



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS TRINDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Luiz Paulo Soares Pereira

Polimerização tiol-eno do limoneno usando diferentes tipos de iniciadores

FLORIANÓPOLIS

2019

Luiz Paulo Soares Pereira

Polimerização tiol-eno do limoneno usando diferentes tipos de iniciadores

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

Orientador: Prof.^a Dr.^a Claudia Sayer

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Florianópolis

2019

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

Pereira, Luiz Paulo Soares

Polimerização tiol-eno do limoneno usando diferentes tipos de iniciadores / Luiz Paulo Soares Pereira ; orientadora, Claudia Sayer, coorientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, 2019.

73 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. (R)-(+)-limoneno. 3. Polimerização tiol-eno. 4. Fotopolimerização. I. Sayer, Claudia . II. de Araújo, Pedro Henrique Hermes . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Luiz Paulo Soares Pereira

Polimerização tiol-eno do limoneno usando diferentes tipos de iniciadores

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marco di Luccio, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Prof.^a Dr.^a Claudia Sayer
Orientadora

Florianópolis, 06 de Setembro de 2019.

Este trabalho é dedicado a toda a minha família e aos meus amigos que apesar da distância, permaneceram sempre perto de mim.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar aqui a minha gratidão e a minha demonstração de fé a Deus, por todas as bênçãos e discernimentos durante toda essa jornada.

À minha mãe, Léa Maria, e a minha irmã, Lyssandra, por todo o apoio e oração durante esse tempo que fiquei fora de casa, deixando inúmeras saudades. E a toda a minha grande e linda família, amo muito vocês. Ao sítio carnaubinha e a todo o Nordeste, minha saudade é diária.

À digníssima Ana Cláudia, por permanecer firme no amor, no companheirismo, na força de vontade, na fé e por ter enfrentado comigo todas as barreiras. Te amo love.

A todos os laços feitos na UFERSA, universidade que proporcionou a base essencial para a minha formação acadêmica. Gostaria de agradecer especialmente ao Prof. Zilvam, a Prof.^a Izabelly, Prof. Álvaro, Prof. Rafael, Prof. Cláudio, Prof. Vidal e ao meu amigo Sérgio Ruschi, por todo apoio, conselho e preocupação durante a realização desse mestrado.

As duas mulheres arretadas que trabalharam comigo na elaboração deste trabalho, Marina M. e Thayne V., sem vocês, nada disso estaria escrito. Muito obrigado por tudo meninas, que Deus abençoe essa parceria em muitos outros trabalhos.

Agradeço a todos os meus amigos do LCP, que me acolheram de maneira incrível. Em especial, deixo aqui os meus agradecimentos para aqueles que contribuíram demais com a elaboração deste trabalho: Thiago Ouriques. Muito obrigado por todas as dicas, todas as dúvidas tiradas e pela paciência comigo. Arthur Cordeiro. Obrigado pelas geniais ideias e por me ajudar a não ficar no WhatsApp. Thiago Neubauer. Cara, 01001101 01110101 01101001 01110100 01101111 00100000 01101111 01100010 01110010 01101001 01100111 01100001 01100100 01101111 00100000 01110100 01101000 01101001. Juliana Zanatta. Obrigado por todas as análises de RMN e desculpe o aperreio. E a todos os outros que também moram no meu coração.

Agradeço de coração aos meus orientadores, Claudia Sayer e Pedro Hermes por todo auxílio nesse período. Obrigado pela compreensão, pela atenção e por toda a ajuda para desenvolver esse trabalho.

Por fim, por todos aqueles que não foram lembrados aqui neste documento na forma escrita, mas contribuíram para o meu crescimento e aprendizado. A todos que deixaram a sua parcela de carinho, ajuda e atenção, deixo aqui o meu: muito obrigado!

Não pense pequeno, mas tenha a coragem de começar pequeno e crescer com seus próprios méritos. (Geração de Valor, 2017)

RESUMO

O (R)-(+)-limoneno (LIM) é uma matéria prima renovável e economicamente viável que pode ser extraída da casca da laranja, uma vez que o óleo essencial da casca desta fruta contém 85,5% de (R)-(+)-limoneno. O limoneno é um monômero de grande interesse para ser utilizado em polimerizações tiol-eno, visto que grupos tióis são facilmente inseridos ao limoneno, além disso, o limoneno apresenta em sua estrutura duas ligações duplas naturais (uma dupla ligação externa ao ciclo e uma interna). As duas duplas ligações do limoneno apresentam uma diferença na reatividade, onde a dupla ligação externa reage cerca de 7 vezes mais rápido do que a dupla ligação interna. Portanto, neste trabalho reações tiol-eno foram realizadas com o intuito de fazer uma avaliação das diferenças entre um processo utilizando um iniciador térmico (α,α' -azobisisobutironitrila, AIBN) e um fotoiniciador (2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona, DMPA). Como grupo funcional tiol, utilizou-se o 1,4-butanoditiol (ditiol) e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol (tetraiol). A diferença na utilização desses grupos tióis está na formação final da estrutura polimérica, onde as polimerizações com o 1,4-butanoditiol resultam na formação de cadeias poliméricas lineares, diferentemente das polimerizações utilizando o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol, no qual resultam à formação de cadeias poliméricas ramificadas e/ou reticuladas. As polimerizações tiol-eno presentes neste trabalho utilizando um iniciador térmico ou um fotoiniciador, apresentaram rendimentos superiores a 70%. Nas reações do limoneno com 1,4-butanoditiol, de acordo com os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN) pôde-se observar um grande aumento na conversão da insaturação interna do (R)-(+)-limoneno quando usado um fotoiniciador em relação à quando foi utilizado um iniciador térmico. Através dos espectros de ^1H RMN também, observou-se um decaimento no rendimento final das reações tiol-eno quando a concentração de iniciador foi aumentada de 1% para 4%, possivelmente devido à redução da mobilidade das espécies reativas no meio reacional. Adicionalmente, as análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) também indicaram o alcance de massas molares mais elevadas quando foi usado um fotoiniciador, com aumento, respectivamente, de cerca de 90% e de 150% nas massas molares médias numérica (M_n) e mássica (M_w). Além disso, estas também aumentaram com o aumento da concentração de fotoiniciador. Fotopolimerizações envolvendo o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol apresentaram teores de polímero insolúvel superiores a 85%, indicando a formação de polímeros com altas massas molares. Para as reações entre o limoneno e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol iniciadas com o iniciador térmico AIBN, notou-se que a quantidade de iniciador utilizada afeta consideravelmente a conversão das duplas ligações internas do limoneno, não sendo observado esse mesmo efeito para as reações entre o limoneno e 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol. À vista disso, os resultados mostram que as reações tiol-eno fotoiniciadas, em ambas as proporções molares utilizadas, são promissoras para síntese de polímeros a partir do (R)-(+)-limoneno.

Palavras-chave: (R)-(+)-limoneno. Polimerização tiol-eno. Fotopolimerização. 1,4-butanoditiol. Tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol. α,α' -azobisisobutironitrila. 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona.

ABSTRACT

(R)-(+)-limonene (LIM) is a renewable and economically viable raw material that can be extracted from orange peel, once that the essential oil in the fruit shell contains 85.5% of (R)-(+)-limonene. Limonene is a monomer of great interest for thiol-ene polymerizations, as thiol groups are easily inserted into limonene, and as it has two natural double bonds in its structure (one external and one internal to the cycle). These two double bonds of limonene have different reactivities, the outer double bond reacting about 7 times faster than the inner double bond. Therefore, in this work thiol-ene reactions were performed to evaluate the differences between a process using a thermal initiator (α,α -azobisisobutyronitrile, AIBN) and a photoinitiator (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, DMPA). As the thiol functional group, 1,4-butanedithiol (dithiol) and pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (tetrathiol) were used. The difference in the use of these thiols is in the polymeric structure, while polymerizations with 1,4-butanedithiol result in the formation of linear polymeric chains, polymerizations using pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) may result in the formation of branched and/or crosslinked polymer chains. The thiol-ene polymerizations performed in this work using a thermal initiator or a photoinitiator showed yields above 70%. In the reactions of limonene with 1,4-butanedithiol, according to the Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) spectra, a large increase in the conversion of the (R)-(+)-limonene internal unsaturation was observed when using a photoinitiator. Compared to when a thermal initiator was used. The ^1H NMR spectra also showed a decrease in the final yield of thiol-ene reactions when the initiator concentration was increased from 1% to 4%, possibly due to reduced mobility of the reactive species in the reaction medium. In addition, Gel Permeation Chromatography (GPC) analyses also indicated the attainment of higher molar masses when using a photoinitiator, with an increase of about 90% and 150% respectively in number (M_n) and weight (M_w) average molar masses. In addition, these also increased with increasing photoinitiator concentration. Photopolymerizations involving the pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) led to insoluble polymer contents higher than 85% indicating the formation of high molar mass polymers. The reactions between limonene and pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) initiated with the AIBN, it was noted that the amount of initiator affects considerably the conversion of the internal limonene double bonds, but this same behavior was not observed for the reactions between limonene and 1,4-butanedithiol and pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate). In conclusion, the results show that the photoinitiated thiol-ene reactions, in both molar proportions used, are promising for the synthesis of polymers from (R)-(+)-limonene.

Keywords: (R)-(+)-limonene. Thiol-ene polymerization. Photopolymerization. 1,4-butanedithiol. Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate). α,α -azobisisobutyronitrile. 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do (R)-(+)-limoneno.	16
Figura 2 – Esquema da polimerização tiol-eno onde estão representadas: (I) Formação do radical tiil; (II) Formação de um radical intermediário no carbono central. (III) Transferência de cadeia do carbono central para um grupo tiol.	19
Figura 3 – Diferentes reações de terminação que podem estar presentes em polimerizações tiol-eno.	20
Figura 4 – Estruturas químicas dos reagentes utilizados: limoneno (LIM), 1,4-butanoditiol (ditiol), 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA), tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol (tetratiol) e α,α' -azobisisobutironitrila (AIBN).	26
Figura 5 – Fotopolimerização na câmara UV.	27
Figura 6 – Representação da distância de 4 cm da lâmpada.	27
Figura 7 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o ditiol termicamente iniciadas com AIBN. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	36
Figura 8 – Conversão determinada por ^1H RMN da (⊠) dupla ligação externa e da (⊡) dupla ligação interna das polimerizações entre o limoneno e o ditiol termicamente iniciadas com AIBN.	37
Figura 9 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o ditiol iniciadas com DMPA. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	39
Figura 10 – Conversão determinada por ^1H RMN da (⊠) dupla ligação externa e da (⊡) dupla ligação interna das polimerizações entre o limoneno e o ditiol iniciadas com DMPA.	40
Figura 11 – Comparação entre as curvas de distribuição de massas molares das polimerizações do limoneno com 1,4-butanoditiol utilizando diferentes tipos e quantidades de iniciador ((■) 1% AIBN ; (■) 4% AIBN ; (■) 1% DMPA ; (■) 4% DMPA).	43
Figura 12 – Esquema da polimerização tiol-eno do limoneno com o 1,4-butanoditiol.	44
Figura 13 – Espectros de ^1H RMN da polimerização tiol-eno do limoneno e do 1,4-butanoditiol, iniciada com o iniciador térmico AIBN, mostrando os picos característicos das insaturações externas e internas do limoneno e o seu respectivo consumo no final da reação, como também o pico característico de TMS.	45
Figura 14 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o tetratiol termicamente iniciadas com AIBN. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	46

Figura 15 – Análise da conversão da (⊗) ligação externa e da (⊖) ligação interna das polimerizações entre o limoneno e o tetratiol termicamente iniciadas com AIBN.	47
Figura 16 – Teor de gel das polimerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	48
Figura 17 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o tetratiol iniciadas com DMPA. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	50
Figura 18 – Análise da conversão da (⊗) ligação externa e da (⊖) ligação interna das polimerizações entre o limoneno e o tetratiol iniciadas com DMPA.	51
Figura 19 – Teor de gel das polimerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	52
Figura 20 – Representação da possível estrutura das amostras reticuladas das reações entre o LIM e o tetratiol.	54
Figura 21 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o tetratiol termicamente iniciadas com AIBN, utilizando o ditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	56
Figura 22 – Conversão determinada por ¹ H RMN da (⊗) dupla ligação externa e da (⊖) dupla ligação interna das polimerizações entre o limoneno e o tetratiol termicamente iniciadas com AIBN, utilizando o ditiol como compatibilizante.	57
Figura 23 – Análise do teor de gel das polimerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol, utilizando o ditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	58
Figura 24 – Análise de rendimento por gravimetria das reações entre o limoneno e o tetratiol iniciadas com DMPA, utilizando o ditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	60
Figura 25 – Análise do teor de gel das polimerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol, utilizando o ditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	61
Figura 26 – Produto final obtido nas polimerização tiol-eno das reações R9, R11, R12, R15 e R16.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Revisão de alguns dos principais trabalhos com relação as polimerizações tiol-eno	21
Tabela 2 – Proporções molares utilizadas nas reações entre o limoneno e o 1,4-butanoditiol.	28
Tabela 3 – Proporções molares utilizadas nas reações entre o limoneno e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol.	28
Tabela 4 – Proporções molares utilizadas nas reações entre o limoneno, o 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol.	29
Tabela 5 – Informações sobre o clorofórmio deuterado e sobre o TMS.	30
Tabela 6 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com 1,4-butanoditiol termicamente iniciadas com AIBN e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	38
Tabela 7 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com 1,4-butanoditiol iniciadas com DMPA e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	41
Tabela 8 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol termicamente iniciadas com AIBN e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	49
Tabela 9 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol iniciadas com DMPA e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	53
Tabela 10 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol termicamente iniciadas com AIBN e determinadas por GPC, utilizando o 1,4-butanoditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	59
Tabela 11 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol iniciadas com DMPA, utilizando o 1,4-butanoditiol como compatibilizante e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LIM	limoneno / (R)-(+)-limoneno
ditiol	1,4-butaditiol
tetratiol	tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol
AIBN	α,α' -azobisisobutironitrila
DMPA	2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona
^1H RMN	ressonância magnética nuclear
TMS	tetrametilsilano
GPC	cromatografia de permeação em gel
Mn	massa molar média numérica
Mw	massa molar média mássica
PMMS	poli[(mercaptopropil)metilsiloxano]
THF	tetraidrofurado
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência
UV	radiação ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

δ Deslocamento químico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	POLIMERIZAÇÃO TIOL-ENO.....	18
2.2	POLIMERIZAÇÃO DO LIMONENO	21
2.2.1	Reações tiol-eno para síntese de novos monômeros funcionais a partir do limoneno.....	23
2.2.2	Polimerização tiol-eno do limoneno	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	REAGENTES	25
3.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	26
3.2.1	Reações entre o limoneno e o 1,4-butanoditiol.....	28
3.2.2	Reações entre o limoneno e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.....	28
3.2.3	Reações entre o limoneno, o 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.....	29
3.3	CARACTERIZAÇÃO	29
3.3.1	Consumo das ligações duplas do limoneno e rendimento final das reações.....	30
3.3.1.1	Ressonância Magnética Nuclear (¹ H RMN).....	30
3.3.1.2	Gravimetria	32
3.3.2	Teor de Gel.....	33
3.3.3	Distribuição de massas molares	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	REAÇÕES ENTRE O LIMONENO E O 1,4-BUTANODITIOLO	35

4.2	REAÇÕES ENTRE O LIMONENO E O TETRAQUIS(3-MERCAPTOPROPIONATO) DE PENTAERITRITOL.....	45
4.3	REAÇÕES ENTRE O LIMONENO, O 1,4-BUTANODITOL E O TETRAQUIS(3-MERCAPTOPROPIONATO) DE PENTAERITRITOL.....	55
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
5.1	CONCLUSÃO.....	64
5.2	TRABALHOS FUTUROS.....	65
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A – Esquema da polimerização tiol-eno: iniciação (i, ii), propagação (iii) e transferência de cadeia (iv, v).	71

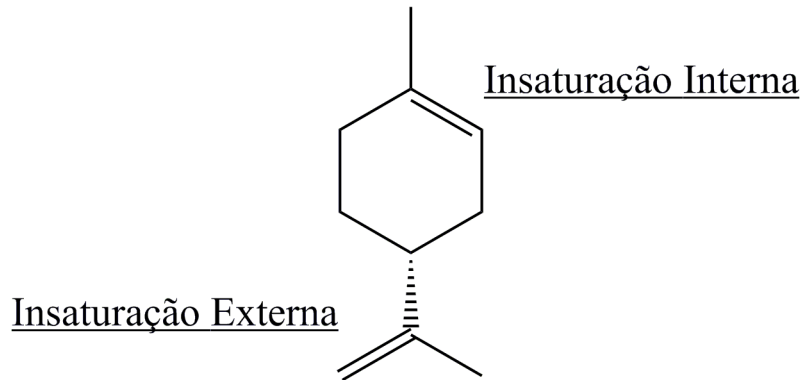
1 INTRODUÇÃO

De acordo com dados referentes à colheita de 2017/2018 o Brasil ocupa uma posição de destaque no ranking mundial de produção agrícola e principais produtos da pauta de exportação, posicionando-se em primeiro lugar no ranking com o suco de laranja (BORGES, 2014). Dados de exportações agrícolas mostram que só no ano de 2018, o Brasil exportou cerca de 2.037,36 mil toneladas (CARVALHO; ROCHA; CARNEIRO, 2018), destacando-se como o maior produtor mundial de suco de laranja, tendo 76% de participação no comércio mundial, confirmando-se como o fornecedor global mais importante desse ilustre produto (NEVES; TROMBIN, 2017).

A elevada extração do suco de laranja traz um desafio associado ao processo, que é a grande quantidade de resíduos sólidos produzidos, principalmente a casca da laranja (MA; CERVERA; MEJÍA SÁNCHEZ, 1993; TOVAR *et al.*, 2019). A casca da laranja tem como principais constituintes: monoterpenos (limoneno, mirceno); sesquiterpenoides (β -sinensal, α -sinensal), sesquiterpeno (valenceno); monoterpenoides (decanal, linalol, neral, geranial, citronelal) e outros compostos (octanal) (O. FELIPE; L. BICAS, 2017). Analisando a composição química, observa-se que óleo essencial da casca da laranja contém 85,5% de (R)-(+)-limoneno (ESPINA *et al.*, 2011), matéria prima renovável e economicamente viável (CIRIMINNA *et al.*, 2014).

O (R)-(+)-limoneno é um dos terpenos mais comuns na natureza (SUN, 2007) e está listado no Código de Regulamentos Federais como “geralmente reconhecido como seguros” como agente aromatizante (CFR (CODE OF FEDERAL REGULATIONS), 2018). Além de abundante, a estrutura química do (R)-(+)-limoneno apresenta duas ligações naturais, evidenciando uma insaturação externa e uma insaturação interna ao anel (FIRDAUS; MEIER, 2013) como mostrado na Figura 1. Nesse contexto, tem-se que o (R)-(+)-limoneno torna-se um terpeno muito interessante para ser empregado em reações tiol-eno, uma vez que ele se apresenta como um monômero versátil para inserção de novos grupos funcionais (CLAUDINO *et al.*, 2014).

Figura 1 – Estrutura química do (R)-(+)-limoneno.



Fonte: Autor (2019).

Polimerizações tiol-eno têm sido amplamente estudadas e normalmente apresentam altas conversões (HOYLE; LEE; ROPER, 2004), sendo utilizadas em diversas aplicações como revestimentos curáveis por UV (LI *et al.*, 2019), reticulação (STEWART *et al.*, 2018) e polimerização de monômeros derivados de fontes renováveis (CARDOSO *et al.*, 2018; MACHADO; SAYER; ARAUJO, 2017; ROMERA *et al.*, 2019).

As polimerizações tiol-eno procedem como polimerizações via radicais-livres, de acordo com as seguintes etapas: (1) etapa de iniciação: um hidrogênio é abstraído de um grupo tiol e forma um radical tiil, esta etapa pode ser induzida por um iniciador térmico ou um fotoiniciador. (2) Etapa de propagação: o radical tiil ataca a ligação dupla do terpeno e forma um radical intermediário no carbono central. Este radical intermediário, por sua vez, capta com facilidade um hidrogênio pobre em elétrons proveniente de outro grupo tiol, caracterizando assim a (3) etapa de transferência de cadeia. E por fim a (4) etapa de terminação, ocorrendo pela combinação de dois radicais (CLAUDINO; JONSSON; JOHANSSON, 2013; MACHADO; SAYER; ARAUJO, 2017).

Com base nas considerações acima, os objetivos do presente trabalho estão relatados a seguir.

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos.

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo de reações tiol-eno, utilizando como terpeno o (R)-(+)-limoneno e como grupamento tiol o 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, fazendo uma avaliação das diferenças entre um processo que utiliza um iniciador térmico e um fotoiniciador.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Realizar a polimerização tiol-eno com o iniciador térmico AIBN nas proporções molares de 0%, 1% e 4% com relação ao limoneno;
2. Realizar a polimerização tiol-eno com o fotoiniciador DMPA nas proporções molares de 0%, 1% e 4% com relação ao limoneno;
3. Caracterizar o material obtido quanto ao seu crescimento da cadeia polimérica, através da massa molar, conversão com relação ao consumo das duplas internas e externas do limoneno e teor de gel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

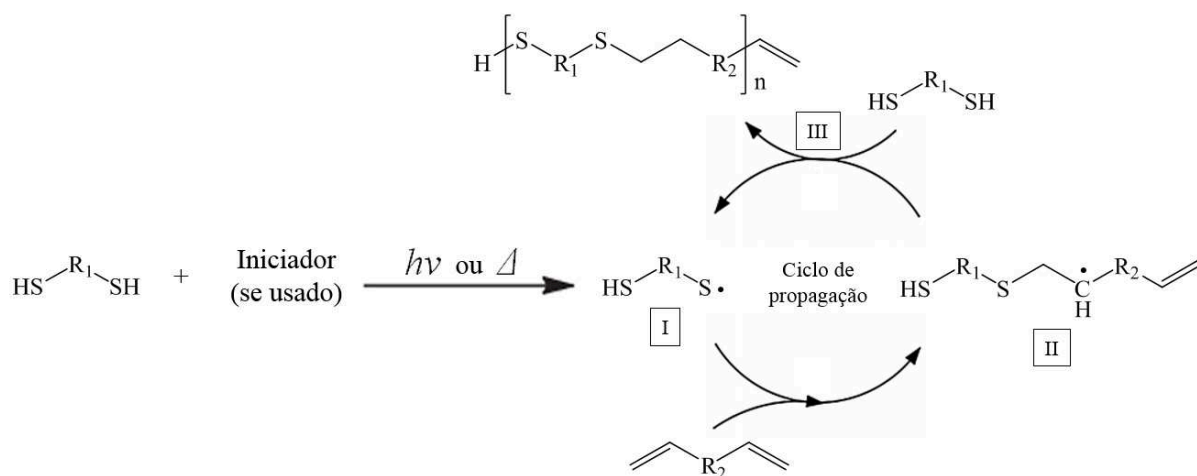
Esta seção destina-se a apresentar a fundamentação teórica sobre o que está sendo abordado neste trabalho. A primeira seção, 2.1, apresenta uma revisão sobre polimerizações tiol-eno, já na seção 2.2, está apresentada uma revisão sobre polimerizações do limoneno, juntamente com reações tiol-eno usando limoneno como terpeno, que está apresentado no tópico 2.2.1.

2.1 POLIMERIZAÇÃO TIOL-ENO

Polimerizações tiol-eno são polimerizações que ocorrem via radicais-livres, sendo frequentemente consideradas como reações químicas do tipo “click”, ou seja, reações que podem ser realizadas sob condições brandas, concedendo normalmente altos rendimentos e subprodutos inofensivos. As polimerizações tiol-eno apresentam etapas de iniciação, propagação, terminação e uma etapa de transferência de cadeia, como mostrado na Figura 2. Na etapa de iniciação (I), um radical tñil é formado, através da abstração de um hidrogênio do grupo tiol, podendo esta etapa ser induzida por um iniciador térmico ou um fotoiniciador. Na etapa de propagação (II), um radical intermediário é formado no carbono central, por meio do ataque do radical tñil à ligação dupla do terpeno. Através do radical intermediário formado, o qual consegue capturar facilmente um hidrogênio pobre em elétrons, derivado de algum outro grupo tiol, a etapa de transferência de cadeia é caracterizada (III). Ainda nesta etapa, pode-se observar que o radical formado do carbono central pode ser transferido para outro grupo tiol, gerando assim outro radical tñil e reiniciando o ciclo de propagação. Por fim, a etapa de terminação acontece por meio da combinação de dois radicais (CLAUDINO; JONSSON; JOHANSSON, 2013; MACHADO; SAYER; ARAUJO, 2017).

Portanto, polimerizações tiol-eno são conduzidas através da alternância entre as etapas de propagação e transferência de cadeia, não ocorrendo portanto, a propagação do radical presente no carbono central através da dupla ligação (homopolimerização), em uma reação tiol-eno ideal, este radical será sempre transferido para o grupo tiol (HOYLE; BOWMAN, 2010).

Figura 2 – Esquema da polimerização tiol-eno onde estão representadas: (I) Formação do radical tiiil; (II) Formação de um radical intermediário no carbono central. (III) Transferência de cadeia do carbono central para um grupo tiol.

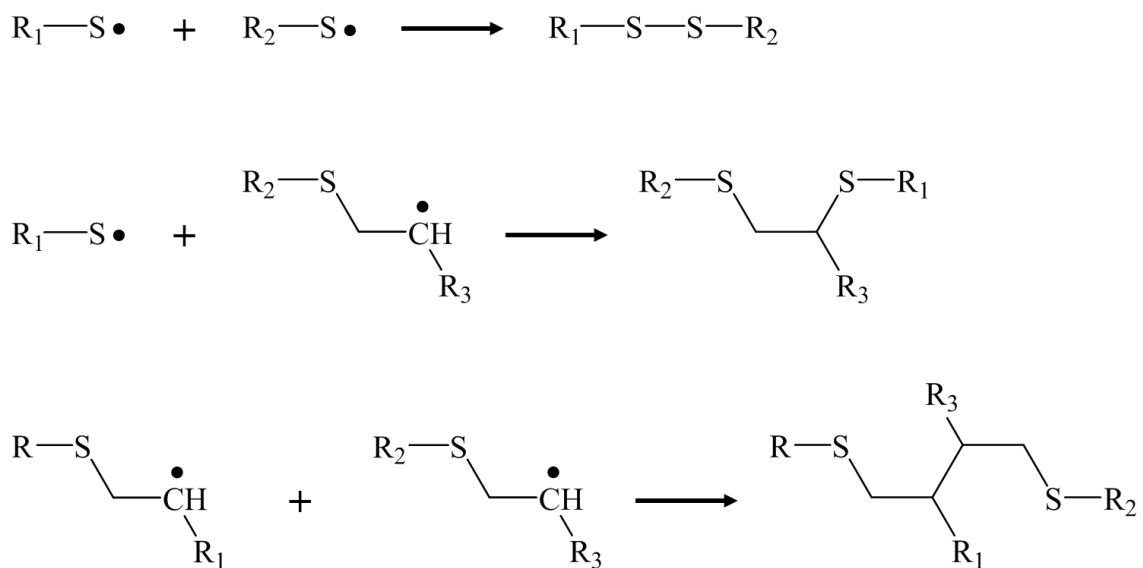


Fonte: Adaptado de Machado; Sayer; Araujo (2017).

As reações de terminação presentes em reações tiol-eno ocorrem por meio da recombinação radical-radical, como mostrado por Reddy; Cramer; Bowman (2006) para reações de fotopolimerização, além disso, os autores relatam que as terminações mostraram ser extremamente rápidas, de modo que os parâmetros cinéticos de terminação e propagação para sistemas tiol-eno podem ser calculados através da técnica de setor rotativo modificada, sendo esta apresentada como uma técnica viável em sistemas tiol-eno para quantificação dos tempos médios de vida do radical.

A recombinação radical-radical pode ocorrer entre a recombinação radical tiiil e radical tiiil, carbono central e radical tiiil e carbono central e carbono central, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Diferentes reações de terminação que podem estar presentes em polimerizações tiol-eno.



Fonte: Adaptado de Machado (2015).

Polimerizações tiol-eno são relatadas na literatura com uma grande variedade de contribuições, como Kreye; Tóth; Meier (2011), que trouxeram uma abordagem com reações tiol-eno utilizando como iniciador o AIBN, no qual geraram derivados de politioéter com massas molares mais elevadas. Ainda com a utilização do iniciador AIBN em polimerizações tiol-eno, Romera *et al.* (2019) trouxeram como contribuição a obtenção de um poli(éster amino-tioéter) através da polimerização tiol-eno, mostrando que a presença de um metacrilato e um grupo alceno com diferentes reatividades levou a massas molares mais elevadas. A partir de derivados de óleo de mamona, Cardoso *et al.* (2018) realizaram polimerizações tiol-eno utilizando AIBN como iniciador para obtenção de nanopartículas poliméricas biocompatíveis. Machado; Sayer; Araujo (2017) realizaram a síntese de nanopartículas de poli(tio éter-éster) com potencial aplicação como nanomaterial biomédico, realizadas através de polimerizações tiol-eno utilizando como iniciador o AIBN, apresentando biocompatibilidade *in vitro* desejável. Claudino *et al.* (2014) utilizando como iniciador o AIBN e o DMPA, realizaram o desenvolvimento de novos polímeros termofixos à base biológica através do estudo da eficiência da reação de acoplamento tiol-eno. Utilizando como fotoiniciador o DMPA, Killops; Campos; Hawker (2008) conduziram reações tiol-eno na ausência de solvente e sem o uso de catalisadores metálicos, permitindo um processo ambientalmente amigável. Kolb; Meier (2013) concluíram que quantidades equimolares do tiol com apenas 5mol% de fotoiniciador, resultou no consumo completo das duplas ligações sob condições suaves de reação. Türünç *et al.* (2012) utilizaram reações tiol-eno para atribuir funcionalidade às amins

primárias a partir de monômeros derivados de óleos vegetais. Türünç; Meier (2010) também realizaram reações tiol-eno livre de iniciador para a síntese de um conjunto de monômeros diferentes de base renovável para subsequente polimerização, gerando possíveis materiais para substituição àqueles a base de petróleo.

Na Tabela 1 está apresentado um resumo desses principais trabalhos discutidos acima com relação as polimerizações tiol-eno, indicando o alceno, o tiol utilizado e as condições de reação.

Tabela 1 – Revisão de alguns dos principais trabalhos com relação as polimerizações tiol-eno

Alceno	Tiol	Solvente/Temperatura (°C)/Tempo (h)/Iniciador	Referência
3-(4-(aliloxi)-3-metoxifenil)propanoato, 10-(aliloxi)-9-hidroxiocetadecanoato e 14-(aliloxi)-13-hidroxidocosanoato	1,4-butanoditiol	Livre de solvente/75 °C/4 h/AIBN	(KREYE; TÓTH; MEIER, 2011)
Metacrilato de 2- (10-undecenoiloxi) etil	1,4-butanoditiol	Livre de solvente/80 °C/4 h/AIBN	(ROMERA <i>et al.</i> , 2019)
1,3-propileno diundec-10-enoato	1,4-butanoditiol	Livre de solvente/80 °C/3 h/AIBN	(CARDOSO <i>et al.</i> , 2018)
dianidro- d- glucosil diundec-10-enoato	1,4-butanoditiol	Livre de solvente/80 °C/4-8 h/AIBN	(MACHADO <i>et al.</i> , 2017)
Limoneno	Tetraquis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol e Trimetilolpropano tris (3-mercaptopropionato)	Acetato de etila/70 °C e hv/6 – 24 h/ AIBN e DMPA	(CLAUDINO <i>et al.</i> , 2014)
2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazine	1-tioglicerol	Livre de solvente/hv/0,5 h/DMPA	(KILLOPS; CAMPOS; HAWKER, 2008)
Poli(malonato)	2-mercptoetanol	THF/hv/1 h/DMPA	(KOLB; MEIER, 2013)
10-metil-undecenoato, oleato de metilo e erucato de metilo	Cloridrato de cisteamina	Tolueno e etanol/75 °C e hv/ 8 e 48 h/DMPA	(TÜRÜNÇ <i>et al.</i> , 2012)
10-metil-undecenoato, ácido 10-undecenóico e 10-undecen-1-ol	1-tioglicerol, mercptoetanol, metil tioglicolato e 1,4-butanoditiol	Livre de solvente e iniciador/ 35 – 70°C/ 5 – 144 h	(TÜRÜNÇ; MEIER, 2010)

Fonte: Autor (2019).

2.2 POLIMERIZAÇÃO DO LIMONENO

O limoneno (4-isopropenil-1-metilciclohexeno), de massa molar 136,23 g/mol e incolor, ocorre na natureza através de dois isômeros, o (R)-(+)-limoneno ou (S)-(-)-limoneno,

sendo o (R)-(+)-limoneno o que apresenta uma maior aplicabilidade (MALKO, 2016). Da casca da laranja, o (R)-(+)-limoneno, matéria prima renovável e economicamente viável, pode ser extraído, uma vez que o óleo essencial da casca da laranja contém 85,50% do (R)-(+)-limoneno (CIRIMINNA *et al.*, 2014; ESPINA *et al.*, 2011) . Para o (R)-(+)-limoneno encontram-se variadas aplicações, como na utilização do (R)-(+)-limoneno em cosméticos (MALKO, 2016), em reações de epoxidação (MELCHIORS *et al.*, 2019) e em polimerizações, tanto como um solvente de polimerização renovável (MATHERS *et al.*, 2006) como monômero (KRISTUFEK *et al.*, 2017; NORSTRÖM, 2011).

Por ser considerado um composto natural de baixo custo, matéria prima renovável e economicamente viável, o limoneno tem sido utilizado para a síntese de novos polímeros como um monômero de base biológica ou precursor monomérico (FIRDAUS; MEIER, 2013). Por exemplo, Roberts *et al.* (1946) investigou certas propriedades químicas e físicas na polimerização do limoneno e outros terpenos com catalisadores de halogenetos metálicos. Singh e Kamal (2012) realizaram a síntese e caracterização do polilimoneno via polimerização radicalar do limoneno, utilizando como iniciador o peróxido de benzoíla. Além disso, outra forma de utilização deste composto está na utilização do limoneno em epoxidações, como, por exemplo, no trabalho de Malko (2016) foi realizada a epoxidação do limoneno com catalisadores de silicato de titânio na presença de um agente oxidante. Melchiors *et al.* (2019) realizaram a epoxidação do (R)-(+)-limoneno mediada pela fração B da lipase *Candida antarctica* (NS 88011), obtendo rendimentos superiores a 70%.

Copolimerizações utilizando o limoneno também são relatadas na literatura, por exemplo, Sharma e Srivastava (2004) utilizaram o limoneno para copolimerização radicalar com estireno em solução iniciada por AIBN em xileno como solvente, obtendo uma conversão máxima de 18,5%. Os autores ainda relataram copolimerizações com N-vinilpirrolidona, iniciada por AIBN, obtendo uma conversão máxima de 14% e atingindo massas molares de até 41 283 g/mol (SHARMA; SRIVASTAVA, 2006), metacrilato de metila, apresentando conversão máxima de 17% (SHARMA; SRIVASTAVA, 2003a) e acrilonitrila, iniciada por peróxido de benzoíla, onde se obteve uma conversão máxima de 18,3% (SHARMA; SRIVASTAVA, 2003b), dentre outros comonômeros relatados (BELGACEM; GANDINI, 2008).

2.2.1 Reações tiol-eno para síntese de novos monômeros funcionais a partir do limoneno

O monômero (R)-(+)-limoneno é um composto natural, abundante e possui na sua estrutura duas ligações duplas naturais (uma insaturação externa ao ciclo e uma interna) (FIRDAUS; MEIER, 2013), tornando-o um terpeno bastante interessante para poder ser usado em polimerizações tiol-eno pela sua versatilidade para introdução de novos grupos funcionais (CLAUDINO *et al.*, 2014).

Reações tiol-eno usando como terpeno o limoneno foram relatadas na literatura pela primeira vez por Posner (1905) que conseguiu adicionar grupos –SH às duas duplas ligações do limoneno. Posteriormente, Marvel e Olson (1957) propuseram converter limoneno e 4-vinil-ciclohexeno em ditiois através da adição de ácido tioacético. Atualmente, o (R)-(+)-limoneno tem se tornado um monômero de grande interesse para síntese de polímeros via tiol-eno, como por exemplo Gupta *et al.* (2014), que utilizaram uma rota fotoquímica para a preparação de novos polióis à base de limoneno para produção de espumas de poliuretano rígidas para serem usadas, por exemplo, como isolante térmico de freezers. Zuo, Cao e Feng (2015) utilizaram limoneno e poli[(mercaptopropil)metilsiloxano] (PMMs) na produção de filmes híbridos verdes através de reações tiol-eno induzidas por luz solar, permitindo assim, o desenvolvimento de novos materiais ambientalmente amigáveis, com aplicações em telas de dispositivos eletrônicos, por exemplo. Firdaus e Meier (2013) realizaram adições de grupos funcionais ao limoneno para produzir novos monômeros renováveis via tiol-eno, mostrando que esses recursos renováveis apresentam potencialidade para a síntese de poliamida e poliuretano.

2.2.2 Polimerização tiol-eno do limoneno

Grupos tióis são facilmente inseridos ao limoneno, criando assim monômeros bifuncionais, apresentando geralmente altos rendimentos, devido à natureza química tiol-eno tipo “click” (KRISTUFEK *et al.*, 2017). A estequiometria e a funcionalidade tiol favorecem a formação de diferentes estruturas químicas, permitindo a formação de diferentes polímeros de base biológica (CLAUDINO *et al.*, 2014).

Na literatura, trata-se muito da utilização de reações tiol-eno fotoiniciadas (GHARIBI; YEGANEH; ABDALI, 2018; MARCINKOWSKA *et al.*, 2019; MARTIN, 2018; MOSER; DOLL; PETERSON, 2019), porém, o motivo da preferência por trás desse tipo de iniciação é vago e não muito discutido, visto que a iniciação térmica é uma abordagem tradicional e mais utilizada nas últimas décadas para polimerizações radiculares em geral. Contudo, nos últimos anos, as polimerizações fotoiniciadas têm ganhado espaço devido à relativamente baixa quantidade de energia luminosa, de fonte ambientalmente amigável. Com isso, neste trabalho, almeja-se aprofundar o estudo destas polimerizações, analisando a diferença entre as polimerizações iniciadas pelo iniciador térmico α,α' -azobisisobutironitrila (AIBN) e as fotopolimerizações, iniciadas pelo fotoiniciador 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA), utilizando como terpeno o (R)-(+)-limoneno e como grupos funcionais tiol o 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

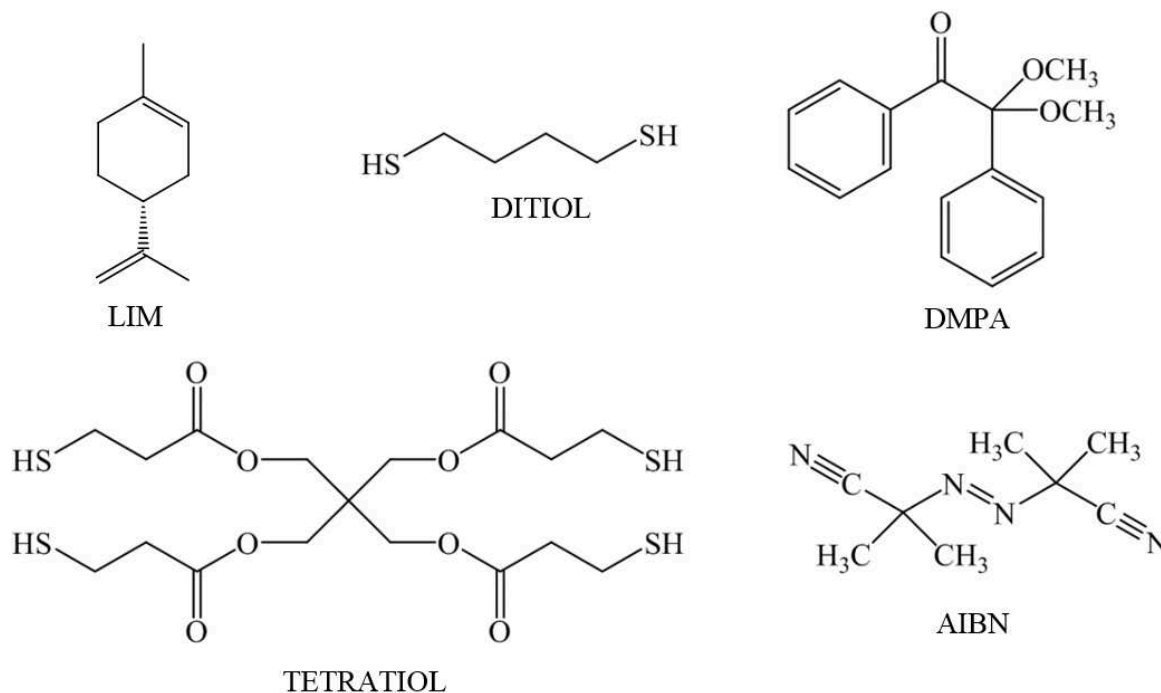
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e métodos desenvolvidos neste trabalho. A primeira seção, 3.1, apresenta os reagentes utilizados nas polimerizações, a seção 3.2 apresenta a metodologia experimental para as reações, e na seção 3.3 estão descritas as caracterizações dos produtos das reações.

3.1 REAGENTES

Os monômeros utilizados no presente trabalho foram o (R)-(+)-limoneno (limoneno ou LIM), apresentando 97% de pureza (CAS: 5989-27-5), o 1,4-butanoditiol (ditiol) com pureza maior ou igual a 97% (CAS: 1191-08-8) e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (tetratiol) com grau de pureza maior que 95% (CAS: 7575-23-7), todos adquiridos da Sigma-Aldrich. Como iniciadores foram utilizados o α,α' -azobisisobutironitrila (AIBN, CAS: 78-67-1) com grau de pureza de 98% , adquirido da Sigma-Aldrich e o 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA), doado pelo grupo IGM resins. É importante ressaltar que todos os reagentes acima foram utilizados como recebidos, com exceção do AIBN, que foi recristalizado. As estruturas químicas dos reagentes utilizados estão representadas na Figura 4.

Figura 4 – Estruturas químicas dos reagentes utilizados: limoneno (LIM), 1,4-butanoditiol (ditiol), 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA), tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (tetratiol) e α,α' -azobisisobutironitrila (AIBN).



Fonte: Autor (2019).

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As reações foram realizadas em batelada, adicionando primeiramente o iniciador e o limoneno, deixando em agitação por 10 min para completa solubilização. Posteriormente, foi adicionado o tiol (ditiol e/ou tetratiol), deixando em seguida, o meio de reação inerte, realizando uma purga com nitrogênio (N_2).

As reações utilizando o iniciador térmico AIBN foram realizadas com agitação constante a 80 °C durante 4 h, sendo o tempo de meia vida do AIBN de 80 min, a 80 °C (PERRIER; TAKOLPUCKDEE; MARS, 2005).

As reações utilizando o fotoiniciador DMPA foram realizadas sem agitação, a uma distância de 4 cm da lâmpada, como mostrado nas Figuras 5 e 6.

Figura 5 – Fotopolimerização na câmara UV.



Fonte: Autor (2019).

Figura 6 – Representação da distância de 4 cm da lâmpada.



Fonte: Autor (2019).

As proporções molares utilizadas estão apresentadas nas seções a seguir, onde a primeira seção, 3.2.1, apresenta as reações entre o limoneno e o 1,4-butanoditiol, a seção 3.2.2 apresenta as reações entre o limoneno e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, a seção 3.2.3 apresenta as reações entre o limoneno, o 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. Todas as reações foram realizadas em duplicata.

3.2.1 Reações entre o limoneno e o 1,4-butanoditiol

Tabela 2 – Proporções molares utilizadas nas reações entre o limoneno e o 1,4-butanoditiol.

Reação	LIM (mol)	Ditiol (mol)	Iniciador (mol)	Quantidade de iniciador utilizada (mol%)*
R1	1	1	AIBN	-
R2				1
R3				4
R4			DMPA	-
R5				1
R6				4

*Porcentagem molar referente ao limoneno.

Fonte: Autor (2019).

A proporção molar utilizada entre o limoneno e o ditiol (1:1) se refere à relação entre os grupos funcionais, uma vez que o limoneno apresenta em sua estrutura duas ligações duplas e o ditiol apresenta em sua estrutura dois grupamentos –SH. As estruturas químicas dos reagentes podem ser observadas na Figura 4.

3.2.2 Reações entre o limoneno e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol

Tabela 3 – Proporções molares utilizadas nas reações entre o limoneno e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol .

Reação	LIM (mol)	Tetratiol (mol)	Iniciador (mol)	Quantidade de iniciador utilizada (mol%)*
R7	1	0,5	AIBN	-
R8				1
R9				4
R10			DMPA	-
R11				1
R12				4

*Porcentagem molar referente ao limoneno.

Fonte: Autor (2019).

A proporção molar utilizada entre o limoneno e o tetratiol (1:0,5) se refere à relação entre os grupos funcionais, uma vez que o limoneno apresenta em sua estrutura duas ligações duplas e o tetratiol apresenta em sua estrutura quatro grupamentos –SH. As estruturas químicas dos reagentes podem ser observadas na Figura 4.

3.2.3 Reações entre o limoneno, o 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol

Tabela 4 – Proporções molares utilizadas nas reações entre o limoneno, o 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

Reação	LIM (mol)	Ditiol (mol)	Tetratiol (mol)	Iniciador (mol)	Quantidade de iniciador utilizada (mol%)*
R13	1	0,5	0,25	AIBN	1
R14					4
R15				DMPA	1
R16					4

*Porcentagem molar referente ao limoneno.

Fonte: Autor (2019).

Novamente, a proporção molar utilizada nas reações entre o limoneno, o ditiol e o tetratiol (1:0,5:0,25) se refere à relação entre os grupos funcionais, uma vez que o limoneno apresenta em sua estrutura duas ligações duplas, o ditiol apresenta em sua estrutura dois grupamentos –SH e o tetratiol apresenta em sua estrutura quatro grupamentos –SH. As estruturas químicas dos reagentes podem ser observadas na Figura 4.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Na primeira seção, 3.3.1, são apresentadas as caracterizações referentes ao consumo das ligações duplas do limoneno e rendimento final da reação, com base nas análises por Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN) e gravimetria. Na seção 3.3.2 está apresentada a determinação do Teor de Gel, e por fim, na seção 3.3.3 está apresentada a determinação da

distribuição de massa molar, com base na caracterização feita por cromatografia de permeação em gel (GPC).

3.3.1 Consumo das ligações duplas do limoneno e rendimento final das reações

A seguir, estão descritas as caracterizações por ^1H RMN, utilizadas para calcular as conversões dos dois diferentes tipos de ligações duplas do limoneno, e por gravimetria, para determinar o rendimento final das reações.

3.3.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN)

As análises de ^1H RMN foram realizadas em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3), usando um espectrômetro BRUKER AC 200, operado a 200 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) foram reportados em parte por milhão (ppm), relativos ao tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm). As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química (CFM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As análises de ^1H RMN foram utilizadas para calcular as conversões das ligações duplas do limoneno, com base na concentração de TMS presente no clorofórmio deuterado. As informações sobre o clorofórmio deuterado e alguns dados do TMS são apresentados na Tabela 4.

Tabela 5 – Informações sobre o clorofórmio deuterado e sobre o TMS.

Composto	Fórmula molecular	Densidade (g/mL)	Massa molar (g/mol)	Porcentagem de TMS (%)
Clorofórmio deuterado	CDCl_3	1,5	120,38	0,05 (v/v)
TMS	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$	0,648	88,22	-

Fonte: Autor (2019).

A partir dos dados presentes na Tabela 4 e da quantidade, em massa, de clorofórmio deuterado utilizado para a preparação da solução, calcula-se a quantidade de mols de hidrogênio de TMS, de acordo com as equações a seguir.

$$V_S = \frac{m_S}{d_{CDCl_3}} \quad (1)$$

$$m_{TMS} = \frac{m_S \cdot P_{TMS} \cdot d_{TMS}}{100 \cdot d_{CDCl_3}} \quad (2)$$

$$mol_{TMS} = \frac{m_{TMS}}{MM_{TMS}} \quad (3)$$

$$[TMS] = \frac{mol_{TMS}}{V_S} \quad (4)$$

$$H_{TMS} = mol_{TMS} \cdot 12 \quad (5)$$

onde V_S é o volume de solução, m_S a massa de $CDCl_3$ utilizada para preparar a solução, d_{CDCl_3} a densidade do clorofórmio deuterado, m_{TMS} a massa de TMS, P_{TMS} a porcentagem de TMS presente no clorofórmio deuterado, d_{TMS} a densidade do TMS, mol_{TMS} o número de mols de TMS, MM_{TMS} a massa molar do TMS, $[TMS]$ a concentração molar de TMS e H_{TMS} o número de hidrogênios do TMS.

A partir dos espectros de 1H RMN, calculam-se as integrais dos picos referentes ao TMS, às duplas ligações externa e interna do limoneno. Posteriormente, com base nesses dados, calculam-se as razões entre os mols da dupla externa (Equação (8)) e os mols da dupla interna (Equação (9)) e a massa de amostra. Como mostrado nas equações abaixo.

$$mol_{EXTERNA} = \frac{\left(\frac{IH_{DE}}{2}\right) \cdot H_{TMS}}{IH_{TMS}} \quad (6)$$

$$mol_{INTERNA} = \frac{IH_{DI} \cdot H_{TMS}}{IH_{TMS}} \quad (7)$$

$$R_E = \frac{mol_{EXTERNA}}{m_A} \quad (8)$$

$$R_I = \frac{mol_{INTERNA}}{m_A} \quad (9)$$

onde $mol_{EXTERNA}$ é o número de mols da dupla ligação externa, $mol_{INTERNA}$ o número de mols da dupla ligação interna, IH_{TMS} a integral do pico referente ao TMS, IH_{DE} a integral do pico referente a dupla ligação externa do limoneno, IH_{DI} a integral do pico referente a dupla ligação interna do limoneno, R_E a razão entre o número de mols de dupla ligação externa e a massa de amostra, R_I a razão entre o número de mols de dupla ligação interna e a massa de amostra e m_A a massa de amostra utilizada.

Para a realização dos cálculos mostrados nas Equações (6) a (9), é necessário fazer as análises de 1H RMN com uma amostra padrão contendo a concentração de limoneno que estaria presente no início da reação, e outra do fim da reação, para assim calcular a conversão da dupla ligação externa e da dupla ligação interna. De acordo com as Equações (10) e (11) a seguir.

$$\%_{Dupla\ Externa} = \frac{(R_E)_{inicial} - (R_E)_{final}}{(R_E)_{inicial}} \cdot 100 \quad (10)$$

$$\%_{Dupla\ Interna} = \frac{(R_I)_{inicial} - (R_I)_{final}}{(R_I)_{inicial}} \cdot 100 \quad (11)$$

onde $\%_{Dupla\ Externa}$ é a conversão da dupla ligação externa do limoneno, $\%_{Dupla\ Interna}$ a conversão da dupla ligação interna do limoneno, e os subíndices “inicial” e “final” se referem, respectivamente, às análises do início e do final da reação.

3.3.1.2 Gravimetria

As análises gravimétricas foram realizadas a 90 °C, durante um período de tempo de 72 h, para garantir completa evaporação dos voláteis, usando uma estufa a vácuo, modelo MA 030, com vácuo de -700 mmHg (pressão relativa). As análises foram realizadas no

Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Utilizou-se a técnica de gravimetria para estimar o rendimento final das reações, sendo assim, uma alíquota foi retirada ao final da reação e colocada para secar na estufa à vácuo nas condições citadas anteriormente. Posteriormente, realizou-se o cálculo do rendimento final das reações de acordo com a Equação (12) a seguir.

$$\text{Rendimento} = \frac{m_p - (m_A \cdot f_I) - (m_A \cdot f_{TEMPTI})}{(m_A \cdot f_{LIM}) + (m_A \cdot f_{BUTI})} \cdot 100 \quad (12)$$

onde m_p é a massa de polímero seco, m_A a massa de amostra retirada ao final da reação, f_I a fração mássica de iniciador utilizado, f_{TEMPTI} a fração mássica do tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, f_{LIM} a fração mássica de limoneno e f_{BUTI} a fração mássica do 1,4-butanoditiol. Apenas o limoneno e 1,4-butanoditiol foram considerados no cálculo do rendimento, pois são voláteis. Já a fração referente ao tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, por não ser volátil, não foi considerada no cálculo.

3.3.2 Teor de Gel

Os teores de gel foram determinados a partir de uma solução com concentração conhecida do polímero em tetraidrofurado (THF), deixando-o solubilizar por 48 h. Posteriormente, a fase solúvel foi filtrada com o auxílio de uma seringa de vidro e um filtro de nylon, com poros de 0,45 μm . Os frascos e os filtros utilizados foram colocados para secar em uma estufa de convecção forçada a 60 °C por 48 h. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Essa técnica foi utilizada para medir o teor de gel das amostras, sendo assim, realizou-se primeiramente o cálculo da quantidade de polímero retido e posteriormente o

cálculo da porcentagem de polímero reticulado, como mostrado nas Equações (13) e (14) a seguir.

$$m_{PR} = (m_{VS} + m_{FS}) - (m_V + m_F) \quad (13)$$

$$\%_{RETICULADO} = \frac{m_{PR}}{m_P} \cdot 100 \quad (14)$$

onde m_{PR} é a massa de polímero retido, m_{VS} a massa do frasco seco, m_{FS} a massa do filtro seco, m_V a massa do frasco, m_F a massa do filtro, m_P a massa de polímero utilizado para preparar a solução e $\%_{RETICULADO}$ a porcentagem de polímero reticulado.

3.3.3 Distribuição de massas molares

As distribuições de massas molares foram obtidas através da técnica de cromatografia de permeação em gel, utilizando um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC 20-A, Shimadzu) equipado com uma pré-coluna PL gel MiniMIX (5 μ m, 50 x 4 mm), duas colunas PL gel MiniMIX (5 μ m, 250 x 4,6 mm) em série, e um detector de índice de refração RID-10A. THF foi usado como eluente com vazão de 0,3 mL min⁻¹ a 40 °C. Para a curva de calibração do equipamento, foram utilizados padrões de poliestireno com massas molares variando de 580 a 9,835 x 10⁶ g mol⁻¹.

As amostras para análise necessitam ser filtradas, para isso, foi preparada uma solução com concentração conhecida do polímero em THF, deixando-o solubilizar por 48 h. Posteriormente, um filtro de nylon, com poros de 0,45 μ m, foi acoplado a uma seringa de vidro para auxiliar na filtração da fase solúvel. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

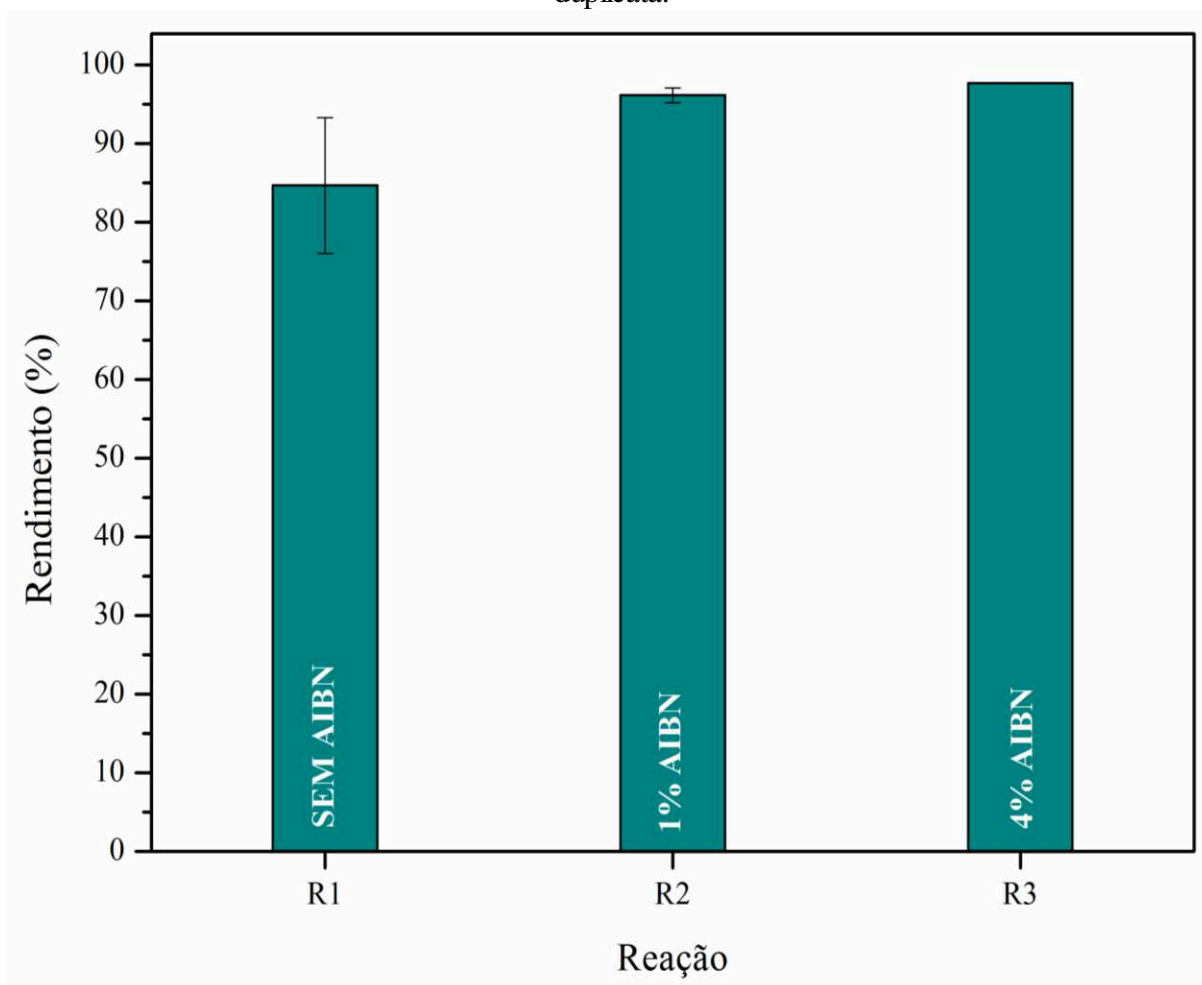
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Reações tiol-eno, usando como terpeno natural o (R)-(+)-limoneno, apresentam alta conversão da dupla ligação externa, quando comparada a dupla ligação interna, para reações iniciadas com o iniciador térmico AIBN, devido ao fato da insaturação externa reagir cerca de 7 vezes mais rápido do que a insaturação interna (CLAUDINO; JONSSON; JOHANSSON, 2013). Dessa forma, reações fotoiniciadas com DMPA foram realizadas visando avaliar se é possível aumentar a conversão da insaturação interna, resultando em um crescimento mais acentuado da cadeia. Diferente das polimerizações com o iniciador térmico AIBN, as fotopolimerizações com o DMPA foram realizadas em um tempo menor de reação, sendo realizadas em apenas 2 horas, uma vez que nesse intervalo de tempo é perceptível visualmente um aumento da viscosidade para as reações com o ditiol e da reticulação para as reações com o tetratiol. Na primeira seção, 4.1, estão apresentados e discutidos os resultados referentes as reações entre o limoneno e o 1,4-butanoditiol. Na seção 4.2 são mostrados os resultados e as discussões referentes as reações entre o limoneno e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. Na seção 4.3 são mostrados os resultados e as discussões referentes as reações entre o limoneno, o 1,4-butanoditiol e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

4.1 REAÇÕES ENTRE O LIMONENO E O 1,4-BUTANODITIOLO

Com base em estudos anteriores realizados no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização utilizando o 1,4-butanoditiol, nos quais foram obtidos resultados como alta conversão e alta massa molar (CARDOSO *et al.*, 2018; MACHADO *et al.*, 2017; ROMERA *et al.*, 2019), foram realizadas polimerizações entre este ditiol e o limoneno, com o intuito de analisar o crescimento da cadeia polimérica e a conversão das duplas ligações do limoneno. A Figura 7 apresenta os resultados de rendimento, determinado por gravimetria, das polimerizações do limoneno com o 1,4-butanoditiol. Com base nestes resultados, foi possível observar que todas as reações apresentaram um rendimento superior a 80%, até mesmo aquela realizada sem a presença de iniciador (R1).

Figura 7 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o ditioi termicamente iniciadas com AIBN. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.



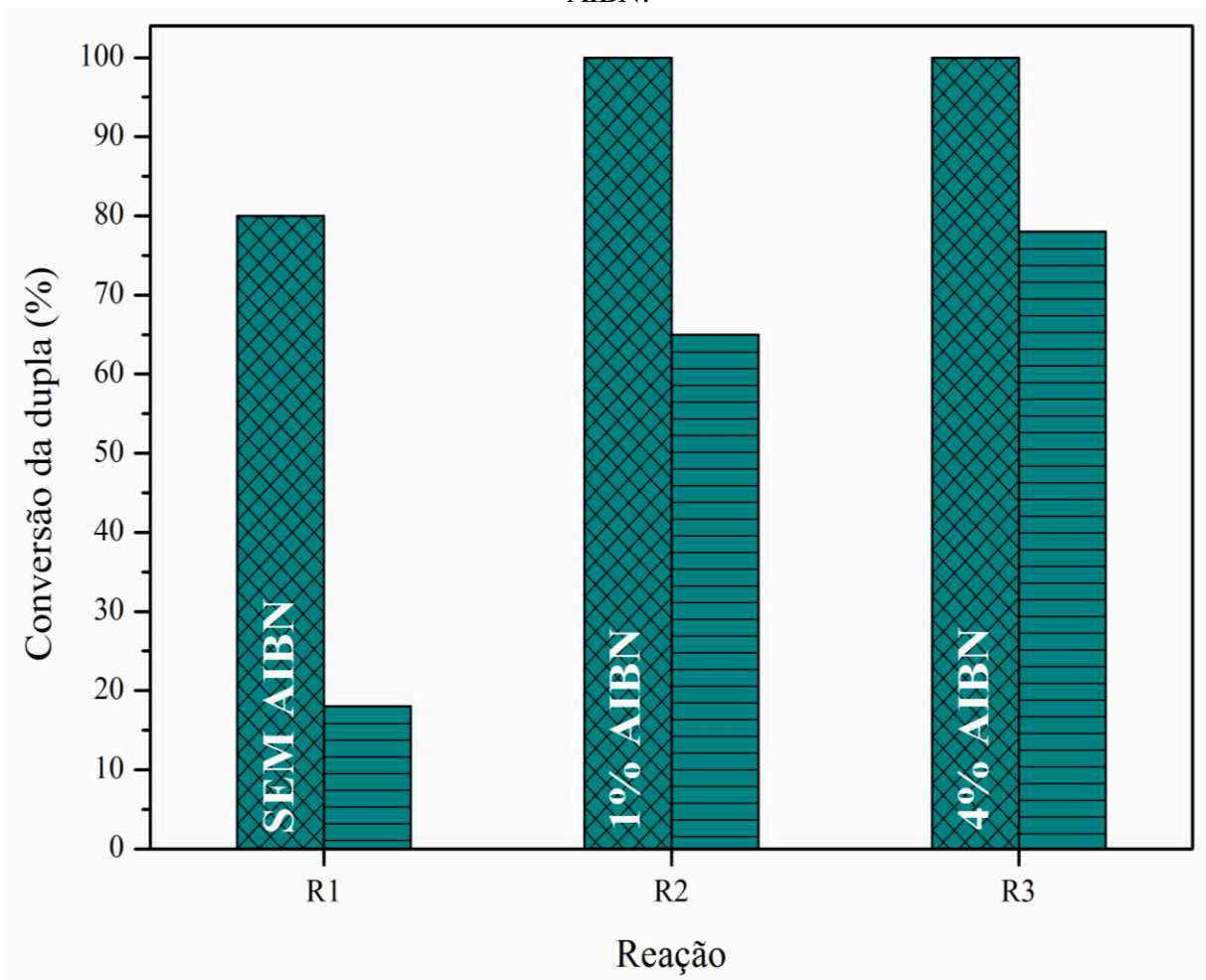
Fonte: Autor (2019).

Para uma análise mais detalhada da conversão dos dois diferentes tipos de dupla ligação presentes no limoneno foram realizadas análises de ^1H RMN. O cálculo da conversão foi baseado nos espectros de ^1H RMN e na concentração de TMS presente no clorofórmio deuterado (solvente utilizado para a realização da análise), conforme descrito no procedimento experimental.

Com base nos resultados de conversão apresentados na Figura 8, foi possível perceber que a dupla ligação externa do limoneno, na presença do iniciador térmico AIBN, apresentou um consumo de aproximadamente 100% (R2 e R3). Mesmo na reação sem a presença de AIBN, o consumo da dupla ligação externa atingiu valores próximos a 80%. Com relação a dupla ligação interna, observa-se um aumento no consumo da dupla ligação interna

com o aumento na quantidade de iniciador utilizado, conseguindo um consumo acima de 75% para as reações utilizando 4% de iniciador.

Figura 8 – Conversão determinada por ^1H RMN da (▣) dupla ligação externa e da (▢) dupla ligação interna das polimerizações entre o limoneno e o ditiol termicamente iniciadas com AIBN.



Fonte: Autor (2019).

A Tabela 6 mostra as massas molares médias, onde foi possível verificar um baixo crescimento de cadeia para todas as proporções de iniciador utilizada, obtendo-se apenas oligômeros.

Tabela 6 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com 1,4-butanoditiol termicamente iniciadas com AIBN e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.

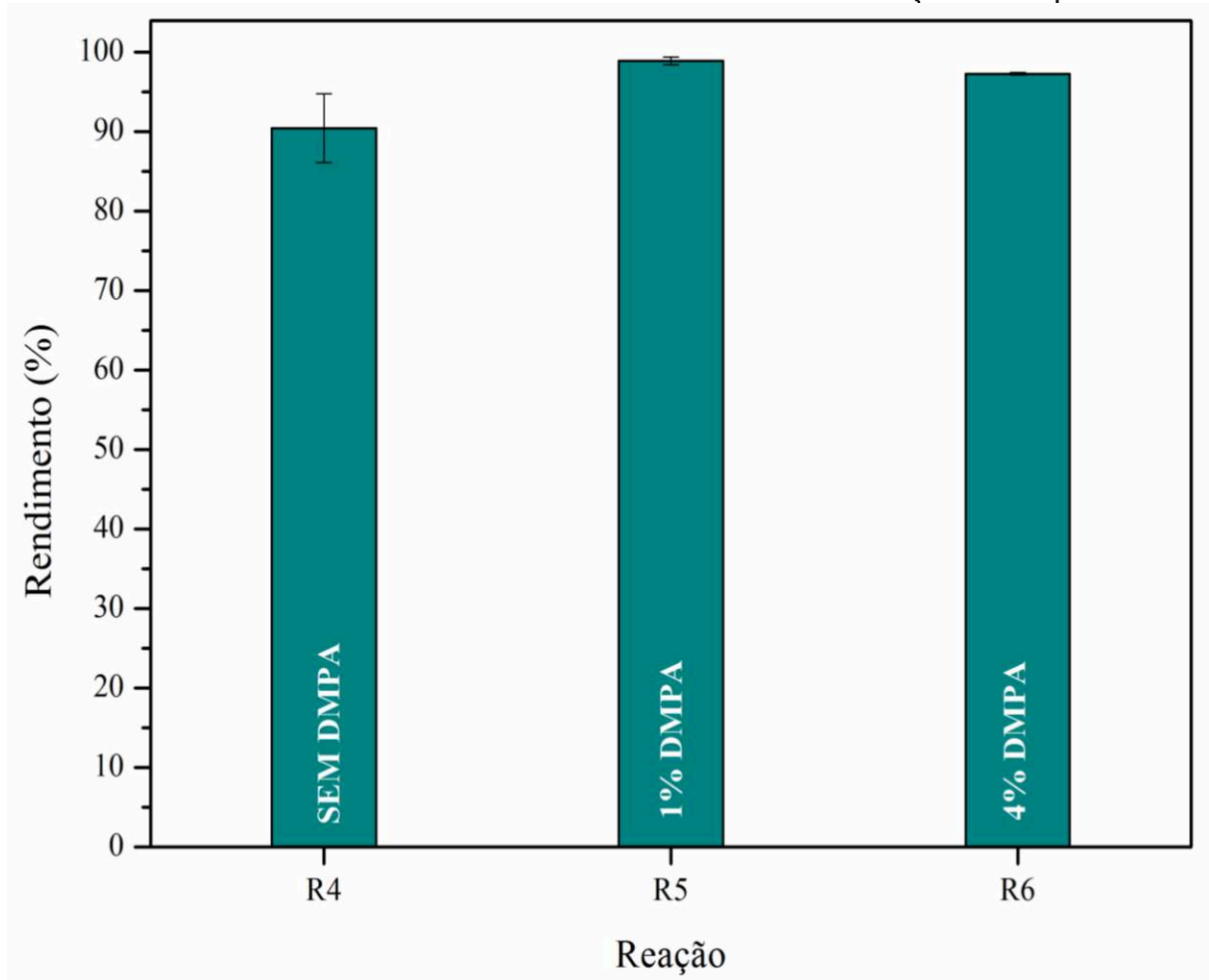
Reação	Iniciador	Quantidade de iniciador (mol%)*	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
R1	AIBN	-	1212 ± 13	1787 ± 8
R2		1	1405 ± 197	1980 ± 395
R3		4	1490 ± 116	2338 ± 257

*Porcentagem molar referente ao limoneno.

Fonte: Autor (2019).

Com base nessas informações, visando aumentar a conversão das insaturações internas e o crescimento da cadeia polimérica, foram realizadas fotopolimerizações com DMPA como fotoiniciador. Na Figura 9 pode ser observado o rendimento final destas fotopolimerizações. Em relação ao rendimento, foi possível observar um resultado semelhante às polimerizações com o AIBN, atingindo rendimentos acima de 90%.

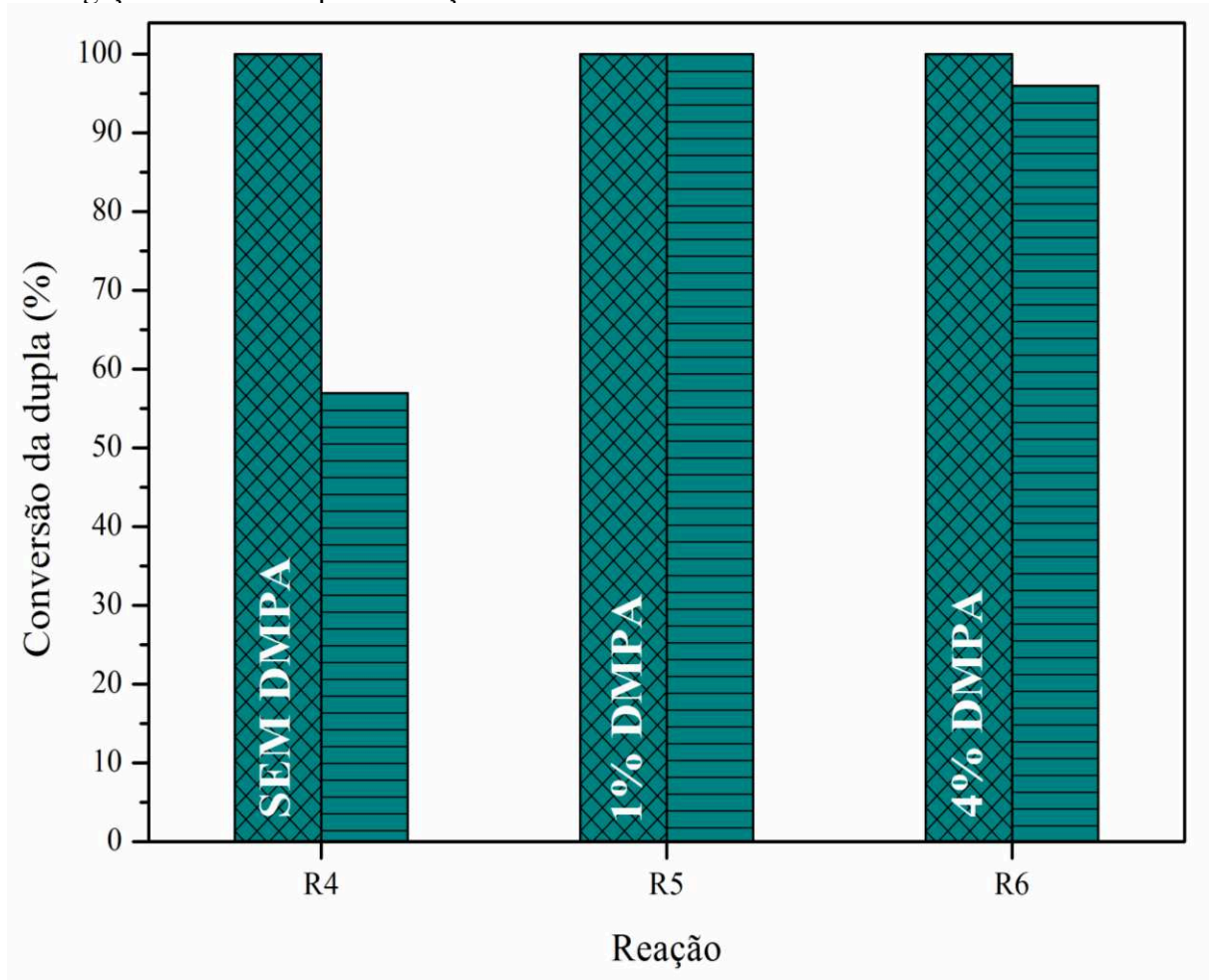
Figura 9 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o ditiol iniciadas com DMPA. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.



Fonte: Autor (2019).

Na conversão das duas diferentes duplas ligações do limoneno, mostrado na Figura 10, foi possível perceber uma conversão de aproximadamente 100% da dupla ligação externa em todas as proporções de iniciador utilizadas. Com relação a dupla ligação interna do limoneno, ao utilizar 1% de iniciador, observa-se um aumento no consumo da dupla ligação, quando comparado a reação sem a presença de iniciador. Em comparação à reação utilizando 4% de DMPA, observou-se uma leve redução. Esse fato pode eventualmente ser explicado pelo aumento na viscosidade do meio reacional, ocasionando assim uma redução na mobilidade das espécies reativas.

Figura 10 – Conversão determinada por ^1H RMN da (▣) dupla ligação externa e da (□) dupla ligação interna das polymerizações entre o limoneno e o ditiol iniciadas com DMPA.



Fonte: Autor (2019).

A Tabela 7 as massas molares médias para as polymerizações do limoneno com 1,4-butanoditiol iniciadas com DMPA. Pode ser observado que o uso de um fotoiniciador e o aumento de sua concentração resultam no aumento da massa molar, sendo alcançados valores de M_w de até 9006 g/mol.

Tabela 7 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com 1,4-butanoditiol iniciadas com DMPA e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.

Reação	Iniciador	Quantidade de iniciador (mol%)*	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
R4	DMPA	-	1266 ± 146	1854 ± 310
R5		1	2659 ± 283	4998 ± 954
R6		4	3553 ± 1529	9006 ± 2413

*Porcentagem molar referente ao limoneno.

Fonte: Autor (2019).

Comparando o efeito do tipo de iniciação na conversão das duplas ligações do limoneno para as reações com o ditiol (R1 a R6), pode-se concluir que as polimerizações tiol-eno fotoiniciadas com o iniciador DMPA (R5 e R6), apresentaram um aumento substancial na conversão das duplas ligações internas do limoneno, quando comparadas às polimerizações tiol-eno iniciadas com o iniciador térmico AIBN (R2 e R3). Observa-se também que a dupla ligação externa do limoneno é totalmente consumida para ambos os métodos de iniciação, uma vez que a insaturação externa do limoneno reage cerca de 7 vezes mais rápido do que a instauração interna (CLAUDINO; JONSSON; JOHANSSON, 2013).

Além da mudança no tipo de iniciador utilizado, pode-se observar também que nas reações fotoiniciadas (R5 e R6), a quantidade de fotoiniciador utilizada afeta a conversão da dupla ligação interna, tendo em vista que com uma maior concentração de fotoiniciador, o crescimento da cadeia polimérica e a viscosidade do meio reacional ficam mais acentuadas, ocasionando assim uma menor mobilidade das espécies reativas, gerando uma ligeira redução na conversão das duplas ligações internas.

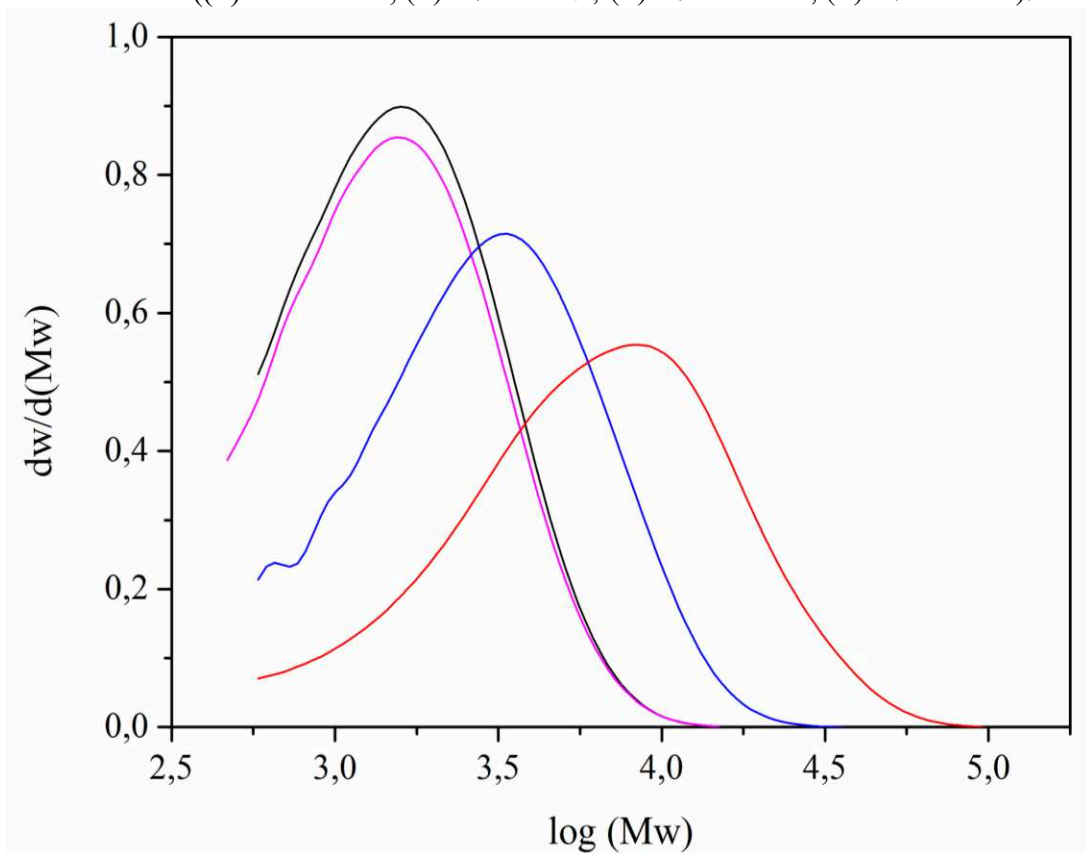
Através da técnica de fotopolimerização, altas conversões das duplas ligações do limoneno, tanto a externa quanto a interna, são alcançadas, quando comparadas à polimerização por iniciação térmica, mesmo sem a presença de qualquer tipo de iniciador, como no caso das reações R1 e R4 (KLEMM; ST. SENSFUSS, 1991; TÜRÜNÇ; MEIER, 2010).

Em relação aos resultados apresentados referentes ao crescimento da cadeia polimérica das reações entre o limoneno e o ditiol (R1 a R6), observa-se que a polimerização iniciada pelo iniciador térmico AIBN (R2), que apresentou uma conversão em torno de 50%

da insaturação interna, resultou em massas molares baixas, indicando assim, somente a formação de oligômeros. Entretanto, as reações fotoiniciadas com DMPA (R5 e R6), que apresentaram altas conversões da insaturação interna do limoneno (acima de 90%), apresentaram também um aumento considerável da massa molar. Quando comparadas às polimerizações utilizando um iniciador térmico (AIBN) na mesma concentração, obtêm-se aumentos de cerca de 90% de M_n e 150% de M_w (comparação entre a reação R5 e a R2). Estas maiores massas molares alcançadas nas reações fotoiniciadas também devem estar relacionadas a menor temperatura (40 °C) destas reações em relação a reação com iniciador térmico (80 °C). Além disso, observa-se também que o aumento da quantidade de fotoiniciador usada nas polimerizações, influencia o crescimento da cadeia polimérica, resultando em massas molares maiores, apresentando assim cadeias poliméricas com várias dezenas de unidades repetitivas, apesar de ocasionar uma ligeira redução na conversão da insaturação interna, como visto na Figura 10, na comparação das reações R5 e R6. Apesar da reação R5 apresentar conversão maior que 99%, a massa molar não apresentou um crescimento muito acentuado, sugerindo a ocorrência de reações de terminação, como as descritas na Figura 3, cessando o prolongamento da cadeia polimérica.

Os efeitos do tipo de iniciador e a quantidade utilizada nas polimerizações do limoneno com 1,4-butanoditiol podem ser observadas na Figura 11, onde está representada a comparação entre as curvas de distribuição de massas molares. Neste Figura é possível observar o alargamento e o descolamento da curva de distribuição de massas molares quando o iniciador térmico é substituído pelo fotoiniciador e também quando a concentração deste é aumentada.

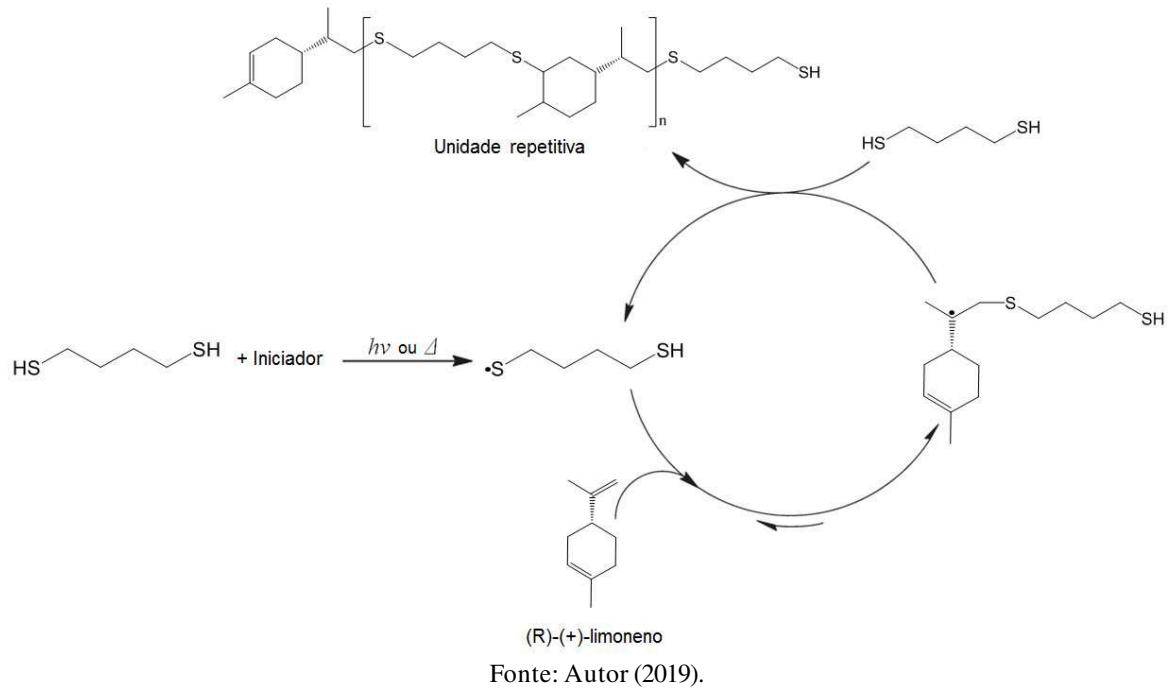
Figura 11 – Comparação entre as curvas de distribuição de massas molares das polymerizações do limoneno com 1,4-butanoditiol utilizando diferentes tipos e quantidades de iniciador ((■) 1% AIBN ; (■) 4% AIBN ; (■) 1% DMPA ; (■) 4% DMPA).



Fonte: Autor (2019).

O esquema da polymerização tiol-eno do limoneno com o 1,4-butanoditiol pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 – Esquema da polimerização tiol-eno do limoneno com o 1,4-butanoditiol.

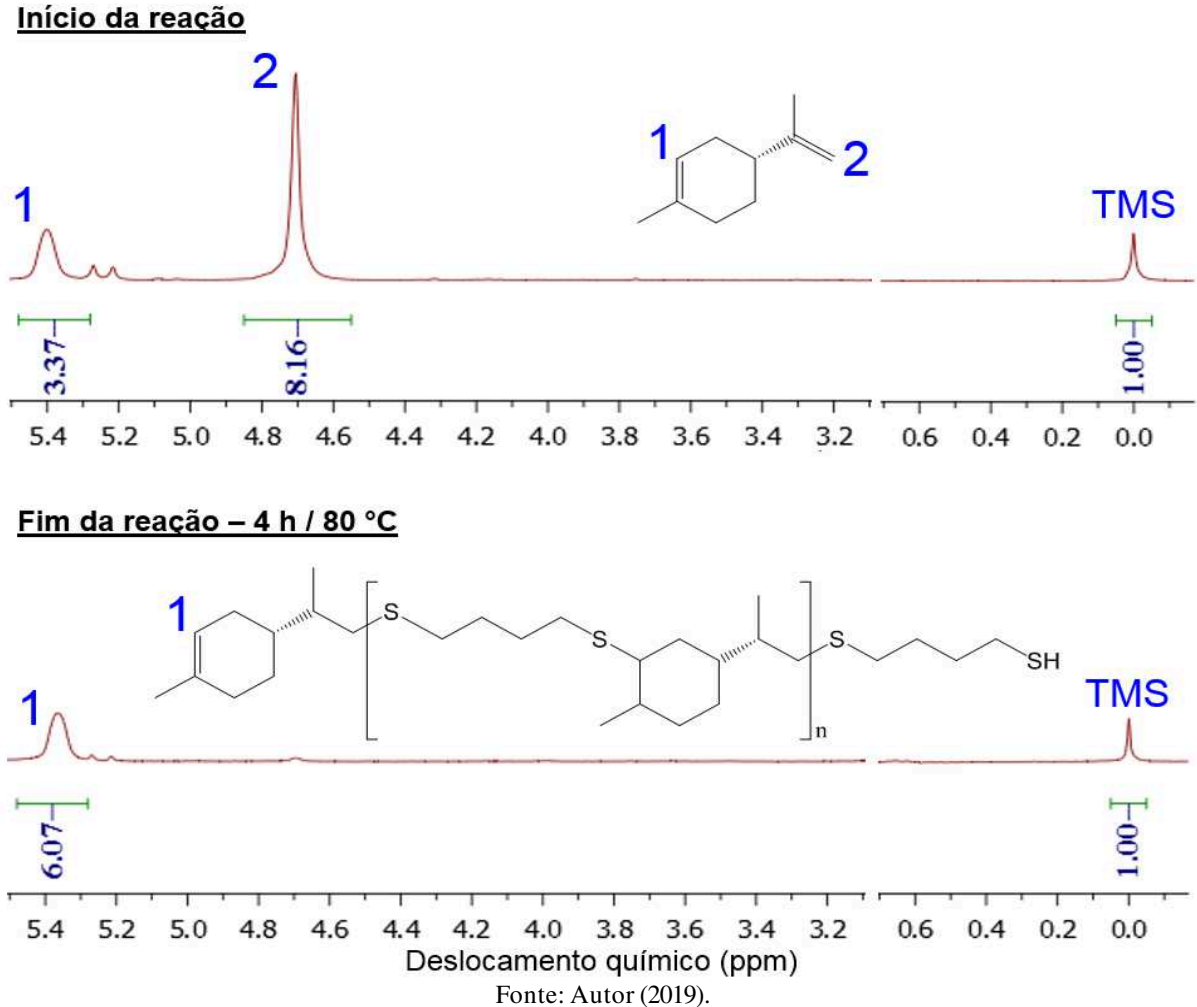


Um esquema mais detalhado da polimerização tiol-eno do limoneno com o 1,4-butanoditiol pode ser visto no APÊNDICE A, onde são mostradas as etapas de iniciação, propagação e transferência de cadeia.

Para fins de ilustração, na Figura 13, são apresentados os espectros de ^1H RMN da polimerização tiol-eno do limoneno e do 1,4-butanoditiol, iniciada com o iniciador térmico AIBN. Nos espectros de ^1H RMN estão indicadas as áreas dos picos característicos das insaturações internas (1) e externas (2) do limoneno, juntamente com a área do pico de referência (área referente ao TMS), os quais foram usados para o cálculo das conversões.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3 , δ): -0,05 – 0,05 (TMS, 12H, 4x- CH_3), 4,55 – 4,85 (Insaturação externa, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5,28 – 5,48 (Insaturação interna, 1H, $\text{C}=\text{CH}$) ppm.

Figura 13 – Espectros de ^1H RMN da polimerização tiol-eno do limoneno e do 1,4-butanoditiol, iniciada com o iniciador térmico AIBN, mostrando os picos característicos das insaturações externas e internas do limoneno e o seu respectivo consumo no final da reação, como também o pico característico de TMS.

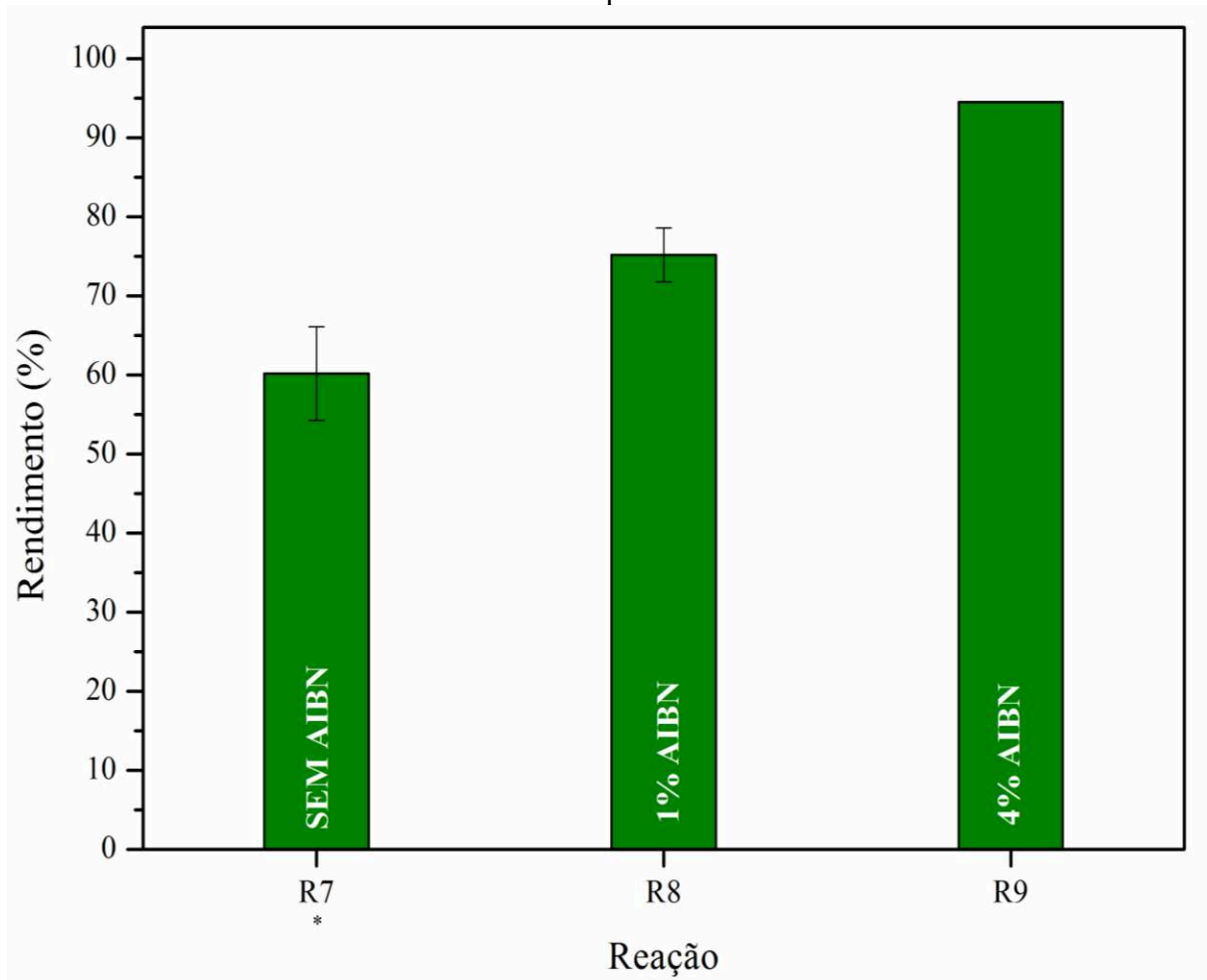


4.2 REAÇÕES ENTRE O LIMONENO E O TETRAQUIS(3-MERCAPTOPROPIONATO) DE PENTAERITRITOL

Com o objetivo de estudar a reticulação através do uso de um tetraiol, foram realizadas reações entre o limoneno e o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, que apresenta alta reatividade em condições brandas de processo e não leva a produção de coprodutos indesejados. Com base no rendimento final das reações apresentados na Figura 14, foi possível observar que para as reações termicamente iniciadas com o AIBN, houve um

aumento do rendimento com o aumento da quantidade de iniciador utilizada, chegando a atingir rendimentos acima de 90%.

Figura 14 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o tetratiol termicamente iniciadas com AIBN. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.

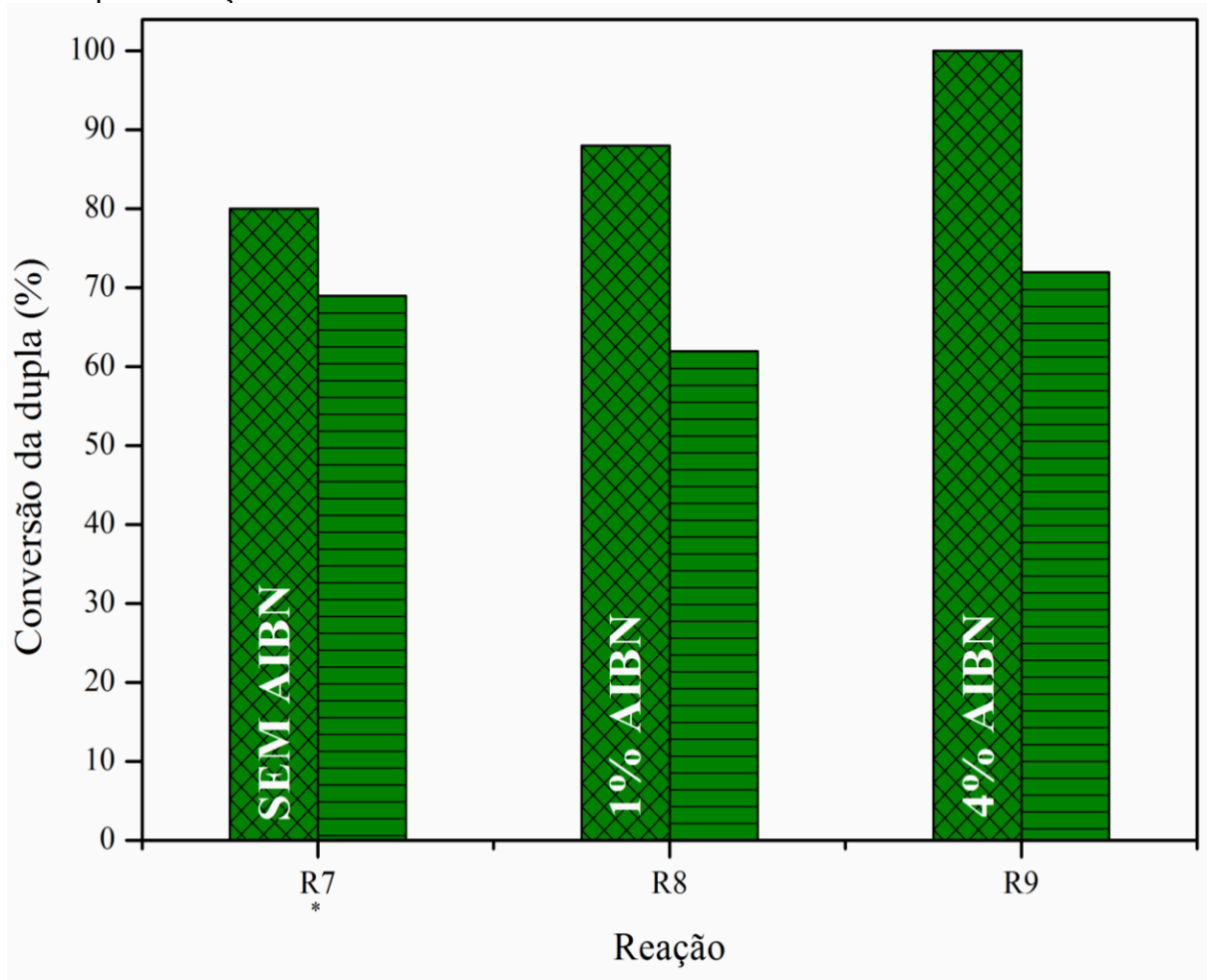


* Reação não apresentou homogeneidade.

Fonte: Autor (2019).

Para uma análise mais detalhada da conversão dos dois diferentes tipos de dupla ligação presentes no limoneno, foi realizado o cálculo da conversão da dupla ligação externa e da dupla ligação interna do limoneno, onde na Figura 15 foi possível perceber que as polimerizações também apresentaram altas conversões da dupla ligação externa. Com relação a dupla ligação interna, foi possível perceber leves aumentos quando aumentada a quantidade de iniciador utilizada, passando de 1% para 4%.

Figura 15 – Análise da conversão da (▣) ligação externa e da (▢) ligação interna das polimerizações entre o limoneno e o tetratiol termicamente iniciadas com AIBN.

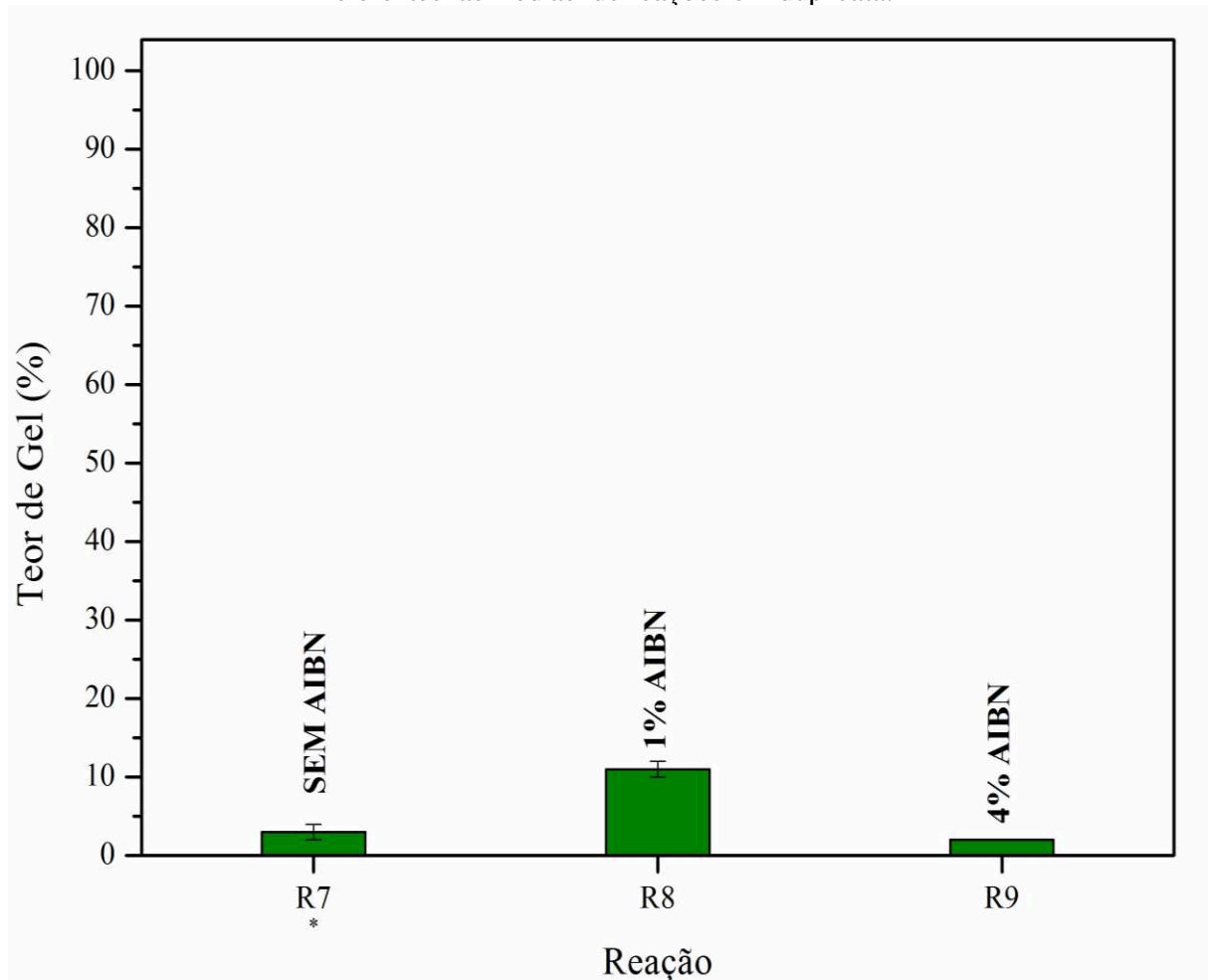


* Reação não apresentou homogeneidade.

Fonte: Autor (2019).

Porém, ao realizar a análise do teor de gel para essas amostras, apresentado na Figura 16, as reações não resultaram em um teor de polímero reticulado expressivo, atingindo menos de 15% de teor de gel.

Figura 16 – Teor de gel das polymerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.



* Reação não apresentou homogeneidade.

Fonte: Autor (2019).

A Tabela 8 mostra as massas molares médias para as reações entre o LIM e o tetratiol, onde verificou-se um aumento substancial na massa molar com o aumento na quantidade de iniciador utilizada.

Tabela 8 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol termicamente iniciadas com AIBN e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.

Reação	Iniciador	Quantidade de iniciador (mol%)*	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
R7	AIBN	-	900 ± 60	1335 ± 156
R8		1	1276 ± 34	1990 ± 100
R9		4	2238 ± 359	28078 ± 16377

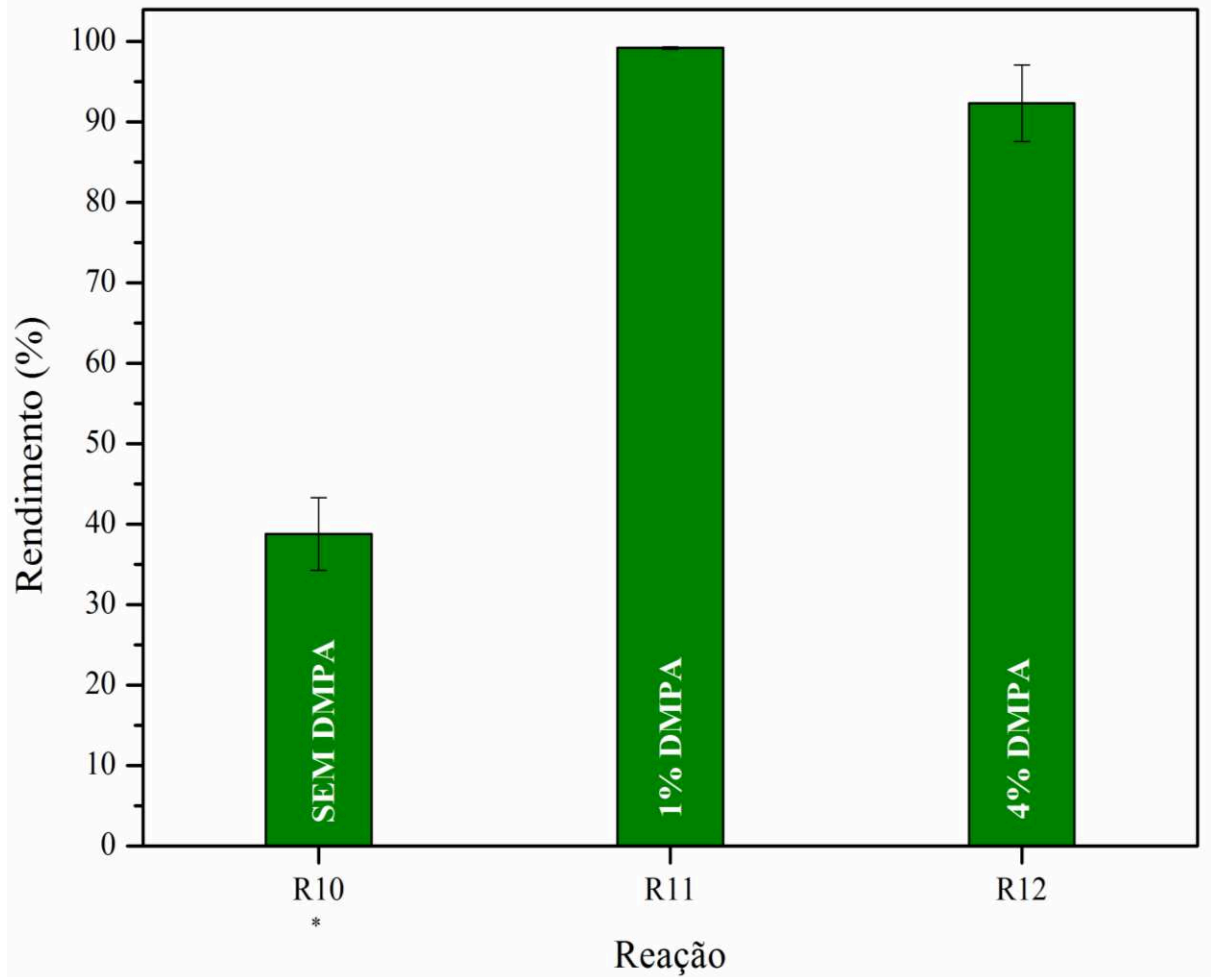
*Porcentagem molar referente ao limoneno.

Fonte: Autor (2019).

Sem a presença do iniciador AIBN, na reação R7, não foi possível obter um resultado representativo, visto que as amostras apresentaram heterogeneidade, gerando uma imprecisão na amostragem.

Com base nessas informações, visando aumentar a conversão das insaturações internas e o teor de gel, foram realizadas fotopolimerizações com DMPA. Na Figura 17 o rendimento final das reações foi apresentado, mostrando um resultado semelhante nas duas porcentagens de iniciador utilizada, atingindo rendimentos acima de 90%.

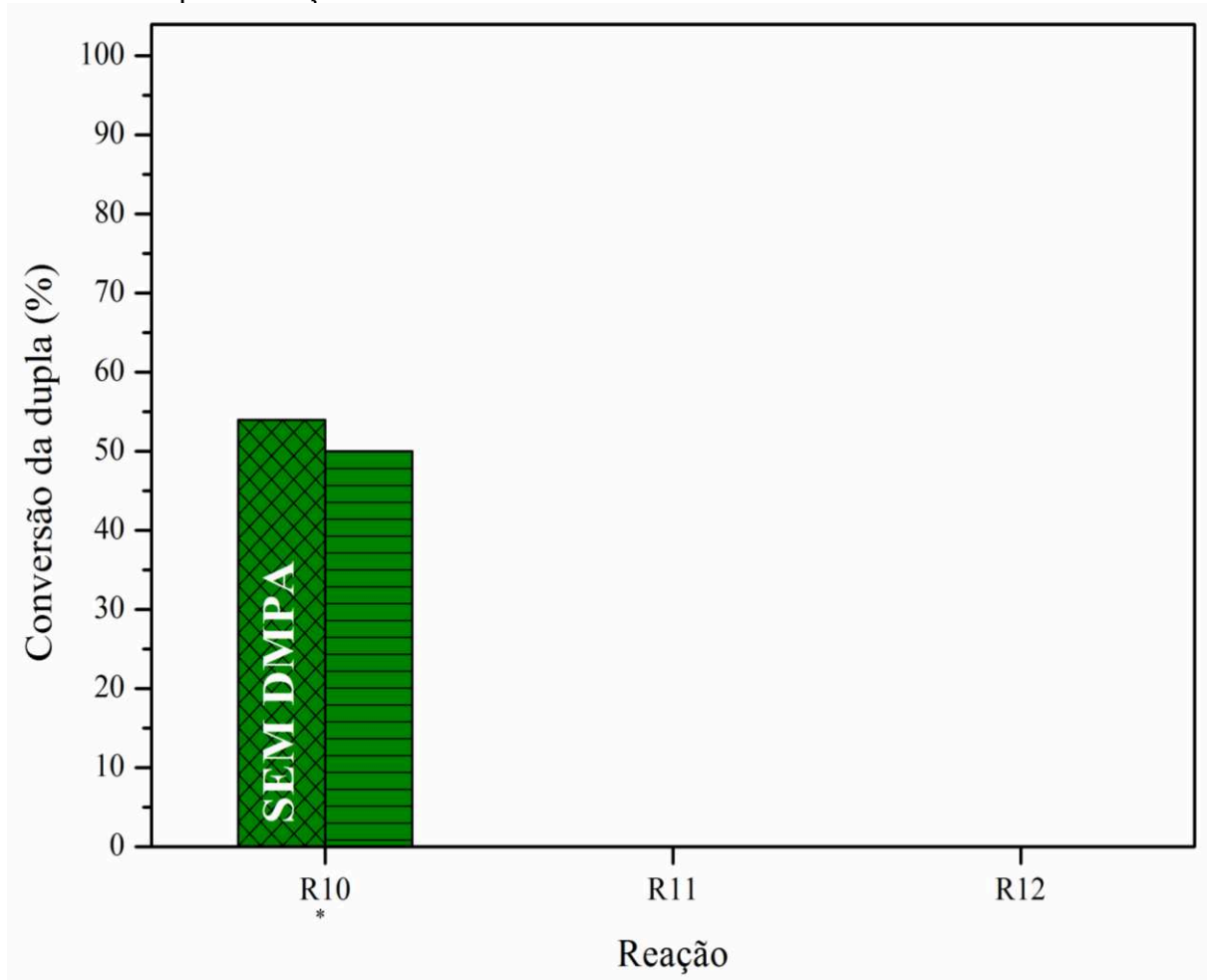
Figura 17 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o tetratiol iniciadas com DMPA. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.



* Reação não apresentou homogeneidade.
Fonte: Autor (2019).

A Figura 18 apresenta a conversão das duplas ligações externa e interna do limoneno determinadas a partir dos espectros do ^1H RMN para a fotopolimerização sem a presença de DMPA, para as reações com DMPA não foi possível solubilizar o polímero no solvente da análise. Adicionalmente, é importante mencionar que a amostra da reação R10 não era homogênea e, portanto, o resultado apresentado na Figura 18 pode não ser representativo da reação como um todo.

Figura 18 – Análise da conversão da (▣) ligação externa e da (▢) ligação interna das polimerizações entre o limoneno e o tetratiol iniciadas com DMPA.

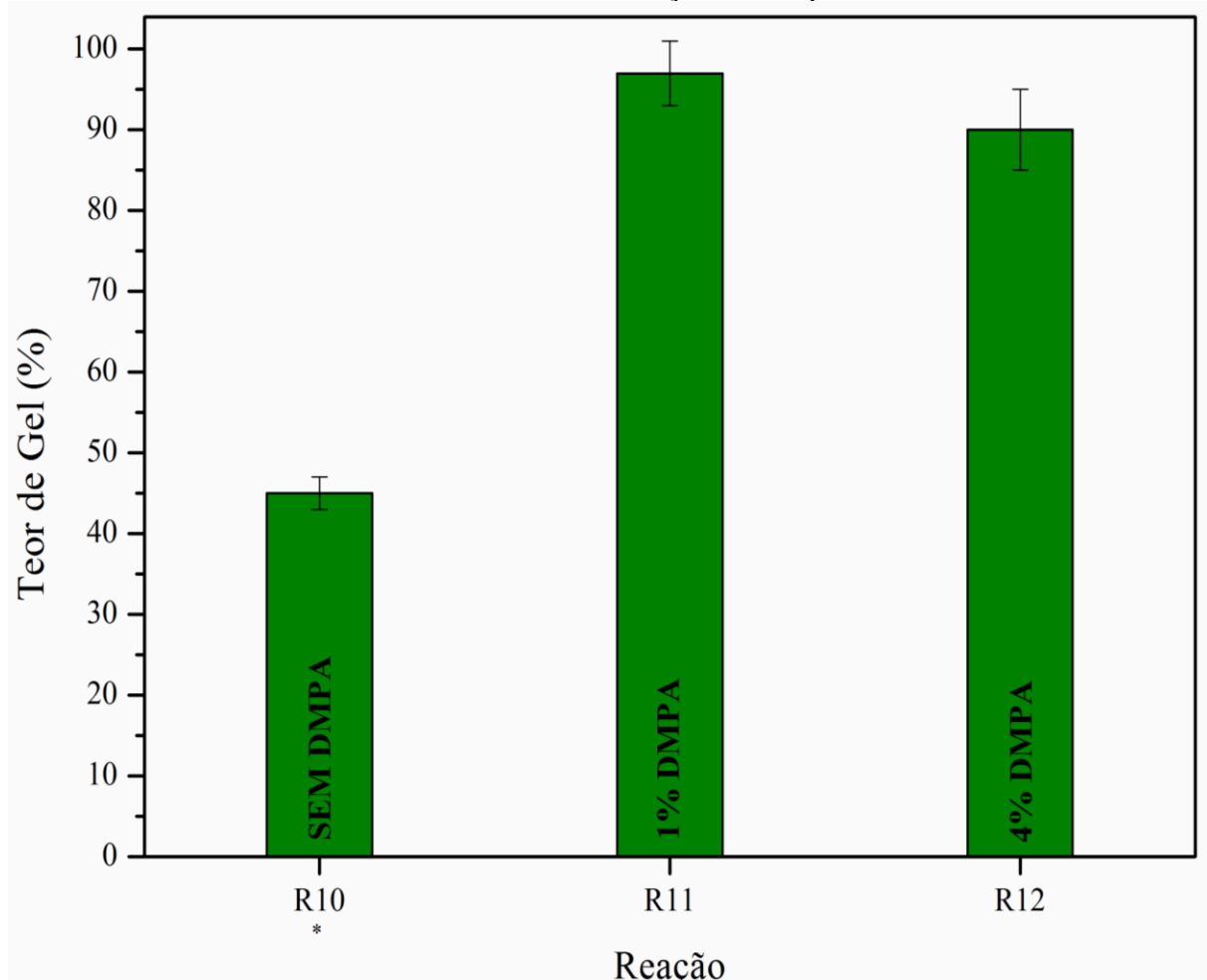


* Reação não apresentou homogeneidade.

Fonte: Autor (2019).

Para as outras reações, R11 e R12, cujas amostras não puderam ser analisadas por ^1H RMN por falta de solubilidade, foi quantificado o teor de gel do polímero e este foi expressivo, atingindo valores acima de 85% como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 – Teor de gel das polimerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.



* Reação não apresentou homogeneidade.

Fonte: Autor (2019).

As massas molares médias destas reações são apresentadas na Tabela 9, é possível observar que a fração solúvel das amostras reticuladas apresentaram massas molares médias parecidas com àquelas das polimerizações realizadas com o iniciador térmico com 1% de AIBN (R8), porém substancialmente inferiores àquelas das polimerizações realizadas com 4% de AIBN (R9). Este resultado se deve ao elevado teor de gel das reações R11 e R12, uma vez que cadeias poliméricas maiores tem maior probabilidade de formar polímero reticulado, resultado em uma redução da massa molar do polímero solúvel com o aumento do teor de gel.

Tabela 9 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polymerizações do limoneno com tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol iniciadas com DMPA e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.

Reação	Iniciador	Quantidade de iniciador (mol%)*	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
R10	DMPA	-	-	-
R11		1	1400 ± 142 [▲]	2158 ± 286 [▲]
R12		4	1624 ± 91 [▲]	2644 ± 220 [▲]

*Porcentagem molar referente ao limoneno.

[▲]Teor de gel ≥ 85%.

Fonte: Autor (2019).

Em análise aos resultados referentes à conversão das duplas ligações do limoneno para as reações com o tetratiol (R7 a R12), observa-se que para as reações fotoiniciadas com DMPA (R11 e R12), não foi possível obter a conversão das ligações duplas do limoneno pela técnica de ¹H RMN, visto que o polímero final obtido não apresenta solubilidade no clorofórmio deuterado, solvente utilizado para realizar a análise e o cálculo da conversão das duplas ligações do limoneno. Além disso, tem-se que para as reações R7 e R10 o cálculo da conversão das duplas ligações do limoneno pode ter sido afetado, devido a imprecisão da amostragem, visto que o produto formado não é homogêneo.

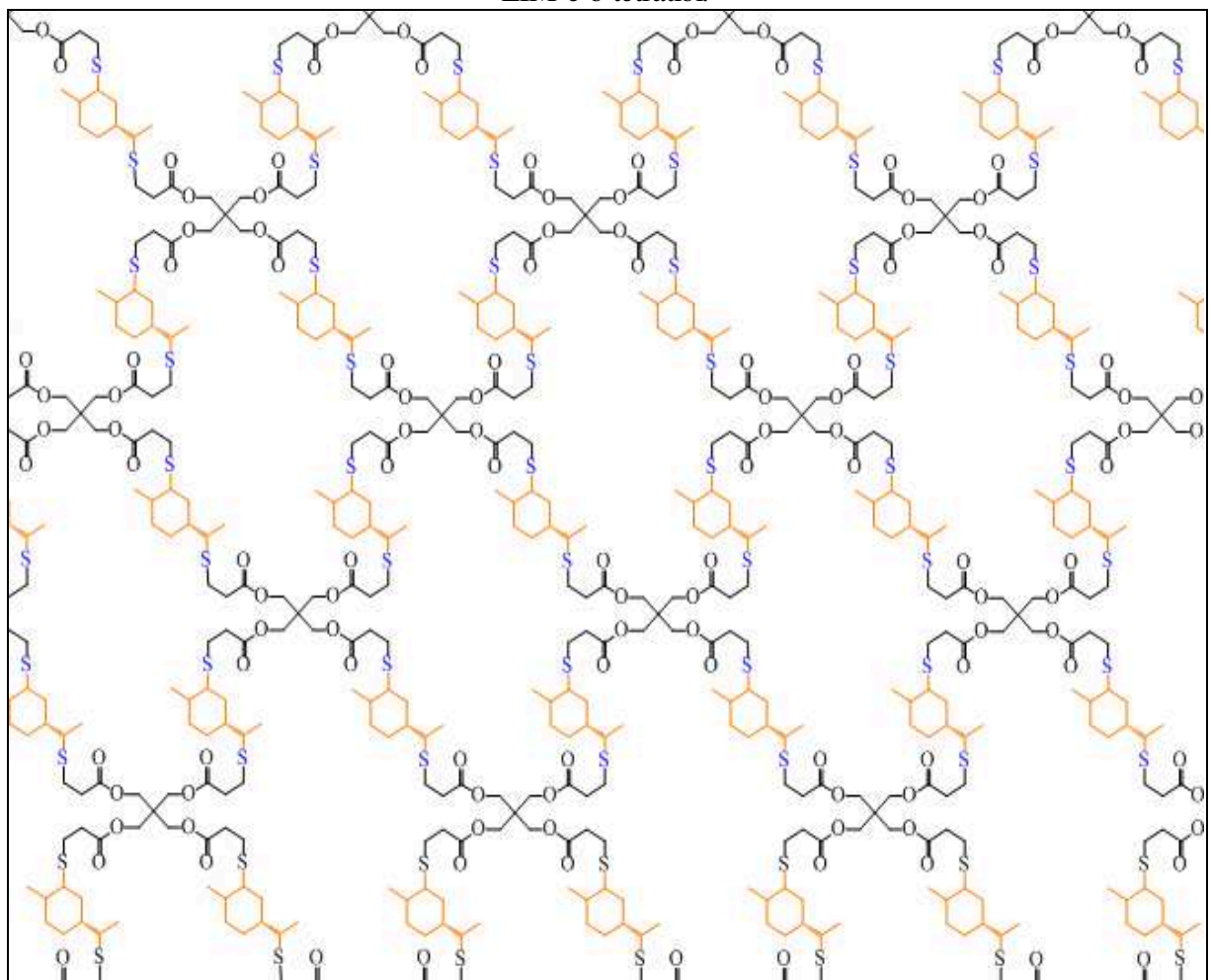
Para as reações iniciadas com o iniciador térmico AIBN (R8 e R9), nota-se que a quantidade de iniciador utilizada afeta a conversão das duplas ligações internas do limoneno, como também favorece o aumento da conversão das duplas ligações externas, obtendo-se valores próximos ao encontrado na polymerização tiol-eno entre o LIM e o ditiol (R2).

Em relação aos resultados apresentados referentes ao crescimento da cadeia polimérica, pode-se observar que as polymerizações iniciadas pelo iniciador térmico AIBN (R8 e R9) apresentaram um acentuado aumento da massa molar com o aumento da concentração de iniciador utilizado. Para as reações fotoiniciadas com DMPA (R11 e R12), só foi possível observar o rendimento da reação final, visto que não foi possível determinar a conversão das insaturações externa e interna do limoneno através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (¹H RMN), uma vez que as reações com o fotoiniciador DMPA resultaram em um polímero com teores de gel superiores a 85% (R11, R12 e R15) para ambas as proporções de

DMPA utilizadas. Nos resultados apresentados na Tabela 9 pode-se observar que a fração solúvel do polímero formado nas reações fotoiniciadas com DMPA (R11 e R12) é composta por oligômeros, apresentando em torno de 2 a 3 unidades repetitivas. Entretanto, nestas reações a fração solúvel representa menos de 15% do polímero formado (Figura 19).

Para fins de ilustração, tem-se a seguir a possível estrutura das amostras reticuladas, considerando a reação de todos os 4 grupos tiol do tetratiol com as duplas do limoneno.

Figura 20 – Representação da possível estrutura das amostras reticuladas das reações entre o LIM e o tetratiol.



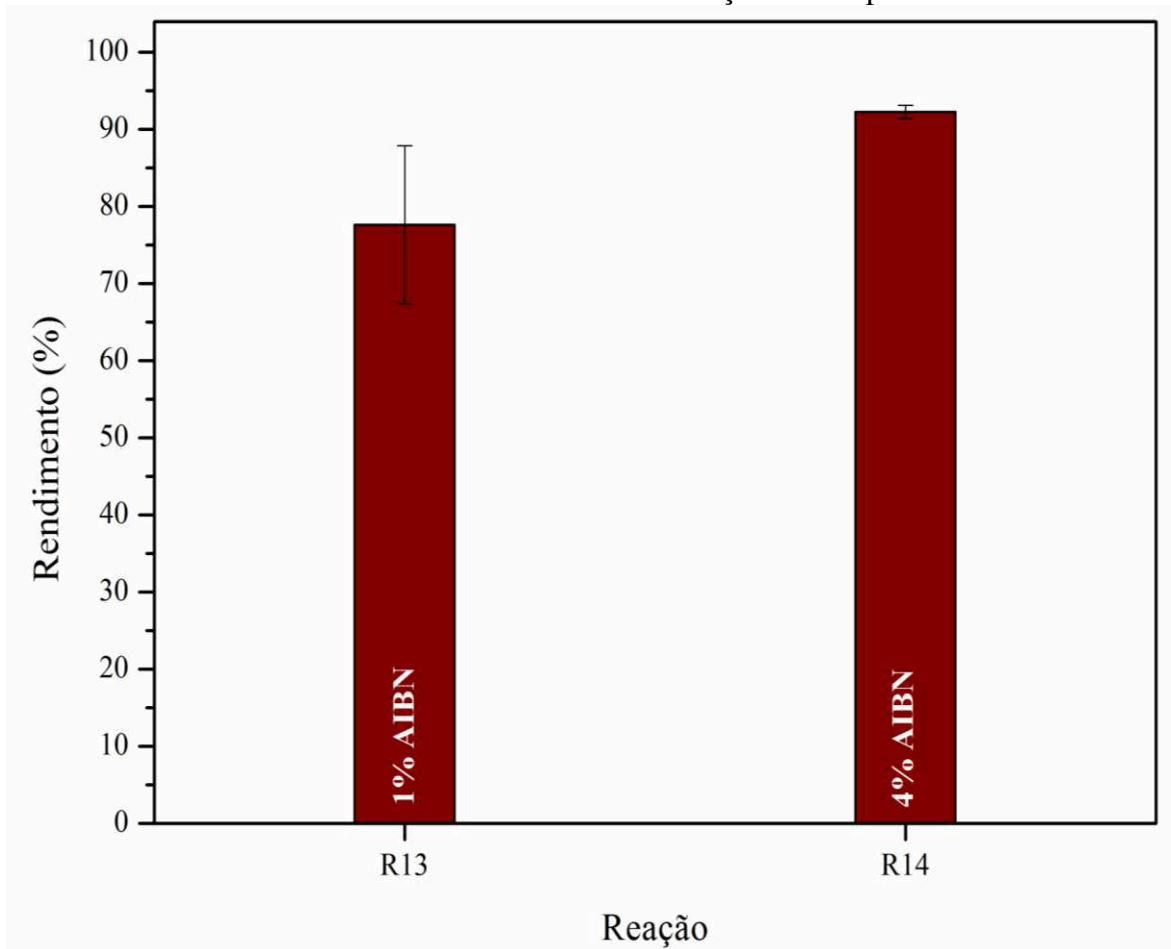
Fonte: Autor (2019).

4.3 REAÇÕES ENTRE O LIMONENO, O 1,4-BUTANODITIOIOL E O TETRAQUIS(3-MERCAPTOPROPIONATO) DE PENTAERITRITIOIOL

Realizando uma comparação com as reações iniciadas com AIBN (R8 e R9), observa-se um aumento expressivo no teor de polímero reticulado para as reações iniciadas com DMPA (R11 e R12), atingindo valores superiores a 85%. Outro fator importante a destacar nessas reações foi a não miscibilidade entre o limoneno e o tetratiol, gerando imprecisão nas amostragens das reações sem iniciador (R7 e R10). Desta forma, visando verificar se é possível reduzir o teor de polímero reticulado e também para contornar essa não homogeneidade do sistema, foram realizadas reações entre o limoneno e o tetratiol utilizando o ditiol como um composto compatibilizante e reativo nas reações.

Nos resultados apresentados na Figura 21 foi observado que essas reações apresentaram um rendimento final semelhante as demais reações, acima de 75%.

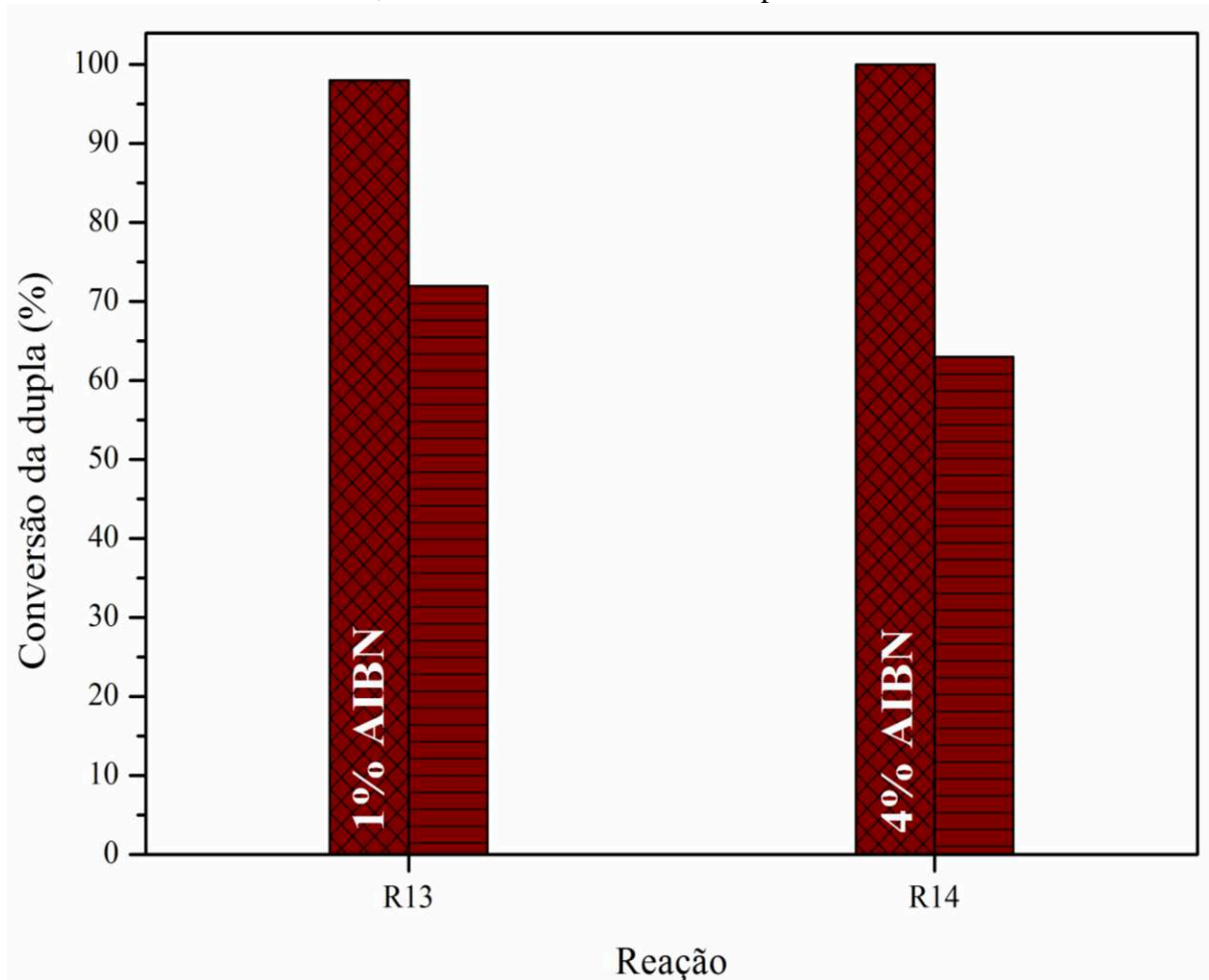
Figura 21 – Rendimento determinado por gravimetria das reações entre o limoneno e o tetratiol termicamente iniciadas com AIBN, utilizando o ditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.



Fonte: Autor (2019).

Com relação às conversões das duplas ligações do limoneno apresentadas na Figura 22, foram observadas conversões superiores a 95% das ligações externas. Porém, para as ligações internas, foi observado um leve decaimento na conversão com o aumento da concentração de AIBN, podendo também estar relacionado com um aumento na viscosidade do meio reacional, ocasionando assim uma redução na mobilidade das espécies reativas.

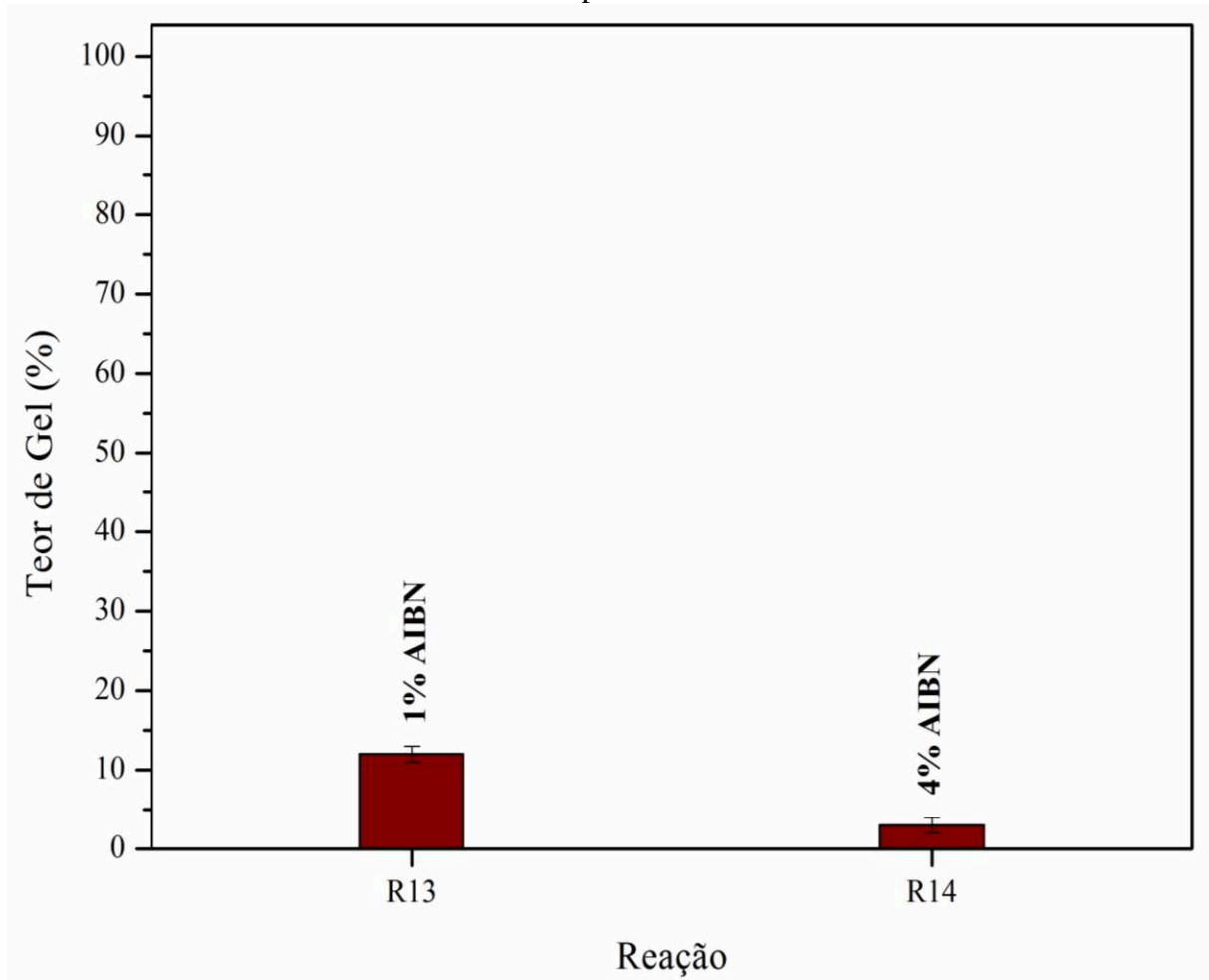
Figura 22 – Conversão determinada por $^1\text{H RMN}$ da (▣) dupla ligação externa e da (▢) dupla ligação interna das polymerizações entre o limoneno e o tetratiol termicamente iniciadas com AIBN, utilizando o ditioi como compatibilizante.



Fonte: Autor (2019).

Novamente as amostras do polímero destas reações realizadas com AIBN apresentaram baixos teores de gel para (Figura 23), assim como nas reações entre o limoneno e o tetratiol, utilizando AIBN como iniciador (R8 e R9), atingindo menos de 15% de teor de polímero reticulado.

Figura 23 – Análise do teor de gel das polymerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol, utilizando o ditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.



Fonte: Autor (2019).

Outra semelhança entre essas reações e as reações entre o LIM e o tetratiol (R8 e R9) foi observada nas massas molares médias, apresentadas na Tabela 10, na qual foi possível observar um substancial crescimento de cadeia quando aumentada a concentração de iniciador utilizada.

Tabela 10 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol termicamente iniciadas com AIBN e determinadas por GPC, utilizando o 1,4-butanoditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.

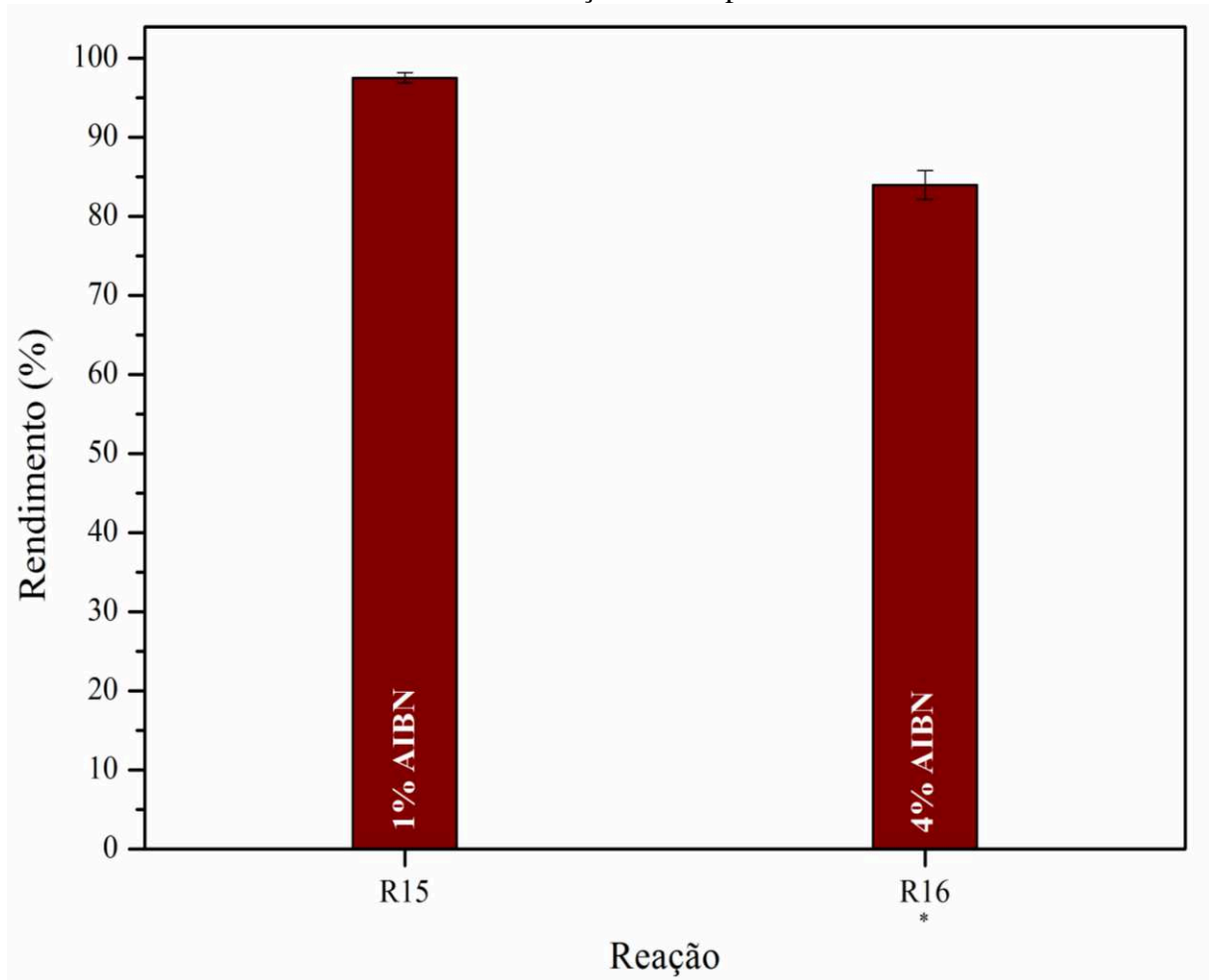
Reação	Iniciador	Quantidade de iniciador (mol%)*	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
R13	AIBN	1	1382 ± 5	2230 ± 1
R14		4	2290 ± 170	12668 ± 1131

*Porcentagem molar referente ao limoneno.

Fonte: Autor (2019).

Assim como nas outras polimerizações, reações com o fotoiniciador DMPA foram realizadas para estudar os efeitos na conversão das ligações internas do limoneno, no crescimento da cadeia polimérica e no teor de reticulação das amostras. Com isso, pôde-se observar na Figura 24 que os rendimentos finais das reações foram superiores a 80%.

Figura 24 – Análise de rendimento por gravimetria das reações entre o limoneno e o tetratiol iniciadas com DMPA, utilizando o ditioi como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.

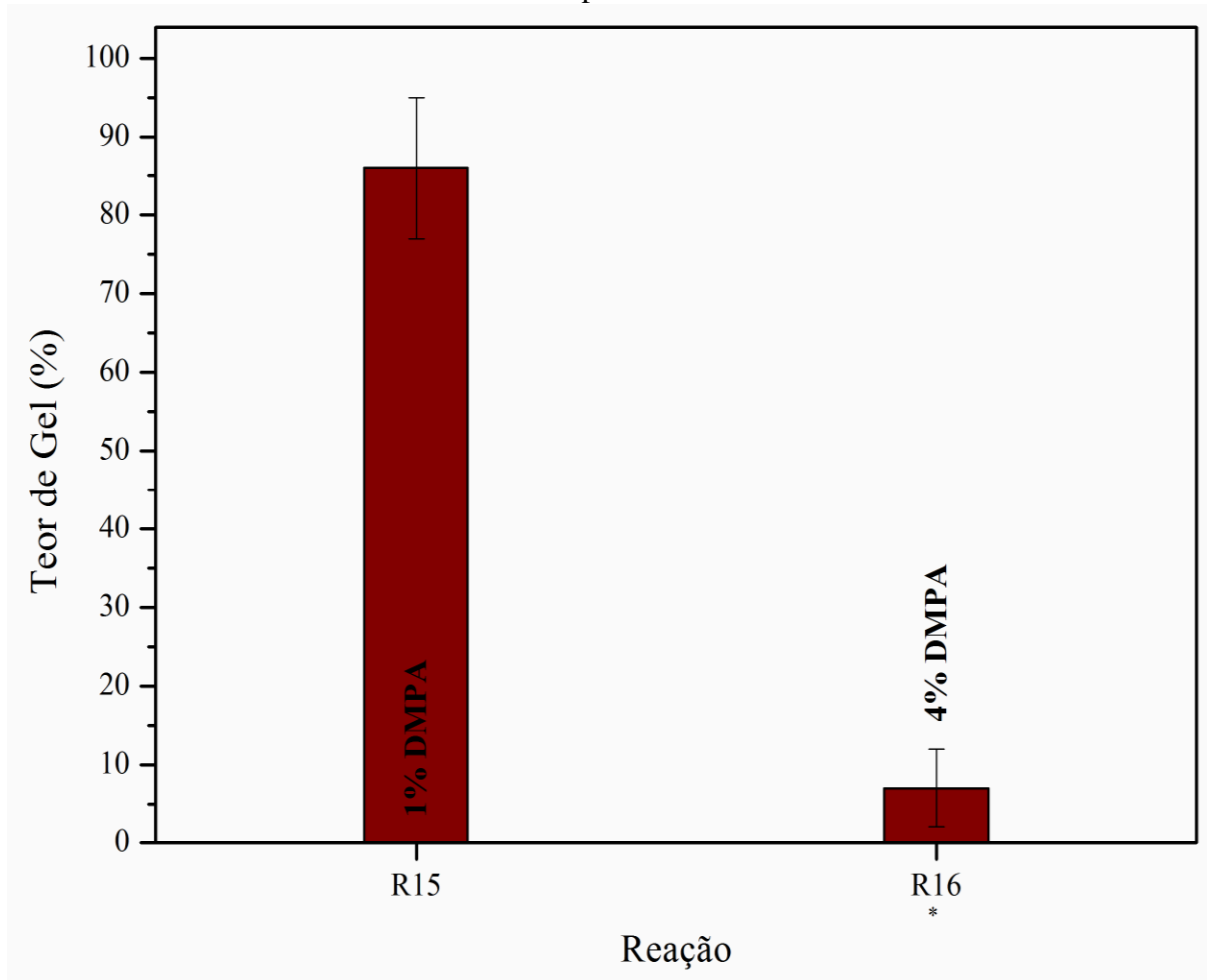


* Reação não apresentou homogeneidade.

Fonte: Autor (2019).

Para estas reações não foi possível determinar a conversão das duplas ligações do limoneno, visto que as amostras não apresentaram solubilidade no clorofórmio, uma vez que os teores de gel das amostras (Figura 25) atingiram valores superiores a 85%. Com exceção à reação R16, que não apresentou homogeneidade ao final da reação.

Figura 25 – Análise do teor de gel das polymerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol, utilizando o ditiol como compatibilizante. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.



* Reação não apresentou homogeneidade.

Fonte: Autor (2019).

Comparando as massas molares médias (Tabela 11) com as das reações iniciadas com o AIBN (R13 e R14) na Tabela 10, é possível observar que a fração solúvel das amostras reticuladas apresentaram massas molares médias semelhantes àquelas das polymerizações realizadas com o iniciador térmico AIBN, com exceção à reação R16, que não apresentou homogeneidade ao final da reação.

Tabela 11 – Massas molares médias numéricas (Mn) e mássicas (Mw) das polimerizações do limoneno com tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol iniciadas com DMPA, utilizando o 1,4-butanodiol como compatibilizante e determinadas por GPC. Os valores são referentes as médias de reações em duplicata.

Reação	Iniciador	Quantidade de iniciador (mol%)*	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
R15	DMPA	1	1422 ± 283▲	6432 ± 4506▲
R16		4	2277 ± 323▲	26716 ± 4914▲

*Porcentagem molar referente ao limoneno.

▲Teor de gel ≥ 85%.

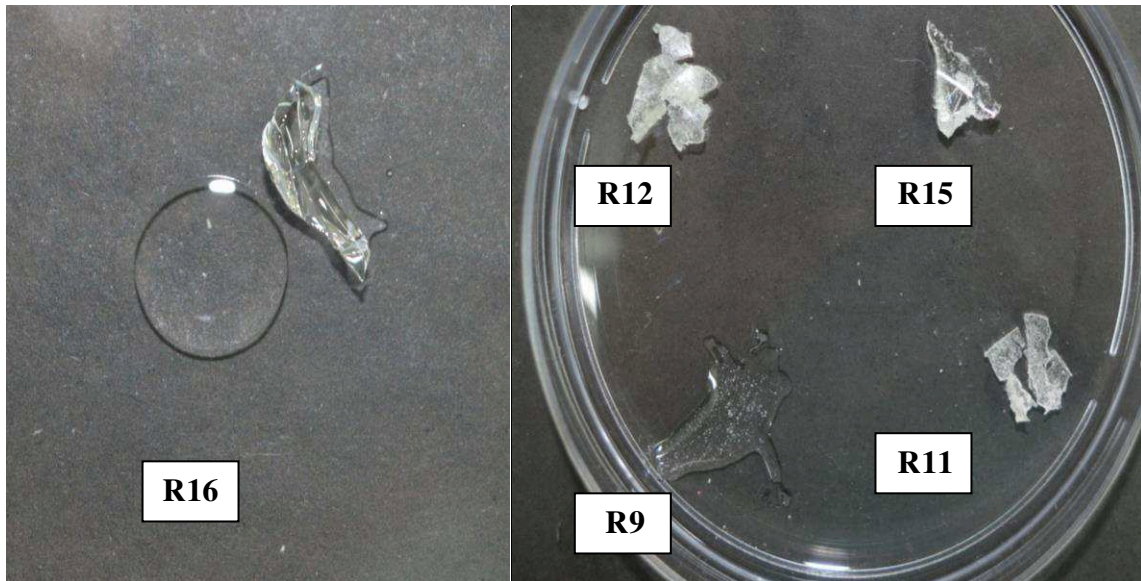
Fonte: Autor (2019).

Para as polimerizações tiol-eno termicamente iniciadas com AIBN (R13 e R14), observa-se que o aumento na quantidade de iniciador utilizada, ocasiona um aumento discreto na conversão da dupla ligação externa do limoneno, porém, um decréscimo é observado na conversão da dupla ligação interna, uma vez que, assim como observado nas fotopolimerizações, uma quantidade maior de iniciador pode afetar a mobilidade das espécies reativas no meio reacional. Já com relação ao crescimento da cadeia polimérica, observa-se que a quantidade de iniciador utilizado nas polimerizações, afeta substancialmente as massas molares médias.

Observa-se também que a polimerização iniciada pelo iniciador térmico AIBN (R13), na reação do limoneno com ditiol e tetratiol, apresentou massas molares médias semelhantes às das demais reações utilizando a mesma proporção de iniciador térmico, 1% AIBN (R2 – só com o ditiol e R8 – só com o tetratiol).

A seguir, na Figura 26, pode-se observar as duas fases presentes no produto da reação R16, juntamente com os polímeros reticulados (R11, R12 e R15) e uma amostra (R9), onde mostra a característica viscosa do produto final das demais reações.

Figura 26 – Produto final obtido nas polimerização tiol-eno das reações R9, R11, R12, R15 e R16.



Fonte: Autor (2019).

De modo geral, na presença de iniciador (AIBN ou DMPA), rendimentos acima de 70% foram obtidos para as polimerizações tiol-eno (R2, R3, R5, R6, R8, R9, R11, R12, R13, R14, R15).

Através do rendimento final, obtido por gravimetria, não é possível determinar se a quantidade de iniciador utilizado nas polimerizações tiol-eno foi um fator relevante nas reações, uma vez que as reações apresentaram rendimentos próximos, expondo uma característica marcante para reações tiol-eno, altos rendimentos ao final das reações (HOYLE; LEE; ROPER, 2004).

As polimerizações tiol-eno fotoiniciadas com 1% de DMPA (R5, R11 e R15) mostraram rendimentos superiores quando comparadas às reações iniciadas com um iniciador térmico na mesma proporção, 1% AIBN (R2, R8 e R13). Já nas reações utilizando 4% de fotoiniciador DMPA (R6, R12 e R16) não foi observado efeito claro da substituição do iniciador térmico pela fotopolimerização com relação ao rendimento pois todas apresentaram valores elevados.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta seção estão apresentadas as considerações finais do presente trabalho. Na primeira seção, 5.1, são apresentadas as conclusões obtidas na realização deste trabalho. Na seção 5.2 são listadas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÃO

O presente trabalho realizou o estudo das polimerizações tiol-eno do limoneno (LIM) utilizando como grupamento tiol o 1,4-butaditiol (ditiol) e tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (tetratiol), realizando uma avaliação das diferenças entre uma polimerização utilizando como iniciador térmico o α,α' -azobisisobutironitrila (AIBN) e uma fotopolimerização utilizando o fotoiniciador 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA). Nas avaliações com relação ao rendimento final da reação, foi observado que as polimerizações, usando o iniciador AIBN ou DMPA, apresentaram rendimentos elevados, acima de 70%. Ao avaliar a diferença na proporção de iniciador utilizada, foi observado que o rendimento final das reações tiol-eno, com a utilização de 1% de iniciador, as fotopolimerizações com o DMPA apresentaram rendimentos superiores quando comparadas às reações iniciadas com o iniciador térmico AIBN. Já com a utilização de 4% de iniciador, não foi possível observar uma tendência clara. A partir de medidas gravimétricas para avaliação do rendimento final, foi possível observar que a técnica se mostrou pouco adequada, visto que o tetratiol apresenta baixa volatilidade, além de não ser completamente miscível com o limoneno.

Com a limitação apresentada na técnica de gravimetria, com a avaliação do rendimento final da reação, análises de ^1H RMN foram úteis para a determinação do consumo dos dois diferentes tipos de ligações duplas do limoneno. Nas polimerizações tiol-eno do limoneno com o ditiol utilizando o iniciador térmico AIBN ou o fotoiniciador DMPA nota-se uma conversão >99% da dupla ligação externa do limoneno e um aumento do consumo da dupla ligação interna quando alterada a proporção de iniciador utilizada, com exceção para a reação utilizando 4% de DMPA, uma vez que uma maior quantidade de fotoiniciador, ocasiona uma menor conversão, pois o crescimento da cadeia polimérica e a viscosidade do meio reacional ficam mais acentuadas, ocasionando assim uma menor mobilidade das espécies reativas.

Ao caracterizar o material obtido quanto ao seu teor de gel, observou-se que as reações fotoiniciadas envolvendo o tetratiol levaram à formação de polímero reticulado com teor de gel acima de 85%. Em conclusão, têm-se que as polimerizações tiol-eno do LIM com o ditiol fotoiniciadas com DMPA apresentaram resultados promissores quando comparadas com as polimerizações tiol-eno realizadas com o iniciador térmico AIBN. Através das fotopolimerizações foi possível alcançar elevadas conversões das duas ligações duplas do limoneno, obtendo um aumento expressivo do consumo principalmente da insaturação interna, apresentando um aumento de quase 100%. Ao caracterizar o material obtido quanto ao seu crescimento de cadeia, para as polimerizações tiol-eno entre o LIM e o ditiol foi visto que com as elevadas conversões apresentadas, o polímero apresentou uma massa molar mais elevada, passando de oligômeros (6 a 9 unidades repetitivas) nas reação utilizando o AIBN como iniciador, para cadeias poliméricas maiores (26 a 44 unidades repetitivas) nas reações utilizando o DMPA como iniciador. Foi observado também que a concentração de iniciador mostrou ser um parâmetro muito relevante, uma vez que aumentado, proporciona um maior crescimento da cadeia polimérica. O mesmo fato também foi visto para as polimerizações tiol-eno entre o LIM e o tetratiol, onde nas reações utilizando o AIBN como iniciador, foi possível observar um crescimento da cadeia polimérica com o aumento na quantidade de iniciador utilizada, passando de oligômeros (2 a 3 unidades repetitivas) para cadeias poliméricas maiores (11 a 43 unidades repetitivas).

Adicionalmente, analisando-se também o processo de polimerização, a polimerização fotoiniciada também apresenta as vantagens de ser realizada a temperatura mais baixa, resultando em massas molares mais elevadas e em um tempo de reação menor.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar reações tiol-eno do limoneno com o tetratiol com um desbalanceamento estequiométrico e variando a relação ditiol para tetratiol para verificar se é possível modular o teor de gel e a massa molar do polímero formado.
2. Realizar um estudo da cinética das polimerizações tiol-eno do limoneno.

REFERÊNCIAS

- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- BORGES, R. J. Indústria de ração a partir do bagaço de laranja. **TERRA E CULTURA**, v. 58, 2014.
- CARDOSO, P. B.; MACHADO, T. O.; FEUSER, P. E.; SAYER, C.; MEIER, M. A. R.; ARAÚJO, P. H. H. Biocompatible Polymeric Nanoparticles From Castor Oil Derivatives via Thiol-Ene Miniemulsion Polymerization. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 120, n. 1, 2018.
- CARVALHO, G. R.; ROCHA, D. T. DA; CARNEIRO, A. V. **Indicadores: Agrícolas**. Juiz de Fora/MG: Embrapa, 2018.
- CFR (CODE OF FEDERAL REGULATIONS). **The United States Code of the Federal Regulations**. Disponível em: <<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=182.60>>.
- CIRIMINNA, R.; LOMELI-RODRIGUEZ, M.; DEMMA CARÀ, P.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; PAGLIARO, M. Limonene: A versatile chemical of the bioeconomy. **Chemical Communications**, v. 50, n. 97, p. 15288–15296, 2014.
- CLAUDINO, M.; MATHEVET, J. M.; JONSSON, M.; JOHANSSON, M. Bringing d-limonene to the scene of bio-based thermoset coatings via free-radical thiol-ene chemistry: Macromonomer synthesis, UV-curing and thermo-mechanical characterization. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 9, p. 3245–3260, 2014.
- CLAUDINO, M.; JONSSON, M.; JOHANSSON, M. Thiol-ene coupling kinetics of d-limonene: A versatile “non-click” free-radical reaction involving a natural terpene. **RSC Advances**, v. 3, n. 27, p. 11021–11034, 2013.
- ESPINA, L.; SOMOLINOS, M.; LORÁN, S.; CONCHELLO, P.; GARCÍA, D.; PAGÁN, R. Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes. **Food Control**, v. 22, n. 6, p. 896–902, 2011.
- FIRDAUS, M.; MEIER, M. A. R. Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene. **Green Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 370–380, 2013.
- GHARIBI, R.; YEGANEH, H.; ABDALI, Z. Preparation of antimicrobial wound dressings via thiol-ene photopolymerization reaction. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 3, p. 1581–1595, 2018.
- GUPTA, R. K.; IONESCU, M.; RADOJCIC, D.; WAN, X.; PETROVIC, Z. S. Novel Renewable Polyols Based on Limonene for Rigid Polyurethane Foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 3, p. 304–309, 2014.

HOYLE, C. E.; BOWMAN, C. N. Thiol-ene click chemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 9, p. 1540–1573, 2010.

HOYLE, C. E.; LEE, T. A. I. Y.; ROPER, T. Thiol – Enes : Chemistry of the Past with Promise for the Future. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 5301–5338, 2004.

KILLOPS, K. L.; CAMPOS, L. M.; HAWKER, C. J. Robust, Efficient, and Orthogonal Synthesis of Dendrimers via Thiol-ene “Click” Chemistry. **American Chemical Society**, v. 130, p. 5062–5064, 2008.

KLEMM, E.; ST. SENSFUSS, S. Untersuchungen zum selbstinitiiierungs-mechanismus der thiol/En-polymerisation. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 192, n. 1, p. 159–164, 1 jan. 1991.

KOLB, N.; MEIER, M. A. R. Grafting onto a renewable unsaturated polyester via thiol-ene chemistry and cross-metathesis. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 843–852, 1 abr. 2013.

KREYE, O.; TÓTH, T.; MEIER, M. A. R. Copolymers derived from rapeseed derivatives via ADMET and thiol-ene addition. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 9, p. 1804–1816, 1 set. 2011.

KRISTUFEK, S. L.; WACKER, K. T.; TSAO, Y.-Y. T.; SU, L.; WOOLEY, K. L. Monomer design strategies to create natural product-based polymer materials. **Natural Product Reports**, v. 34, n. 4, p. 433–459, 5 abr. 2017.

LI, T.; ZHANG, Z. P.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q. Self-healable and thiol-ene UV-curable waterborne polyurethane for anticorrosion coating. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 26, p. 1–11, 2019.

MA, E.; CERVERA, Q.; MEJÍA SÁNCHEZ, G. M. Integrated utilization of orange peel. **Bioresource Technology**, v. 44, n. 1, p. 61–63, 1993.

MACHADO, T. O. **SYNTHESIS OF POLY (THIOETHER-ESTER) NANOPARTICLES DERIVED FROM RENEWABLE RESOURCES VIA THIOL-ENE POLYMERIZATION IN MINIEMULSION**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

MACHADO, T. O.; CARDOSO, P. B.; FEUSER, P. E.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Thiol-ene miniemulsion polymerization of a biobased monomer for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 159, p. 509–517, 1 nov. 2017.

MACHADO, T. O.; SAYER, C.; ARAUJO, P. H. H. Thiol-ene polymerisation: A promising technique to obtain novel biomaterials. **European Polymer Journal**, v. 86, p. 200–215, 2017.

MALKO, M. W. The importance of R- (+) -limonene as the raw material for organic syntheses and for organic industry. **Chemik**, v. 70, n. 4, p. 198–202, 2016.

MARCINKOWSKA, A.; ZGRZEBA, A.; LOTA, G.; KOPCZYŃSKI, K.; ANDRZEJEWSKA, E. Ionogels by thiol-ene photopolymerization in ionic liquids: Formation, morphology and properties. **Polymer**, v. 160, p. 272–281, 2019.

MARTIN, W. **Thiol–Ene Photopolymerization: A Simple Route to Pro-Antimicrobial Networks via Degradable Acetals (PANDAs)**. [s.l.] The University of Southern Mississippi, 2018.

MARVEL, C. S.; OLSON, L. E. Polyalkylene Sulfides. XIII. Polymers from 4-Vinyl-1-cyclohexene and d-Limonene. **JOURNAL OF POLYMER SCIENCE**, v. XXVI, p. 23–28, 1957.

MATHERS, R. T.; MCMAHON, K. C.; DAMODARAN, K.; RETARIDES, C. J.; KELLEY, D. J.; PENNSYL, V.; UNI, S.; KENSINGTON, N.; PENNSYL, V. Ring-Opening Metathesis Polymerizations in D -Limonene: A Renewable Polymerization Solvent and Chain Transfer Agent for the Synthesis of Alkene Macromonomers. **Macromolecules**, v. 39, p. 8982–8986, 2006.

MELCHIORS, M. S.; VIEIRA, T. Y.; PEREIRA, L. P. S.; CARCIOFI, B. A. M.; DE ARAÚJO, P. H. H.; OLIVEIRA, D. DE; SAYER, C. Epoxidation of (R)-(+)-Limonene to 1,2-Limonene Oxide Mediated by Low-Cost Immobilized *Candida antarctica* Lipase Fraction B. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 31, p. 13918–13925, 7 ago. 2019.

MOSER, B. R.; DOLL, K. M.; PETERSON, S. C. Renewable Poly(Thioether-Ester)s from Fatty Acid Derivatives via Thiol-Ene Photopolymerization. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, n. June, p. 825–837, 2019.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G. **Anuário da Citricultura**. 1. ed. São Paulo: CITRUSBR, 2017.

NORSTRÖM, E. **Terpenes as renewable monomers for biobased materials**. [s.l.] KTH Chemical Science and Engineering, 2011.

O. FELIPE, L.; L. BICAS, J. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 2, p. 120–130, 2017.

PERRIER, S.; TAKOLPUCKDEE, P.; MARS, C. A. Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization: End Group Modification for Functionalized Polymers and Chain Transfer Agent Recovery. **Macromolecules**, v. 38, n. 6, p. 2033–2036, 2005.

POSNER, T. Zum Schluss darf ich es nicht unterlassen, neuen Aasisteuteii Hrn. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, v. 38, n. 1, p. 646–657, 1905.

REDDY, S. K.; CRAMER, N. B.; BOWMAN, C. N. Thiol-vinyl mechanisms. 1. Termination and propagation kinetics in thiol-ene photopolymerizations. **Macromolecules**, v. 39, n. 10, p.

3673–3680, 2006.

ROBERTS, W. J.; DAY, A. R.; DAY, R.; ROBERTS, J. A Study of the Polymerization of α -Pinene and β -Pinene with Friedel-Crafts Type Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 3, p. 1226–1230, 1950.

ROMERA, C. DE O.; DE OLIVEIRA, D.; DE ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Biobased Ester 2-(10-Undecenoyloxy)ethyl Methacrylate as an Asymmetrical Diene Monomer in Thiol–Ene Polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 29 jul. 2019.

SHARMA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Alternating Copolymers of Limonene with Methyl Methacrylate: Kinetics and Mechanism. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 40, n. 6, p. 593–603, 5 jan. 2003a.

SHARMA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Radical Copolymerization of Limonene with Acrylonitrile: Kinetics and Mechanism. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 42, n. 3, p. 485–502, 7 jan. 2003b.

SHARMA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Synthesis and characterization of copolymers of limonene with styrene initiated by azobisisobutyronitrile. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 9, p. 2235–2240, 1 set. 2004.

SHARMA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Radical co-polymerization of limonene with N-vinyl pyrrolidone: synthesis and characterization. **Designed Monomers and Polymers**, v. 9, n. 5, p. 503–516, 2 jan. 2006.

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

STEWART, S. A.; COULSON, M. B.; ZHOU, C.; BURKE, N. A. D.; STÖVER, H. D. H. Synthetic hydrogels formed by thiol-ene crosslinking of vinyl sulfone-functional poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid) with α,ω -dithio-polyethyleneglycol. **Soft Matter**, v. 14, n. 41, p. 8317–8324, 2018.

SUN, J. D-Limonene: Safety and Clinical Applications. **Alternative Medicine Review**, v. 12, n. 3, p. 259–264, 2007.

TOVAR, A. K.; GODÍNEZ, L. A.; ESPEJEL, F.; RAMÍREZ-ZAMORA, R. M.; ROBLES, I. Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach: Production of high-quality pectin and activated carbon. **Waste Management**, v. 85, p. 202–213, 2019.

TÜRÜNÇ, O.; FIRDAUS, M.; KLEIN, G.; MEIER, M. A. R. Fatty acid derived renewable polyamides via thiol–ene additions. **Green Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 2577, 21 ago. 2012.

TÜRÜNÇ, O.; MEIER, M. A. R. Fatty Acid Derived Monomers and Related Polymers Via Thiol-ene (Click) Additions. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 31, n. 20, p. 1822–1826, 18 out. 2010.

ZUO, Y.; CAO, J.; FENG, S. Sunlight-induced cross-linked luminescent films based on polysiloxanes and d -limonene via thiol-ene “click” chemistry. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 18, p. 2754–2762, 2015.

APÊNDICE A – Esquema da polimerização tiol-eno: iniciação (i, ii), propagação (iii) e transferência de cadeia (iv, v).

Esquema da polimerização tiol-eno no qual são mostradas as etapas de iniciação (i, ii), propagação (iii) e transferência de cadeia (iv, v), das reações usando como monômeros o limoneno e o 1,4-butanoditiol, através da iniciação a partir de um iniciador térmico ou de um fotoiniciador.

