o δ aumenta ligeiramente indicando reações secundárias.

A estrutura química obtida da PCL é confirmada por técnicas de H-RMN e FTIR. A Figura 13 mostra o espectro 1H-RMN do polímero sintetizado.

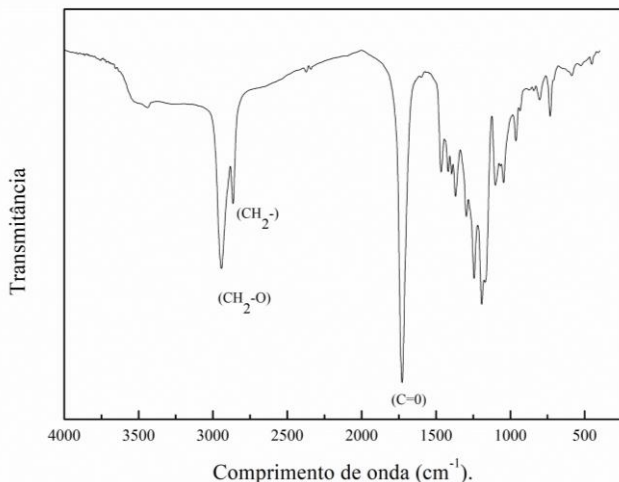
Figura 13: Espectro H-RMN da PCL. Experimento realizado em massa, (amostra T10).



Fonte: Autor.

O espectro de H-RMN mostra os picos característicos de prótons de metileno em a 4,04 (-OCH₂), 2,29 (-CH₂C(O)O-), 1,63 (-CH₂-) e 3,63 (-CH₂OH) ppm. O pico 3,63 ppm corresponde ao grupamento hidrometileno no fim da cadeia. Estes resultados sugerem a linearidade do polímero formado com o grupamento hidroximetileno no fim da cadeia.

Figura 14: Espectro do FTIR do polímero seco razão molar 1:1000 (catalisador:monômero) à 70°C (amostra T10).

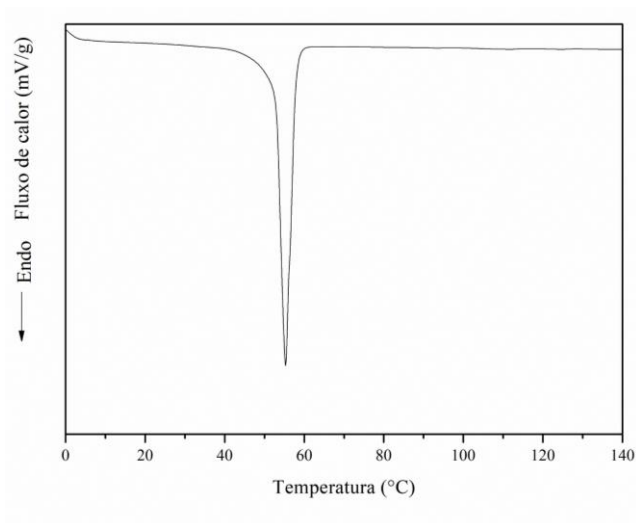


Fonte: Autor

Na Figura 14, no espectro FTIR os sinais fracos da PCL podem ser observados em 2933 cm^{-1} e 2866 cm^{-1} que correspondem ao alongamento assimétrico do metileno-oxigênio ($\text{CH}_2\text{-O}$) e o alongamento dos grupos metileno ($\text{CH}_2\text{-}$), respectivamente. O sinal 1726 cm^{-1} é característico do grupamento carbonilo e pertence ao éster alifático (C=O) do polímero. O sinal $1470,92\text{ cm}^{-1}$ representa o alongamento assimétrico do carbono-hidrogênio (C-H) do metileno e o sinal em $731,52\text{ cm}^{-1}$ representa o movimento de flexão das tesouras do metileno. As bandas em $1470,92$ e $731,52\text{ cm}^{-1}$ são características do polímero PCL e corresponde a deformação dos grupos metileno ($\text{CH}_2\text{-}$).

A amostra polimérica T10 foi submetida à análise térmica através da calorimetria diferencial por varredura e o resultado é apresentado na Figura 15. A PCL sintetizada apresentou uma temperatura de fusão cristalina (T_m) de $55\text{ }^\circ\text{C}$, valor que se aproxima de $60\text{ }^\circ\text{C}$ encontrado na literatura para PCL pura (LABET; THIELEMANS, 2009). Piotrowska e colaboradores (2016) analisando a ROP da ϵ -caprolactona mediada por BMI.NTf_2 e BMI.PF_6 encontraram T_m na faixa de $47\text{ }^\circ\text{C}$ e $49\text{ }^\circ\text{C}$, submetidos a uma taxa de aquecimento constante de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O polímero também apresentou uma característica altamente cristalina, o que pode ser observado pelo pico estreito obtido na análise.

Figura 15: Termograma de DSC de PCL sintetizado com $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (amostra T10).



Fonte: Autor.

5.2 Polimerização por precipitação da ϵ -caprolactona.

A técnica de polimerização por precipitação foi aplicada com o intuito de aumentar o rendimento e a massa molar dos polímeros formados em relação àqueles obtidas usando a técnica de polimerização em massa, descrita anteriormente. O polímero foi sintetizado de acordo com o procedimento experimental descrito no capítulo 4 seção 1.4. Na Tabela 13 são apresentados os resultados de massa molar numérica média (M_n), massa molar média ponderal (M_w), polidispersão (\mathcal{D}) e conversão dos polímeros obtidos.

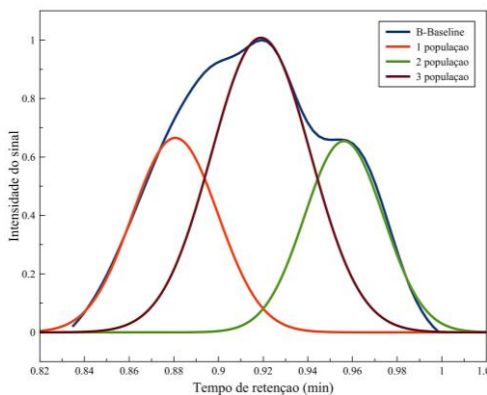
Tabela 10: Polimerização da ϵ -caprolactona catalisada por $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ em água a 70 °C.

Teste	[CL]:[H ₂ O] (mol)	[LI]:[CL]	Conv (%)	Mn ^a [kDa]	Mn ^b [KDa]	Đ	Mn ^c [KDa]
P01	0,26	1:800	98±8	2,4±1	1,0	1,7±0,2	1,9±0,4
P02 ^d	0,26	1:800	96±5	3,4±0,8	1,4	1,5±0,6	1,7±0,8

^a determinado por GPC; ^b GPC corrigido pela equação de Staudinger-Mark-Houwink, ^c determinado por MALDITOF; ^d adição de mais monômero após 4 h de reação; reações realizadas em triplicata.

Como pode ser observado na Tabela 10 acima, as conversões obtidas foram maiores do que nas polimerizações em massa, no entanto, a massa molar obtida foi menor. Uma possível explicação para essa redução de massa molar na reação é a presença de água. Espécies próticas como a água abrem ésteres cíclicos na presença de um ácido e conduzem à formação de ácido α -hidroxi que por sua vez, pode iniciar o processo de ROP ou a água pode competir com o catalisador pelos carbocátions formados durante a reação, gerando oligômeros (SCULLION; ZINCK, 2012). Essa possível reação secundária, pode ser responsável pelo aumento da polidispersividade, através da Figura 17 com o ajuste da curva gaussiana é possível observar a formação de três populações, corroborando a hipótese de formação de oligômeros durante a polimerização.

Figura 16: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado em função do tempo de retenção, da polimerização por precipitação na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) à 70°C (amostra P01).



Fonte: Autor.

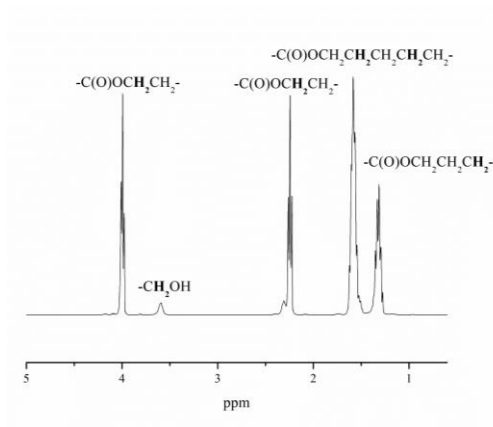
Scullion e Zinck (2012) analisaram a polimerização por precipitação da ϵ -caprolactona utilizando como catalisadores vários triflato comerciais de metal nas temperaturas de 70 °C e 100 °C. Os autores obtiveram um M_n de 5,4 kDa e um valor de \bar{D} de 1,8 com conversão de 67% para reação conduzida à 100 °C por 48 h.

Stanley e colaboradores (2014) avaliaram vários ácidos de Bronsted como catalisadores para a ROP da ϵ -caprolactona e água como solvente. Eles obtiveram uma massa molar de 5 kDa, \bar{D} de 1,9 com conversão de 96% à 100 °C com tempo reacional de 24 h.

Com condições amenas a técnica de precipitação utilizando o LI BML.Fe₂Cl₇ como iniciador, mostrou a possibilidade e a viabilidade técnica do uso do LI BML.Fe₂Cl₇, como iniciador para a ROP utilizando a água como meio dispersante. As respostas obtidas para M_n mesmo apresentando valores inferiores aos encontrados na literatura, se mostraram satisfatórias; devido as condições reações empregadas como: baixa temperatura, baixa concentração de iniciador e tempos reacionais mais curtos.

A estrutura química obtida da PCL foi confirmada por 1 H – RMN (Figura 17) e FTIR (Figura 18).

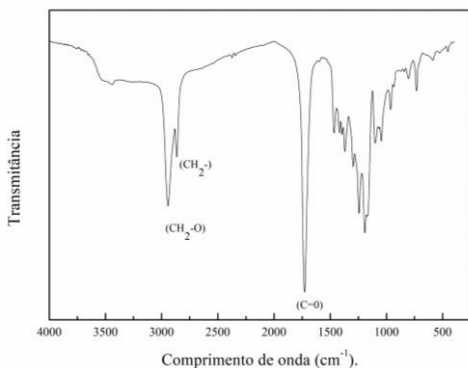
Figura 17: Espectro H-RMN da PCL obtida por polimerização em precipitação, (amostra P01).



Fonte: Autor.

O espectro de H-RMN do polímero formado via precipitação mostra os picos característicos de prótons de metileno em 4,04 (-OCH₂), 2,29 (-CH₂C(O)-), 1,63 (-CH₂-) e 3,63 (-CH₂OH) ppm. Com o pico 3,63 ppm correspondente ao grupamento hidrometileno no fim da cadeia.

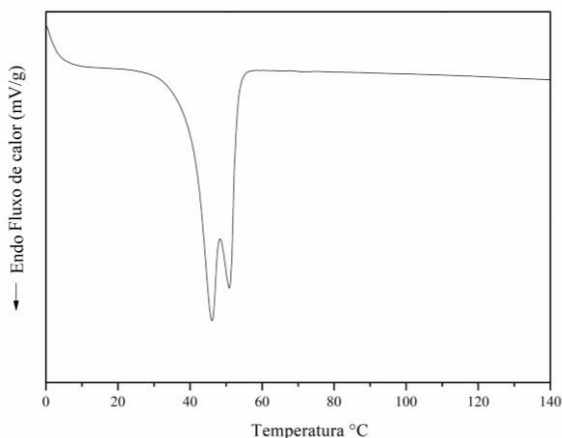
Figura 18: Espectro do FTIR da policaprolactona. Experimento realizado à 70 °C com e-CL:LI 1:800 e 0,26 mol de água (amostra P01).



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 18 o espectro do FTIR para o polímero sintetizado por precipitação, apresentou as bandas características da PCL obtida por polimerização em massa, confirmando a formação do polímero desejado. As bandas entre 2933 cm⁻¹ e 2866 cm⁻¹ que correspondem ao alongamento assimétrico do metileno-oxigênio (CH₂-O) e o alongamento assimétrico dos grupos metileno (CH₂-), respectivamente. E a banda característica da formação PCL em 1726 cm⁻¹.

Figura 19: Termograma de DSC de PCL sintetizada por polimerização por precipitação catalisada por $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ (amostra P01).



Fonte: Autor.

Na Figura 19 pode ser observado que a PCL apresentou um comportamento de fusão dupla observado para polímeros semicristalinos (YASUNIWA et al., 2004). O pico caracterizado pela temperatura mais baixa é devido a fusão parcial e recrystalização da fração de cristalitos imperfeitos. Já o pico característico da temperatura mais alta corresponde à fusão da fração dos cristalitos que apresentam uma estrutura mais organizada. Uma possível explicação para um comportamento de fusão dupla é que a existência de reações secundárias favoreceu o empacotamento aleatório das cadeias poliméricas e o entrelaçamento das mesmas, fazendo com que se tenha uma faixa de temperatura de fusão.

5.3 Polimerização em solução da ϵ -caprolactona.

Assim como a polimerização por precipitação, a aplicação da técnica da polimerização em solução teve como objetivo o aumento da massa molar e da conversão. O polímero foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4 seção 1.4. Na Tabela 11 estão dispostos os resultados obtidos para massa molar numérica média (M_n), massa molar média ponderal (M_w), índice de polidispersão (\mathcal{D}) e conversão dos polímeros obtidos.

Tabela 11: Polimerização da ϵ -caprolactona catalisada por $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ em solução com tolueno a 25 °C.

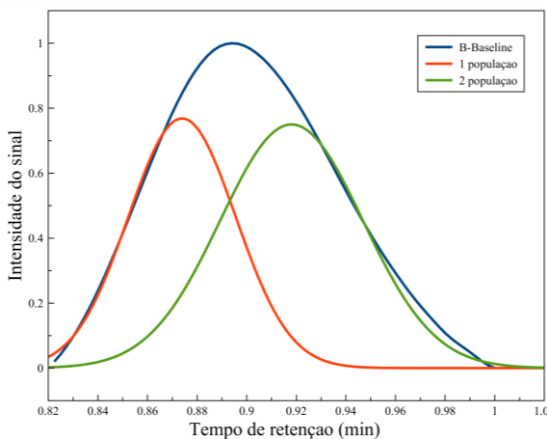
Entrada	[CL]:[LI]	Conv (%)	Mn ^a [KDa]	Mn ^b [KDa]	Đ	Mn ^c [KDa]
S01	1:800	98±9	7±0.9	2.7	1.5±0.7	3.3±0.6
S02 ^d	1:800	95±12	6,7±0.9	2.6	1.6±0.8	3.0±0.5

^adeterminado por GPC; ^b GPC corrigido pela equação de Staudinger-Mark-Houwink, ^c determinado por MALDITOF ^d adição de monômero após 4 h de reação; reações realizadas em triplicata.

Dakshinamoorthy e Peruch (2011) ao sintetizarem a PCL em solução com tolueno a 70 °C iniciada com complexo de titânio e razão molar 1:300 (catalisador:monômero) por 2,5 h obtiveram massa molar de 13 kDa. Oshimura e colaboradores (2014) utilizaram complexo de zinco para a ROP da CL e álcool benzílico como co-iniciador 1:4:400 (catalisador:co-iniciador:monômero) a 0 °C por 15 minutos. Os autores alcançaram um Mn de 10,6 kDa. A polimerização da ϵ -caprolactona em solução com o tolueno, utilizando baixa temperatura, ausência de co-iniciador e baixas concentrações de iniciador mostrou-se efetiva para a síntese da PCL.

Na Figura 20 é apresentada a curva de distribuição de massas molares da reação S01 com tempo de retenção de 4 h. Após ajuste da curva gaussiana é possível observar a formação de uma distribuição de massas molares mais deslocada para a direita com tempo de retenção maior. Esta segunda população pode estar atribuída à presença de oligômeros.

Figura 20: Distribuição de massa molar, em termos de sinal normalizado do tempo de retenção, da polimerização em solução na razão molar de 1:800 (catalisador:monômero) à 25 °C (amostra P01).

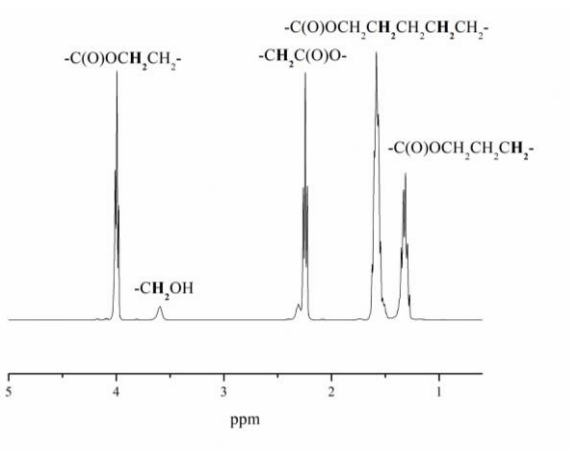


Fonte: Autor.

A adição de monômero após 4h de reação não apresentou efeito sobre o aumento da resposta obtida para Mn. Uma possível explicação para essa baixa massa molar pode estar relacionada à baixa concentração de iniciador e ausência de co-iniciador, o qual atuaria como estabilizante dos carbocátions gerados durante a reação.

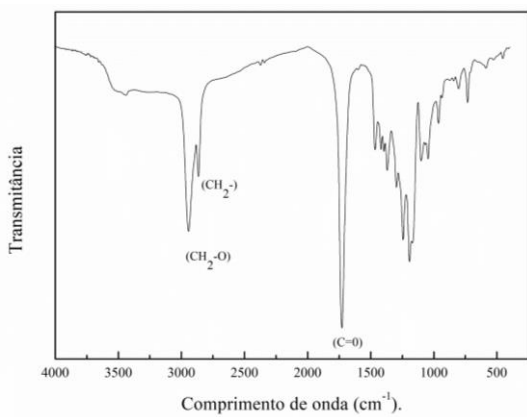
A estrutura química da PCL foi confirmada utilizando os métodos de análise de ^1H RMN (Figura 21) e FTIR (Figura 22). Observou-se que a polimerização em solução com tolueno em condições reacionais amenas, baixas concentrações de iniciador e tempo reacional curto, é possível obter a PCL. Isso pode ser confirmado através das bandas características da PCL obtidas pelo espectro do ^1H -RMN (Figura 21). As mesmas bandas foram encontradas para a polimerização em massa e em precipitação.

Figura 21: Espectro H-RMN da PCL obtida por polimerização em solução com tolueno à 25°C (amostra S01).



Fonte: Autor.

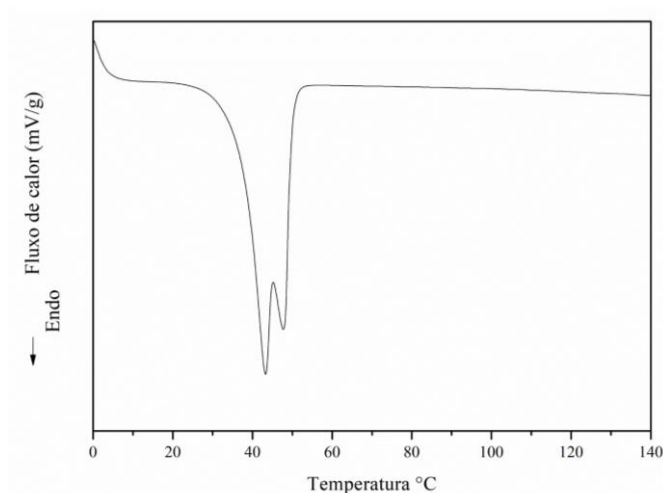
Figura 22: Espectro do FTIR da PCL. Experimento realizado a 25 °C com ϵ -CL:LI 1:800 e 10 mL de tolueno (amostra S01).



Fonte: Autor.

Como mostra o espectro do FTIR (Figura 22) para o polímero sintetizado em solução com tolueno, a amostra não apresentou diferenças nas bandas características dos polímeros submetidos às diferentes técnicas de polimerização realizadas nesse trabalho, atestando à formação da PCL através da técnica de polimerização em solução. As bandas características de $2944,17\text{ cm}^{-1}$, $2865,08\text{ cm}^{-1}$ e $1721,92\text{ cm}^{-1}$ estão presentes e são características da PCL e correspondem a deformação dos grupos metileno (CH_2).

Figura 23: Curva de DSC para PCL polimerizada em solução com tolueno à $25\text{ }^\circ\text{C}$ (amostra S01).



Fonte: Autor

A policaprolactona apresentou um comportamento similar à PCL obtida através da polimerização por precipitação. Esse comportamento de fusão dupla é observado em polímeros semicristalinos (YASUNIWA *et al.*, 2004). Através do presente trabalho foi possível comprovar a viabilidade técnica da utilização do LI $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ como iniciador da ϵ -caprolactona em meio reacional ameno, com baixas concentrações de iniciador e ausência de co-iniciador. A degradação do polímero com o aumento do tempo reacional será comprovada através de testes futuros de degradação via ácida e análise em GC-MS., corroborando as respostas obtidas pelo presente trabalho.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi relatada a síntese da policaprolactona em diferentes sistemas reacionais (polimerização em massa, solução e precipitação), onde se buscou avaliar a aplicação do LI $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ como catalisador para a polimerização por abertura de anel (ROP) da ϵ -caprolactona.

Os resultados para a polimerização em massa indicam que o $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ atuou como catalisador de forma eficiente na ROP da ϵ -caprolactona. A polimerização em massa gerou polímeros com massa molar numérica em torno de 12 kDa mesmo com baixas proporções molares entre catalisador e monômero (1:1000). O polímero formado apresentou uma estrutura linear com o grupamento hidroximetileno no fim da cadeia. Com o prolongamento do tempo de reação foi observado uma diminuição da massa molar, o que pode ser justificado pela hidrólise ácida do polímero, indicando a necessidade da determinação do tempo de reação que favorece as maiores conversões e massas molares.

Nas primeiras 3 horas da reação, observou-se um aumento linear da conversão e da massa molar da PCL, sugerindo que a polimerização é altamente controlada e que ocorre um crescimento de cadeia uniforme. A PCL sintetizada apresentou uma T_m de aproximadamente 55 °C e um comportamento cristalino.

Nas polimerizações por precipitação utilizando a água como meio disperso, pode-se concluir que, a polimerização em solução apresentou polímeros com massas molares baixas (massa molar numérica de 2,4 kDa). O uso da água pode induzir à formação de PCL com menores massas molares devido à sua característica prótica o que pode levar a uma competição com o LI. A PCL formada por precipitação, apresentou um comportamento semicristalino com um alargamento na faixa de temperatura de fusão do gráfico do DSC, devido à formação de oligômeros durante a reação.

Finalmente, na polimerização em solução com tolueno a 25 °C também foi observado uma diminuição da massa molar do polímero e que a PCL apresentou um comportamento semicristalino.

De uma forma geral, o $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ se mostrou como um iniciador eficiente para a ROP via catiônica para a obtenção de PCL. A polimerização em massa se mostrou a via mais efetiva para a polimerização apresentando maiores massas molares e menor polidispersão a temperaturas mais brandas e tempos reacionais mais curtos.

Levando em consideração que o campo de polimerização da ϵ -caprolactona catalisada por LI é relativamente novo e que a utilização do

LI BMI.Fe₂Cl₇ ainda é desconhecido perante o estado da arte, para síntese de polímero via ROP catiônica, ainda existem muitos aspectos que precisam ser explorados, alguns deles estão listados a seguir nas sugestões para trabalhos futuros.

5. 1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Avaliar o efeito da ROP da ϵ -caprolactona mediada por outros LI's com características mais ácidos, favorecendo a abertura do anel;
- Utilizar da técnica de polimerização em miniemulsão com o objetivo de se obter PCL com maiores massas molares;
- Avaliar a atividade catalítica do $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ para outras lactonas.

BIBLIOGRAFIA

ABDOLMALEKI, A.; MOHAMADI, Z. Acidic ionic liquids catalyst in homo and graft polymerization of ϵ -caprolactone. **Colloid and Polymer Science**, v. 291, n. 8, p. 1999–2005, 2013.

ALBERTSSON, A. C.; VARMA, I. K. Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1466–1486, 2003.

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

BAIBICH, I M, GREGÓRIO, J. R. Metátase Catalítica de Olefinas. **Química Nova**, v. 16, n. 2, p. 121–129, 1993. Disponível em:

BARIZON, L. A. **Síntese de materiais poliméricos contendo moléculas bioativas e materiais de fontes renováveis via catálise enzimática Síntese de materiais poliméricos contendo moléculas bioativas e materiais de fontes renováveis via catálise enzimática**. 2013. Universidade de São Paulo, USP, 2013.

BASKO, M. Activated monomer mechanism in the cationic polymerization of cyclic ethers. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 13–14, n. 1, p. 203–210, 2012.

BEDNAREK, M. Progress in Polymer Science Branched aliphatic polyesters by ring-opening (co) polymerization. v. 58, p. 27–58, 2016.

BRANCO, L. C. Líquidos Iônicos: Aplicações E Perspectivas Futuras. **Boletim da sociedade portuguesa de química**, v. 5, p. 15–19, 2015.

CHEN, B.; MILLER, E. .; MILLER, L.; MAIKNER, J. .; GROSS R.A. Effects of Macroporous Resin Size on Candida antarctica Lipase B Adsorption, Fraction of Active Molecules, and Catalytic Activity for Polyester Synthesis. . **Langmuir**, v. 23, 2007.

COULEMBIER, O.; DEGÉE, P.; HEDRICK, J. L.; DUBOIS, P. From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β -malic acid) derivatives. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 8, p. 723–747, 2006.

DAKSHINAMOORTHY, D.; PERUCH, F. Titanium complexes based on aminodiol ligands for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, rac- β -butyrolactone, and trimethylene carbonate. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 24, p. 5176–5185, 2011.

DUBOIS, P.; COULEMBIER, O.; RAQUEZ, J.-M. **Handbook of Ring-Opening Polymerization**. [s.l: s.n.]

DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 341–350, 2004.

EFTEKHARI, A.; SAITO, T. Synthesis and properties of polymerized ionic liquids. **European Polymer Journal**, v. 90, n. February, p. 245–272, 2017.

ENDO, T.; SHIBASAKI, Y.; SANDA, F. Controlled ring-opening polymerization of cyclic carbonates and lactones by an activated monomer mechanism. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 13, p. 2190–2198, 2002.

GANDINI, A., CHERADAME, H. **Cationic Polymerisation**. 1. ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1980.

GEHRKE, S.; VON DOMAROS, M.; CLARK, R.; HOLLÓCZKI, O.; BREHM, M.; WELTON, T.; LUZAR, A.; KIRCHNER, B. Structure and lifetimes in ionic liquids and their mixtures. **Faraday Discuss.**, 2017

GEUS, M. **Enzymatic catalysis in the synthesis of new polymer architectures and materials**. 2007. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Germany, 2007.

GHANDI, K. A Review of Ionic Liquids , Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, n. February, p. 44–53, 2014.

GUINDANI, C.; DOZORETZ, P.; VENERAL, J. G.; DA SILVA, D. M.; ARAÚJO, P. H. H.; FERREIRA, S. R. S.; DE OLIVEIRA, D. Enzymatic ring opening copolymerization of globalide and ϵ -caprolactone under supercritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, n. May, p. 404–411, 2017.

HADJICHRISTIDIS, N.; IATROU, H.; PISPAS, S.; PITSIKALIS, M. Anionic polymerization: high vacuum techniques. **Journal of Polymer**

Science, Part A: Polymer Chemistry, v. 38, n. 18, p. 3211–3234, 2000.

HASIRCI, V.; YILGOR, P.; ENDOGAN, T.; EKE, G.; HASIRCI, N. **Polymer Fundamentals: Polymer Synthesis**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2011.

HEISE, A.; PEETERS, J.; MEYER, U.; VAN GEMERT, G.; PALMANS, A. R. A. Enzymatic ring opening polymerization (ROP) and atom transfer radical polymerization (ATRP) from a bifunctional initiator. **American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 40–41, 2002.

HERNÁNDEZ, A. R.; CONTRERAS, O. C.; ACEVEDO, J. C.; MORENO, L. G. N. Poly(ϵ -caprolactone) degradation under acidic and alkaline conditions. **American Journal of Polymer Science**, v. 3, n. 4, p. 70–75, 2013.

JR, S. V. C. **Ciência dos polirneros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros**. [s.l.] Artliber Editora, 2002.

KAOUKABI, A.; GUILLEN, F.; QAYOUH, H.; BOUYAHYA, A.; BALIEU, S.; BELACHEMI, L.; GOUHIER, G.; LAHCINI, M. The use of ionic liquids as an organocatalyst for controlled ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 16–23, 2015.

KLEIN, S.; KOCHANSKI, E.; STRICH, A. Electric properties of the oxonium ion in its ground and two lowest excited states. **Chem. Phys. Lett.**, v. 260, n. September, p. 34–42, 1996.

KRAPPIZ, T.; BRAUER, D.; THEATO, P. **Polymer Chemistry**. [s.l.] Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2016.

KREDATUSOV??, J.; BENE??, H.; LIVI, S.; POP-GEORGIEVSKI, O.; ECORCHARD, P.; ABBRENT, S.; PAVLOVA, E.; BOGDA??, D. Influence of ionic liquid-modified LDH on microwave-assisted polymerization of ??-caprolactone. **Polymer (United Kingdom)**, v. 100, p. 86–94, 2016.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484, 2009.

LAKSHMI S NAIR, C. T. L. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 8–9, p. 762–798, 2007.

LECOMTE PHILIPPE, C. J. **Synthetic Biodegradable Polymers**. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.

LILI, Z. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO TRIBLOCO ANFIFÍLICO BIODEGRADÁVEL POLI (L , L- POLI (ÓXIDO DE ETILENO) -BLOCO-POLI (L , L-LACTÍDEO- STAT- ϵ -CAPROLACTONA)** 2007 Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. .

MATTHEWS, R. P.; VILLAR-GARCIA, I. J.; WEBER, C. C.; GRIFFITH, J.; CAMERON, F.; HALLETT, J. P.; HUNT, P. A.; WELTON, T. A structural investigation of ionic liquid mixtures. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 12, p. 8608–8624, 2016.

MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli (ϵ -caprolactona) e borra de café TT - Characterization of composite polymeric biodegradable using Poly (ϵ -caprolactone) and coffee grounds. **Polímeros**, v. 27, n. ahead, p. 99–109, 2017.

MONTANIER, C. Y.; CHABOT, N.; EMOND, S.; GUIEYSSE, D.; REMAUD-SIMÉON, M.; PERUCH, F.; ANDRÉ, I. Engineering of Candida antarctica lipase B for poly(ϵ -caprolactone) synthesis. **European Polymer Journal**, n. July, p. 0–1, 2017.

NUYKEN, O.; PASK, S. D. Ring-opening polymerization-An introductory review. **Polymers**, v. 5, n. 2, p. 361–403, 2013.

OCHĘDZAN-SIODŁAK, W.; DZIUBEK, K.; SIODŁAK, D. Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 85–93, 2013.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

OH, W. S. **Synthesis and applications of imidazolium-based ionic liquids and their polymer derivatives**, 2012. .

OLEDZKA, E.; SOKOŁOWSKI, K.; SOB CZAK, M.; KOŁODZIEJSKI, W. α -Amino acids as initiators of ϵ -caprolactone and L,L-lactide polymerization. **Polymer International**, v. 60, n. 5, p. 787–793, 2011.

OLIVEIRA, A. G. C. Estudo das interações intermoleculares de líquidos iônicos sob a ótica da química quântica. 2016. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, 2016.

C. Strazielle, H. Benoit, O. Vogl. Citation for: Aliphatic polyesters. III. Molecular weight and molecular weight distribution in alcohol-initiated polymerizations of ϵ -caprolactone. **European Polymer Journal**, v. 14, p. 331 - 334, 1978.

OSHIMURA, M.; OKAZAKI, R.; HIRANO, T.; UTE, K. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone with dilithium tetra-tert-butylzincate under mild conditions. **Polymer Journal**, v. 46, n. 12, p. 866–872, 2014.

PATTEN, T. E.; XIA, J.; ABERNATHY, T.; MATYJASZEWSKI, K. Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization. **Science**, v. 272, n. 5263, p. 866–868, 1996.

PIOTROWSKA, U.; SOBCZAK, M.; OLEDZKA, E.; COMBES, C. Effect of ionic liquids on the structural, thermal, and in vitro degradation properties of poly(ϵ -caprolactone) synthesized in the presence of *Candida antarctica* lipase B. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 31, p. 1–11, 2016.

POLLONI, A. E.; VENERAL, J. G.; REBELATTO, E. A.; DE OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Enzymatic ring opening polymerization of ω -pentadecalactone using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 221–228, 2017.

REN, Y.; WEI, Z.; LENG, X.; WANG, Y.; LI, Y. Boric acid as biocatalyst for living ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. **Polymer (United Kingdom)**, v. 78, p. 51–58, 2015.

RODRIGUES, T. S. **Estudos sobre Carbenos- N- heterocíclicos e Reações de Polimerização com Derivados Imidazólio**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

RODRIGUES, T. S.; MACHADO, F.; LALLI, P. M.; EBERLIN, M. N.; NETO, B. A. D. Styrene polymerization efficiently catalyzed by iron-containing imidazolium-based ionic liquids: Reaction mechanism and enhanced ionic liquid effect. **Catalysis Communications**, v. 63, p. 66–73, 2015.

RODRÍGUEZ, H.; ROGERS, R. D. Liquid mixtures of ionic liquids and polymers as solvent systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 294, n. 1–2, p. 7–14, 2010.

SANTOS, A. M. C. M. **Produção de Biodiesel de Óleo de Babaçú (*Attelea spp.*) e Soja (*Glycine max*) Utilizando Como Catalisadores Líquidos Iônicos E Complexos de Piridina**. 2016. Doutorado (Biodiversidade e Biotecnologia) em Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

Schindler, A., Hibionada, Y. M. and Pitt, C. G., Aliphatic polyesters. III. Molecular weight and molecular weight distribution in alcohol-initiated polymerizations of ϵ -caprolactone. **Polymer Journal**. Sci. Polym. Chem. Ed., 20: 319-326, 1982.

SCULLION, R.; ZINCK, P. Precipitation polymerization of ϵ -caprolactone in water using metal triflates as catalysts. **Polymer Bulletin**, v. 69, n. 7, p. 757–763, 2012.

SIMON, N. M. **Líquidos Iônicos Funcionalizados Com Ânions Carboxilatos : Materiais Alternativos Para Absorção De Co 2 E Catálise De Reações De Cicloadição Líquidos Iônicos Funcionalizados Com Ânions Carboxilatos : Materiais Alternativos Para Absorção De Co 2 E Catálise**. 2012. Mestrado (Química) Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SISSON, A. L.; EKINCI, D.; LENDLEIN, A. The contemporary role of ϵ -caprolactone chemistry to create advanced polymer architectures. **Polymer (United Kingdom)**, v. 54, n. 17, p. 4333–4350, 2013.

STANLEY, N.; BUCATARU, G.; MIAO, Y.; FAVRELLE, A.; BRIA, M.; STOFFELBACH, F.; WOISEL, P.; ZINCK, P. Brønsted acid-catalyzed polymerization of ϵ -caprolactone in water: A mild and straightforward route to poly(ϵ -caprolactone)-graft- water-soluble polysaccharides. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, 2014.

STRIDSBERG, K. M.; RYNER, M.; ALBERTSSON, A.-C. **Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture**. [s.l.: s.n.]v. 157

TAVARES, V. A. C. D. B. Matrizes de policaprolactona e quitosano para aplicação em engenharia de tecidos. p. 59, 2011.

THURECHT, K. J.; HEISE, A.; DEGEUS, M.; VILLARROYA, S.; ZHOU,

J.; WYATT, M. F.; HOWDLE, S. M. Kinetics of enzymatic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide. **Macromolecules**, v. 39, p. 7967–7972, 2006.

VENERAL, J. G. **PRODUÇÃO ENZIMÁTICA DE POLI (ϵ - CAPROLACTONA)** 89 folhas. 2014. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

YASUNIWA, M.; TSUBAKIHARA, S.; SUGIMOTO, Y.; NAKAFUKU, C. Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 2, p. 25–32, 2004.

ZHANG, D.; PANG, W.; CHEN, C. Sidearm effect on the (Pyrrolylaldiminato)aluminum initiated ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 836–837, p. 56–61, 2017.

ZHOU, T.; CHEN, L.; YE, Y.; CHEN, L.; QI, Z.; FREUND, H.; SUNDMACHER, K. An overview of mutual solubility of ionic liquids and water predicted by COSMO-RS. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 17, p. 6256–6264, 2012.

ŻÓŁTOWSKA, K.; SOBCZAK, M.; OLE, DZKA, E. Novel zinc-catalytic systems for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. **Molecules**, v. 20, n. 2, p. 2816–2827, 2015.