



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

JÚLIA CRISTINA SANTOS DA SILVA

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE
LIMONENO EM MEIO HOMOGÊNEO**

MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

Brasília - DF
Dezembro de 2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

JÚLIA CRISTINA SANTOS DA SILVA

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DE
LIMONENO EM MEIO HOMOGÊNEO**

Trabalho de Conclusão de curso apresentada à Universidade de Brasília, como parte das exigências do programa de graduação em Química Tecnológica, para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Fabricio Machado Silva, D.Sc.

Coorientadora: Raissa Gabriela Martins Reis Barroso, M.Sc.

Brasília - DF
Dezembro de 2019

“Um é tudo, tudo é um. O tudo é o mundo, o um sou eu! Tudo é criado a partir de um e tudo retorna a um. Tudo existe graças ao um e tudo está contido no um! Mas só com esses "uns" juntos, o "tudo" pode existir.”

Edward Elric.

Agradecimentos

Agradeço imensamente a minha família, e em especial, minha mãe e meu pai por todo amor, carinho e apoio incondicional.

Agradeço também ao meu namorado, por todo apoio dado ao longo da graduação. Obrigada por sempre acreditar no meu potencial.

Ao meu orientador, Professor Dr. Fabricio Machado Silva, obrigada pela orientação, apoio e confiança.

A minha Coorientadora, Raissa Gabriela Martins Reis Barroso, muito obrigada pela paciência e apoio nesse projeto.

Agradeço a toda equipe do laboratório LDPQ, por todo suporte e treinamento.

Gostaria de agradecer a todos os meus amigos, em especial ao Rodrigo, Ana, Kojiro e Isabela, por todo suporte que me deram. Também gostaria de agradecer aos meus amigos, Luan, Rodrigo Valle, Anayran, Fernando e Daniel por todo conhecimento compartilhado.

Resumo

Silva, Júlia Cristina Santos. Monitoramento em tempo real da reação de epoxidação de limoneno em meio homogêneo. Universidade de Brasília, Dezembro de 2019. Orientador: Fabricio Machado Silva.

A utilização de plásticos derivados de fontes não renováveis tornou-se insustentável e novas tecnologias para sua substituição são necessárias. Biopolímeros derivados de biomassa tem ganhado destaque para a substituição de plásticos sintéticos, dentre eles o uso de limoneno como matéria prima para a produção de polímeros. Este trabalho teve como objetivo principal a modificação do limoneno através de uma reação de epoxidação, utilizando a DMDO, como agente oxidante, para sua funcionalização e monitoramento através da sonda de espectroscopia FTIR *In Situ*. As amostras foram caracterizadas por ressonância magnética (^1H -RMN). Os resultados preliminares indicaram que a técnica empregada é promissora, porém necessita de estudos aprofundados para aumentar a eficiência da reação.

Palavras-chaves: Limoneno, terpenos, epoxidação.

Abstract

Silva, Júlia Cristina Santos. Real time monitoring of limonene epoxidation reaction homogeneous medium. University of Brasília, December 2019. Advisor: Fabricio Machado Silva.

The use of plastic from non-renewable resources has a negative impact on environment, and in order to replace the traditional petrochemical based polymers, new technologies are desirable. Development of biobased polymers are gathering significant attention, and the use of limonene as an intermediate molecule for the development of biobased have been the subject of much scientific research. The objective of this work was the chemical modification of limonene using in-situ-generated DMDO as an oxidizing agent. The samples were characterized by magnetic resonance (^1H -RMN). Preliminary results indicated that technique has great potential but need more deeper research for get a more efficient reaction.

Keywords: Limonene, terpenes, epoxidation.

Lista de Abreviações

| | |
|-------------------|--|
| CDCl ₃ | Clorofórmio deuterado |
| C.M.C | Concentração micelar crítica |
| DMDO | Dimetildioxirano |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier |
| T.M.S | Tetrametilsilano |

Lista de imagens

| | |
|---|----|
| Figura 1. Classificação da biomassa molecular natural. Fonte: Adaptado de YAO; TANG, 2013 | 5 |
| Figura 2. Terpenos mais abundantes. | 7 |
| Figura 3. Epoxidação do limoneno utilizando DMDO..... | 9 |
| Figura 4. Acrilação do dióxido de limoneno. | 10 |
| Figura 5. Processo da polimerização de miniemulsão. Fonte: Adaptado de LANDFESTER et al., 2006..... | 12 |
| Figura 6. Sistema utilizado para a Epoxidação do limoneno, onde 1 é sonda de espectroscopia FTIR In Situ, 2 é um condensador, 3 bomba solenoide, 4 o banho térmico e 5 o agitador magnético. | 15 |
| Figura 7. Extração líquido-líquido utilizado éter etílico, onde 1 é a fase orgânica e 2 a fase aquosa..... | 16 |
| Figura 8. Espectro do Limoneno após 90 minutos de reação..... | 17 |
| Figura 9. Espectro de infravermelho do limoneno antes da reação de epoxidação obtido <i>in situ</i> | 17 |
| Figura 10. Espectro de infravermelho do limoneno após a reação de epoxidação obtido <i>in situ</i> | 18 |
| Figura 11. Espectros de RMN de 600 MHz de hidrogênio em CDCl ₃ do limoneno..... | 19 |
| Figura 12. Espectros de RMN de 600 MHz de Hidrogênio em CDCl ₃ da reação de epoxidação do limoneno..... | 19 |
| Figura 13. Epoxidação do limoneno. Fonte: CHARBONNEAU; FOSTER; KALIAGUINE, 2018 | 20 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Valores de deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H | 20 |
|---|----|

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 2.1 Biomassa..... | 3 |
| 2.2 Terpenos..... | 6 |
| 2.3 Epoxidação..... | 8 |
| 2.4 Modificações de Terpenos..... | 8 |
| 2.5 Acrilação..... | 9 |
| 2.6 Polimerização em Miniemulsão..... | 10 |
| 2.7 Monitoramento em tempo real..... | 12 |
| 3. Metodologia Experimental..... | 14 |
| 3.1.1 Equipamentos..... | 14 |
| 3.2 Métodos..... | 14 |
| 3.2.1 Epoxidação do Limoneno por DMDO em excesso de acetona..... | 14 |
| 4. Caracterização..... | 16 |
| 4.1 Caracterização do limoneno epoxidado..... | 16 |
| 5. Resultados e Discussão..... | 17 |
| 5.1 Espectros de infravermelho da reação..... | 17 |
| 5.2 Análise do ¹ H RMN..... | 18 |
| 6. Conclusões..... | 22 |
| 7. Bibliografia..... | 23 |

1. Introdução

Os plásticos se tornaram parte da sociedade moderna, graças as suas propriedades, substituindo assim os mais diversos materiais. No entanto, o seu descarte incorreto e a inerente dificuldade de biodegração causam graves problemas ambientais. Grande parte dos plásticos presentes no mercado são derivados do petróleo, que é classificado com uma fonte não renovável. O desenvolvimento de novas tecnologias para a criação de materiais alternativos para a sua substituição tornou-se um desafio para a comunidade científica. (GALEMBECK; BARBOSA; DE SOUSA, 2009)(SQUIO; FALCÃO DE ARAGÃO, 2004)

Polímeros derivados de biomassa são uma alternativa ao uso dos plásticos derivados do petróleo, uma vez que são provenientes de fontes renováveis, e em geral biodegradáveis. Dentre os diferentes tipos de biomassas, os óleos vegetais apresentam uma boa possibilidade para produção de bioplástico. Frutas cítricas são ricas em óleo vegetal e produzem uma das colheitas mais abundantes em todo mundo, além de ter no seu óleo, o limoneno que é um resíduo do seu processamento que precisa ser reaproveitado. (MORINAGA; SAKAMOTO, 2017)

Um dos componentes presentes no óleo das cascas de frutas cítricas é o limoneno, um terpeno que possui duas insaturações em sua estrutura, e, por causa disso, podem ser quimicamente modificadas devido à reatividade das insaturações. Após sua funcionalização, o limoneno pode passar por processos de polimerização, apresentando assim um excelente candidato para desenvolvimento de biopolímeros sustentáveis. Sua funcionalização (modificação) é feita através de uma reação de epoxidação e de acilação.(WILBON; CHU; TANG, 2013)

A tecnologia sustentável parte de alguns pressupostos importantes: é necessário escolher rotas que gerem menos resíduos, além de garantir a utilização de solventes seguros e que gastem menos energia para sua realização. A epoxidação do limoneno já vem sendo estudada, porém quase todas as rotas utilizam catalisadores a base de óxidos metálicos ou complexos organometálicos, que em sua maioria são tóxicos e podem causar diversos impactos negativos no meio ambiente se não descartados de maneira correta. (GRIGOROPOULOU; CLARK, 2006)(CHARBONNEAU et al., 2018)

Uma das rotas de epoxidação que vem ganhando notoriedade é a descrita por Charbonneau et al 2017 que utiliza o dimetildioxirano (DMDO), a qual dispensa o uso

de catalisadores além de utilizar solventes seguros e de poder ser realizada a temperatura ambiente.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Biomassa

Biomassa é toda fonte de energia proveniente de plantas e animais. Esta pode incluir desde madeira e seus derivados, como também resíduos sólidos urbanos, derivados da agricultura e alguns tipos de resíduos industriais. A biomassa é constituída por compostos de alta e baixa massa molar, tais como açúcares, aminoácidos, terpenos, lipídios e biopolímeros. Plantas tem a capacidade de fixar a energia solar em compostos químicos, gerando sobretudo biopolímeros de alta densidade molecular como amido, quitina e celulose. (BREEZE, 2019) (FERREIRA; DA ROCHA; DE CARVALHO DA SILVA, 2009)

No passado, a biomassa renovável era a base da matriz energética mundial. No entanto, o advento das novas tecnologias e do uso de combustíveis fósseis fez com que a indústria química se tornasse dependente do petróleo, com a petroquímica assumindo uma posição de destaque em relação à indústria de materiais. Desse modo, a sociedade contemporânea se desenvolveu de forma a se tornar incapaz de prescindir de compostos derivados do petróleo. Considerada a natureza finita dos compostos de origem fóssil (especialmente na produção de plástico, versátil material desta indústria), criou-se uma demanda de investimento em novas tecnologias alternativas. (GALEMBECK FERNANDO, 2009)

O desenvolvimento da aplicabilidade da biomassa tornou-se uma estratégia importante para reduzir a dependência do uso de derivados do petróleo. Os avanços dos processos químicos e biotecnológicos eventualmente tornaram possível a transformação de alguns tipos de biomassa em moléculas úteis, assim como a química orgânica fizera com o petróleo em meados do século XX. (FERREIRA; DA ROCHA; DE CARVALHO DA SILVA, 2009)

O plástico é um material versátil de baixo custo e fartamente utilizado na sociedade moderna. Polímeros foram amplamente aceitos devido à facilidade de processamento em larga escala, além de serem leves, resistentes e passíveis de produção nos mais diversos formatos e cores. Graças à sua plurivalência característica, materiais tradicionais como madeira, vidro e metal tiveram seu espaço tomado pelo plástico, que por sua vez podendo ter ganhos econômicos e ambientais e comparação aos materiais tradicionais. (KHARE; DESHMUKH, 2006)

Por outro lado, o uso excessivo do plástico acarreta desequilíbrios naturais das mais diversas naturezas; A resiliência a biodegração e a gestão inadequada de resíduos não aproveitáveis resultam em problemas graves de descarte que afetam os níveis de poluição no solo e no oceano. A utilização de combustíveis fósseis e seus derivados acarretaram grandes mudanças climáticas devido, sobretudo, às emissões de dióxido de carbono, metano e óxidos de nitrogênio. E considerando que a grande maioria dos plásticos vem de fontes não renováveis como petróleo, a criação de alternativas para o uso de compostos sintéticos tornou-se necessária. (WILBON; CHU; TANG, 2013)(GALEMBECK FERNANDO, 2009)

Nesse contexto, plásticos sintéticos podem ser definidos como materiais formados por macromoléculas intituladas polímeros (do grego: *poli-* muitos, *meros-* partes, unidades), que possuem unidades químicas conectadas por ligações covalentes que se repetem ao longo de uma cadeia chamadas meros. O número de meros presentes em uma cadeia é o que define seu grau de polimerização, que é normalmente simbolizada por n ou DP (“*degree of polymerization*”). Eles podem ainda ser de origem natural, ou sintética. Polímeros são macromoléculas determinadas pelo seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. É importante lembrar que todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros. (MANO; MENDES, 2003)

Os polímeros sempre apresentam longas cadeias moleculares, cujas dimensões variam entre 100 e 100.000 Å que favorecem enlaçamentos e emaranhamentos, além de alterar o espaço vazio entre as cadeias. A elevação da temperatura aumenta também os movimentos desses segmentos, tornando assim o material mais maleável como um todo. (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006) (MANO; MENDES, 2003)

Uma opção para o uso de monômeros sintéticos é a utilização de monômeros derivados de biomassa, embora tal descoberta não seja recente. No ano de 1926, o químico francês Maurice Lemoigne produziu o primeiro biopolímero, tendo sua descoberta negligenciada pela abundância e baixo preço do petróleo na época. Sua pesquisa somente fora apreciada no início dos anos 80, quando químicos e biólogos perceberam que o uso indiscriminado de plásticos derivados do petróleo não seria uma alternativa eternamente viável. (DIGREGORIO, 2009)

A produção de novos materiais a partir de biomassa pode de fato ajudar a reduzir a dependência de fontes não renováveis de energia. Entretanto, essa alternativa gera um dilema para a indústria, pois o seu uso em larga escala pode carregar no aumento do

preço dos alimentos, além de competir com a terra destinada à sua produção. (KHARE; DESHMUKH, 2006)

Biopolímeros são polímeros ou copolímeros que, ao contrário dos plásticos sintéticos derivados do petróleo, são oriundos de fontes de biomassa renováveis que geralmente se biodegradam ao final da sua vida útil. Ademais, os biopolímeros são construídos para ter a mesma estrutura e função dos sintéticos, além de serem feitos com fontes renováveis de ciclo de vida comparativamente menor com relação aos de fontes fósseis, que levam milhares de anos para se formar. (CHIELLINI et al., 2004).

A biodegradação de bioplásticos pode acontecer a partir dos mais diversos microrganismos naturais, como fungos, bactérias e algas. Para que um plástico seja considerado biodegradável é necessário que haja modificação da sua massa molar, bem como quebra de cadeias e a solubilidade do polímero ao longo do seu processo de degradação. Durante a sua deterioração, processos biológicos, físicos e químicos podem estar presentes. (BRITO et al., 2011)

Monômeros derivados da biomassa podem ser divididos em quatro categorias: biomassa rica em oxigênio, rica em hidrocarbonetos, hidrocarboneto e não hidrocarbonetos (Figura 1):

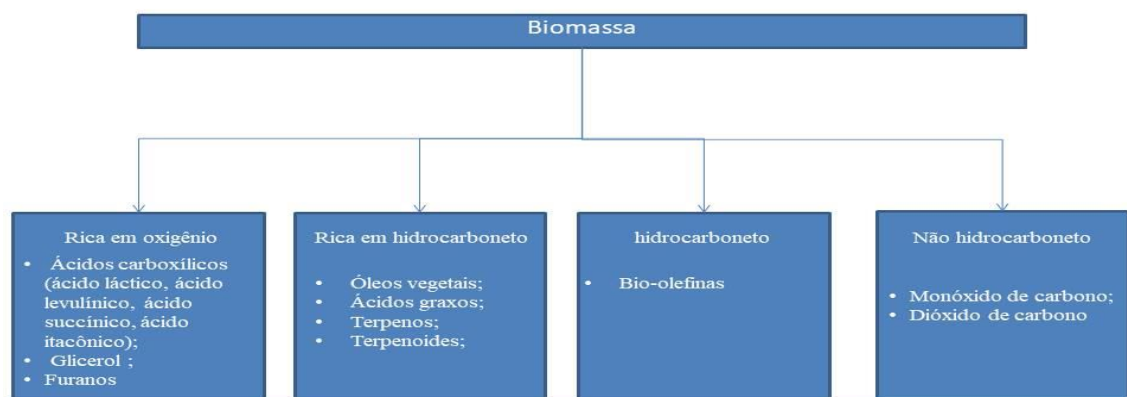


Figura 1. Classificação da biomassa molecular natural. Fonte: Adaptado de YAO; TANG, 2013

Dentre as categorias apresentadas, os terpenos e terpenóides apresentam uma vasta quantidade de moléculas com um grande potencial para desenvolvimento de biopolímeros, e tem sido objeto de estudo na última década. (YAO; TANG, 2013)

2.2 Terpenos

A biomassa fica em especial evidência durante a busca por tecnologias de fontes renováveis, tendo nas plantas e no isolamento de seus princípios ativos um importante objeto de estudo. Um exemplo prático são os óleos essenciais, que devido suas substâncias complexas e voláteis, agrega às plantas seus aromas específicos. Os óleos em questão são compostos originados do metabolismo secundário das plantas. (FERRONATTO; ROSSI, 2018)

Terpenos são metabólitos secundários sintetizados primordialmente por plantas, também podendo ser encontrados em menor abundância em insetos, fungos e microorganismos marinhos. Metabólitos secundários não estão envolvidos diretamente no desenvolvimento da planta como os metabólitos primários. Sua grande variedade de compostos bioativos faz com que sejam excelentes candidatos para a síntese de polímeros. Além de ser abundante, o baixo custo dos terpenos não afeta a produção e preço dos alimentos. (LOOS, 2011)

A aplicação dos terpenos é vasta, sendo largamente usados na indústria de fármacos, alimentícia, agropecuária e química, além de exercerem funções essenciais para produção de remédios, pesticidas, intensificadores de sabor e química fina. A borracha é o terpeno mais utilizado mundialmente, podendo se tornar vulcanizada com a adição de enxofre para a obtenção dos diversos graus de maleabilidade a depender da sua composição. (SCHWAB; FUCHS; HUANG, 2013)

A grande maioria dos terpenos apresenta pelo menos uma unidade de isopreno (2-metil-1,4-butadieno) em sua estrutura, podendo ser classificada de acordo com número de unidades de isopreno. Monoterpenos é a espécie de terpeno mais encontrada e possui duas unidades de isopreno (2-metil-1,4-butadieno) na sua estrutura, e fórmula $C_{10}H_{16}$. Os mais frequentes deles estão representados na figura 2. (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008 ; LOOS, 2011)

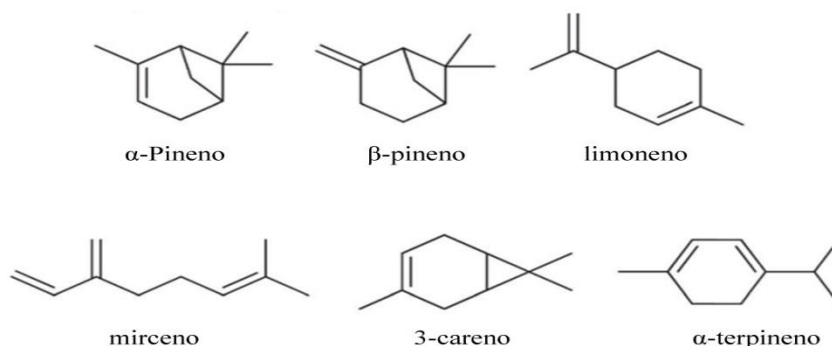


Figura 2. Terpenos mais abundantes.

Adaptado de WILBON; CHU; TANG, 2013

Um dos terpenos mais interessantes para estudo do nosso caso é o limoneno (4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno), óleo essencial encontrado em mais de 300 espécies de plantas. Os dois enantiômeros do limoneno são os monoterpenos mais encontrados na natureza. S-(-)-limoneno é principalmente encontrado em uma variedade de plantas e ervas como *Mentha* spp, enquanto que o R-(+)-limoneno é o componente majoritário dos óleos das cascas de limão e laranja e do óleo essencial de alcarávia.

O 4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno vem ganhando destaque entre os monoterpenos, pois é um resíduo do processamento de frutas cítricas. No caso dos óleos essenciais dos cítricos em geral, o R-(+)-limoneno é seu componente mais expressivo, atingindo concentrações de 90 a 96%. Aproximadamente 50 mil toneladas de R-(+)-limoneno são recuperadas ao ano como subproduto da indústria cítrica mundial, tornando seu uso para síntese de bio-polímeros sustentável, economicamente viável e rentável. (BÄHR; BITTO; MÜLHAUPT, 2012). (WINNACKER; RIEGER, 2015)(WILBON; CHU; TANG, 2013)(TAYLOR; LINFORTH, 2010)

Entretanto, o uso do limoneno para gerar polímeros é limitado sem modificações em sua estrutura química. Para a produção de monômeros, é preciso que passe por uma epoxidação que pode gerar dois tipos de epóxidos: mono e diepóxidos, onde monoepóxidos possuem um anel oxirânico e os diepóxidos possuem dois anéis oxirânicos em sua estrutura. Os diepóxidos e monoepóxidos podem ser usados como precursores para a produção de polímeros. (LOOS, 2011)

2.3 Epoxidação

Epoxidação pode ser definida como a reação onde ligações insaturadas de cadeia carbônicas são convertidas em éteres cíclicos, conhecidos como epóxidos, ou anel oxirânico.

A epoxidação de alquenos é um dos passos principais para funcionalização de hidrocarbonetos. A epoxidação de olefinas tem um papel importante na produção industrial de várias *commodities*, na síntese de intermediários, na produção de químicos finos e fármacos. (S. TED OYAMA, 2008)

Essas reações geralmente são feitas a partir de hidroperóxidos, ClO^- , PhIO , ou oxigênio molecular, que com o uso de catalisadores, são a fonte de oxigênio. Os catalisadores usados são óxido metálicos ou complexos organometálicos. Os metais mais utilizados para esse fim são: V, Mo, W, Ti, Mn, Cr e Co. A epoxidação feita com hidroperóxidos ocorre na presença de ácido de tungstênio ou trióxido de metilrênio. Os metais utilizados para epoxidação de olefinas em sua grande maioria são tóxicos, e não são considerados ecologicamente corretos, tornando assim necessário o desenvolvimento de novas rotas de epoxidação com oxidantes seguros que gerem poucos resíduos. (SHI, 2004; CHARBONNEAU et al., 2018)(GRIGOROPOULOU; CLARK, 2006)

2.4 Modificações de Terpenos

Terpenos não podem ser polimerizados diretamente; logo, são necessárias modificações para que isso ocorra, como a adição de grupos funcionais mais reativos como hidroxila, epóxi, acrilato ou grupos carboxila. (RONDA et al., 2013)

A primeira polimerização do limoneno descrita na literatura, foi feita em 1950 por Roberts e Day, através da reação de Friedel–Crafts, usando AlCl_3 como catalisador. (THOMSETT et al., 2016)

Devido a sua estrutura básica, monoterpenos são facilmente transformados em compostos oxigenados. Assim, o 1,2 óxido de limoneno virou objeto de estudo para a indústria do plástico. O dióxido de limoneno é o resultado da epoxidação do limoneno, e tem ganhado destaque, uma vez que ele pode ser utilizado para a produção de biopolímeros como o resultado da reação com CO_2 e catalisador, resultando um novo policarbonato ecológico.

Uma das rotas possíveis para epoxidação de alcenos se dá com a utilização de DMDO, dimetil dioxirano obtido pela reação entre acetona, oxona (peroximonsulfato de potássio) e bicarbonato (Figura 3). A vantagem desse método em relação a outras rotas é a uma reação altamente seletiva, rápida e passível de ser feita sem o uso de catalisadores e a temperatura ambiente.

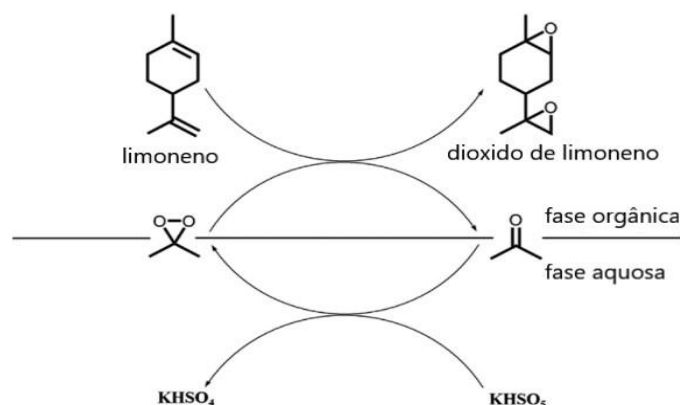


Figura 3. Epoxidação do limoneno utilizando DMDO.

Fonte: Adaptado de CHARBONNEAU; FOSTER; KALIAGUINE, 2018.

As reações que são feitas, a temperatura ambiente e na ausência de solventes orgânicos e de iniciadores, são consideradas “verdes”, sendo uma alternativa às rotas de epoxidação anteriormente descritas. (CHARBONNEAU; FOSTER; KALIAGUINE, 2018)(THOMSETT et al., 2016)

2.5 Acrilação

Acrilação é uma das rotas que podem ser utilizadas para adicionar grupos funcionais a terpenos. Para a acrilação de terpenos é necessário primeiro a epoxidação das ligações carbono-carbono, para então abrir os grupos epóxi na presença de ácidos carboxílicos de cadeia curta como o ácido acrílico e metacrílico. (L. MONTERO DE ESPINOSA, J. C. RONDA, 2006)

Essa reação é favorecida graças à estrutura do anel oxirânico presente no dióxido de limoneno, pois este possui uma alta tensão no anel e alta polaridade permitindo assim reação com outras substâncias e consequentemente a incorporação dessas a sua estrutura, e a formação de um grupo hidroxila. (J. CLAYDEN, N. GREEVES, 2012)

Após a acriliação do limoneno modificado, a polimerização via radicais pode acontecer com facilidade devido à grande reatividade do grupo acrílico. (SHARMA; KUNDU, 2006)

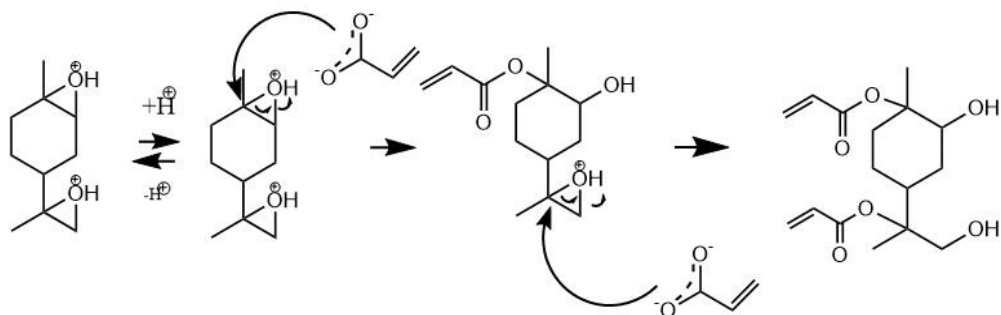


Figura 4. Acrilação do dióxido de limoneno.

2.6 Polimerização em Miniemulsão

Com o objetivo de facilitar a manipulação e a operação do processo de polimerização, utiliza-se processos heterogêneos de polimerização para a obtenção de polímeros na forma de partículas. Tais processos podem ocorrer em dispersão, em emulsão, por precipitação e em suspensão. A fim de garantir altos rendimentos, facilidade de recuperação do produto no final. (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007)(LOOS, 2011)

Miniemulsão é uma técnica versátil e eficiente, que geram nanopartículas entre 50 e 500 nm. Esta técnica pode ser usada em inúmeras aplicações como: incorporação de monômeros hidrofóbicos, polimerização em etapas em meio disperso aquoso, produção de polímero com baixa massa molar em meio disperso, entre outros. (ASUA, 2002)

A primeira descrição na literatura sobre miniemulsão foi em 1973, (UGELSTAD; EL-AASSER; VANDERHOFF, 1973) e detalhava o processo de polimerização em gotas de monômero, o que levou à discussão sobre a chance de nucleação e polimerização em gotículas de monômero em partículas pequenas durante a polimerização em emulsão. Segundo Asua (2002), a definição de miniemulsões é tida

como uma dispersão coloidal que apresenta pequenas gotas de monômeros em água e essas são estabilizadas por surfactante e co-estabilizantes.

Para que uma miniemulsão ocorra, é fundamental o uso de iniciadores e surfactantes. A concentração do surfactante deve ser menor que a concentração micelar crítica (C.M.C), pois se a sua concentração for maior que C.M.C, esta irá interferir na formação das gotas de monômero, formando micelas. Essa dispersão coloidal pode ser dividida em fase orgânica e aquosa.

Em sua fase orgânica, ficam os co-estabilizadores e monômeros e na sua fase aquosa o surfactante. Já os iniciadores podem ser tanto hidrossolúveis, que se dissolvem na fase aquosa, como organossolúveis, que são solúveis na fase orgânica. A utilização da água como meio dispersante é vantajosa, uma vez que é atóxica, ecologicamente correta e de baixo custo comercial. Cada gota dessa Miniemulsão pode ser tratada como um pequeno nanorreator, e isso permite uma grande variedade de reações de polimerização para precursão de nanopartículas e a síntese de híbridos de nanopartículas. (LANDFESTER, 2006)

Já na emulsão clássica, a formação de partículas poliméricas pode ser acontecer pela reação nas micelas formadas do surfactante (nesse caso é necessário que a concentração do surfactante esteja maior que C.M.C para que aconteça a formação de micelas) ou por cadeias poliméricas formadas por precipitação em sua fase aquosa. (FONSECA, 2012)(LANDFESTER, 2006)

A primeira etapa da miniemulsão é a formação de pequenas gotas que são constituídas por um sistema que contém uma fase orgânica e uma fase aquosa. O surfactante e o co-estabilizadores geram gotas de monômero muito pequenas, e a maioria do surfactante é adsorvido na superfície da gota. Para a formação da dispersão é necessário a agitação e homogeneização do meio, para a deformação e ruptura das gotas, a fim de aumentar sua área superficial e a estabilização das novas gotas formadas pelo surfactante no meio. (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002)

Na segunda etapa, as gotas são nucleadas e polimerizadas, sem alteração de sua identidade. O tamanho das gotículas geradas após a polimerização varia de acordo com a quantidade e do tipo de tensoativo, além do tempo e intensidade de agitação, bem como do tipo de agitador. Na Figura 5, o processo de polimerização em miniemulsão é demonstrado, onde a fase I é a fase orgânica e a fase II aquosa.

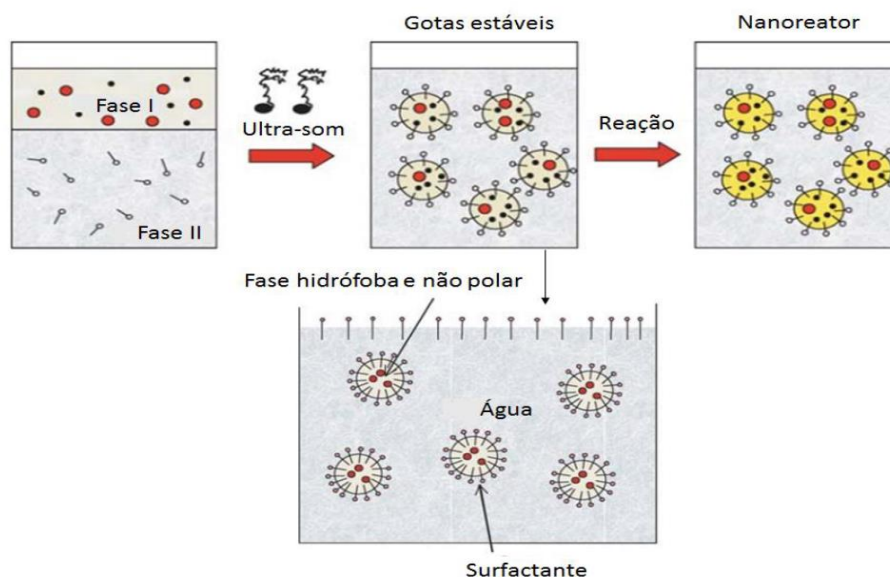


Figura 5. Processo da polimerização de miniemulsão. Fonte: Adaptado de LANDFESTER et al., 2006.

Para a homogeneização e agitação do meio, o método de ultrasonicação é o mais utilizado para a homogeneização de pequenas quantidades, enquanto que micro-onduladores ou homogeneizadores de alta pressão são favoráveis para a emulsão de quantidades maiores. (LANDFESTER, 2006)(ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

2.7 Monitoramento em tempo real

O monitoramento do meio reacional é essencial para a redução ou eliminação das variações, além de garantir a qualidade do produto final. Graças ao desenvolvimento de fibras óticas e de sua utilização na técnica de espectroscopia de infravermelho, garantindo uma posição de destaque no monitoramento de processos. (COLMÁN et al., 2014)

A análise de infravermelho *in situ* (ReactIR In Situ) é uma técnica que permite o monitoramento em tempo real de forma rápida, segura e de fácil utilização, diminuindo assim o tempo para realização das análises em comparação aos métodos analíticos clássicos, que produzem resíduos e por vezes são demorados. Esse método tem sido vital para o estudo de polímeros em reatores de escala laboratorial, embora ainda seja necessário o estudo mais aprofundado para sua utilização em reatores de escala industrial. (REED et al., 2014)

O monitoramento *in situ* é realizado pela introdução da sonda de fibra ótica no meio reacional, para acompanhar os reagentes, intermediários, produtos e subprodutos em sua mudança ao longo da reação. O sinal do espectro é obtido pela absorção de ondas com número de onda desde o infravermelho próximo até o médio (de 4000 cm^{-1} a 640 cm^{-1}) pelas moléculas que estão presentes no meio reacional.(REED et al., 2014)

3. Metodologia Experimental

3.1.1 Equipamentos

Equipamentos e reagentes utilizados nas análises e procedimentos:

- ✓ Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de 600 MHz, marca Bruker, modelo Magneto Ascend 600, Console Avance III HD.
- ✓ Sonda de Espectroscopia FTIR In Situ, marca Mettler Toledo, modelo ReactIR 15.
- ✓ Bomba Solenoid Metering Pump GALA series gamma/L 1000.
- ✓ Oxona, monopersulfato de potássio. Marca Sigma-Aldrich.
- ✓ (R)-(+)-Limoneno - 93%. Marca Sigma-Aldrich.
- ✓ Bicarbonato de sódio 99,6%. Marca J.T Baker.
- ✓ Éter etílico P.A - A.C.S 98% . Marca Dinâmica.
- ✓ Acetona P.A- A.C.S 99,5%. Marca Vetec.
- ✓ Sulfato de sódio anidro P.A - A.C.S 99%. Marca Dinâmica

3.2 Métodos

3.2.1 Epoxidação do Limoneno por DMDO em excesso de acetona

A reação foi feita à temperatura ambiente em um sistema semi-contínuo, onde foram adicionados 40 mL de acetona, 2 g de bicarbonato de sódio, e 10 mmol de R(+)-limoneno (Sigma-Aldrich, 93 %) a um balão de fundo redondo de 3 bocas, sob uma placa de agitação magnética e um banho térmico de água a 21°C. O sistema foi alimentado com uma solução de 52 mmol de monopersulfato de potássio (oxona) em 100 mL de água destilada, através de uma bomba solenoide com vazão de 4 mL/minuto. Foi adicionada ao sistema a sonda de espectroscopia FTIR In Situ, para monitoramento da reação em tempo real.

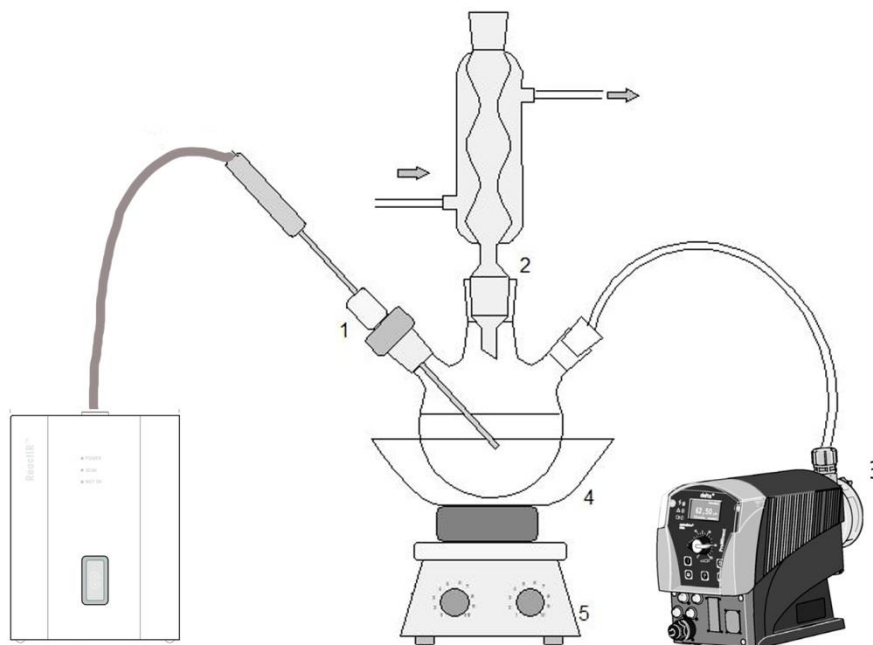


Figura 6. Sistema utilizado para a Epoxidação do limoneno, onde **1** é sonda de espectroscopia FTIR In Situ, **2** é um condensador, **3** bomba solenoide, **4** o banho térmico e **5** o agitador magnético.

Após uma hora e meia de reação, a mistura foi separada por uma extração líquido- líquido utilizando éter etílico P.A –A.C.S 98% e um funil de decantação. Após a extração, foi adicionado sulfato de sódio anidro a fase orgânica extraída, para a secagem de água residual. Para retirada do sulfato de sódio foi feita filtração utilizando um papel de filtro.

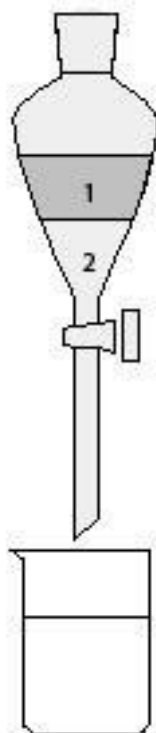


Figura 7. Extração líquido-líquido utilizado éter etílico, onde 1 é a fase orgânica e 2 a fase aquosa.

4. Caracterização

4.1 Caracterização do limoneno epoxidado

Foram utilizadas duas técnicas:

- **Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):**

Com o auxílio de uma sonda *in situ*, a reação foi acompanhada durante 90 minutos. A cada 3 minutos, um espectro do meio reacional foi obtido pela sonda de espectroscopia FTIR *In Situ*, marca Mettler Toledo, modelo ReactIR 15.

- **Ressonância magnética nuclear (RMN):** Depois da reação de epoxidação foram feitas análises através do equipamento de RMN (Varian Mercury Plus M300 MHz, Varian Instruments e Bruker 600 MHz, Magneto Ascend 600, Console Avance III HD). Aproximadamente 10 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e os espectros foram adquiridos a 25 °C, utilizando 30 TMS ($\delta = 0$ ppm) como padrão interno. A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química.

5. Resultados e Discussão

5.1 Espectros de infravermelho da reação

Com o auxílio da sonda FTIR *in situ* foi possível observar a reação de epoxidação do limoneno descrita na seção 3.2.1. A Figura 8 mostra a evolução espectral ao longo da reação de epoxidação de limoneno obtida pela sonda FTIR. .

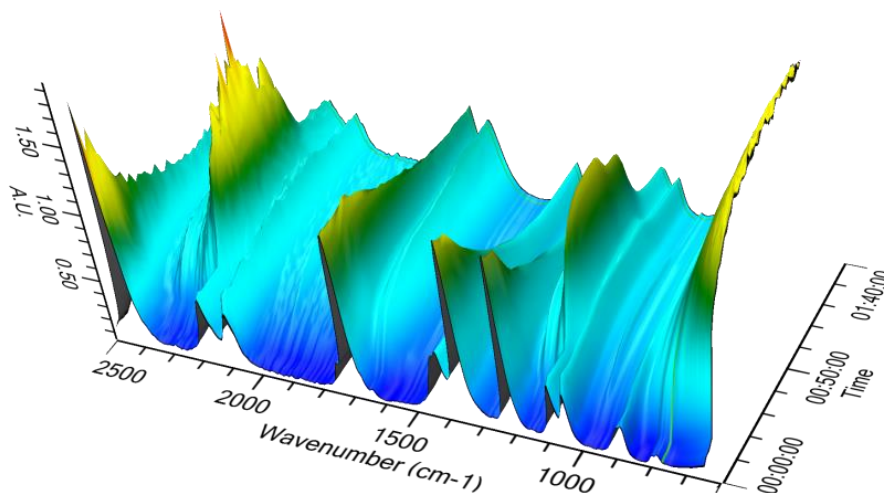


Figura 8. Variação espectral ao longo da reação de epoxidação de limoneno.

A Figura 9 mostra o espectro de FTIR do limoneno antes da reação de epoxidação. Depois de adicionar a solução de oxona, ao meio reacional foi obtido o espectro apresentado na Figura 10.

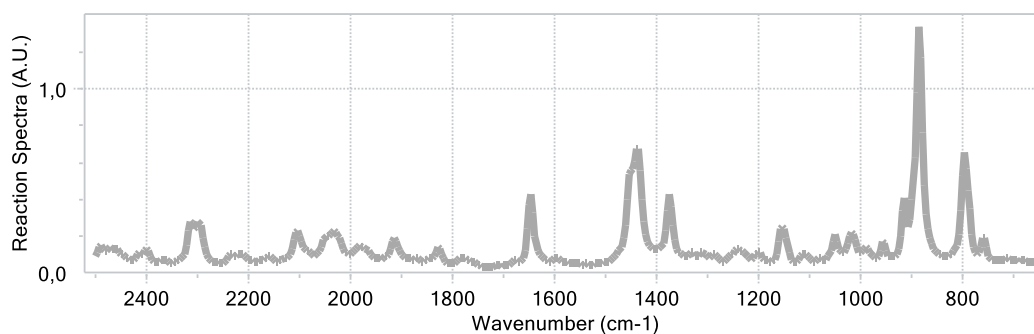


Figura 9. Espectro de infravermelho do limoneno antes da reação de epoxidação obtido *in situ*.



Figura 10. Espectro de infravermelho do limoneno após a reação de epoxidação obtido *in situ*.

Na Figura 9 pode-se observar os picos característicos em 1642 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} do estiramento da ligação C=C que está presente na estrutura do limoneno antes da sua funcionalização, com epoxidação das duplas ligações o sinal desse estiramento deve diminuir e surgir o sinal de C-O-C aparecer no espectro. Segundo Zapata *et al.* 2009 grupos epóxidos possuem uma banda característica de absorção entre $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, e podemos observar uma banda nessa faixa na Figura 9 que não havia antes da sua epoxidação. Entretanto a pico em 1642 cm^{-1} ainda está presente, podendo assim concluir que sua epoxidação não foi completa, e esse pico é característico de cicloexanos com uma instauração.

5.2 Análise do ^1H RMN

O outro método de caracterização utilizado foi o de RMN, com o intuito de verificar a molécula antes e depois da sua modificação. Na Figura 10 é mostrado o espectro obtido no início da reação, ou seja, limoneno não epoxidado e na Figura 11 o espectro após 90 minutos de reação.

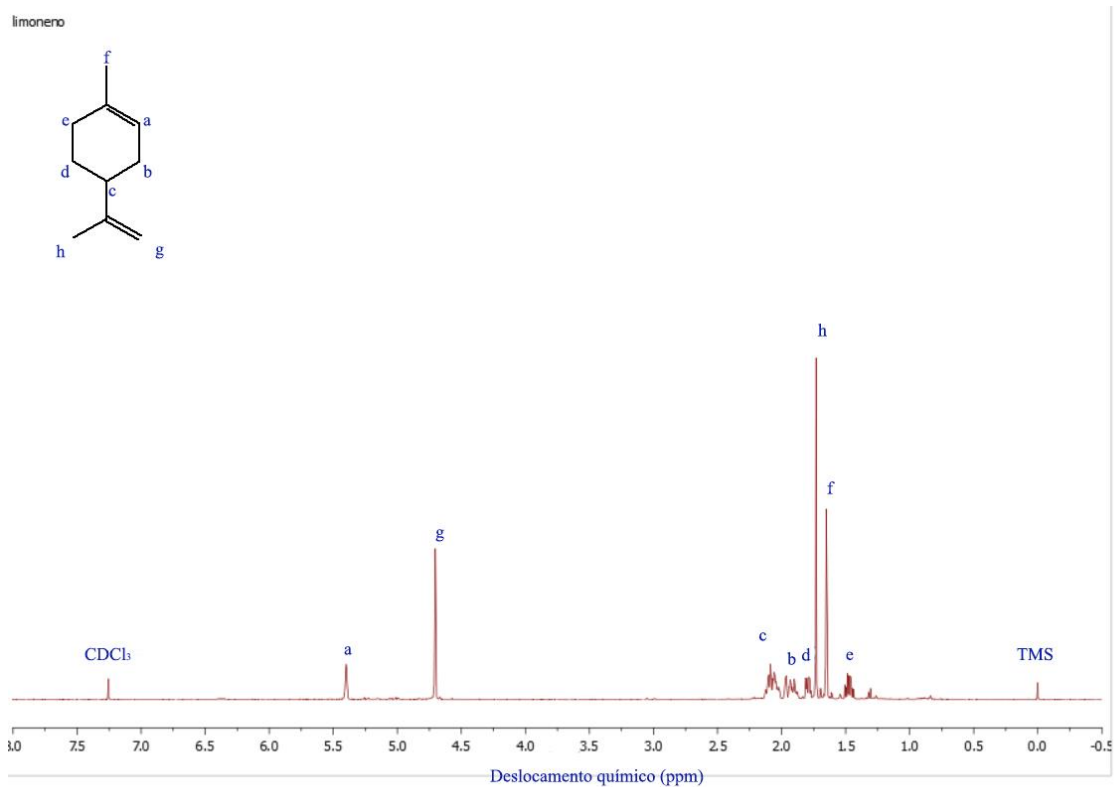


Figura 11. Espectros de RMN de 600 MHz de hidrogênio em CDCl_3 do limoneno.

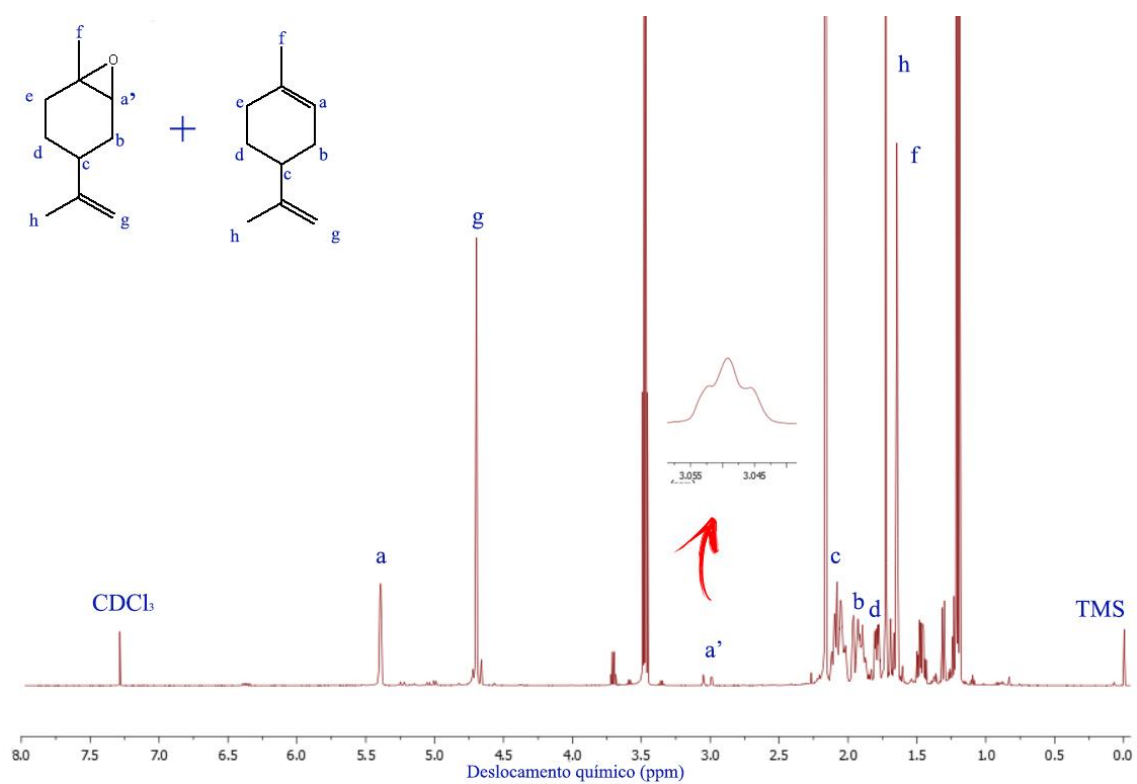


Figura 12. Espectros de RMN de 600 MHz de Hidrogênio em CDCl_3 da reação de epoxidação do limoneno.

Tabela 1. Valores de deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H .

| Deslocamento químico (ppm) | Multiplicidade | Atribuição |
|----------------------------|----------------|------------|
| 5,39 | Tripleto | a |
| 1,97 | Tripleto | b |
| 2,08 | Quintupletto | c |
| 1,78-1,47 | Quadripleto | d |
| 2,05-1,78 | Tripleto | e |
| 1,64 | Simpleto | f |
| 4,70 | Simpleto | g |
| 1,72 | Simpleto | h |
| 3,00 | Tripleto | a' |

Observando os valores obtidos na Tabela 1 e comparando com as Figuras 10 e 11, podemos observar que houve a epoxidação do limoneno. Sua reação, porém, não foi completa. O pico em 3,5 ppm é correspondente ao éter etílico que foi o solvente utilizado para extração da fase orgânica. A epoxidação do limoneno ocorre primeiro na dupla ligação do anel, formando de limoneno 1,2-epóxido, uma vez que há formação de carbocation terciário que estabiliza o seu intermediário. A segunda fase da epoxidação do limoneno seria a epoxidação da dupla fora do anel.

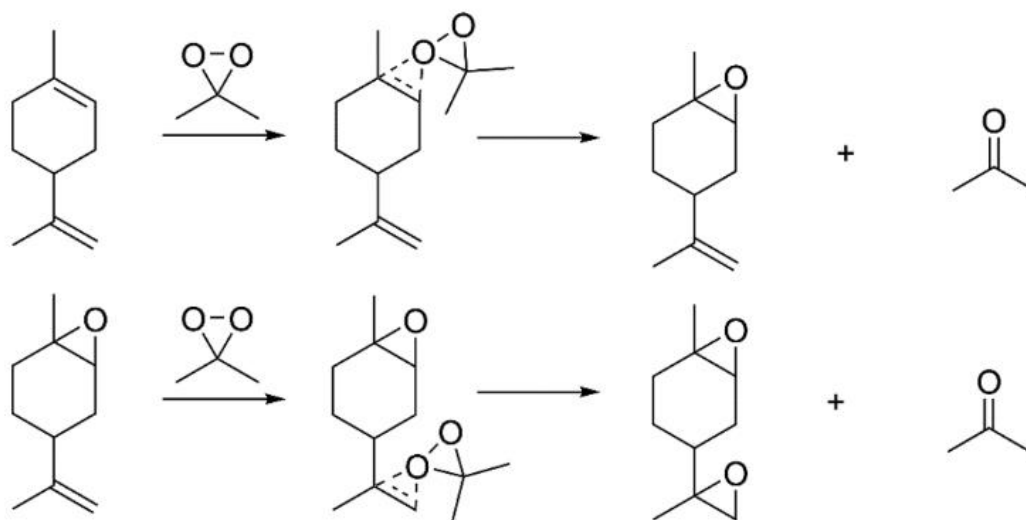


Figura 13. Epoxidação do limoneno. Fonte: CHARBONNEAU; FOSTER; KALIAGUINE, 2018

Mas como pode-se observar, o pico g na Figura 11 não desapareceu, assim constatando que a epoxidação da dupla fora do anel não aconteceu. A existência do pico a e a' na Figura 11 mostram que o limoneno epoxidado e o limoneno não modificado estão presentes após a reação com DMDO. O pico a' é um tripleto característico da ligação C-O, já o Pico a se refere à ligação carbono hidrogênio. A presença dos dois simultaneamente no espectro revela que a reação não foi completa.

Reações de epoxidação descritas na literatura podem demorar de 1 a 10 horas dependendo do método utilizado. Pouco tempo da reação não foi o suficiente para atingir um grande rendimento, uma reação com o tempo ampliado pode gerar resultados satisfatórios. (CHARBONNEAU et al., 2018)

6. Conclusões

O desenvolvimento de novas técnicas é fundamental para solução do impacto ambiental do uso excessivo do plástico pela indústria, sendo que rotas verdes devem ser consideradas nesse processo. O presente trabalho aventou a possibilidade da modificação do limoneno utilizando DMDO para o futuro desenvolvimento de biopolímeros passíveis de utilização na indústria

Devido aos espectros de RMN e FTIR, foi constatado durante esse trabalho que a epoxidação do limoneno não foi completa, ocorrendo a epoxidação da insaturação do interior do anel. Considerando os desafios inerentes a obtenção de um novo material, os dados mostram que a rota descrita é promissora, porém necessita de estudos aprofundados para aumentar a eficiência da reação e assim a obtenção de um material viável e alternativo para o uso de plásticos sintéticos.

7. Bibliografia

ANTONIETTI, Markus; LANDFESTER, Katharina. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 27, n. 4, p. 689–757, 2002.

ASUA, Jose M. Miniemulsion polymerisation. **Prog. Polym. Sci**, v. 27, p. 1283–1346, 2002.

BÄHR, Moritz; BITTO, Alexandro; MÜLHAUPT, Rolf. Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes. **Green Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 1447–1454, 2012.

BREEZE, P. **Breeze, P. (2019). Biomass-Based Power Generation. Power Generation Technologies, 351–374.** [S.l: s.n.], 2019.

BRITO, G F et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. v. 2, p. 127–139, 2011.

CHARBONNEAU, Luc et al. Catalyst-Free Epoxidation of Limonene to Limonene Dioxide. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5115–5121, 2018.

CHARBONNEAU, Luc; FOSTER, Xavier; KALIAGUINE, Serge. Ultrasonic and Catalyst-Free Epoxidation of Limonene and Other Terpenes Using Dimethyl Dioxirane in Semibatch Conditions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 9, p. 12224–12231, 2018.

CHIELLINI, Emo et al. Environmentally degradable bio-based polymeric blends and composites. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 3, p. 218–231, 2004.

COLMÁN, M. M.E. et al. Acrylamide inverse miniemulsion polymerization: In Situ, real-time monitoring using nir spectroscopy. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 925–933, 2014.

DIGREGORIO, Barry E. Biobased Performance Bioplastic: Mirel. **Chemistry and Biology**, v. 16, n. 1, p. 1–2, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chembiol.2009.01.001>>.

FERREIRA, Vitor Francisco; DA ROCHA, David Rodrigues; DE CARVALHO DA SILVA, Fernando. Potentiality and Opportunity in Chemistry of Sucrose and Other Sugars. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 623–638, 2009.

FERRONATTO, Andressa Neuhaus; ROSSI, Rochele Cassanta. Extração e aplicação do óleo essencial da casca da laranja como um ingrediente natural. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 12, n. 2, 30 dez. 2018.

FONSECA, Lais Bastos da. Desenvolvimento de Nanopartículas Poliméricas Contendo Praziquantel para o Tratamento da Esquistossomose. p. 209, 2012.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quimica Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

GALEMBECK, Fernando; BARBOSA, Cesar Augusto Sales; DE SOUSA, Rafael Arromba. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 571–581, 2009.

GALEMBECK FERNANDO, César Augusto sales barbosa e Rafael arromba de souza. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. v. 32, n. 3, p. 571–581, 2009.

GELLERSTEDT, Goran; HENRIKSSON, Gunnar. **Lignins: Major Sources, Structure and Properties**. [S.l: s.n.], 2008.

GRIGOROPOULOU, Georgia; CLARK, James H. A catalytic, environmentally benign method for the epoxidation of unsaturated terpenes with hydrogen peroxide. **Tetrahedron Letters**, v. 47, n. 26, p. 4461–4463, 2006.

J. CLAYDEN, N. GREEVES, S. Warren. **Organic Chemistry**. second edi ed. [S.l.]: Oxford University Press Inc. New York, 2012.

KHARE, Anagha; DESHMUKH, Sanjay. Studies toward producing eco-friendly plastics. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 22, n. 3, p. 193–211, 2006.

L. MONTERO DE ESPINOSA, J. C. RONDA, M. GALIA. A New Route to Acrylate Oils: Crosslinking and Properties of Acrylate Triglycerides from High Oleic Sunflower Oil. **Polymer**, p. 3114–3124, 2006.

LANDFESTER, K. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. **Annual Review of Materials Research**, v. 36, n. 1, p. 231–279, 2006.

LOOS, Katja. **Modern Biocatalysis Handbook of Green Chemistry – Green Catalysis Controlled and Living Polymerizations Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis Handbook of Ring-Opening Polymerization**. [S.l: s.n.], 2011.

MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique L.; PINTO, José Carlos. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

MANO, Eloísa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. Introdução a polímeros. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 172, 2003.

MORINAGA, Hisatoyo; SAKAMOTO, Mayu. Synthesis of multi-functional epoxides derived from limonene oxide and its application to the network polymers. **Tetrahedron Letters**, v. 58, n. 25, p. 2438–2440, 2017.

REED, Wayne F et al. Monitoring Polymerization Reactions: From Fundamentals to Applications, First Edition. Edited INFRARED (MIR, NIR), RAMAN, AND OTHER SPECTROSCOPIC METHODS. p. 107–134, 2014.

RONDA, Juan C. et al. A renewable approach to thermosetting resins. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 2, p. 381–395, 2013.

S. TED OYAMA. **Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis**. [S.l: s.n.], 2008.

SCHWAB, Wilfried; FUCHS, Christopher; HUANG, Fong Chin. Transformation of terpenes into fine chemicals. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 1, p. 3–8, 2013.

SHARMA, Vinay; KUNDU, P. P. Addition polymers from natural oils-A review. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 11, p. 983–1008, 2006.

SHI, Yian. Organocatalytic asymmetric epoxidation of olefins by chiral ketones. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 8, p. 488–496, 2004.

SQUIO, Cláudia Regina; FALCÃO DE ARAGÃO, Gláucia Maria. Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis poli(3-hidroxitirato) e poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) por bactérias. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 615–622, 2004.

TAYLOR, Andrew J; LINFORTH, Robert S T. **Food Flavor Technology**. [S.l: s.n.], 2010.

THOMSETT, Megan R. et al. Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids. **Green Materials**, v. 4, n. 3, p. 115–134, 2016.

UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 11, n. 8, p. 503–513, 1973.

WILBON, Perry A.; CHU, Fuxiang; TANG, Chuanbing. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 34, n. 1, p. 8–37, 2013.

WINNACKER, Malte; RIEGER, Bernhard. Recent Progress in Sustainable Polymers Obtained from Cyclic Terpenes: Synthesis, Properties, and Application Potential. **ChemSusChem**, v. 8, n. 15, p. 2455–2471, 2015.

YAO, Kejian; TANG, Chuanbing. Controlled polymerization of next-generation renewable monomers and beyond. **Macromolecules**, v. 46, n. 5, p. 1689–1712, 2013.

ZAPATA, Rolando Barrera; AÍDA LUZ VILLA DE, P.; DE CORRREA, Consuelo Montes. Studying PW-amberlite catalyst deactivation in limonene epoxidation by hydrogen peroxide. **Ingeniería e Investigación**, 2009.