



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SECRETARIA DE  
EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DE SANTA CATARINA  
CÂMPUS JARAGUÁ DO SUL**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS À BASE DE D-  
LIMONENO**

**ANDRÉ FILIPE DE ANDRADE  
GENÉSIO FERREIRA DO NASCIMENTO NETO  
KASSYEL FERNANDO DA SILVA MAIER  
MILENA LEITHOLD  
POLIANA TELLES DA SILVA**

Jaraguá do Sul

2017

André Filipe de Andrade  
Genésio Ferreira do Nascimento Neto  
Kassiel Fernando da Silva Maier  
Milena Leithold  
Poliana Telles da Silva

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS À BASE DE D-LIMONENO**

Projeto de pesquisa desenvolvido no eixo formativo diversificado “Conectando Saberes” do Curso Técnico em Química (Modalidade Integrado) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina - Câmpus Jaraguá do Sul.

Orientador e Coordenador: Professor Juliano Maritan Amâncio

Jaraguá do Sul  
2017

## SUMÁRIO

<b>1. TEMA</b>	<b>4</b>
<b>2. DELIMITAÇÃO DO TEMA</b>	<b>4</b>
<b>3. PROBLEMA</b>	<b>4</b>
<b>4. HIPÓTESES</b>	<b>4</b>
<b>5. OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
<b>5.1 OBJETIVO GERAL</b>	<b>4</b>
<b>5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>4</b>
<b>6. JUSTIFICATIVA</b>	<b>5</b>
<b>7. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>6</b>
<b>7.1 O limoneno</b>	<b>6</b>
<b>7.2 Os polímeros</b>	<b>8</b>
<b>7.3 Reações de polimerização</b>	<b>10</b>
<b>8. METODOLOGIA</b>	<b>12</b>
<b>8.1 Extração do d-limoneno</b>	<b>13</b>
8.1.1 Destilação por arraste a vapor	13
8.1.1.1 Equipamentos e reagentes	13
8.1.1.2 Métodos	13
8.1.2 Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) supercrítico	14
8.1.2.1 Equipamentos e reagentes	14
8.1.2.2 Métodos	14
<b>8.2 Reações de polimerização</b>	<b>15</b>
8.2.1 Síntese do homopolímero	15
8.2.1.1 Equipamentos e reagentes	15
8.2.1.2 Métodos	16
8.2.2 Síntese do copolímero	17
8.2.2.1 Equipamentos e Reagentes	17
8.2.2.2 Métodos	17
<b>8.3 Planejamento das sínteses</b>	<b>18</b>
<b>8.4 Caracterização dos produtos obtidos</b>	<b>18</b>
<b>9. CRONOGRAMA</b>	<b>20</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>20</b>

## 1. TEMA

Síntese e caracterização de polímeros à base de D-limoneno.

## 2. DELIMITAÇÃO DO TEMA

Extração de D-limoneno do resíduo de laranja, *Citrus sinensis*, pelos métodos de destilação por arraste a vapor e por solvente supercrítico, visando as sínteses de polilimoneno e de um copolímero de limoneno com estireno através de mecanismo radicalar.

## 3. PROBLEMA

É possível aproveitar o D-limoneno contido em resíduos da casca de laranja, *Citrus sinensis*, para preparar polímeros?

## 4. HIPÓTESES

- Os métodos de extração utilizados para obter o D-limoneno terão rendimentos distintos;
- A copolimerização terá um rendimento mássico maior que a homopolimerização;
- O homopolímero produzido utilizando o processo de polimerização em solução terá características semelhantes ao homopolímero produzido utilizando o processo de polimerização em massa;

## 5. OBJETIVOS

### 5.1 OBJETIVO GERAL

Extrair o D-limoneno da casca da *Citrus sinensis* e utilizá-lo na preparação de polímeros.

### 5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o D-limoneno da casca da *Citrus sinensis*;
- Comparar as diferentes metodologias de extração do óleo;
- Sintetizar o polilimoneno;
- Copolimerizar o D-limoneno com o estireno;
- Comparar os diferentes métodos de polimerização de D-limoneno;

- Caracterizar os polímeros produzidos.

## 6. JUSTIFICATIVA

O Brasil é responsável pela maior produção e exportação de suco de laranja do mundo, com cerca de 894.669 toneladas de suco acumulado da safra 2016/2017, resultando em grandes quantidades de resíduos agroindustriais, equivalentes a cerca de 50% do peso da fruta, contendo aproximadamente 82% de umidade<sup>1</sup>.

Os resíduos consistem na casca, semente e polpa da laranja, que usualmente são transformados em farelo peletizado para ração animal. Contudo, durante o processamento desses resíduos, é liberada a “água amarela”, composta por “proteínas, óleos essenciais, pectina, açúcares, ácidos orgânicos e sais”<sup>1</sup>.

Esses componentes despertaram o interesse dos pesquisadores, que começaram a buscar alternativas para o reaproveitamento dos resíduos da laranja. Entre essas alternativas, está a extração de óleos essenciais da casca, que têm diversas aplicações na indústria farmacêutica e alimentícia. Entre os componentes do óleo essencial liberado, encontra-se o D-limoneno, que equivale a cerca de 90% a 96% de sua composição<sup>2</sup>.

O D-limoneno é uma das fontes mais puras de terpeno monocíclico; é obtido principalmente de óleos essenciais cítricos e pode ser utilizado industrialmente como “solvente industrial, matéria-prima na fabricação de outros compostos químicos, solvente de resinas e borrachas, produção de pigmentos e tintas e fabricação de adesivos”<sup>3</sup>.

Outra alternativa para o D-limoneno é a criação de polímeros a partir do mesmo; de acordo com pesquisas realizadas, é possível criar um copolímero proveniente de D-limoneno oxidado e dióxido de carbono, sendo que o produto obtido apresenta características semelhantes ao poliestireno, que é extraído do petróleo e utilizado como matéria-prima de vários produtos existentes no mercado<sup>4</sup>.

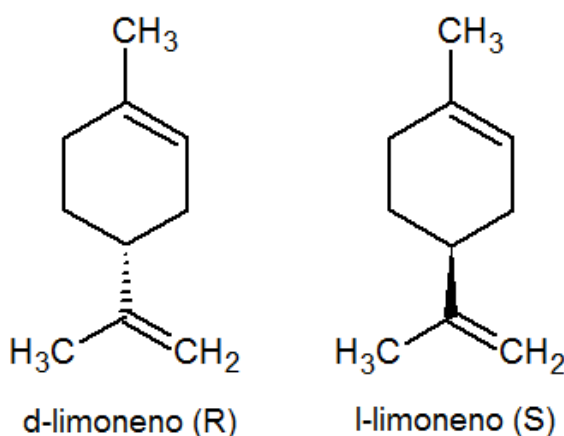
Visto que o D-limoneno é utilizado em grande escala na indústria farmacêutica e alimentícia, além de ser matéria-prima de diversos compostos químicos, e comprovada sua possibilidade de polimerização, a presente pesquisa visa realizar a síntese e caracterização de polímeros a base de D-limoneno extraído de cascas de laranja.

## 7. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 7.1 O limoneno

O limoneno (1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno) é um hidrocarboneto cíclico de fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$  pertencente à família dos terpenos<sup>1</sup>. É o principal constituinte de óleos essenciais de frutas como o limão (L-limoneno) e a laranja (D-limoneno), e sua forte presença resulta no aroma cítrico característico dessas frutas (AZAMBUJA, s. d.). O D-limoneno atinge concentrações que variam de 90 a 96% no óleo essencial que é extraído da casca da laranja<sup>2</sup>, possuindo no restante de sua composição o mircenol e o linalol<sup>5</sup>. O limoneno é presente em mais de 300 vegetais, e possui dois isômeros, o L-limoneno (S) e o D-limoneno (R)<sup>2</sup> (figura 1).

**Figura 1:** isômeros configuracionais do limoneno.



Fonte: elaborado pelos autores.

A extração/purificação do limoneno pode ser feita de diversas formas, sendo as mais conhecidas a destilação por arraste a vapor, extração por solvente e a destilação fracionada<sup>2</sup>.

Dentre as diversas aplicações do limoneno, estão: função de solvente para resinas, síntese de compostos químicos, aplicações em borracha, tintas e agente dispersante para óleos<sup>2</sup>. Óleos essenciais também são comumente usados em perfumes e aromatizantes de alimentos, devido aos seus aromas agradáveis<sup>6</sup>.

O limoneno é altamente inflamável, provoca irritações aos olhos e às mucosas nasais e, apesar de não ser tóxico, sofre auto-oxidação, reagindo

<sup>1</sup> Terpenos são os componentes majoritários de óleos essenciais. O limoneno é classificado como um monoterpeno por possuir 10 átomos de carbono em sua composição.

espontaneamente com o oxigênio, e foto-oxidação, que consiste em uma alteração química proveniente da reação com a luz. Em contato com a pele, essas reações resultam em irritações e, se somadas com a exposição ao sol, geram manchas escuras no local. As propriedades físico-químicas do D-limoneno são apresentadas na Tabela 1.

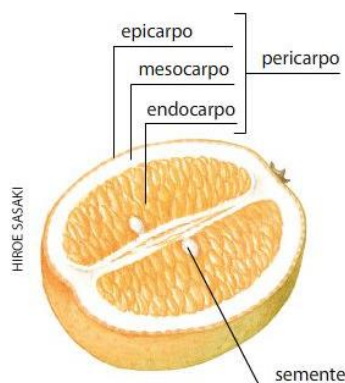
**Tabela 1:** Tabela de propriedades físico-químicas do D-limoneno.

Nome	Fórmula	Densidade (g/mL)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água	Toxicidade
D-limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,8402	-75	175,5 a 176	Insolúvel	Irrita a pele

Fonte: PILON DOS SANTOS, G; VIEIRA DOS SANTOS, M; SANTOS BARBOSA, T.; 2013.

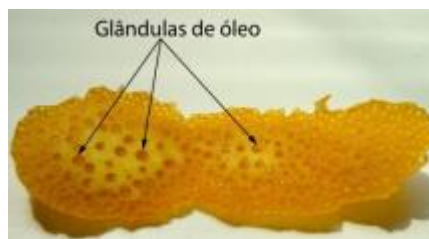
A casca da laranja é constituída por duas camadas (Figura 2), o epicarpo (fração mais externa, a parte 'laranja' da casca) e o mesocarpo (fração interna da casca, parte branca). O D-limoneno localiza-se no epicarpo (Figura 3), logo, essa fração torna-se o interesse da pesquisa.

**Figura 2:** Camadas de uma laranja.



Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/10471855/>

**Figura 3:** Glândulas de óleo onde encontra-se o óleo essencial.



Fonte: PIRES, Tânia C. M., s. d<sup>l</sup>.

Segundo a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), o limoneno é o principal produto obtido do beneficiamento de OE (óleos essenciais) no Brasil. No período de janeiro de 2005 a outubro de 2008, foram exportados cerca de 427 t de limoneno, 70% para a UE.

## 7.2 Os polímeros

Apesar dos materiais poliméricos terem revolucionado o desenvolvimento tecnológico deste século, o primeiro polímero semi sintético foi “descoberto” por Christian Schöbien, em 1912, que tratou algodão com ácido nítrico, gerando a nitrocelulose, enquanto que o primeiro polímero totalmente sintético foi gerado por Leo Baekeland, através de uma reação entre fenol e formaldeído<sup>8</sup>.

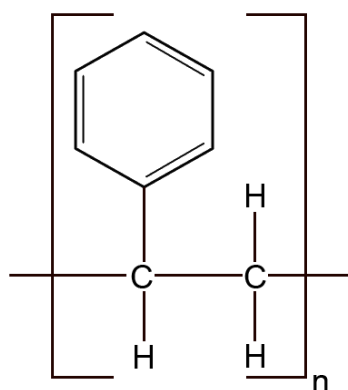
Embora a industrialização de polímeros tenha iniciado no final do século passado, não havia ainda uma consciência sobre a estrutura macromolecular dos polímeros. Somente em torno de 1920 Hermann Staudinger, decidiu dedicar a estudos de macromoléculas para compreender melhor o comportamento dos compostos orgânicos, as décadas de 20 e 30 foram extremamente importantes para o estabelecimento dos conceitos básicos sobre ciência de polímeros. Mais tarde, novas técnicas de caracterização foram desenvolvidas, as décadas de 40, 50 e 60 mostraram ser igualmente importantes no desenvolvimento de sínteses de novos polímeros. Com um melhor entendimento a respeito das características moleculares de polímeros, técnicas de polimerização foram então dominadas. A partir daí, surgiram diversos novos polímeros que possibilitaram novas aplicações<sup>9</sup>.

No último século, boa parte das mudanças tecnológicas alcançadas se devem aos polímeros atuando como materiais alternativos. Desta maneira, materiais sintéticos revolucionaram setores automotivos, eletroeletrônicos, têxteis, de embalagens, da medicina etc. A grande presença de polímeros nos meios tecnológicos e a sua forte capacidade de substituir outros materiais contribui para a

designação deste período como a Idade dos Polímeros, de maneira analógica ao passado.<sup>9</sup>

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Desta forma, um polímero consiste em uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição unidas por uma ligação covalente<sup>8</sup>. A matéria-prima para a formação de um polímero é um monômero, ou seja, uma molécula com uma unidade de repetição.

**Figura 4** - Poliestireno.



Fonte: elaborado pelos autores.

Os polímeros podem ser divididos em três classes principais: plásticos, borrachas e fibras<sup>8</sup>. Além disso, os polímeros são classificados de acordo com suas cadeias poliméricas, podendo ser:

- a) Linear: possui esta característica quando a cadeia não possuir ramificações;
- b) Ramificadas: possui esta característica quando a cadeia apresentar pequenas cadeias laterais, conhecidas como radicais (ramificações);
- c) Reticuladas: possui esta característica quando as cadeias estão unidas por ligações químicas cruzadas<sup>10</sup>.

Também podem ser classificados quanto ao mecanismo de polimerização, sendo duas classificações possíveis: polimerização em cadeia e em etapas<sup>11</sup>, abordadas no tópico 7.3.

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres e poliamidas. A matéria-prima principal para sua manufatura são fontes de carbono renováveis, geralmente um carboidrato derivado

de plantios comerciais de larga escala. Os biopolímeros são uma das principais alternativas para materiais plásticos derivados do petróleo. Com esse material, a indústria já produz sacolas, sacos para acondicionar alimentos e/ou lixo — cuja textura se assemelha às luvas cirúrgicas — e até produtos com mais rigidez, como pratos, copos e talheres.<sup>12</sup>

Os biopolímeros podem ser divididos em três categorias diferentes, com base nos processos produtivos e na origem de suas matérias-primas<sup>13</sup>:

a) Biopolímeros naturais, extraídos diretamente da natureza, como carboidratos de plantas (amido, celulose, alginato, ágar etc.) e de origem animal ou vegetal, como proteína de soja, glúten de trigo, gelatina, colágeno etc;

b) Polímeros sintéticos biodegradáveis, produzidos por síntese química. O monômero em si é produzido por fermentação de carboidratos. Exemplos: Polilactato (PLA), poli( $\epsilon$ -caprolactonas) (PCL), poli(butileno succinato) (PBS);

c) Biopolímeros produzidos por fermentação microbiana (incluindo microrganismos geneticamente modificados), tais como poli(hidroxialcanoato) (PHA) e poli(hidroxibutirato) (PHB).

Apesar dos materiais poliméricos terem revolucionado o desenvolvimento tecnológico deste século, o primeiro polímero semi sintético foi “descoberto” por Christian Schöbien, em 1912, que tratou algodão com ácido nítrico, gerando a nitrocelulose, enquanto que o primeiro polímero totalmente sintético foi gerado por Leo Baekeland, através de uma reação entre fenol e formaldeído<sup>8</sup>.

### 7.3 Reações de polimerização

Polimerização é o “conjunto de reações químicas intermoleculares, segundo o qual, as moléculas dos monômeros se unem umas às outras, por ligações covalentes, para formar polímeros”<sup>14</sup>; este processo pode ser influenciado por algumas variáveis, entre elas temperatura de reação, pressão, tempo, catalisador, entre outras, alterando o produto final.

Há diferentes tipos de processos de polimerização e eles são classificados de acordo com: o número de monômeros (homopolimerização, copolimerização ou terpolimerização, quando um, dois ou três monômeros são utilizados, respectivamente); o tipo de reação química (adição etênica, esterificação, amidação, entre outras; a cinética de polimerização (polimerização em etapas, ou

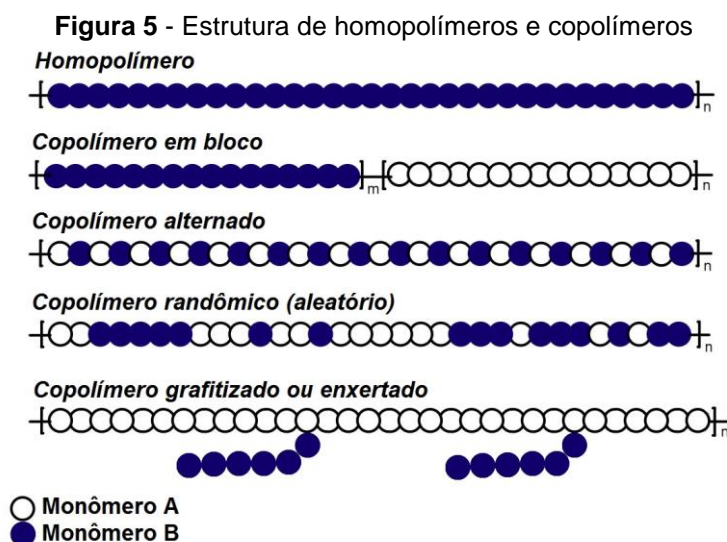
policondensação, polimerização em cadeia, ou poliadição, e polimerização com abertura de anel) e o tipo de arranjo físico (homogêneo ou heterogêneo).<sup>8</sup>

A copolimerização é o processo de polimerização que utiliza de dois, ou mais, monômeros para produzir “copolímeros”. Esse processo é uma importante técnica de modificação de polímeros, com ele é possível introduzir características desejadas nos polímeros, como resistência mecânica, elasticidade, plasticidade, entre outras, além de permitir que uma grande quantidade de polímeros seja sintetizada<sup>15</sup>.

A estrutura dos copolímeros é dividida em:

- Randômica: os monômeros são distribuídos de forma randômica na cadeia formada.
- Alternada: os monômeros são adicionados de forma alternada na cadeia.
- Bloco: esse copolímero tem como característica possuir longas sequências de um monômero seguidas por cadeias do outro monômero.
- Grafítizado ou enxertado: é um copolímero ramificado, no qual a sua cadeia principal tem uma composição distinta das ramificações.

É possível observar na figura 5, exemplos de estruturas dos homopolímeros e copolímeros citados:

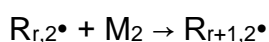
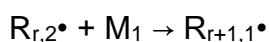
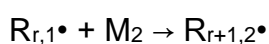
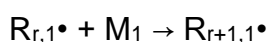


Fonte: todosobreplasticos.com

A copolimerização é uma reação química que pode ser iniciada com radicais livres, no qual:

(...) um monômero do tipo 1 pode reagir com um radical que tem um monômero terminal do tipo 1 ou pode reagir com um radical que tem um monômero terminal do tipo 2. As mesmas reações podem acontecer com o monômero do tipo 2.<sup>16</sup>

Sendo assim, há quatro tipos de propagação possíveis para a copolimerização:



Existem algumas formas de preparar polímeros, dentre elas será destacado a polimerização em massa e a polimerização em solução. A polimerização em massa tem o mais simples arranjo físico, uma vez que o monômero é adicionado ao iniciador. Sua iniciação é realizada com o aumento da temperatura. A principal vantagem da polimerização em massa é a pureza total do produto final. Contudo, por ser uma reação exotérmica há uma grande liberação de calor, aumentando a temperatura, causando instabilidade no crescimento da cadeia do polímero e aumentando a velocidade do término da reação; a terminação abrupta gera um polímero com uma distribuição larga de massa molar<sup>8</sup>.

A polimerização em solução, por outro lado, não tem o problema de controle de temperatura da polimerização em massa, uma vez que é adicionado um líquido no meio reacional que age como dispersador de calor. No início, o monômero, o iniciador e o solvente devem ser solúveis entre si, contudo, ao decorrer da reação, o polímero formado pode, ou não, ser solúvel no meio: se solúvel, o produto final é uma solução do polímero no solvente; se insolúvel, há a polimerização em lama ou com precipitação. Neste caso, o polímero é separado, seco, granulado e utilizado<sup>8</sup>.

## 8. METODOLOGIA

A metodologia a ser utilizada neste projeto consiste basicamente em três etapas. A primeira é a extração de D-limoneno a partir da casca de laranjas, em que serão utilizados dois processos de extração encontrados na literatura. Posteriormente, com o extrato e D-limoneno adquirido no mercado, a etapa de

preparação de dois polímeros, um homopolímero e o outro um copolímero, e por fim, a caracterização dos produtos obtidos. Também serão identificados alguns tratamentos aplicados a reagentes e produtos.

## 8.1 Extração do D-limoneno

As cascas de laranja serão obtidas do restaurante Stoberl no bairro Centro da cidade de Jaraguá do Sul, onde as laranjas são utilizadas para a produção de sucos e as cascas são destinadas ao lixo. As amostras obtidas serão lavadas e previamente secas.

### 8.1.1 Destilação por arraste a vapor

A destilação consiste em vaporizar junto à água o produto desejado<sup>17</sup>. A destilação acontecerá no sistema Clevenger, ilustrado a seguir (Figura 6).

#### 8.1.1.1 Equipamentos e reagentes

**Figura 6:** Destilação por arraste a vapor com extrator de Clevenger.



Fonte: <http://www.marconi.com.br/>

Como matéria-prima, serão utilizadas: as cascas de laranja e H<sub>2</sub>O deionizada.

#### 8.1.1.2 Métodos

No balão de 250 mL serão colocados aproximadamente 50 g de casca de laranja, previamente cortadas (em tiras) descartando toda a parte branca da casca, e cerca de 125 mL de água deionizada, correspondente à metade do volume do balão.

A água entrará em ebulição e seu vapor conduzirá o D-limoneno em direção ao condensador, onde será realizada a troca de calor e o vapor se condensará. Nessa etapa, serão visualizadas, no tubo separador do extrator, as formas líquidas do óleo essencial e do solvente, retornando para o balão através do tubo de retorno, visto que o óleo essencial extraído das cascas de laranja é menos denso que a água<sup>18</sup> cerca de 0,8402 g/cm<sup>3</sup>. Esse ciclo se repete continuamente até que a operação atinja o tempo de 4 horas, quando então o sistema é desligado<sup>19</sup>. O óleo será coletado e armazenado sob refrigeração.

Esse processo será feito em triplicata e o rendimento será calculado, utilizando a seguinte fórmula:

$$\% = \frac{\text{volume de óleo obtido}}{\text{massa de matéria prima utilizada}} \times 100$$

#### 8.1.2 Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supercrítico

O CO<sub>2</sub> supercrítico é um fluido supercrítico acima da sua pressão e temperatura críticas, de 73 bar e 31 °C, respectivamente. Possui uma difusividade semelhante à de um gás, porém mantém algumas características de um líquido, como a densidade, resultando em um poder solvente significativo. Sua utilização como método de extração resulta em produtos mais puros e causa menos impacto ambiental.

##### 8.1.2.1 Equipamentos e reagentes

Os equipamentos utilizados para a extração do D-limoneno utilizando o método de fluido supercrítico serão: tubo Falcon de 15 mL, papel filtro e béquer de 250 mL. A matéria-prima serão as cascas de laranja, obtidas do restaurante Stoberl, previamente raspadas com o auxílio de um ralador de batata. Já como solvente, será utilizado o gelo seco.

##### 8.1.2.2 Métodos

Cerca de 2,00 g de raspas de casca de laranja serão adicionadas ao tubo Falcon, com um fio contendo papel filtro, servindo como um separador entre as raspas da casca de laranja e o compartimento inferior do tubo onde o óleo essencial que será extraído se acumulará. É importante não compactar as raspas de laranja dentro do tubo, para que o gelo seco possa inserir-se nos espaços para realizar a

extração do D-limoneno. Feito isso, será adicionado gelo seco dentro do tubo Falcon até preenchê-lo, sendo este fechado.

O tubo fechado, já com o gelo seco e as raspas de laranja, é mergulhado em um béquer com H<sub>2</sub>O à temperatura aproximada de 98°C, em capela. O processo se inicia em, aproximadamente, 20 a 30 segundos e tem uma duração de, aproximadamente, 2 minutos.

Esse processo será feito em triplicata e o rendimento será calculado, utilizando a seguinte fórmula:

$$\% = \frac{\text{volume de óleo obtido}}{\text{massa de matéria prima utilizada}} \times 100$$

## 8.2 Reações de polimerização

### 8.2.1 Síntese do homopolímero

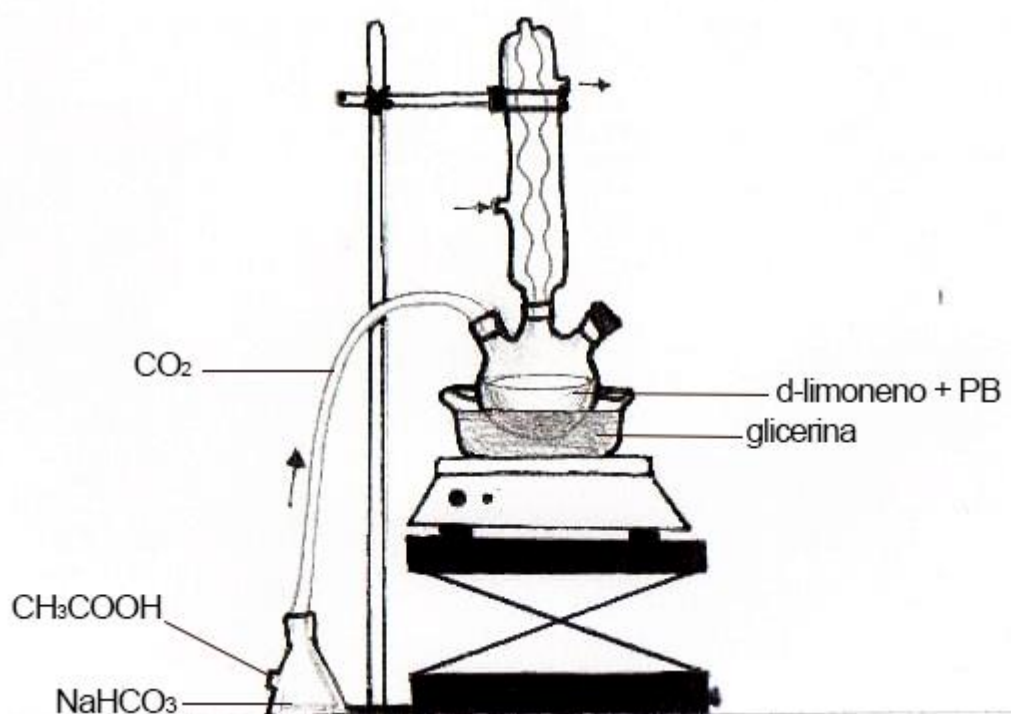
O processo a ser utilizado para a síntese será a polimerização em solução e a polimerização em massa.

#### 8.2.1.1 Equipamentos e reagentes

Os reagentes e solventes que serão utilizados para a síntese do homopolímero serão: D-limoneno extraído (usado como obtido), peróxido de benzoíla (PB) 72 - 77% (marca Dinâmica) que será purificado, glicerina e, como solvente para a polimerização em solução, o tolueno (marca Dinâmica). Para criar uma atmosfera menos oxidativa será utilizado o CO<sub>2</sub> proveniente da reação entre ácido acético e bicarbonato de sódio, em proporção estequiométrica adequada.

Os equipamentos que serão utilizados são: elevador, chapa de aquecimento com agitação, barra magnética, um recipiente de vidro para banho de aquecimento, um balão de fundo redondo com 3 bocas (1000 mL), um funil de adição (na polimerização em massa não será necessária sua utilização), um kitassato e um sistema de refluxo, conforme esquematizado na Figura 7:

**Figura 7** - Esquema polimerização em massa

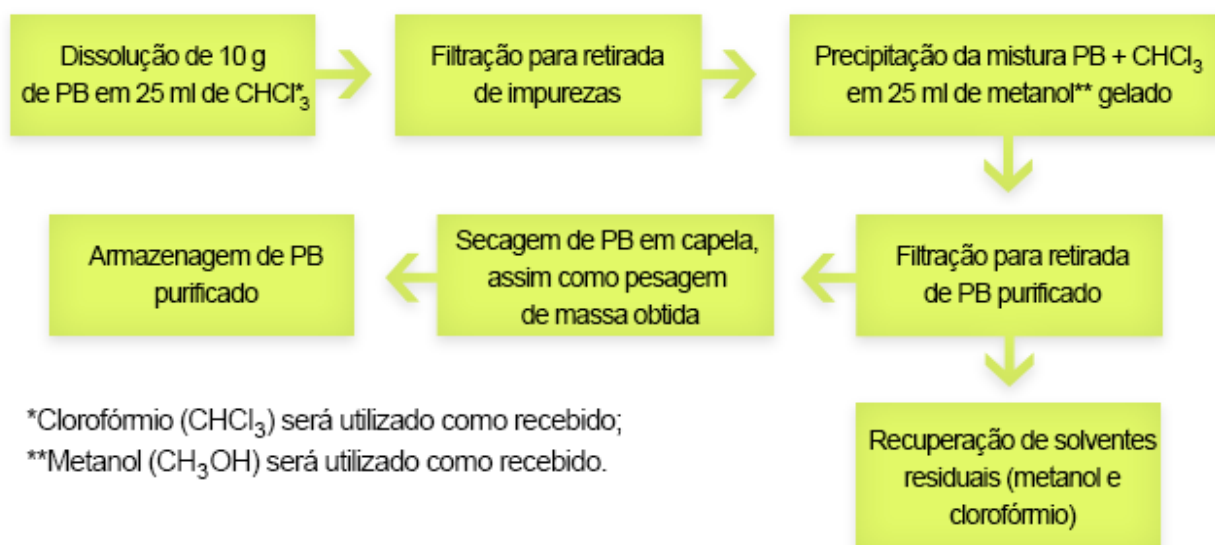


Fonte: elaborado pelos autores.

#### 8.2.1.2 Métodos

Será realizada a purificação do peróxido de benzoíla (PB), conforme o fluxograma da Figura 8:

**Figura 8** - Fluxograma da purificação do peróxido de benzoíla



Fonte: elaborado pelos autores.

No balão de três bocas será adicionado D-limoneno (mistura de D-limoneno extraído e D-limoneno obtido comercialmente, devido à suspeita de baixo

rendimento das extrações) e peróxido de benzoíla (iniciador da reação), numa proporção estequiométrica em mols de 2 : 0,02, respectivamente. A temperatura será controlada em torno de 80°C no banho de glicerina e a reação terá duração de 4 horas. A formação do polímero será evidenciada quando uma alíquota do meio reacional precipitar no metanol gelado.

A polimerização necessita de uma atmosfera menos oxidativa, portanto será utilizado um kitassato, contendo bicarbonato, de sódio conectado ao balão de 3 bocas por meio de uma mangueira. Na saída do kitassato será adicionado ácido acético, formando o CO<sub>2</sub> que será conduzido pela mangueira até o balão.

A polimerização em solução será feita colocando um funil de adição em uma das bocas do balão, que gotejará o D-limoneno no sistema reacional, contendo 10 mL de tolueno e peróxido de benzoíla, obedecendo a mesma proporção molar supracitada. A reação acontecerá durante 4 horas à temperatura de 80 °C.

As polimerizações serão feitas em triplicatas.

### 8.2.2 Síntese do copolímero

#### 8.2.2.1 Equipamentos e Reagentes

Os reagentes e solventes que serão utilizados para a copolimerização serão: D-limoneno extraído e D-limoneno comprado (usados como obtidos), peróxido de benzoíla 72 - 77% (marca Dinâmica) purificado, glicerina (Marca Dinâmica) e estireno (marca Sigma-Aldrich).

Os equipamentos que serão utilizados são: elevador, chapa de aquecimento com agitação, a barra magnética, um recipiente de vidro, um balão de fundo redondo com 3 bocas (1000 mL), um funil de adição, um kitassato e um sistema de refluxo, conforme esquematizado na Figura 7.

#### 8.2.2.2 Métodos

Primeiramente será realizada a purificação do estireno para a retirada do inibidor de reação. Para isso, será feita a lavagem em triplicata com solução aquosa de NaOH 1,00 mol.L<sup>-1</sup>, utilizando a pêra de decantação, sendo 300 mL da solução de NaOH para 100 mL de estireno. Posteriormente o estireno será lavado com água deionizada até que o pH fique igual a 7. Feito isso, o estireno será armazenado sob

refrigeração em frasco âmbar vedado, revestido com papel alumínio, com adição de 20,0 g de sulfato de magnésio (agente secante).

Para a copolimerização, será montado o mesmo sistema descrito no item 8.2.1.2. No balão serão adicionados D-limoneno e PB e, posteriormente, o estireno será gotejado no sistema reacional. As quantidades serão conforme a relação estequiométrica molar de 0,74 : 0,77 : 0,0077 de D-limoneno, estireno e PB, respectivamente. A reação acontecerá em uma temperatura próxima a 80°C durante 4 horas (contando a partir do momento em que todo o estireno for gotejado no balão).

### 8.3 Planejamento das sínteses

Com o intuito de poder obter respostas significativas sobre as sínteses, um planejamento experimental foi elaborado considerando a concentração de D-limoneno (L), peróxido de benzoíla (PB) e estireno (E), como mostrado na Tabela 2:

**Tabela 2.** Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> da copolimerização.

Fatores	Níveis	
	-	+
L	20,0 g	60,0 g
PB	0,93 g	2,79 g
E	20,0 g	60,0 g

**Tabela 3.** Matriz do planejamento da copolimerização.

Experimento	L	PB	E
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	-	-	+
5	+	+	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	-

### 8.4 Caracterização dos produtos obtidos

A caracterização dos reagentes e dos produtos obtidos será realizada utilizando as técnicas de:

- a) Espectroscopia no infravermelho: a espectroscopia de infravermelho é uma representação de espectroscopia de absorção que utiliza o infravermelho (região do espectro eletromagnético não visível que aparece acima de 750 nm). Ele é usado para determinar a existência de algum composto em amostras orgânicas<sup>20</sup>.

Para o reagente D-limoneno e estireno o procedimento será de utilizando a técnica de filme líquido em pastilhas de brometo de potássio (KBr). No aparelho de infravermelho do Câmpus Jaraguá do Sul – Rau, será empregando uma faixa espectral de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 varreduras por minuto e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

- b) Calorimetria diferencial de varredura: uma substância é submetida a uma temperatura controlada e sob pressão específica, testando assim suas propriedades físicas ou de seus produtos da reação. Em relação aos polímeros, a técnica pode ser usada para caracterizar as temperaturas de fusão, cristalização, bem como a entalpia da reação, entre outras propriedades físico-químicas<sup>21</sup>.

Os polímeros serão caracterizados por CED, analisando a segunda rampa de aquecimento das corridas de -150 °C a 150 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado ainda será prospectado.

- c) Ensaio de Densidade: densidade equivale a massa dividida pelo volume e pode ser facilmente determinada experimentalmente. Testes com densidade são importantes na produção de polímeros para saber quão pura é a amostra, e como exemplo temos um polímero produzido onde ocorreu a entrada de bolhas de ar, sabendo-se a densidade do polímero, saberemos a pureza do mesmo, e no caso, o teste indicará a uma densidade menor, por conta de impureza.

Para o teste de densidade será utilizada a norma (ASTM D3574-02), obtida cortando amostras do polímero sintetizado, com o auxílio de estilete, e medindo as massas de cada uma das amostras em uma balança analítica Shimadzu AUT 220. A densidade é dada como massa total em quilograma (g)

da amostra de espuma por unidade de volume (cm<sup>3</sup>), sendo seu volume calculado pelo deslocamento de água em uma bureta.

## 9. CRONOGRAMA

Atividade/período	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
Aprofundamento da fundamentação teórica	X	X	X	X	
Obtenção da casca da laranja	X				
Extração do D-limoneno da casca da laranja	X	X			
Produção de homopolímero e copolímero	X	X	X	X	
Caracterização dos produtos obtidos			X	X	
Redação do artigo científico				X	X
Apresentação e entrega do artigo científico					X

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) REZZADORI, Katia; BENEDETTI, Silvia. **Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja**. São Paulo. 2009.  
Disponível em:  
<<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/6a/4/K.Rezzadori-ResumoExp-6A-4.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2017
- (2) MARÓSTICA JÚNIOR, Mário Roberto; PASTORE, Gláucia Maria. **Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas**. Química Nova, [s.l.], v. 30, n. 2, p.382-387, abr. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000200027>
- (3) STEFFENS, Andréia Hoeltz. **Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial**. 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (pgetema), Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.  
Disponível em:  
<<http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3155/1/423851.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

- (4) PESQUISA FAPESP. São Paulo: Fapesp, n. 108, fev. 2005. Mensal. **Casca de laranja é base de plástico**. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2005/02/062-063-tecnociencia-mundo1.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2017
- (5) LOUZEIRO, A. R. O.; SANTOS, D. N. dos; JÚNIOR, E. J. P.; BRASIL, H. F. F.; COSTA, J. M. M.; BRANCO, R. N. C. e. **Relatório referente à extração do óleo essencial da casca da laranja ( citrus sinensis ) e análise cromatográfica acoplada a um espectrômetro de massa. 2010**. Disponível em: < <https://pt.scribd.com/doc/64747624/Extracao-do-Oleo-Essencial-da-Casca-Da-Laranja-Citrus-sinensis-e-Analise-Cromatografica-Acoplada-a-um-Espectrometro-de-Massa>> Acesso em 22 de nov. de 2017.
- (6) Neves, M. F.; Trombin, V. G.; Milan, P.; Lopes, F. F.; Cressoni, F.; Kalaki, R. **O Retrato Da Citricultura Brasileira**. 2010, 138.
- (7) PIRES, Tânia C. M. **EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE LARANJA A PARTIR DAS CASCAS DE LARANJA DESTILAÇÃO POR ARRASTAMENTO DE VAPOR**. Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. s.d. Disponível em: < [http://pedagogiadaquimicaverde.fc.up.pt/qv/ficheiros/fichas/260/Protocolo\\_limoneno\\_destilacao\\_vapor.pdf](http://pedagogiadaquimicaverde.fc.up.pt/qv/ficheiros/fichas/260/Protocolo_limoneno_destilacao_vapor.pdf)> Acesso em 22 de nov. de 2017.
- (8) CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artibler Editora, 2002.
- (9) HAGE JUNIOR, Elias. **Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros**. Polímeros, [s.l.], v. 8, n. 2, p.6-9, jun. 1998. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14281998000200003>> Acesso em 15 de out. de 2017.
- (10) WAN, Emerson; GALEMBECK, Eduardo; GALEMBECK, Fernando. Polímeros Sintéticos. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 1, n. 1, p.5-8, maio 2001. Mensal. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/polimer.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2017.
- (11) DEUSDARÁ, Allan Soares. **Polimerização de estireno em solução**. 2012. 60

- f. TCC (Graduação) - Curso de Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://sites.poli.usp.br/p/augusto.neiva/TCC/arquivos/1349295110.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2017.
- (12) Pinho, E. BIOPOLÍMEROS : “plásticos” de Grãos E Tubérculos. *A Lavoura* **2012**, 22–23.
- (13) FONSECA, Camila Chuluck da. **Produção e utilização do biopolímero poli(hidroxitirato) (PHB) em embalagens alimentícias**. 2014. 64 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Bioquímica, Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2014/MBI14005.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2017.
- (14) GUITITÁN, Ramon. **Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização**. *Plástico Moderno*. 1994, No. 246, 38–42.
- (15) PEZZIN, Sérgio Henrique. **Físico-Química de Polímeros**. Joinville: Udesc, s.d.. 41 slides, color.
- (16) Fabiano A. N. Fernandes e Liliane M. F. Lona. **Série Polímeros: Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização**. 1ª edição, 2004. São Carlos, SP: Editora Booklink
- (17) FILIPPIS, Flavia Molardi de. **Extração com CO<sub>2</sub> supercrítico de óleos essenciais de Hon-sho e Ho-sho: experimentos e modelagem**. 2001. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química., Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia., Porto Alegre, 2001. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/3161>>. Acesso em: 22 nov. 2017
- (18) OLIVEIRA, José Eduardo de; et al. **Isolamento de Substâncias naturais: Extração do limoneno do óleo de laranja-Destilação por arraste de vapor (Parte 1)**. 2009. Disponível em: <[http://www.cempeqc.iq.unesp.br/Jose\\_Eduardo/Blog2013/Aula\\_10\\_05/Extração do limoneno do óleo de laranja LIC 2009.pdf](http://www.cempeqc.iq.unesp.br/Jose_Eduardo/Blog2013/Aula_10_05/Extração%20do%20limoneno%20do%20óleo%20de%20laranja%20LIC%202009.pdf)>. Acesso em: 20 nov. 2017.
- (19) SANTOS, Alberdan Silva; et al. **Descrição de Sistema e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório**. 2004. Disponível em:

<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/402448/1/com.tec.99.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2017

- (20) MARIN, Eder Prodossimo. **Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações**. 2013. 73 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/119826>>.
- (21) TÉRMICAS, Análises. **Calorimetria Diferencial de Varredura?: O que a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode fazer por você!**. Disponível em: <<http://www.analisestermicas.com.br/analise-termica-diferencial-o-que-a-calorimetria-exploratoria-diferencial-dsc-pode-fazer-por-voce/>>. Acesso em: 23 nov. 2017.