

Síntese e caracterização de polímeros à base de d-limoneno

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

Acadêmicos do Curso Técnico em Química (Modalidade Integrado). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina - Câmpus Jaraguá do Sul, Centro.

*E-mail: milena.l2@aluno.ifsc.edu.br

Juliano Maritan Amâncio

Docente das Unidades Curriculares de Química Orgânica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina - Câmpus Jaraguá do Sul, Centro.

Resumo: O Brasil é o maior exportador de suco de laranja do mundo e, conseqüentemente, apresenta grande produção de resíduos de casca de laranja. O d-limoneno é o componente majoritário do óleo essencial presente na casca da laranja, chegando a compor cerca de 90 a 96% em massa do óleo essencial. Essa substância apresenta atividade monomérica devido à presença de ligações π e, portanto, contém as características necessárias para ser utilizada em uma polimerização. Isto posto, esta pesquisa tem como objetivo a síntese e caracterização de polímeros à base de d-limoneno, extraído da casca de laranja pelo sistema de arraste a vapor Clevenger. Foram sintetizados por quatro horas o homopolímero polilimoneno e o copolímero polilimoneno-co-poliestireno por polimerização via radical livre, sob temperatura constante de 80°C e atmosfera de CO₂. Após a purificação dos produtos, verificou-se que o rendimento mássico dos processos é menor que 10%. Amostras dos produtos foram caracterizadas por IRFT-UATR e as bandas características do polilimoneno e do poliestireno foram observadas. A análise térmica do copolímero realizada por Calorimetria Exploratória Diferencial mostrou uma temperatura de transição vítrea 10°C menor que a do poliestireno.

Palavras-Chave: D-limoneno. Polimerização. Copolimerização.

Abstract: Brazil is the biggest exporter of orange juice in the world and, consequently, presents a large amount of orange peel residues. D-limonene is the major component of the essential oil contained in the orange's peel, composing about 90 to 96% of the essential oil. This substance presents monomeric activity due to the presence of π bonds and, therefore, contains the fundamental characteristics to be used in polymerization. Thus, this research aims to synthesize and to characterize a d-limonene based polymer, extracted from the orange peel through the steam drag Clevenger system. During four hours, the homopolymer polylimonene and the copolymer polylimonene-co-polystyrene were synthesized via free-radical polymerization, under constant temperature at 80 °C and atmosphere of CO₂. After the purification of the product, it was noticed that the mass yield was low. Samples of the products were characterized by IRFT-UATR and the characteristic bands of polylimonene and polystyren were observed. The thermal analysis of the copolymer made through Differential Exploration Calorimetry showed a glass transition temperature 10 °C lower than the one from polystyren.

Keywords: D-limonene. Polymerization. Copolymerization.

1. Introdução

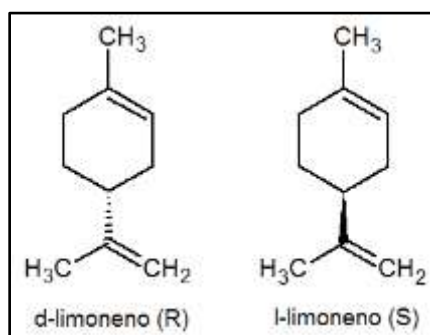
O Brasil é responsável pela maior produção e exportação de suco de laranja do mundo e, conseqüentemente, um dos maiores produtores de resíduos agroindustriais, equivalentes a cerca de 50% do peso da fruta, contendo aproximadamente 82% de umidade (BENEDETTI; REZZADORI, p. 1, 2009).

Os resíduos consistem na casca, semente e polpa da laranja, as quais, usualmente são transformadas 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" (TAVARES et al., 1998 *apud* BENEDETTI; REZZADORI, p.2, 2009).

Uma forma de reaproveitamento dos resíduos da laranja é a extração do óleo essencial da casca, que tem 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 (MARÓSTICA J.; PASTORE, 2006).

O limoneno (1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno) é um hidrocarboneto cíclico de fórmula molecular $C_{10}H_{16}$ pertencente à família dos terpenos¹. 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 limoneno é presente em mais de 300 vegetais, e possui dois isômeros, o l-limoneno (S) e o d-limoneno (R) (Fig. 1) (MARÓSTICA J.; PASTORE, 2006).

Figura 1 - Isômeros configuracionais do limoneno.

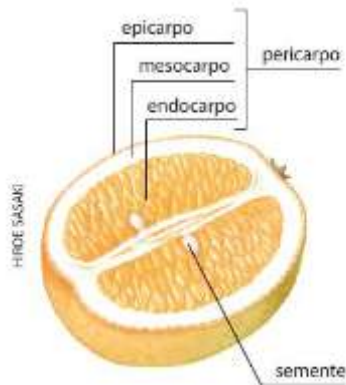


Fonte: elaborado pelos autores.

A casca da laranja é constituída por duas camadas (Fig. 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 (Fig. 3), logo, essa fração se torna o interesse da pesquisa.

Figura 2 - Camadas de uma laranja. Figura 3 - Glândulas de óleo onde encontra-se o óleo essencial.

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



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

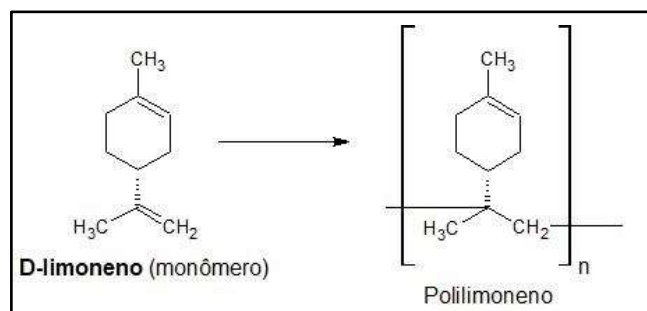


Fonte: PIRES, Tânia C. M., s. d.

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 (MARÓSTICA J.; PASTORE, 2006). Devido aos seus aromas agradáveis, óleos essenciais também são comumente usados em perfumes e aromatizantes de alimentos.

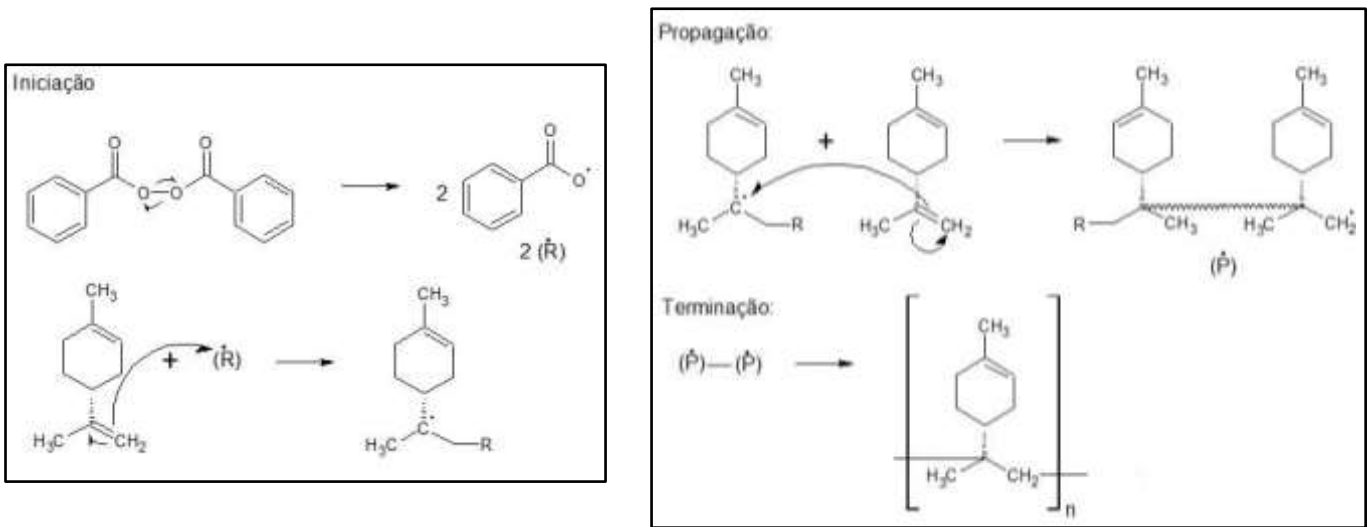
Outra alternativa para o d-limoneno é a criação de polímeros a partir dele. Pesquisas recentes exploram o uso do d-limoneno, um recurso renovável, para a produção de materiais poliméricos mais sustentáveis (Fig. 4), visto que possui ligações duplas que promovem a funcionalidade necessária para polimerização (ZHANG; DUBÉ, 2014), assim como ser, essencialmente, não tóxico, o que o torna um composto alternativo a muitos produtos químicos tóxicos e de fontes fósseis na síntese de polímeros (REN et al., 2016).

Figura 4 - Equação do polilimoneno



Fonte: elaborado pelos autores

Figura 5 - Mecanismo de polimerização do polilimoneno



Fonte: elaborado pelos autores, baseado em Singh e Kamal, 2012

O propósito da pesquisa, portanto, é realizar a extração do d-limoneno da casca da laranja e, posteriormente, utilizá-lo na síntese de um homopolímero e de um copolímero para subsequente caracterização dos produtos obtidos.

2. Metodologia

Inicialmente, extrações de d-limoneno com gás carbônico supercrítico e por hidrodestilação foram testadas, sendo esta última a escolhida para a obtenção do monômero, por apresentar maior rendimento. Três processos de hidrodestilação foram realizados, sendo utilizados, para cada um, 50 g de epicarpo de cascas de laranja em pedaços e 125 mL de água deionizada colocados em um sistema Clevenger, como ilustrado na Fig. 6.

Figura 6 - Extrator Clevenger.

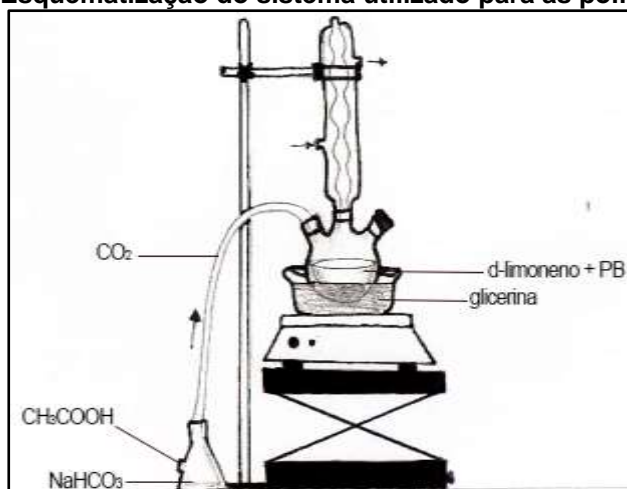


Fonte: acervo dos autores

O sistema ficou em funcionamento por quatro horas após a ebulição do solvente e o óleo obtido foi seco com sulfato de sódio anidro e armazenado em frasco âmbar sob refrigeração.

O d-limoneno (Soluthier) comercial foi misturado ao d-limoneno extraído para realizar as polimerizações. A polimerização utilizou peróxido de benzoíla (Dinâmica) purificado pelas etapas de dissolução em clorofórmio, filtração e precipitação em metanol gelado. O sistema de polimerização contou com banho de glicerina para aquecimento e atmosfera inerte, como mostrado na Fig. 7.

Figura 7 - Esquemática do sistema utilizado para as polimerizações



Fonte: elaborado pelos autores

A homopolimerização utilizou 2,5 g de peróxido de benzoíla ($C_{14}H_{10}O_4$) dissolvidos em 10 mL de tolueno (Dinâmica) a 80 ± 5 °C. 15 g de d-limoneno foram gotejados por um funil de adição acoplado em uma das bocas do balão e o sistema ficou reagindo por quatro horas após a adição do monômero. Passado o tempo de reação, o sistema reacional foi filtrado a vácuo e precipitado em metanol gelado. O precipitado foi colocado em placa de petri, seco inicialmente em capela por 24 horas e, posteriormente, em estufa.

A copolimerização do d-limoneno foi feita com estireno (C_8H_8), obtido comercialmente na empresa Arofibra. A purificação do estireno foi realizada por lavagem em funil de decantação utilizando solução $[NaOH] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ e água deionizada até atingir pH neutro. O estireno foi seco com sulfato de sódio anidro e armazenado em frasco âmbar sob refrigeração.

A copolimerização utilizou 2,5 g de peróxido de benzoíla, 15 g de d-limoneno e 10 g de estireno. Em 10 mL de tolueno, dissolveu-se o peróxido e manteve-se a temperatura do banho a 80 ± 5 °C e o balão com atmosfera de gás carbônico. Introduziu-se o d-limoneno no balão e o estireno foi gotejado ao meio reacional por um funil de adição acoplado em uma das bocas do balão. Após quatro horas de reação, o sistema foi filtrado a vácuo, solubilizado em tolueno e precipitado em metanol gelado. O precipitado foi recolhido, seco em capela e, então, posto em estufa.

Os produtos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho utilizando Refletância Total Atenuada (UATR), na qual foi empregada uma faixa de 4000 - 650 cm^{-1} , com 16 varreduras por minuto e resolução 4 cm^{-1} ; e por Calorimetria Exploratória Diferencial (CED), na qual foi observada a rampa de aquecimento correspondente à segunda corrida com varredura de -10 °C a 150 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3. Resultados e Discussões

A extração de d-limoneno, por meio do fluido supercrítico (CO_2), não se mostrou adequada. O sistema utilizado não resistiu à pressão do gás, cerca de 73,8 bar, segundo Santos (2011). Assim, utilizou-se o sistema Clevenger para a extração, na qual ficou evidente a obtenção do d-limoneno. O total de d-limoneno extraído foi cerca de 8,36 g utilizando 550 g de cascas de laranja, obtendo um rendimento de 0,18% (m/m). Segundo pesquisas realizadas por Benelli (2005), a extração de d-limoneno utilizando o sistema Clevenger obteve um rendimento aproximado de 0,03 % (m/m). Desse modo, o rendimento da extração efetuada pela nesta pesquisa se mostra superior, porém, o rendimento ainda é tido como baixo, pois Serafini *et. al* (2002) aponta que, independentemente do método de extração utilizado, o conteúdo de óleo essencial extraído geralmente é muito baixo. Esses resultados também podem ser explicados pela degradação de alguns compostos presentes no óleo essencial, haja vista que a casca permanece em contato direto com a água quente por longos períodos de tempo.

Após a obtenção do d-limoneno e sua mistura com o d-limoneno obtido comercialmente, deu-se início às polimerizações, que foram iniciadas por peróxido de benzoíla. Devido à baixa pureza do iniciador, 72% segundo o fornecedor, foi realizada a purificação utilizando 60,17 g de massa total de peróxido de benzoíla, obtendo-se 29,97 g de massa purificada, um rendimento de 49,80%.

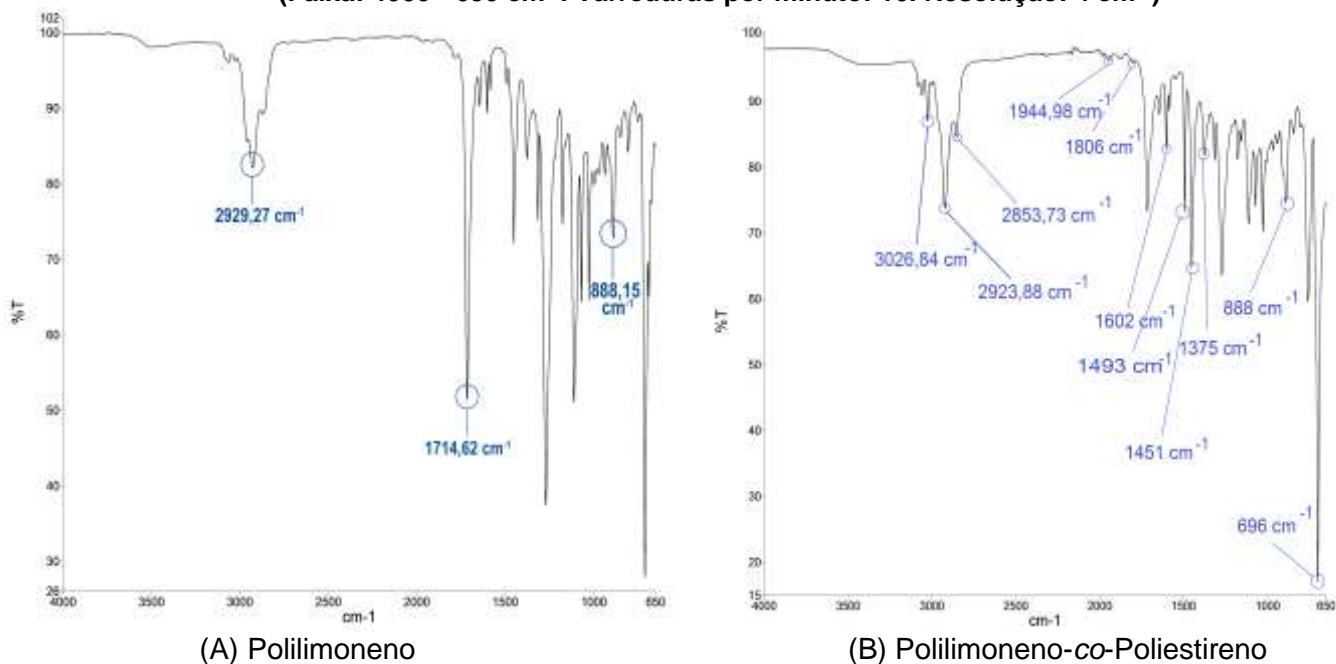
Quanto ao rendimento mássico das polimerizações, observou-se 1,68% e 17,99% para a homopolimerização e copolimerização, respectivamente. Denota-se que os rendimentos, principalmente da homopolimerização, são baixos, o que pode ser uma consequência das condições de síntese e das características do reagente d-limoneno, que sofre oxidação com o passar do tempo, bem como a perda de produto durante a purificação ao trocar de recipientes, devido a sua natureza viscosa e grudenta.

Referente aos produtos formados, foram enviadas duas amostras para o Departamento de Pesquisa & Inovação Tecnológica da WEG Equipamentos Elétricos S.A - Motores, as quais foram analisadas utilizando IRFT-UATR e CED.

Os espectros de IRFT mostrados na Figura 8, (A) polilimoneno e (B) copolímero polilimoneno-co-poliestireno, foram obtidos usando um sensor de Refletância Total Atenuada (UATR) e mostram as principais bandas observadas. Em ambos espectros, a banda em 1714

cm^{-1} é devido às vibrações de estiramento C=C do ciclo da cadeia de polilimoneno; as absorções em 888 cm^{-1} são causadas devido à vibração de dobra da ligação H-C do grupo olefínico e a banda próxima a 2925 cm^{-1} é devida à dobra da ligação C-H do grupo CH_2 . Assim, pode-se verificar a presença do polilimoneno em ambos espectros.

Figura 8 - Espectros na região do infravermelho do homopolímero (A) e do copolímero (B). (Faixa: $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm^{-1})



Fonte: acervo próprio

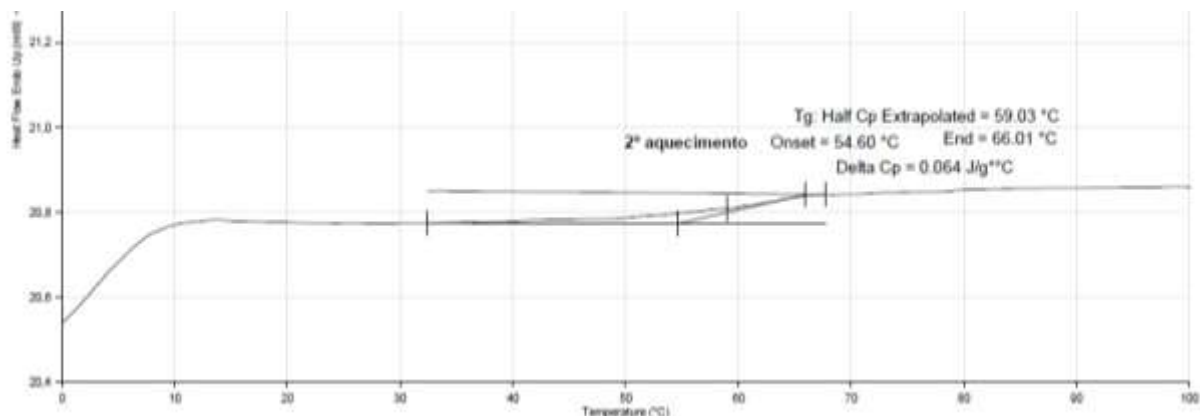
Sharma e Srivastava (2004) que também realizaram a copolimerização radicalar entre o d-limoneno e o estireno, porém, em solução de xileno, afirmaram que as bandas em 1714 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} são referentes ao carbono quaternário da molécula de polilimoneno. Regiões que podem ser observadas em ambos os espectros dos produtos obtidos.

No espectro do copolímero (B), é possível observar as bandas: 3026 cm^{-1} indicando a deformação axial C-H de anel aromático; 2923 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} para a deformação axial assimétrica e simétrica de CH_2 ; as bandas entre 1944 cm^{-1} e 1806 cm^{-1} harmônicas que indicam a presença de anel aromático monossustituído; em 1602 cm^{-1} a banda referente à deformação axial assimétrica C=C de anel aromático; 1493 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} e 888 cm^{-1} as bandas de deformação angular da ligação C-H de anel aromático; 1375 cm^{-1} indicando deformação das ligações do CH_2 do carbono vinílico e em 696 cm^{-1} a deformação angular fora do plano de C-C de anel aromático. Desta forma, é possível identificar, além do polilimoneno, as bandas características do poliestireno na amostra do copolímero.

Para investigar as características térmicas das amostras, fez-se a caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (CED), adicionando-se no cadinho de alumínio cerca 10 mg de cada material. A análise da segunda rampa de aquecimento analisada da amostra de homopolímero mostrou uma temperatura de transição vítrea diferente da consultada em

literatura para o polilimoneno, que tem a T_g em torno de $116\text{ }^\circ\text{C}$ (ZHANG; DUBÉ, 2014). Na Figura 9, pode-se observar o termograma ampliado da amostra que indica uma T_g em torno de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Até o momento da entrega deste artigo, não foi discutido esse resultado de forma definitiva, todavia, uma nova análise será realizada a fim de elucidá-lo.

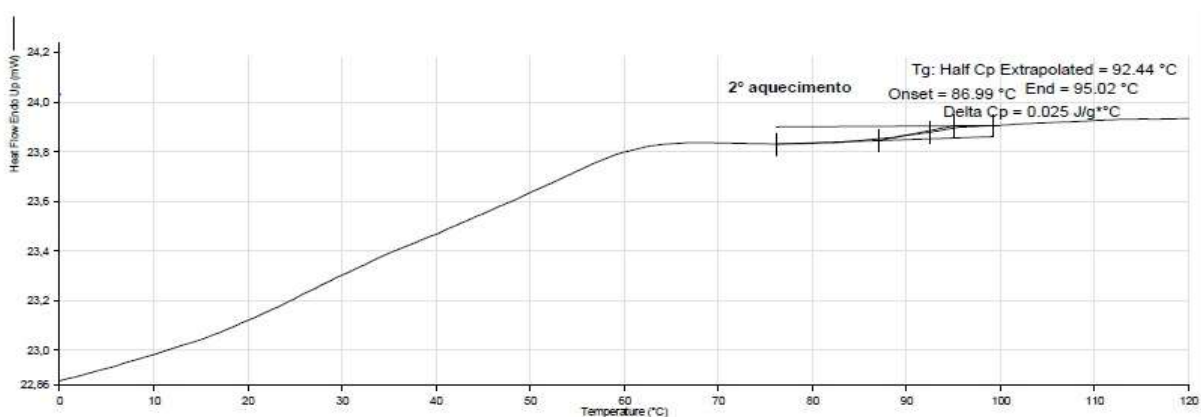
Figura 9 - Termograma do homopolímero obtido por CED. (Taxa de aquecimento: $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Corrida: $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: acervo próprio

Na Figura 10, é possível observar o termograma da amostra de copolímero, que mostra a temperatura de transição vítrea $92\text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura de transição vítrea do poliestireno ocorre em torno de $102\text{ }^\circ\text{C}$, desta forma, pode-se afirmar que a copolimerização reduziu a temperatura de transição vítrea do poliestireno, sendo o produto uma mistura homogênea, visto que o termograma obtido por CED apresentou somente uma temperatura de transição vítrea.

Figura 10 - Termograma do copolímero obtido por CED. (Taxa de aquecimento: $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Corrida: $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: acervo próprio

4. Considerações finais

Dado o exposto, foi possível utilizar o d-limoneno obtido dos resíduos de cascas de laranjas para preparar polímeros. O método Clevenger utilizado para extrair o d-limoneno das cascas de laranja foi eficiente, no entanto, devido ao baixo rendimento, não extraiu a quantidade necessária para as polimerizações, sendo necessário utilizar o d-limoneno obtido comercialmente. Empregar outro método de extração, como a prensagem a frio, pode significar melhora no rendimento, tornando a extração em escala industrial mais interessante.

Referente às polimerizações, concluiu-se que é possível produzir o polilimoneno nas condições projetadas, mas com baixo rendimento. A copolimerização apresentou o rendimento mássico maior, corroborando uma hipótese do projeto. O copolímero apresentou temperatura de transição vítrea inferior a do poliestireno e do polilimoneno puros, desta forma, a cadeia polimérica formada tem características morfológicas diferenciadas.

Finalmente, os objetivos desta pesquisa foram cumpridos, e ressalta-se a importância da continuação de estudos e pesquisas sobre polímeros de fontes renováveis, visto que, atualmente, estes compõem a parte majoritária dos materiais e objetos utilizados diariamente. Assim, é interessante estudar a utilização do d-limoneno como monômero e as características dos produtos obtidos de sua polimerização.

5. Agradecimentos

Agradecemos ao IFSC - Câmpus Jaraguá do Sul - Centro, pelo espaço que foi utilizado, pelo apoio recebido e por todo o trabalho e dedicação ao projeto de iniciação científica Conectando os Saberes. Agradecemos ao nosso orientador, Juliano Maritan, por toda a paciência, dedicação e entusiasmo para a pesquisa, e a todos os estagiários e colegas de turma que direta ou indiretamente ajudaram na elaboração deste trabalho.

Um agradecimento especial para Carolina Croceta Bombazar, do Depto. Pesquisa & Inovação Tecnológica da WEG Equipamentos Elétricos S.A - Motores, pelas análises realizadas.

6. Referências

AZAMBUJA, Wagner. Óleos essenciais: **O que são óleos essenciais**. Óleos essenciais. RG. Disponível em: . Acesso em: 26 maio 2018.

BENELLI, Patrícia. **Agregação de valor ao bagaço de laranja (Citrus sinensis L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração**.

Florianópolis, SC, 2010. Disponível em:
<<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/93869>>. Acesso em: 30 de maio de 2018

MARÓSTICA JÚNIOR, Mário Roberto; PASTORE, Gláucia Maria. **Biotransformação De Limoneno: Uma Revisão Das Principais Rotas Metabólicas**. 2006. Disponível em:
<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n2/26.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2018.

REN, Shanshan et al. Bulk Free-Radical Copolymerization of n-Butyl Acrylate and n-Butyl Methacrylate: Reactivity Ratio Estimation. **Macromolecular Reaction Engineering**, [s.l.], v. 11, n. 3, 24 out. 2016. Wiley. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1002/mren.201600050>>. Acesso em: 28 maio 2018.

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/sexoes/6a/4/K.Rezzadori-ResumoExp-6A-4.pdf>>. Acesso em: 26 de maio 2018.

SANTOS, Jaqueline Campiol dos. **Extração com fluido supercrítico e suas aplicações na obtenção de produtos naturais**. 2011. Disponível em:
<<http://hdl.handle.net/10183/70133>>. Acesso em: 29 de Maio de 2018.

SERAFINI, L.A.; SANTOS, A.C.A.; TOUGUINHA, L.A.; AGOSTINI, G.; DALFOVO, V. 2002. **Extrações e aplicações de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais**. Caxias do Sul: EDUCS.

SHARMA, Saroj; SRIVASTAVA, A.k.. Synthesis and characterization of copolymers of limonene with styrene initiated by azobisisobutyronitrile. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.2235-2240, set. 2004. Elsevier BV. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.028>>. Acesso em: 28 maio 2018.

SINGH, Anamika; KAMAL, Meet. Synthesis and characterization of polylimonene: Polymer of an optically active terpene. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 125, n. 2, p.1456-1459, 14 jan. 2012. Wiley. Disponível em:< <http://dx.doi.org/10.1002/app.36250>>. Acesso em: 28 Maio 2018.

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: 26 maio 2018.

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: 25 maio 2018.

ZHANG, Yujie; DUBÉ, Marc Arnold. Copolymerization of n-Butyl Methacrylate and D-Limonene. **Macromolecular Reaction Engineering**, [s.l.], v. 8, n. 12, p.805-812, 4 ago. 2014. Wiley. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1002/mren.201400023>>. Acesso em: 28 maio 2018.