

Uma Breve Revisão do Uso de Derivado do Limoneno como Monômero Promissor na Síntese de Polímeros Biodegradáveis

A Brief Review of the Use of Limonene Derivative as a Promising Monomer in the Synthesis of Biodegradable Polymers

Cássia A. Brito,^{a,*} Alexandre C. Silvino^a

^aUniversidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Av. Horácio Macedo 2030, Centro de Tecnologia, Bloco J, Cidade Universitária, CEP 21941-598, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

*E-mail: cassia.brito@ima.ufrj.br

Recebido: 27 de Julho de 2020

Aceito: 24 de Março de 2021

Publicado online: 7 de Junho de 2021

Concerns surrounding the use of polymers from petrochemical sources have encouraged several research groups to develop polymers using chemical commodities from renewable resources. Limonene, a cyclic monoterpene found in several plants, presents itself as a viable monomer to various polymerization reactions, whether by free radicals, cationic or through the reaction of its derivatives by ring opening. This is because it displays double bonds that can be used in these reactions. According to a bibliographic investigation carried out, in general, the difficulties encountered in these reactions are addressed, which are regarding chain transfer, formation of by-products and stereo impediment, which affect the control of molar mass and, consequently, of the thermal properties of synthesized polymers. However, ring-opening copolymerizations using derived epoxides have demonstrated the possibility of obtaining renewable polymers with promising characteristics. Therefore, this review work aims to establish a bibliographic survey about recent studies using renewable raw materials, such as limonene and its derivatives, in an interesting and abundant chemical platform for the development of new sustainable polymers.

Keywords: Renewable sources; polymerizations; limonene and derivatives.

1. Introdução

Polímeros sustentáveis obtidos a partir de fontes renováveis, incluindo a biomassa, despertam grande interesse científico por se originarem de matérias-primas alternativas àquelas necessárias para os polímeros à base de fontes fósseis, uma vez que as práticas recentes na geração e descarte dos polímeros sintéticos são insustentáveis. A produção anual de polímeros sintéticos vem aumentando, podendo chegar a 1,12 bilhão de toneladas em 2050. Este modelo de uso de materiais poliméricos vem causando poluição severa ao meio ambiente (resíduos de polímeros pós-consumo) e enorme valor de perda de materiais.¹

Segundo estimativas apresentadas por uma pesquisa feita pela *New Plastics Economy*,² a prática atual de reciclagem de polímeros, por exemplo, se apresenta ineficaz, sendo apenas 5 % do valor do material recuperado para uso subsequente, ou seja, as consequências são duplas: cerca de 95 % do valor dos materiais plásticos (US\$ 100 bilhões) é perdido na economia anual após um único uso. Além disso, cerca de 50 milhões de toneladas de resíduos plásticos são descartados em aterros e oceanos todo ano. Estimativas apontam ainda que, se nenhuma mudança for realizada, no ano de 2050 haverá um peso maior de plásticos do que de peixes nos oceanos.²

Nesse sentido, na tentativa de contornar tais condições ambientais e econômicas, várias frentes de pesquisa visam desenvolver polímeros sustentáveis como é o caso da produção de alguns poliésteres alifáticos, que apresentam interessantes possibilidades para substituição de polímeros de base petroquímica, por conta de seus muitos potenciais que incluem: fácil degradação e propriedades mecânicas promissoras. A síntese de poliésteres alifáticos a partir de lactonas renováveis, a produção de poli(tereftalato de etileno) bioderivado (Bio-PET) utilizando o ácido tereftálico proveniente de diversos tipos de substratos como o limoneno e a preparação do poli(furanoato de etileno) (PEF) derivado do ácido 2,5-furanodicarboxílico oriundo da frutose são exemplos de polímeros sustentáveis que integram uma área altamente ativa e necessária nos tempos atuais. Dessa forma, eles são geralmente referidos como materiais ambientalmente benignos, tendo como aplicações já mencionadas o uso em embalagens, fibras, dispositivos biomédicos, matriz para liberação controlada de fármacos, dentre outros.^{1,3}

Embora alguns desses polímeros apresentem degradação eficiente em laboratório ou em um microambiente controlado, geralmente, têm como desafios apresentar esses mesmos

desempenhos em grande escala ou em condições naturais (aterros ou oceanos). Ademais, alguns produtos químicos associados ao processo não são recuperados, bem como, o custo de energia, a seletividade na despolimerização e a capacidade de despolimerizar *versus* compensações de desempenhos são desafios a serem superados em pesquisas futuras. No entanto, o design desses polímeros cuja degradação é seletivamente desencadeada por estímulos externos, já são considerados como avanços valiosos para a gestão de resíduos, uma vez que, quando coletados em compostagens ou instalações de reciclagens esses polímeros se transformam em produtos recuperáveis.¹ Assim, em um futuro próximo, com o progresso da síntese, biorrefinaria e das técnicas analíticas um maior número componentes ativos provenientes de recursos renováveis podem ser descobertos e usados como matéria-prima.⁴

Desta forma, tem-se o destaque para o avanço na síntese de polímeros a partir de monômeros que já sejam abundantemente encontrados na natureza, com o intuito de também diminuir o custo do valor de produção desses insumos. Produzido por mais de 300 plantas, o limoneno é um terpeno encontrado como um componente principal de óleos citrinos.⁵ Segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO) (2017),⁶ a produção mundial de laranja em 2015 foi de, aproximadamente, 70 milhões de toneladas, sendo os maiores produtores o Brasil e regiões do mediterrâneo, contribuindo com 28 milhões de toneladas. Dados também do Instituto Brasileiro e Estatística (IBGE) para o ano de 2020 mostraram que a previsão anual da safra nacional de laranja seria de 17,6 milhões, representando um aumento de 4,1%.⁷ Nesse sentido, o uso eficiente dos resíduos agroindustriais é essencial em uma gestão mais sustentável e para cumprimentos às normativas ambientais e de produção mais limpa.⁸ Estudos como o de Parrino e colaboradores (2018)⁹ apontam ainda, as possibilidades de aplicações industriais do limoneno como, por exemplo, na substituição de compostos orgânicos voláteis tóxicos usados como solventes industriais, incluindo aqueles empregados na indústria do petróleo para limpar cascos de navios, bem como, seu uso como ingrediente principal no escopo de biopesticidas.

Por apresentar duas ligações duplas o limoneno pode sofrer modificações químicas por isomerizações (*cis/trans*), adição, epoxidação e reações de hidratação-desidratação gerando derivados, além de outros novos processos catalíticos que fornecem polímeros com propriedades térmicas e mecânicas promissoras.^{5,10-11} Os dois enantiômeros do limoneno podem ser isolados de diferentes fontes naturais. Por exemplo, o (S)-limoneno é presente no óleo de cone de abeto (família das Pínaceas), enquanto o (R)-limoneno é o principal constituinte presente na casca da laranja. A reação de epoxidação de qualquer enantiômero, produz um óxido de limoneno como uma mistura *cis/trans*. Uma vez que a extração de (R)-limoneno (com uma razão *cis/trans* de 46:54) é economicamente mais viável e o mais utilizado atualmente nos estudos.^{4,12}

Nas últimas décadas o limoneno vem sendo utilizado em diferentes áreas de forma significativa. Muitos comonômeros

renováveis têm sido estudados para copolimerizações de epóxido/anidrido e epóxido/CO₂, resultando em uma gama de poliésteres e policarbonatos alifáticos, respectivamente.⁵ No que diz respeito a produção de poliésteres alifáticos, estes representam uma das classes mais promissoras de polímeros sustentáveis pois uma parte considerável destes polímeros apresenta como característica a biodegradabilidade. Da síntese desses poliésteres alifáticos, tem-se a possibilidade pela policondensação de dióis com ácidos carboxílicos ou ésteres, pela polimerização de abertura de anel (ROP) de ésteres cíclicos e copolimerização de abertura de anel (ROCOP) de epóxidos (Figura 1), como o óxido de limoneno, com anidridos cíclicos, onde o ROP de ésteres cíclicos, geralmente, com o auxílio de um complexo é uma das maneiras mais eficazes para a formação de poliésteres alifáticos.¹²

Posteriormente, Kindermann e colaboradores (2017)¹³ verificaram que os grupos epóxi são grupamentos funcionais úteis para a abertura de anel resultando propriedades térmicas interessantes (T_g de até 180 °C, por exemplo). Contudo, esta reação é por muitas vezes limitada a monômeros de seis ou sete membros, podendo limitar propriedades mecânicas. Como alternativa, o ROCOP de epóxidos alternados juntamente com os anidridos cíclicos permite regular essas propriedades, ao combinar uma variedade superior de epóxidos e anidridos, facilitando dessa forma, a incorporação de grupos úteis para modificações pós-síntese.

Os policarbonatos (PCs) comercialmente utilizados, por exemplo, são baseados em bis-fenol-A (BPA), e exibem alto desempenho óptico, térmico e acima de tudo, propriedades mecânicas interessantes. No entanto, a preparação e uso de PCs derivados de BPA, exibem dois problemas significativos: (1) a produção industrial envolve o uso de fósforo altamente tóxico e (2) a degradação/hidrólise desse polímero pode liberar metabólitos de BPA, que podem ser acumulados no meio ambiente e já mencionados como desreguladores endócrinos. Ao contrário, os PCs alifáticos são geralmente biocompatíveis e degradáveis, tendo como limitações uma janela estreita em relação as propriedades térmicas e mecânicas. Assim, a identificação de novos monômeros que sejam estruturalmente mais rígidos e de recursos renováveis pode ajudar aumentar suas propriedades, expandindo, assim, a aplicação desses materiais.¹²

É neste contexto que a preparação de policarbonatos por copolimerizações por abertura de anel com CO₂ e epóxidos, como o limoneno e derivados, tem demonstrado alta versatilidade. Atualmente, existem vários sistemas catalíticos que promovem a formação de poli(carbonato de limoneno) (PLC) e cada um exhibe recursos diferenciados. Um dos primeiros sistemas catalíticos a serem descritos, foi por Byrne e colaboradores (2004),¹⁴ onde foi utilizado o complexo de β-diiminato de zinco produzindo, a partir de (R)-limoneno, um PLC estereosseletivo (98,3 % de configuração *trans*). Mais recentemente, Carrodegua e coautores (2015),¹⁵ relataram a síntese de PLC com o complexo de aminotriphenolato de alumínio em combinação com um cocatalisador nucleofílico. Desta síntese, foi resultado um PLC com unidades *cis* (> 33%). Com

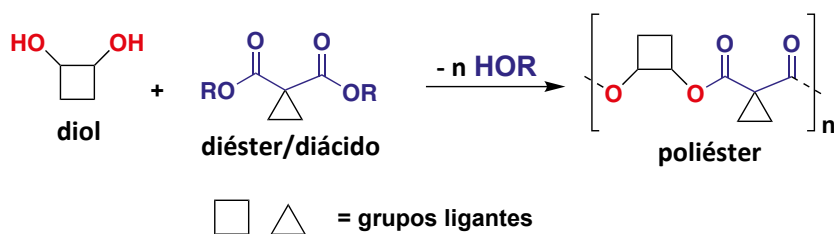
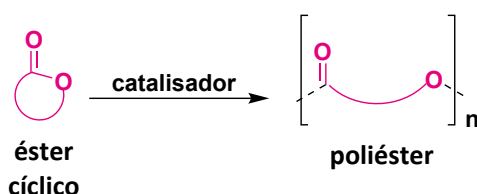
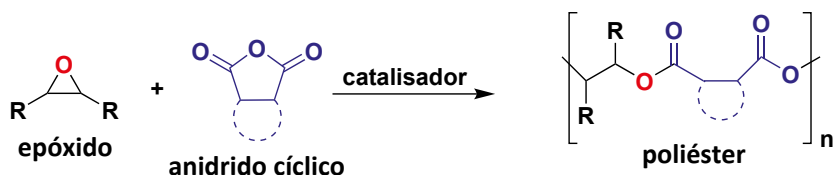
Policondensação:**Polimerização por abertura de anel (ROP):****Copolimerização por abertura de anel (ROCOP):**

Figura 1. Síntese de poliéster alifático por policondensação e abertura de anel (co) polimerização (Adaptado da ref. 12)

este último sistema catalítico, também pode ser usado na preparação de terpolímeros de óxido de limoneno/óxido ciclohexeno e dióxido de carbono. Dependendo da alimentação de monômero utilizada, a composição dos terpolímeros variaram entre 10-42 % de incorporação de óxido de limoneno, apresentando massas molares entre 3600-8200 g.mol⁻¹. Portanto, a natureza altamente atrativa de terpenos e sua versatilidade na criação de novos polímeros de origem biológica, vem sendo requisitados para obtenção de materiais mais sustentáveis para o futuro.

Assim, esse trabalho visa contribuir com a literatura, ao apresentar uma revisão dedicada aos estudos recentes que utilizam o limoneno e seus derivados como matérias-primas de origem renovável para o desenvolvimento de novos polímeros biodegradáveis.

2. Polímeros Obtidos de Fontes Renováveis

Nos tempos atuais é observada a crescente dependência do homem em relação aos polímeros para a confecção de uma ampla variedade de materiais, como roupas, sacolas, embalagens, utensílios, e até mesmo em aplicações mais sofisticadas como na medicina, métodos diagnósticos e em dispositivos eletrônicos.¹⁶ Sendo a maioria desses polímeros

provenientes de insumos petroquímicos, o que remete às preocupações envolvendo a possibilidade do esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, consequente instabilidade dos preços do petróleo, o acúmulo de resíduos em *habitats* naturais e a progressiva emissão de gases de efeito estufa. Vários grupos de pesquisa, empresas e órgãos governamentais têm se voltado para o desenvolvimento de polímeros utilizando *commodities* químicas a partir de recursos renováveis.¹⁶⁻¹⁹

Neste contexto, destaca-se ainda o desenvolvimento desses polímeros de forma que estes apresentem semelhanças em termos de desempenho de propriedades e preços dos já empregados; além da possibilidade de serem facilmente degradados sem maiores impactos ambientais. Dessa forma, um novo foco envolve a substituição das matérias-primas fósseis por aquelas consideradas alternativas e que podem atuar como monômeros, como o dióxido de carbono, terpenos, óleos vegetais e carboidratos, tendo como exemplo a fabricação os elastômeros, plásticos, hidrogéis, eletrônicos flexíveis, resinas, polímeros de engenharia e compósitos.²⁰

Essas mudanças que ocorreram nas indústrias químicas ao longo das últimas décadas também tiveram como estímulo as melhorias na utilização desses recursos. Porém, nenhuma mudança foi concebível sem um avanço na economia do processo, incluindo aspectos sociais e

ambientais na avaliação de custos. Dessa forma, estas transformações foram incrementadas com o incentivo do conceito de química sustentável que engloba também as definições de ecoeficiência, crescimento econômico e impacto socioambiental, em que todos os custos e benefícios são analisados de forma quantitativa. Assim, o conceito de Química Verde fornece orientações importantes para a prática da química sustentável pelas indústrias.²⁰ Logo, a associação das investigações científica e tecnológica, juntamente com a necessidade de introduzir uma dose crescente de Química Verde, está abrindo caminhos para uma geração de polímeros renováveis.²¹ Entre os exemplos que podem ser atribuídos a essa geração de polímeros, podem ser destacados os poliésteres alifáticos que apresentam vários atributos interessantes (Figura 2), uma vez que podem ser obtidos por fontes naturais, que apresentam ligações hidrolisáveis e cadeias alifáticas relativamente curtas o que facilita, por exemplo, a sua degradação a metabólitos comuns, ou seja, têm como vantagem a biodegradabilidade.

Outro quesito que pode ser considerado é uma boa biocompatibilidade, já que existem poliésteres muito utilizados em suturas absorvíveis dentro de um sistema vivo, e como matriz para liberação controlada de fármacos.^{19,22,23} Além disso, as fibras de alguns poliésteres possuem uma vantagem sobre as fibras naturais por serem totalmente recicláveis.²⁴

Estes materiais podem ser preparados a partir de recursos derivados de biomassa renovável, como as culturas ricas em amido como, por exemplo, o milho, além de poderem ser reciclados, compostados e incinerados com baixo nível de impacto ambiental. Tais polímeros podem ser sintetizados com o controle de massa, topologia e estereoquímica através da polimerização por abertura de anel, utilizando ésteres cíclicos como monômeros (como, por exemplo, as lactonas), que podem ser assistidos por uma variedade de catalisadores, com diferentes centros metálicos, como, por exemplo, cromo (Cr); alumínio (Al), cobalto (Co) e manganês (Mn).^{11,13,25-27} Um exemplo ilustrativo de tal classe, é o poli(ácido láctico), PLA, um polímero termoplástico que é facilmente degradável pela hidrólise da ligação éster e que tem seu principal uso em embalagens de alimentos, utensílios descartáveis, fibras e na indústria farmacêutica, onde cada aplicação é dependente de suas propriedades

específicas, como por exemplo, a sua taticidade.^{28,29} Uns dos grandes diferenciais desses polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis, e que conseqüentemente tem levado a bastantes pesquisas na área, encontra-se exatamente no balanço de CO₂ gerado e consumido durante seu ciclo de vida. No momento de sua biodegradação há uma liberação de CO₂ no ambiente, mas esse desprendimento pode ser contrabalanceado pelo CO₂ consumido durante o ciclo de produção e plantio das matérias primas.¹⁶

3. Limoneno

Baseado nesta crescente busca da substituição de compostos derivados de petróleo por aqueles que sejam produzidos a partir de recursos renováveis, tem-se o uso dos terpenos e derivados, que caracterizam uma extensa classe de substratos alifáticos de ocorrência natural com grande potencial para a síntese de polímeros de base biológica.^{30,31} Das vantagens obtidas por essa biomassa natural destaca-se o fato de estar intrínseco o conceito de química sustentável, pois no geral, tem-se a disponibilidade de matéria-prima abundante e de baixo custo para diversos fins e redução das etapas de obtenção de monômero. Terpenos e terpenóides são uma importante classe de biomassa natural composta majoritariamente por hidrocarbonetos que contêm estruturas cicloalifáticas e/ou aromáticas, como por exemplo, o α -pineno, β -pineno, limoneno e o α -terpineno (Figura 3). Estes, terpenos podem ser identificados por uma estrutura básica cicloalifática, juntamente com uma unidade elementar de isopreno, e sendo os terpenóides considerados como uma modificação desses terpenos, onde grupos metilas podem ser adicionados ou retirados e átomos de oxigênio incrementados.³²

O limoneno é apontado como um dos monoterpênicos cíclicos mais comuns. É uma olefina de fórmula molecular igual a C₁₀H₁₆, que devido à presença de um centro quiral em seu quarto átomo de carbono no anel cíclico, pode ocorrer na natureza em duas formas ópticas, (Figura 4) R-(+)-limoneno (d-limoneno) e S-(-)-limoneno (l-limoneno), ou até mesmo em uma mistura racêmica.^{31,33} No entanto, o grande potencial desse terpeno encontra-se nas duas insaturações (C=C) presentes na molécula, que são altamente ricas em

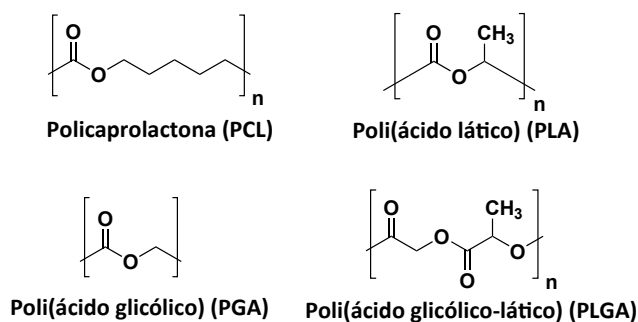


Figura 2. Estruturas químicas de exemplos de poliésteres alifáticos biodegradáveis

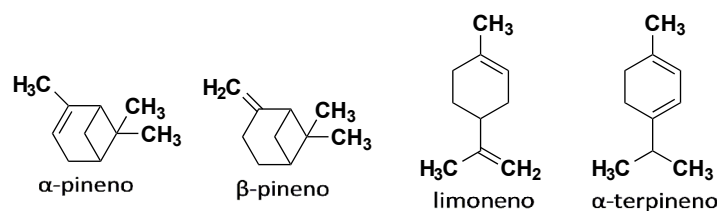


Figura 3. Estrutura química de alguns terpenos e terpenóides. (Adaptado da ref. 32)

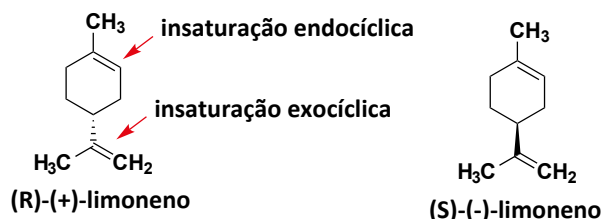


Figura 4. Estrutura química dos enantiômeros do limoneno. (Adaptado da ref. 33)

elétrons e se constituem em uma ligação endocíclica (grupo 1,1,2-trissubstituído 1-metil-ciclohexeno) e uma ligação exocíclica (grupo 1,1-disubstituído vinilideno). Além disso, tais ligações podem ainda sofrer modificações químicas por isomerizações, adição, epoxidação e reações de hidratação-desidratação.^{19,30}

O isômero L-limoneno, ou (S)-(-)-limoneno, pode ser encontrado em uma variedade de plantas e ervas como a *Mentha spp.*, de aspecto mais rígido e com odor semelhante à terebintina, onde apresenta ligeira fragrância de limão,²³ ao passo que o isômero D-limoneno, também conhecido por (R)-(+)-limoneno (4-isopropenil-1-metilciclohexeno), é caracterizado por ser um líquido incolor ou amarelado com massa molar de $136,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e com aroma cítrico específico, sendo o mais abundante.³⁴ Muito encontrado em mais de 300 espécies de plantas na forma de óleo essencial, tendo por primeira e principal função, a prevenção da desidratação e a coibição do crescimento microbiano nesses vegetais. O limoneno constitui em cerca de 90-96 % dos óleos das cascas de citrinos como laranja, tangerina e limão, onde as cascas são responsáveis por 50 % do peso das frutas. Vale ressaltar que segundo uma pesquisa publicada pela *Ultra International B.V. Essential Oils, Ingredients, F & F*,³⁵ a *Fundecitrus* prevê que a produção em São Paulo/Brasil para a safra de 2019/2020 seja 40 % maior, o que equivale à 389 milhões de caixas do que a última safra, 2018/2019, devido ao aumento da produtividade das árvores. Tais perspectivas, corroboram o interesse crescente em utilizar esse monoterpene, oriundo das cascas de citrinos como a laranja, como uma plataforma química interessante para diversas reações.

Tradicionalmente, o (R)-(+)-limoneno é usado como um composto aromatizante em bebidas e doces e como ingrediente de fragrâncias para produtos de limpeza e perfumaria, podendo alcançar um montante de produção de 73.000 toneladas por ano.^{19,32,36} Por conta da grande disponibilidade dessa matéria-prima na natureza, estudos vêm sendo desenvolvidos a respeito do uso de limoneno

como monômero na síntese de polímeros. Na Figura 5 a seguir, é apresentada a evolução dos estudos a respeito do uso de limoneno e de óxido de limoneno como monômeros na síntese de polímeros desde 2008. As palavras chaves utilizadas foram “polymerization” “limonene” e “polymerization” “limonene oxide”, levantado das principais bases de dados do Google Scholar (*Science Direct*; *Scielo*, *Scifinder*). Com o respectivo gráfico é possível verificar que, desde o ano de 2008, vem apresentando um acréscimo no número de estudos acerca do uso do limoneno como monômero de reações de polimerização, ao passo que, o uso de seu derivado (óxido de limoneno) apresenta um número mais reduzido de trabalhos, indicando ser uma área que pode ser ainda bastante explorada.

4. Homopolimerização e Copolimerização do Limoneno

Em relação às primeiras tentativas de homopolimerização do limoneno, Roberts e Day (1950) foram os pioneiros ao investigar a respeito da polimerização do α -pineno e do β -pineno com catalisadores de *Friedel-Crafts*, bem como as propriedades químicas e físicas dessas reações.³⁷

No geral, esses autores observaram que os pinenos α e β se diferiam em relação ao grau de polimerização e à natureza dos polímeros obtidos. O β -pineno em condições normais é polimerizado quase que quantitativamente por cloreto de alumínio (AlCl_3), produzindo um polímero sólido que possui um monociclo como unidade básica repetitiva em sua estrutura. Já em relação ao α -pineno, sua reação na presença de AlCl_3 em condições normais produz um rendimento de cerca de 35 % de um sólido com massa molar menor, e um rendimento de cerca de 60 % de um dímero. Neste mesmo trabalho é sugerido pelos autores que o polímero sólido resultante teria sido proveniente, em grande parte, do limoneno produzido pela isomerização do α -pineno durante a reação, enquanto o dímero seria o

ESTUDOS ENVOLVENDO POLIMERIZAÇÃO DE LIMONENO E ÓXIDO DE LIMONENO

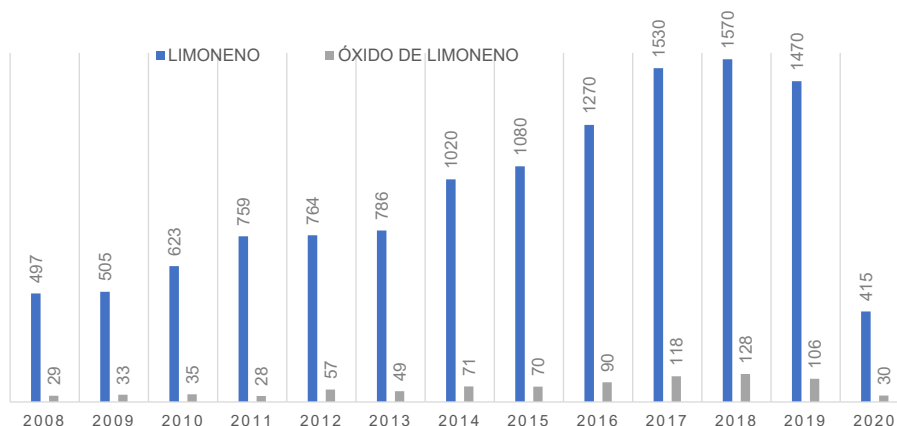


Figura 5. Estudos envolvendo polimerização de limoneno e óxido de limoneno nos últimos anos

resultado da reação entre unidades do α -pineno. Com isso, as primeiras observações de polimerização do limoneno, foram a partir da isomerização do α -pineno.³⁷ Estudo semelhante foi desenvolvido por Modena e colaboradores (1965),³⁸ utilizando diferentes catalisadores do tipo Ziegler. Os autores também obtiveram oligômeros de limoneno com baixas massas molares.

Anos mais tarde, Singh e Kamal (2012) foram os primeiros a relatar a síntese de homopolímero de limoneno com elevada massa molar, por meio da síntese radicalar utilizando limoneno opticamente ativo como monômero. Também foi investigada a cinética e mecanismo dessa reação (Figura 6).³⁹ Os dados obtidos revelaram que a taxa de polimerização (R_p) aumenta com a elevação da concentração do iniciador BPO (peróxido de benzofila) e limoneno. Os autores sugeriram que esta polimerização segue uma cinética não ideal, onde tal desvio da idealidade pode ser explicado pelo papel do BPO como terminador radicalar primário e pela alta incidência do processo de transferência de cadeia. Os autores destacaram ainda que a polimerização realizada em diferentes temperaturas também provocou o aumento das taxas de polimerização. O resultado da análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) mostrou uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 116 °C para este polímero e por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foi determinada uma massa molar média de 42728 g.mol⁻¹.

Na tentativa de se obter polímeros com maiores massas molares, reações de copolimerização têm sido realizadas utilizando limoneno e diferentes comonômeros. Sínteses de copolímeros de limoneno e anidrido maleico foram realizadas por Doiuchi e colaboradores (1985)⁴⁰ via polimerização radicalar. Foram obtidos copolímeros aleatórios de baixa massa molar, variando entre 950 a 1300 g.mol⁻¹. Copolimerizações radicalares com outros comonômeros vinílicos como acrilonitrila (2003),⁴¹ metacrilato de metila (2003),⁴² estireno (2004),⁴³ metacrilato de butila (2005),⁴⁴ N-vinil-pirrolidona (2006)⁴⁵ e acetato de vinila (2007)⁴⁶ foram sintetizados por Sharma e Srivastava.

Os autores obtiveram copolímeros alternados que, também, não apresentaram altas massas molares devido à alta capacidade do limoneno de realizar transferência de cadeia mediante a presença de hidrogênios lábeis em sua estrutura. Em 2010, Satoh e colaboradores⁴⁷ também relataram a obtenção de polímeros de baixas massas molares em reações entre limoneno e fenilmaleimida e ciclohexilmaleimida. Os materiais apresentaram valores similares de massa molar e índice de polidispersão de 9200 g.mol⁻¹; 1,98 e 9100 g.mol⁻¹; 1,92, respectivamente. Também foram relatados, elevados valores de temperatura de transição vítrea (acima de 200 °C). Reações de graftização foram realizadas utilizando polibuteno e limoneno por Nakatani e coautores⁴⁸ via polimerização radicalar. Foi relatado sucesso na reação de graftização, sendo a incorporação do limoneno influenciada pela proporção do par de iniciadores. Além disso, observou-se alterações na cristalização e comportamento mecânico em função da fração de limoneno graftizada a cadeia.

Brum e colaboradores (2013),⁴⁹ avaliaram os efeitos das condições reacionais nos valores das massas molares (M_n) e nas propriedades térmicas dos polímeros sintetizados através da polimerização catiônica de indeno (Ind) e limoneno (Lim) (Figura 7) e de seus respectivos copolímeros. Os resultados do estudo destes autores indicaram que os valores obtidos na reação de homopolimerização do limoneno foram menores do que os apresentados pelo monômero indeno, este dado foi creditado ao fato da terminação de cadeia por meio da β -eliminação ocorrer de modo mais frequente na reação do limoneno.

Ainda nesse trabalho, foi visto que quanto maior fosse a proporção de limoneno na alimentação (10 %, 20 % e 50 %), maior seriam as proporções do mesmo no produto final (1 %, 7 % e 23 % respectivamente). Entretanto, o aumento da fração de limoneno no polímero reduziu drasticamente a M_n original do polindeno. Já em relação à temperatura de degradação máxima ($T_{dm\acute{a}x}$), verificada pela análise Termogravimétrica (TGA), o comonômero limoneno levou a uma leve redução na estabilidade térmica do polímero

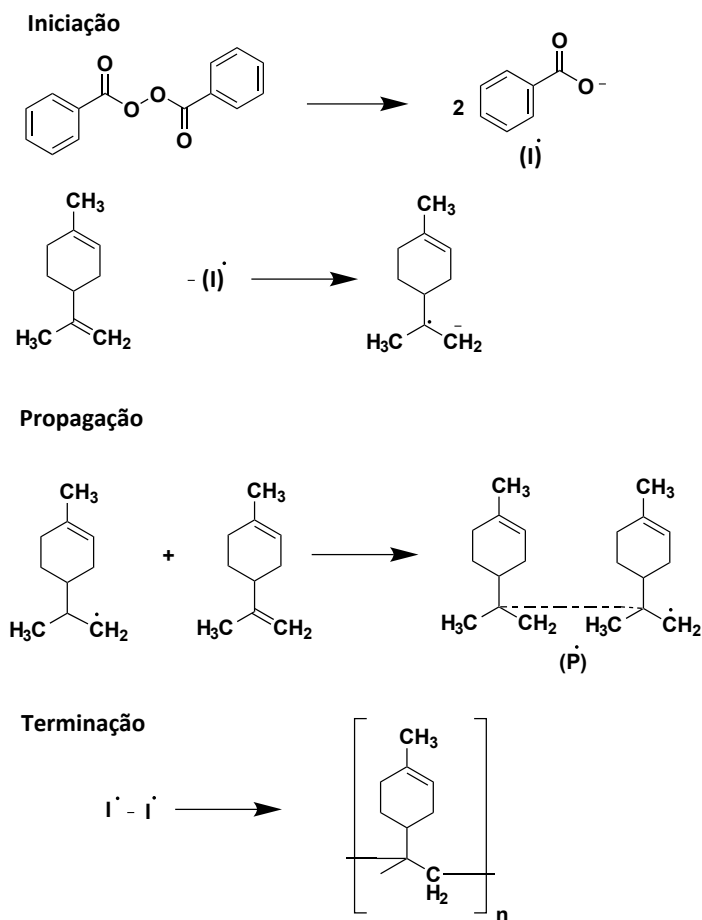


Figura 6. Mecanismo de síntese do poli(limoneno) (Adaptado da ref. 39)

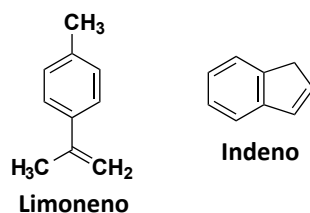


Figura 7. Estruturas químicas dos comônômeros limoneno e indeno. (Adaptado da ref. 49)

($T_{dmax} = 429\text{ °C}$ poli(indeno) / 417 °C poli(indeno-co-limoneno)). Os resultados da análise espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ($^1\text{H-RMN}$) revelaram que a dupla ligação endocíclica do limoneno permaneceu no copolímero indicando que sua reação se deu majoritariamente por suas ligações exocíclicas, sendo essas últimas mais desimpedidas estericamente.⁴⁹

Uma vez que estudos apontaram que reações de homopolimerização em si do limoneno não seriam bem sucedidas por conta da estrutura do próprio terpeno favorecer transferência de cadeia degradativa (Figura 8), e notavelmente competir com a propagação de cadeia normal, autores como Ren e colaboradores (2015),⁵⁰ investigaram a copolimerização radicalar em massa do D-limoneno (Lim) e do n-butil acrilato (n-BA) usando o BPO como iniciador, na

perspectiva de que, ao incorporar o limoneno no copolímero, haveria uma elevação da temperatura de transição vítrea (T_g) consequentemente favorecendo o uso na área de adesivos e revestimentos.

O copolímero isolado teve sua composição determinada, sendo também caracterizado por sua massa molar e pela sua T_g . Quantidades muito baixas de oligômeros foram formadas por homopolimerização nessas condições reacionais, possivelmente devido à alta reatividade dos hidrogênios alílicos, o que tende a reduzir a massa molar por conta da já citada transferência de cadeia degradativa. Como a dupla ligação endocíclica do monoterpene é muito estável, uma suposição razoável que os autores propuseram foi que apenas as ligações exocíclicas participaram de fato da polimerização, considerando que as insaturações

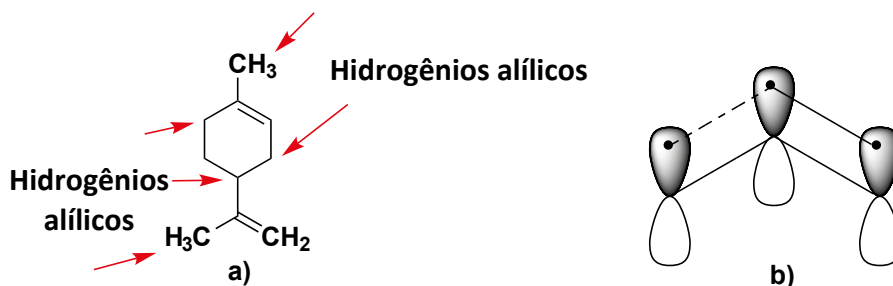


Figura 8. a) Estrutura química do limoneno e seus hidrogênios alílicos; (b) orbital π do sistema alil. (Adaptado da ref. 50)

internas permaneceram intactas na cadeia polimérica. Foram observados ainda sinais no RMN relacionados a subprodutos e impurezas. As razões de reatividade, foram calculadas obtendo-se os valores de 6,07 para o rBA e 0,0067 para o rLim, indicando que a inserção de unidades de n-BA na cadeia do copolímero foi altamente favorecida se comparada a de limoneno. Já a análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), foi utilizada pelos autores para confirmar que o copolímero sintetizado era homogêneo nas diferentes frações utilizadas, pois foi apenas observada uma única T_g para cada amostra (valores entre $-43,5\text{ }^\circ\text{C}$ a $4,8\text{ }^\circ\text{C}$), sendo esse um valor intermediário entre os valores consolidados na literatura para os homopolímeros poli(n-BA) ($-54\text{ }^\circ\text{C}$) e poli(Lim) ($78\text{ }^\circ\text{C}$).⁵⁰

Corroborando o estudo supracitado, Zhang e Dubé (2015),⁵¹ realizaram copolimerizações radiculares em massa entre o D-limoneno e o acrilato de 2-etilhexila (EHA) e pela análise de ^1H -RMN observaram que não necessariamente a dupla ligação exocíclica presente no limoneno é consumida totalmente durante a polimerização, o que conseqüentemente implica em um mecanismo alternativo para a incorporação do limoneno no copolímero, isto é, um mecanismo de transferência de cadeia degradativa (Figura 9). Os autores também descartaram a possibilidade de polimerização através da insaturação interna, devido ao seu impedimento estérico e concluíram que as ligações alílicas de C-H no limoneno, são a causa das reações de transferência de cadeia degradativa.

Nesse estudo os autores ainda observaram que das quatro composições realizadas, a incorporação máxima de limoneno no copolímero foi de 26 %. Entretanto, os mesmos presumiram que futuras investigações podem ser realizadas para uma maior incorporação do monoterpene. Os resultados de massa molar também suportam a ideia da existência de transferência de cadeia, uma vez que com o aumento do teor de limoneno no copolímero observou-se uma tendência para massas molares menores. O resultado por DSC indicou que o copolímero sintetizado também era homogêneo (devido ao valor único de T_g encontrado).⁵¹

Na tentativa de obter uma maior eficiência na inserção de unidades de limoneno em uma copolimerização, uma vez que em muitos estudos anteriores há uma difícil polimerização direta através de qualquer mecanismo, Ojika e colaboradores (2017),⁵² investigaram a possibilidade de uma terpolimerização radicalar do limoneno (Lim) (A), derivados da maleimida (PhMI) (B) e outros monômeros vinílicos (C), como o acrilato de metila (MA), a acrilonitrila (AN), metacrilonitrila (MAN) e o metacrilato de metila (MMA) utilizando como iniciador 4,4'-azobisisobutironitrila (AIBN) (Figura 10).

As polimerizações radiculares produziram polímeros de M_n em torno de $12100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e índice de polidispersão (PDI) igual a 2,55. De acordo com o relato dos autores, o Lim não foi eficaz ao ser copolimerizado com o MMA, mas foi eficiente ao ser terpolimerizado na presença de

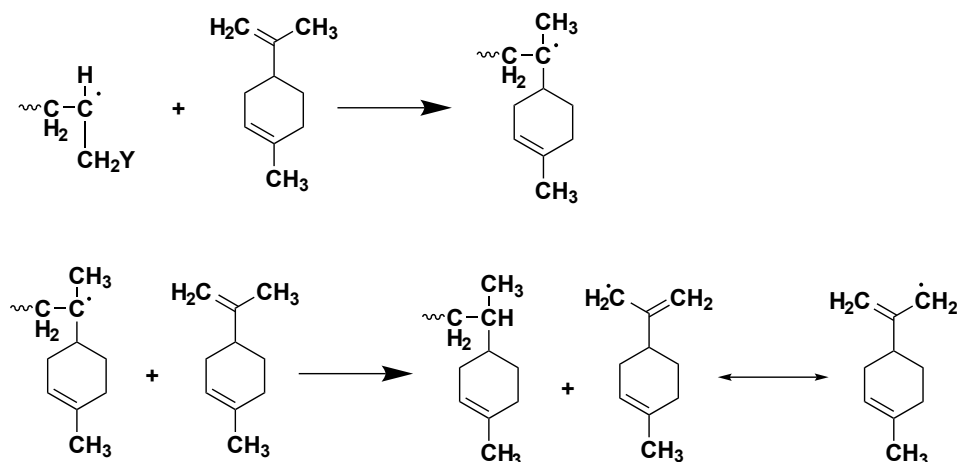


Figura 9. Mecanismo de transferência de cadeia degradativa para polimerização de radical livre de limoneno (Adaptado da ref. 51)

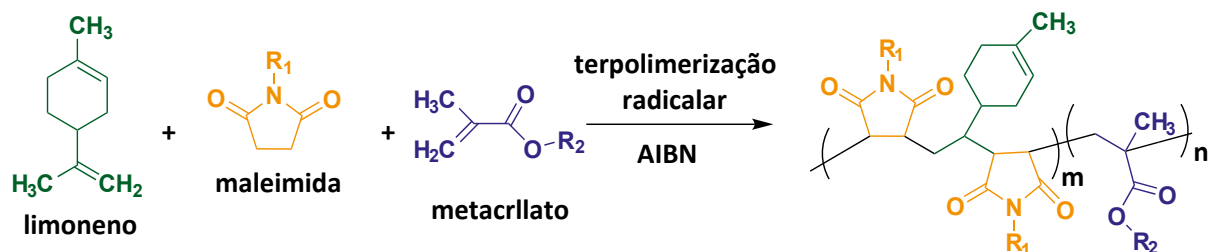


Figura 10. Terpolimerização radicalar de limoneno, maleimida e metacrilato resultando em uma sequência monomérica de BAB-r-C. (Adaptado da ref. 52)

fenilmaleimida (PhMI), resultando em uma sequência monomérica alternada de 1:2, expressada por BAB-*r*-C, onde as unidades foram sequenciadas por PhMI-Lim-PhMI (BAB) com unidades aleatórias de MMA (C) com longas cadeias poliméricas produzidas por polimerização em cadeia. Os autores justificaram tal organização devido ao efeito mais pronunciado da penúltima unidade radicalar de Lim-PhMI, comparado com a unidade radicalar PhMI-PhMI. Além disso, esse efeito é reforçado pelas ligações de hidrogênio formadas com o álcool fluorado, que foi o solvente utilizado. Com os outros três monômeros vinílicos, MA, AN e MAN, o Lim foi copolimerizado apresentando, assim, uma maior eficiência para os sistemas de terpolimerização envolvendo o MMA.⁵²

Além da possibilidade da utilização desse terpeno propriamente como monômero da reação, o estudo de Thomsett e colaboradores (2019)¹⁹ demonstrou também a viabilidade de utilização do limoneno como precursor na síntese de derivados que podem ser usados como monômeros para a produção de poliésteres de origem biológica. Os autores nesta pesquisa estudaram também a possibilidade de o material sintetizado sofrer despolimerização em condições básicas, e assim, permitir a recuperação do

componente derivado do terpeno, possibilitando uma potencial reciclabilidade deste novo polímero bioderivado. Foram obtidos então dois dióis a partir de reações em solução do limoneno. Com os dióis sintetizados a partir do limoneno, os autores investigaram diferentes possibilidades de polimerização (Figura 11). A primeira tentativa foi utilizando uma lactona bicíclica em ponte via polimerização por abertura de anel; na segunda tentativa foi empregado um hidroxiácido via policondensação; e por último, foi investigada a copolimerização com ácido succínico. Dos resultados obtidos a partir da utilização dos monômeros com o precursor de fonte renovável (limoneno), foi observado que, não era possível a reação de abertura de anel da lactona, não obtendo-se assim polímero, bem como a policondensação com um hidroxiácido.¹⁹

Dessa forma, foram obtidos polímeros de baixa massa molar (2600 g.mol⁻¹) com temperaturas de transição vítrea em torno de 44 °C. Já na copolimerização desses monômeros com o ácido succínico, foram produzidos novos poliésteres com massas molares significativas em torno de 30000 g.mol⁻¹, com T_g em torno de 23 °C. Através de estudos de degradação química realizados, os autores verificaram que o polímero sintetizado demonstrou degradar, sob condições

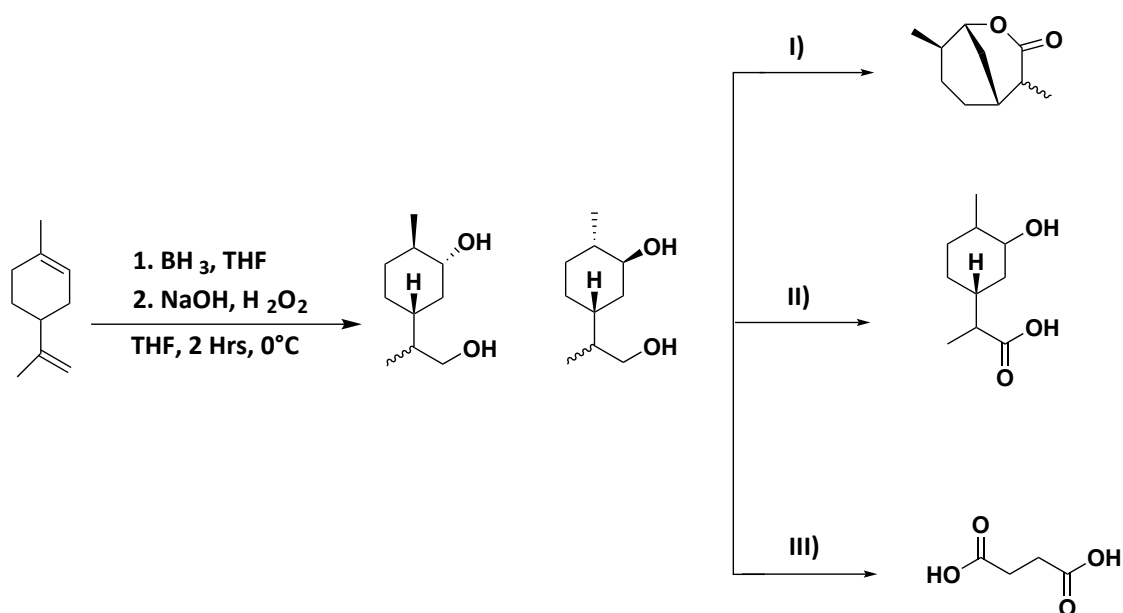


Figura 11. Esquema de síntese dos dióis a partir do monoterpeno com posterior tentativas de polimerização com I) lactona bicíclica em ponte; II) hidroxiácido; III) ácido succínico. (Adaptado da ref. 19)

básicas, no seu monômero substituinte. Foi demonstrado com esse estudo, que o sistema utilizado tem um alto potencial de reciclabilidade.¹⁹

5. Óxido de Limoneno: Síntese e Utilização em Reações de Copolimerização

Nas últimas duas décadas, vários novos materiais poliméricos surgiram com base no limoneno. Uma abordagem envolve a desidrogenação do limoneno para a obtenção do *p*-cimeno, que posteriormente é oxidado em ácido tereftálico para a produção de poliésteres, como o poli(tereftalato de etileno), PET.⁵³ Outra rota sintética que vem explorando as duplas ligações existentes nesse monoterpreno é a adição radicalar de tióis às ligações duplas, que é mais comumente conhecido como adição de tiol-eno. Essa adição de vários grupos tióis à molécula permite a produção de materiais com boas características selantes, podendo ser usada como resinas para adesivos.⁵⁴ Neste contexto destacam-se ainda a parcial ou completa epoxidação das insaturações. Estes grupos epóxi altamente reativos podem ser, por exemplo, acoplados cataliticamente com CO₂ para a obtenção de policarbonatos.⁵⁵

Convencionalmente realizam-se ainda, reações de oxidação do limoneno com quantidades estequiométricas de perácidos, gerando o óxido de limoneno (LO). O LO se destaca particularmente como um monômero promissor

devido a sua semelhança estrutural com o óxido de cicloexeno e que tem por vantagens, a disponibilidade de um grupo vinilideno para polimerizar por reações radiculares (ainda que em pouca extensão) e um grupo epóxi que possibilita a reação com outras variedades de compostos nucleofílicos. Há ainda possibilidade de utilização como comonômero de alguns materiais em copolimerizações com dióxido de carbono (CO₂) e anidridos para a produção de policarbonatos e poliésteres, respectivamente, com posteriores funcionalizações, no esforço do aumento da T_g dos mesmos por conta da estrutura rígida e volumosa do limoneno e seus derivados.^{15,30,56}

5.1. Reações de copolimerização com CO₂

Byrne e coautores (2004),¹⁴ foram os primeiros pesquisadores a avaliar a copolimerização alternada de LO e CO₂, sendo este último uma substância que se encontra em grande abundância na atmosfera, trazendo muitas das vezes malefícios ao meio ambiente, como as variações climáticas. Esses autores realizaram tais reações de copolimerização na presença de diversos complexos de β-diiminato de zinco (BDI) com diferentes substituintes em sua estrutura (Figura 12). O melhor resultado apresentado pelos autores, considerando alta atividade catalítica e seletividade, foi obtido a 25 °C e 100 psi de CO₂, produzindo policarbonatos regioregulares com porcentagem de incorporação *trans* >98 % e polidispersão estreita (1,13) com apenas 2 horas

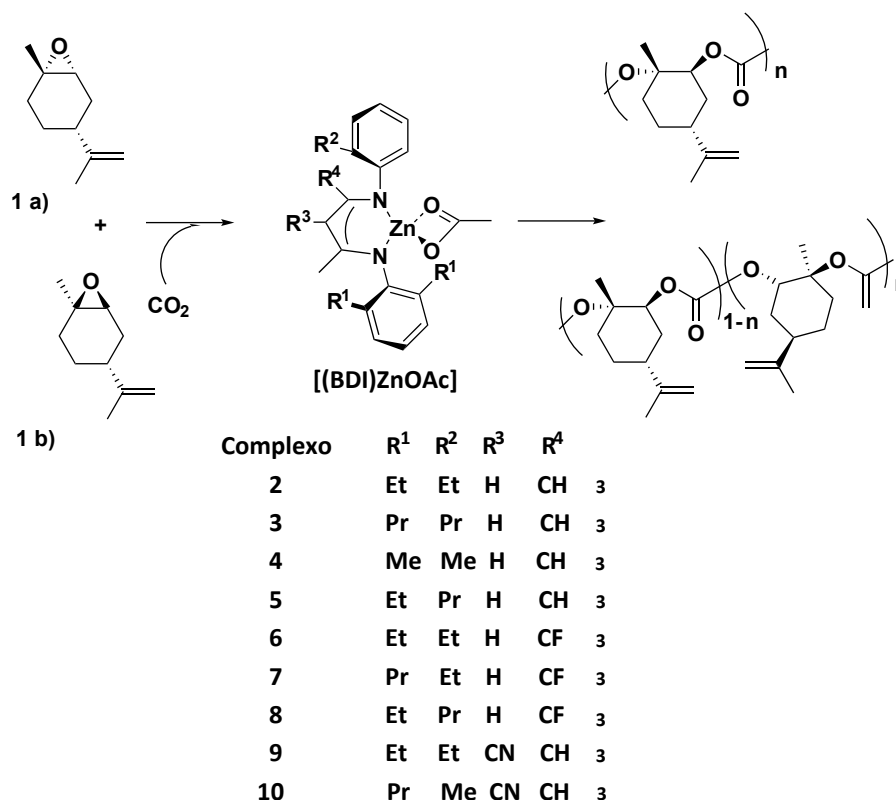


Figura 12. Copolimerização de *trans*- (1a) e *cis*- (R) – Óxido de Limoneno (1b) e CO₂ usando complexos de β-diiminato (BDI) de zinco. (Adaptado da ref. 14)

de reação. Posteriormente, novos estudos vieram a ser realizados empregando-se esse monômero biorenovável juntamente com o CO_2 em reações de copolimerização.

Como o caso de Carrodeguas e colaboradores (2015),¹⁵ que descreveram o uso de um sistema catalítico de amino-trifenolato de alumínio (Al^{3+}) e ferro (Fe^{3+}) para mediar de forma mais eficiente e estereosseletiva a formação de poli(carbonatos de limoneno) (Figura 13). Esses autores mencionaram a possibilidade de uma alta conversão (71 %) de monômero, tendo o seu isômero *cis* reagido de forma majoritária em relação ao isômero *trans*. De forma geral, o complexo de Al provou ser mais eficiente na reação de copolimerização juntamente com co-catalisadores, como o cloreto de bis(trifenilfosfina) imínio (PPNCl) e o brometo de bis-trifenilfosfina imínio (PPNBr). Foi observado que tempos de reações mais longos atingiam maiores níveis de conversão, entretanto elevando-se a temperatura do meio reacional não se obteve um efeito favorável sobre a atividade ou seletividade do sistema catalítico. O maior valor de massa molar atingido nesse estudo foi de $10600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mantendo-se os índices de polidispersão semelhantes entre as amostras (1,43-1,48). Em relação às propriedades térmicas encontradas, o polímero de maior massa molar apresentou T_g em $112 \text{ }^\circ\text{C}$, e estabilidade térmica até o início da variação de massa ($T_{\text{onset}} = 199 \text{ }^\circ\text{C}$).¹⁵

Empenhando-se em aumentar a M_n desses policarbonatos e consequentemente aumentar sua respectiva T_g , autores como Li e colaboradores (2016),⁵⁷ estudaram a copolimerização em massa de LO com CO_2 , para a síntese de policarbonatos, usando o complexo de zinco com BDI como catalisador da polimerização. Após a etapa de copolimerização, foram realizadas subsequentes reações de transcarbonatação, onde os autores obtiveram polímeros de M_n menores, o que se faz necessário para a obtenção de uma solução de baixa viscosidade e alta funcionalidade. Para conseguir uma adequada densidade de reticulação, 1,10-decanodiol (DCD) foi dissolvido à mistura reacional bruta em tolueno e sob atmosfera inerte a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Depois da formação de uma mistura homogênea, o catalisador 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0]

dec-5-eno (TBD), foi adicionado. Tal procedimento foi realizado para que se fosse alcançada a faixa de M_n desejada. Após esses procedimentos, foi realizada uma modificação quantitativa parcial via reação química de tiol-eno usando dois mercaptoálcoois com diferentes comprimentos de cadeia, sendo eles o 2-mercaptoetanol (MCE) e o 6-mercaptohexanol (MCH). A reação foi realizada na presença de um iniciador radicalar (AIBN), com posterior processo de cura com poliisocianato (Figura 14).⁵⁷

Assim, com esse estudo, os autores se preocuparam em analisar os efeitos da M_n nas propriedades de revestimento. Para isso, dois pré-polímeros de policarbonato, designados neste trabalho de Li e colaboradores como PLC, com diferentes massas molares médias foram sintetizados. Primeiramente, um PLC de alta M_n (P1) foi obtido por copolimerização alternada de LO e CO_2 com o catalisador β -diiminato de zinco. A M_n obtida foi na faixa de $15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com PDI de 1,41, e uma T_g de $95 \text{ }^\circ\text{C}$. O segundo polímero sintetizado (P2) foi preparado a partir da reação de transcarbonatação de P1 com DCD sendo menor a massa molar ($M_n = 9200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e PDI = 1,59 / $T_g = 86 \text{ }^\circ\text{C}$). Os autores justificaram a diminuição dos parâmetros supracitados por conta do efeito plastificante atribuído ao resíduo de DCD. O resultado de TGA demonstrou dois estágios de degradação, onde o primeiro se encontra em torno de $T_{\text{onset}} = 215 \text{ }^\circ\text{C}$, e é correspondente à cadeia principal de policarbonato, e o segundo estágio, em $T_{\text{onset}} = 290 \text{ }^\circ\text{C}$ representa a cisão das ligações dos grupos uretano, incluindo a conversão de isocianato em carbodiimida.⁵⁷

Em outro estudo, Li e colaboradores (2016) avaliaram a copolimerização alternada entre o dióxido de limoneno (LDO) com CO_2 .⁵⁸ Tal reação foi catalisada também pelo complexo Zn/BDI , onde se obteve como produto policarbonatos amorfos lineares com grupamentos metiloxiranos pendentes, os produtos foram denominados de poli(carbonatos de limoneno-8,9-óxido) (PLOC). Esses copolímeros apresentaram T_g de até $135 \text{ }^\circ\text{C}$. Outra proposta apresentada por esses autores foi a de modificação química por tióis ou grupamentos ácidos carboxílicos em combinação

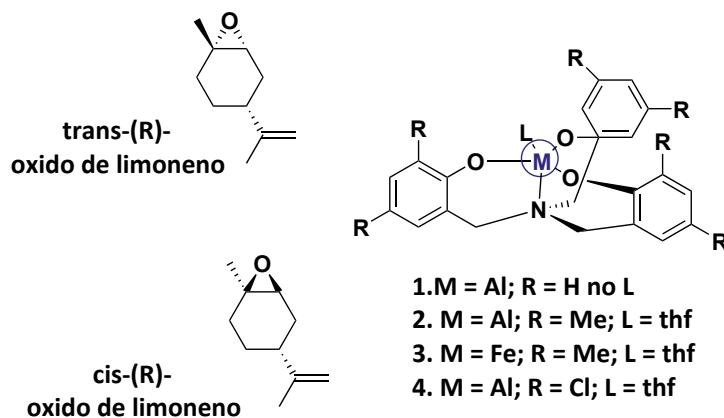


Figura 13. Estruturas esquemáticas dos complexos de amino-trifenolato com diferentes centros metálicos e óxido de *cis*- e *trans*- (R) -limoneno. (Adaptado da ref. 15)

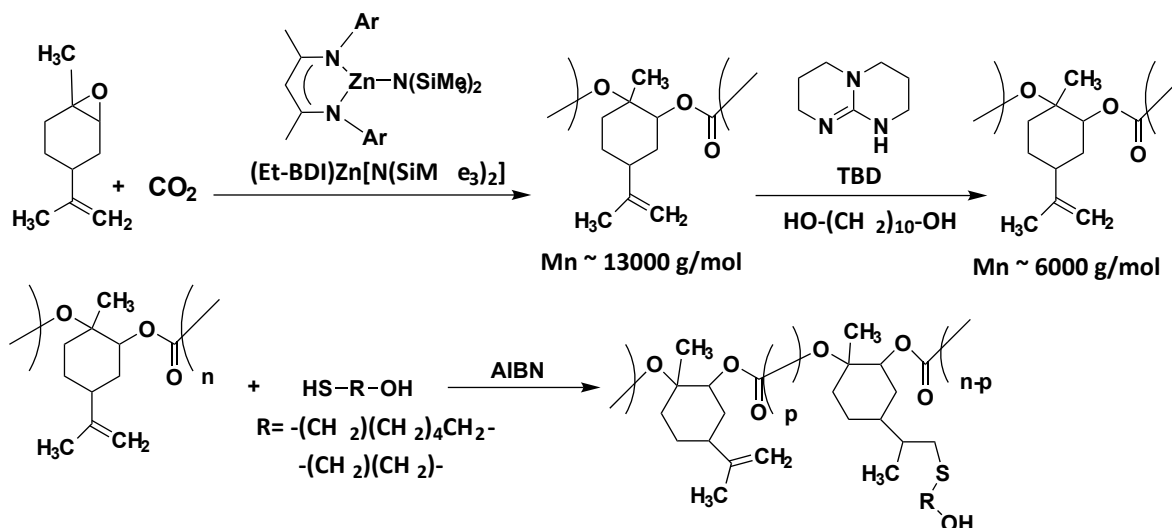


Figura 14. Síntese de pós-modificação de policarbonatos investigados por Li et al. (Adaptado da ref. 57)

com hidróxido de lítio ou brometo de tetrabutílfosfônio (TBPB) como catalisadores, sem destruição das principais cadeias (Figura 15).⁵⁸

A M_n dos polímeros obtidos, bem como o grau de conversão, foi crescente com o tempo de reação. Após 6 horas, a massa molar do produto era em torno de 19400 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para uma conversão de 34 %. Com o passar do tempo, a reação desacelerou por conta da decrescente concentração de monômero e o aumento da viscosidade da mistura reacional, apresentando uma conversão de 44 % de LDO após 18 horas de reação. Foi observado também por esses autores, que o aumento da pressão de dióxido de carbono de 10 para 40 bar resultou em uma ligeira aceleração da reação. Após 48 horas, obteve-se 53 % de conversão de LDO atingindo-se massas molares em torno

de 30700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Já em relação aos espectros de ^1H -RMN obtidos no estudo, estes mostraram que a incorporação do *cis*-1,2-epóxidos foi crescente com o prolongamento do tempo de reação (>48 horas). Como o catalisador de zinco possui uma seletividade maior para o isômero *trans*-1,2-epóxido, o conteúdo do isômero *cis* aumentou de acordo com o consumo do primeiro. Assim, o mesmo tem maior chance de incorporação nos estágios finais da reação. Além disso, os autores não relataram nenhuma formação de poliéter por RMN, revelando assim, a formação de um oxirano pendente por unidade monomérica, o que comprova a copolimerização quimiosseletiva.⁵⁸

Em comparação aos policarbonatos já conhecidos, os PLOC oferecem uma abrangente plataforma para desenvolver novos materiais com propriedades funcionais,

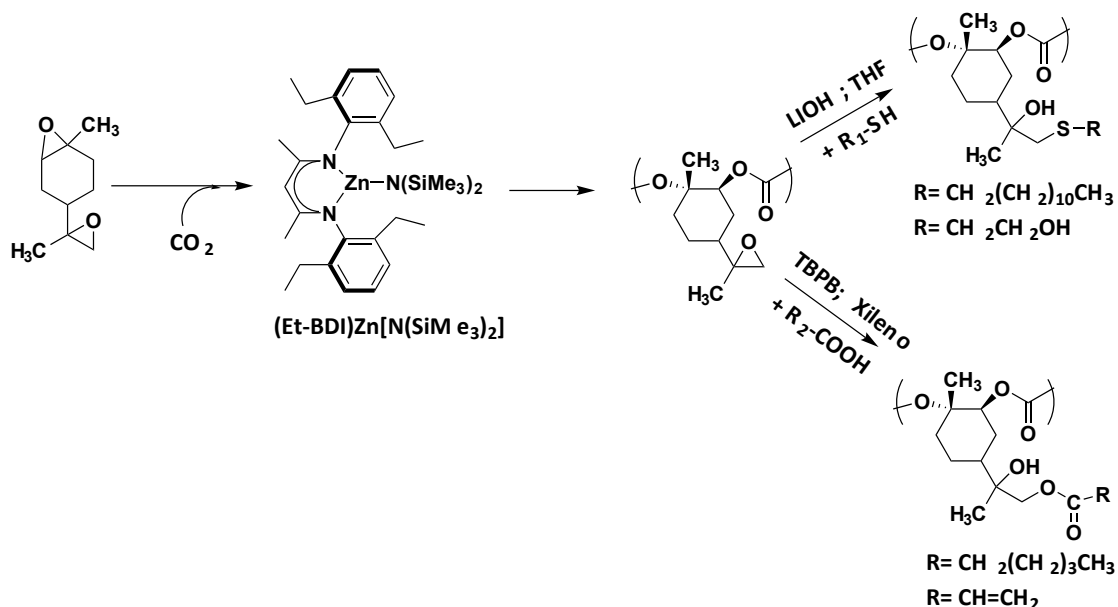


Figura 15. Copolimerização de dióxido de limoneno com CO_2 e pós-modificação de PLOC com diferentes compostos funcionais. (Adaptado da ref. 58)

em vista da alta versatilidade dos grupos epoxi. Os grupos oxiranos pendentes de PLOC submetido a reações de abertura de anel usando vários nucleófilos, incluindo 2-mercaptoetanol e ácido acrílico podem ser empregados como modelos de reações para (bio)funcionalização, reticulação ou enxerto de outros polímeros.⁵⁸

Hauenstein e coautores (2016)⁵⁹ investigaram a copolimerização de LO com CO₂, usando a β-diiminato de zinco-bis(trimetilsilil)amido, (BDI)Zn(OAc) como catalisador na síntese de poli(carbonato de limoneno) (Figura 16), designado neste trabalho de PLimC, com altas M_n e propriedades térmicas atrativas. A M_n do polímero sintetizado foi controlada alterando-se a relação entre catalisador e monômero, mantendo-se estreita a distribuição de tamanhos das cadeias poliméricas. A ausência de impurezas de hidroxilas reativas, uma vez que estas foram funcionalizadas por O-metilação, e a síntese de LO com alto teor (> 85%) do isômero *trans*, segundo os autores, foram fatores determinantes para a obtenção da alta massa molar e uma conversão quantitativa do epóxido durante a polimerização. Isso porque os grupamentos hidroxílicos, mesmo em pequena quantidade, agem como agentes de transferência de cadeia, o que culmina em baixas massas molares, da ordem de 25000 g.mol⁻¹.⁵⁹

Dando continuidade ao estudo proposto, Hauenstein e colaboradores após a síntese do *trans*-LO, seguiram com a copolimerização para obtenção do PLimC. Foram adicionados a solução após algum tempo, quatro anidridos diferentes, sendo eles: o anidrido acético, anidrido maleico,

anidrido trifluoroacético e o anidrido heptafluorobutírico. Os anidridos adicionados atuam como agentes de terminação de cadeia, permitindo uma maior estabilidade térmica ao PLimC, pois não seria necessária a precipitação em metanol, e conseqüentemente, não haveria a formação de grupos hidroxílicos lábeis, responsáveis pela redução na estabilidade térmica. O produto final sofreu purificação com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) imobilizado em sílica para inativação do metal Zn(II). Os pesquisadores encontraram M_n de até 109000 g.mol⁻¹, com PDI entre 1,10-1,19. A temperatura de degradação térmica, vista por TGA com 10 % de EDTA-Si foi de T_{onset} = 236 °C, e sua T_g igual a 130 °C, o que se mostra promissor, uma vez que, comparando com dados da literatura, relata-se uma T_g por volta de 145 °C para policarbonatos bisfenol A (BPA-PC).⁵⁹

Martín e Kleij (2016) por sua vez,²⁶ prepararam uma série de terpolímeros a partir do LO, óxido de ciclohexeno (CHO) e CO₂ com incorporação controlada dos monômeros, juntamente com um sistema catalítico formado pelo complexo aminotrifenolato de Al(III) (Al^{Me}), como catalisador da reação, e bis(trifenil)fosfina-amônio (PPNCl) como co-catalisador (Figura 17). Os grupos olefínicos nos terpolímeros resultantes permitiram a obtenção de ligações cruzadas via reação *click* por tiol-eno, tendo como estratégia dos autores o aumento da estabilidade térmica e rigidez estrutural na tentativa de oferecer maior aplicabilidade para esses materiais.

Através dos resultados das análises térmicas, foram encontradas várias T_g para este terpolímero à base de CO₂ (faixa de 83 °C à 111 °C), que de acordo com os autores

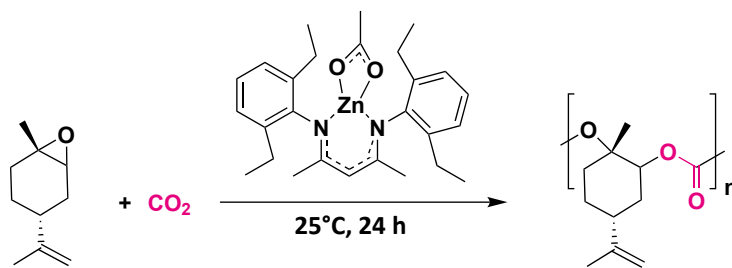


Figura 16. Copolimerização de cis / trans-LO e CO₂ na presença de um complexo de zinco β-diiminato. (Adaptado da ref. 59)

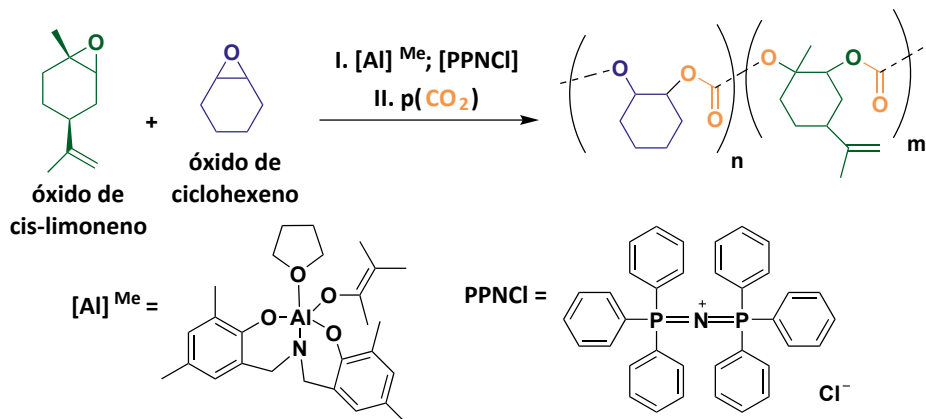


Figura 17. Terpolimerização de CHO, cis-LO e CO₂ juntamente com Al^{Me} e PPNCl. (Adaptado da ref. 26)

reflete um controle ruim do processo de terpolimerização, o que levou a uma combinação bastante heterogênea de espécies de terpolímeros. Além disso, os autores atribuíram a menor massa M_n ($3580 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ – $8220 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ao aumento das porcentagens de LO, devido ao fato desse monômero geralmente mostrar uma cinética mais lenta de conversão se comparado ao CHO.¹⁵ Em relação à funcionalização dos terpolímeros via reações de *click* por tiol-ene, na tentativa de melhorias nas propriedades térmicas, os autores obtiveram como resultado um aumento considerável de massa molar que foi de $M_n = 8220 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ / PDI = 1,24, para $M_n = 14630 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ / PDI = 2,52 após o processo de cura, o que resultou, de fato, em melhorias na T_g , atingindo temperaturas em torno de $233 \text{ }^\circ\text{C}$ à $289 \text{ }^\circ\text{C}$.²⁶

Em 2017, Kindermann e coautores¹³ apresentaram uma abordagem sequencial ao estudarem sobre a síntese de poli(limoneno dicarbonato) (PLDC). Os autores partiram de um intermediário composto por LO *cis/trans* comercialmente disponível e de baixo custo, CO_2 como um reagente renovável e um sistema binário constituído pelo complexo de Al(III), que é estável ao ar, para catalisar a reação do poli(limoneno carbonato) PLC com diferentes co-catalisadores. Os co-catalisadores utilizados por esses autores foram o cloreto de bis(trifenilfosfina) imínio (PPNCl), o brometo de bis(trifenilfosfina) imínio (PPNBr) e o iodeto de bis-trifenilfosfina-imínio (PPNI) que posteriormente foi funcionalizado ao ser oxidado com ácido meta-cloroperoxibenzóico (m-CPBA) para gerar o PLCO. As condições de síntese do PLDC que os autores usaram foram: 100 g de PLCO, 0,054 g de nucleófilo (PPNCl, PPNBr ou PPNI), 2 mL de metil-etil-cetona (MEK) ou tolueno e pressão de 20 bar de CO_2 em um reator de aço inoxidável com diferentes temperaturas (53 – $113 \text{ }^\circ\text{C}$). Foi observado que em temperaturas relativamente amenas (73

$^\circ\text{C}$), usando 10 mol% de PPNCl em um tempo de 48 horas, a conversão de PLCO para PLDC já era $>99 \%$ (Figura 18).

Nessas mesmas condições, usando o PPNBr, foi visto que a conversão do epóxido se deu de forma incompleta, demonstrando que os mesmos apresentam um impedimento estérico, e que a conversão aumenta com nucleófilos menos potentes. Com os resultados comparativos entre o uso da mistura *cis/trans* de LO e o *cis*-LO puro, os autores sugeriram que para a preparação de *grades* de PLDC com altas M_n e altas T_g , os experimentos que obtiveram os melhores resultados foram os provenientes da mistura, que alcançaram massas molares na faixa de 1480 a $15270 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, e PDI entre 1,17–1,51. A partir dos resultados das análises térmicas foi observada a mais alta T_g no valor de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ com estabilidade térmica até $T_{\text{onset}} = 233 \text{ }^\circ\text{C}$. Logo, o aumento da massa molar de PLDC poderia ser usado para se obter novas misturas poliméricas com propriedades ajustáveis, além da possibilidade de funcionalizações com grupos sulfitos cíclicos, sulfatos e carbamatos, que são úteis para um processo de reticulação, por exemplo.¹³

Stößer e colaboradores (2017),²⁷ relataram o estudo comparativo entre as reações de copolimerização do dióxido de carbono com óxido de limoneno e óxido de cicloexadieno (CHDO), respectivamente, bem como investigaram sobre as condições de reticulação de cada produto obtido, via tiol-eno.

A respeito das condições de síntese para o poli(carbonato de cicloexadieno) (PCHDC) foi utilizado um sistema binário de catálise de SALEN-cobalto(III)/PPNCl com *n*-propanol (*n*-PrOH) atuando como agente de transferência de cadeia (CTA) na proporção 1:1:500:12 ([Co]:PPNCl:CHDO:*n*-PrOH), a 20 bar de CO_2 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a purificação, foi utilizado o ácido hexanoico para remoção do catalisador e isolar o polímero formado. O PCHDC mostrou uma alta

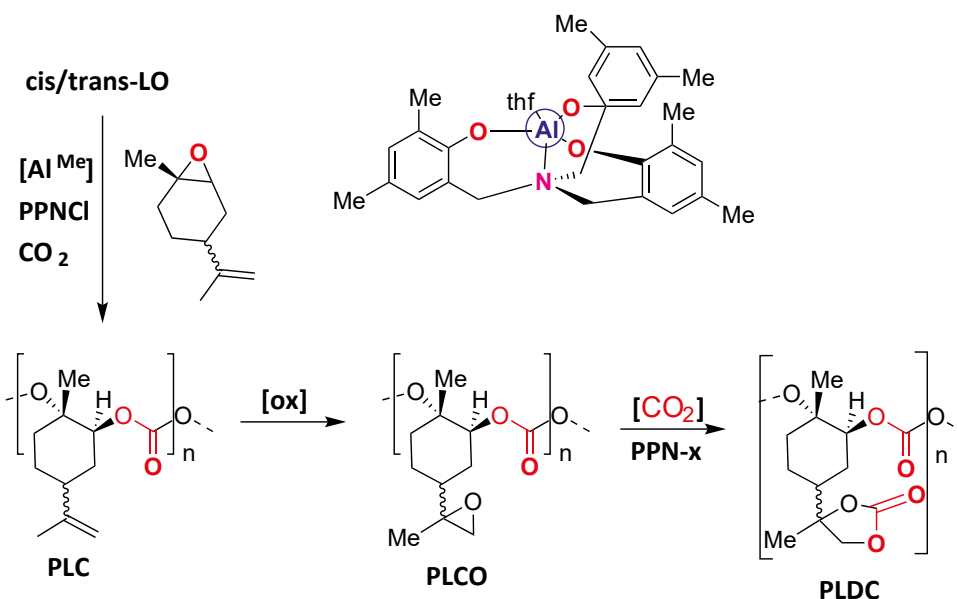


Figura 18. Abordagem sintética sequencial usando LO *cis/trans* e CO_2 com complexo de Al^{3+} e PPN-x para se obter o PLDC. (Adaptado da ref. 13)

seletividade de ligação de carbonato (>99 %) e conversões significativas (até 79 %). Essa síntese foi repetida três vezes, e mostrou boa reprodutibilidade, tendo produzido em todos os casos, polímeros com massas molares próximas ($M_n = 3340 - 4610 \text{ g.mol}^{-1}$). Já em relação à síntese do poli(carbonato de limoneno) (PLC) foi utilizado o (R)-LO / CO_2 com um sistema binário catalítico de aminotrisfenolato de alumínio/PPNCl, e como CTA da reação foi empregado água. A proporção de $[\text{Al}]:\text{LO}:\text{H}_2\text{O}$ foi igual a 1:5:200:8 a 15 bar de CO_2 e na temperatura de 45 °C. O polímero foi purificado ao se adicionar metanol em uma solução do mesmo com cloreto de metileno e lavagem subsequente do polímero já precipitado com metanol. O PLC também demonstrou alta seletividade para ligações de carbonatos (>99 %) e conversão moderada (67 %) (Figura 19).²⁷

Em relação ao emprego dos diferentes CTAs foi verificado pelos autores, através do emprego de espectrometria de massas MALDI-TOF, que as cadeias de PCHDC, onde foi utilizado o n-propil como CTA, são terminadas por grupos alcóxidos e hidroxílicos. Já as cadeias de PLC terminam com grupos α,ω -dihidroxila, quando provem do uso de água como CTA. Os autores ainda mencionam que embora os grupos finais de PCHDC e PLC sejam diferentes, não é esperado que tal diferença exerça qualquer influência sobre a reação de reticulação, posteriormente realizada, que envolve na reação os grupos alcenos dessas cadeias.²⁷

Também foi obtida neste caso uma boa reprodutibilidade (reações em triplicata), obtendo-se massas molares na faixa de 2960 a 4900 g.mol^{-1} . Em relação ao processo

de reticulação, os autores utilizaram como agente de cura o tiol comercial multifuncional trimetilolpropano tris(3-mercaptopropionato) (TMP-SH) na presença de um fotoiniciador (Irgacure 819) (Figura 20).²⁷

Para ambos os polímeros, diferentes relações molares foram utilizadas entre a funcionalidade do alceno e o agente de cura, como (C=C): (SH) = 1:1, 2:1 e 4:1. O processo de cura para cada sistema foi de 30 minutos sob radiação UV. No geral, as temperaturas de transição vítrea e a cinética da reação foram otimizadas para ambos os polímeros, sugerindo que o processo de reticulação foi controlado por difusão, nas condições testadas. Os autores mencionaram que os resultados de revestimento se mostraram promissores em relação à resistência mecânica do material.²⁷

Anderson e Kozak (2019),⁶⁰ relataram em seu estudo, a copolimerização por abertura de anel de epóxidos em presença de CO_2 , utilizando o amino(bisfenolato) de zinco como catalisador. Dentre as copolimerizações realizadas por esses autores, os mesmos descrevem a tentativa de copolimerização de um epóxido renovável, LO, com o CO_2 , uma vez que já existe na literatura um número crescente de estudos sobre a copolimerização de CHO/ CO_2 nos últimos 15 anos.

Com esse estudo, foi verificado que o óxido de limoneno, era inativo em relação ao acoplamento com o CO_2 a 40 bar e 80 °C. No entanto, os autores propuseram a incorporação de LO como um comonômero com o CHO (Figura 21). A reação foi realizada com uma mistura reacional 1:1 de LO:CHO a 80 °C e 20 bar. A conversão obtida foi de

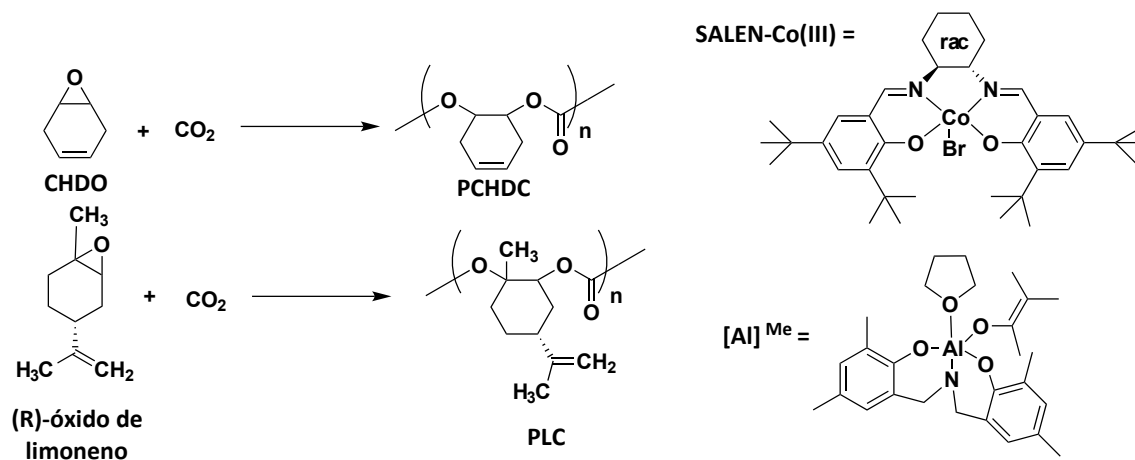


Figura 19. Esquema de síntese do PCHDC e PLC. (Adaptado da ref. 27)

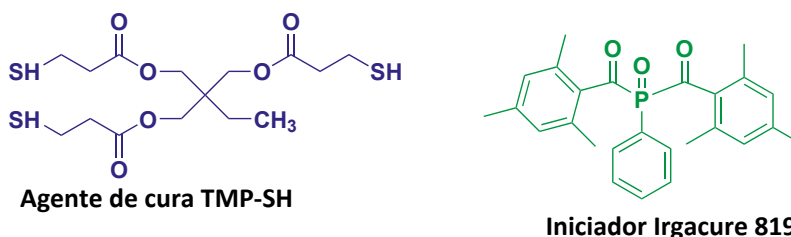


Figura 20. Estrutura química do agente de cura e do fotoiniciador empregados. (Adaptado da ref. 27)

55 %, produzindo um polímero com composição de 87% de poli(carbonato de cicloexeno) e 13 % de poli(carbonato de limoneno).⁶⁰

Em relação à massa molar obtida, foi observado por GPC uma $M_n = 66700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ com PDI de 3,7. A alta polidispersividade, segundo os autores desse trabalho, pode se relacionar com a desativação do catalisador por impurezas presentes no LO, como grupamentos hidroxílicos, reduzindo assim a carga efetiva do sistema catalítico. Esses pesquisadores também abordam o alto teor de carbonatos e com isso sugerem que na presença de LO, há a inibição de formação de ligações éteres.⁶⁰

Em estudo similar, Bailer e colaboradores (2019),⁶¹ averiguaram a síntese de poli(carbonato de limoneno)-b-poli(carbonato de cicloexeno) (PLimC-b-PCHC) por adição sequencial de óxido de limoneno e cicloexeno na copolimerização com CO_2 , catalisada por um β -diiminato de zinco (Figura 22). Os copolímeros diblocos PLimC-b-PCHC foram sintetizados em tolueno por copolimerização viva por abertura de anel, com adição sequencial de óxido de *trans*-limoneno e óxido de cicloexeno com CO_2 , respectivamente. Os polímeros utilizados foram previamente homopolimerizados, também utilizando o β -diiminato de zinco como catalisador da reação, na tentativa de se conseguir distribuições estreitas de massa molar.⁶¹

Em um procedimento típico, o óxido de *trans*-limoneno, previamente destilado, e o catalisador foram dissolvidos em tolueno, também recentemente destilado, em um tubo *Schlenk*. Posteriormente, a mistura reacional foi transferida para uma autoclave de aço e pressurizada com 20 bar de

dióxido de carbono. A solução foi agitada à temperatura ambiente por 48 horas. Após esse tempo reacional, foi adicionado o óxido de cicloexeno como segundo monômero à mistura reacional. O sistema foi agitado por 24 horas, com posterior diluição em diclorometano e precipitação em metanol. A secagem foi conferida sob alto vácuo. Vale ressaltar, que os autores também inverteram a sequência de monômeros descrita acima, tendo em alguns casos, o óxido de cicloexeno sendo polimerizado primeiro.⁶¹

A estrutura dos copolímeros diblocos PLimC-b-PCHC foi confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C e todos os copolímeros exibiram distribuições estreitas de massa molar, variando entre 1,08 - 1,18, determinadas por GPC. O copolímero dibloco ainda apresentou uma curva de distribuição monomodal, não apresentando nenhum sinal que possa ser atribuído ao homopolímero residual de PLimC. Isso, segundo os autores, confirma a ausência de reações colaterais e aponta para um processo de polimerização viva. As massas molares obtidas com o presente trabalho variaram até $120000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em relação às análises térmicas dos copolímeros obtidos, estas mostraram que a estabilidade térmica do dibloco é principalmente determinada pelo bloco de PLimC, apresentando menor temperatura de decomposição de 5 % do material igual a $T_{d,5\%} = 237 \text{ }^\circ\text{C}$ em relação ao PCHC $T_{d,5\%} = 267 \text{ }^\circ\text{C}$. Não foram observadas duas temperaturas de transição vítrea para o copolímero, uma vez que as T_g dos homopolímeros em questão se apresentam muito próximas (PLimC = $123 \text{ }^\circ\text{C}$ e PCHC = $120 \text{ }^\circ\text{C}$) já que suas estruturas químicas são semelhantes e, portanto, apenas uma transição vítrea alargada ($121 \text{ }^\circ\text{C}$) foi detectada.⁶¹

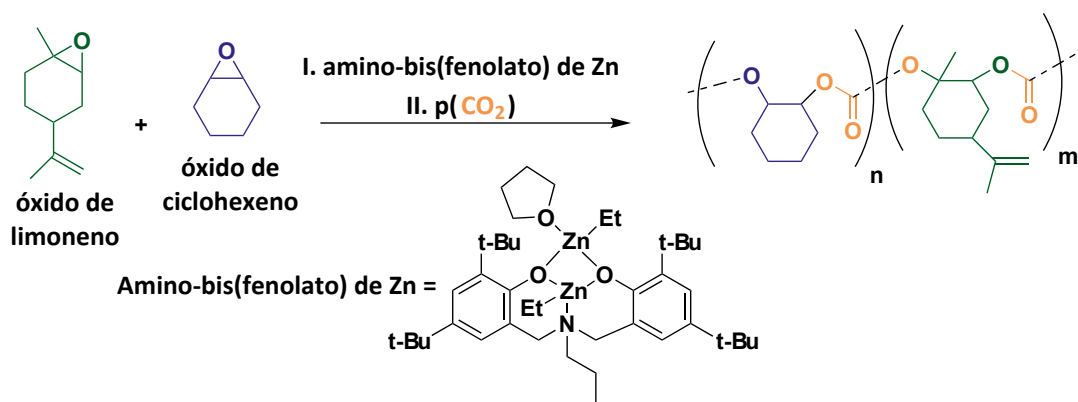


Figura 21. Reação de inserção do LO como comômero com o CHO. (Adaptado da ref. 60)

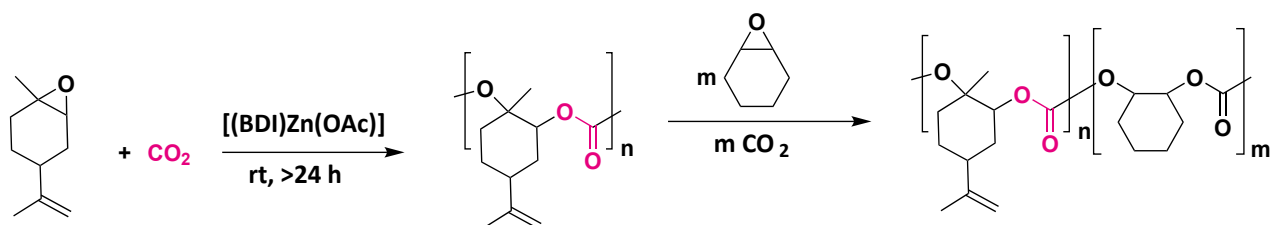


Figura 22. Esquema de reação para a síntese do copolímero dibloco PLimC-b-PCHC por ROCOP sequencial. (Adaptado da ref. 61)

Beltrán e co-autores (2019),⁶² também partiram da concepção de utilizar o dióxido de carbono como comonômero da reação de copolimerização com o óxido de limoneno. Esses autores justificaram o uso do presente dióxido por conta da possibilidade de desenvolver matérias-primas alternativas e sustentáveis que permitam a formação de novos materiais ecológicos. Em suma, neste estudo, os efeitos da pressão de CO₂ na atividade e na seletividade da reação foram avaliados.

Para isso, os autores também sintetizaram e caracterizaram três catalisadores, com as estruturas químicas representadas na Figura 23, para a reação de copolimerização com o LO, sendo eles do tipo *SALEN* e tendo como metal de transição o zinco. Como co-catalisador da reação de copolimerização foi utilizado o NBu₄I. Toda a reação de copolimerização se processou a 40 °C por 24 horas em um reator pressurizado com CO₂ (a 20, 30 e 40 bar), utilizando diclorometano como solvente da reação.⁶²

Para precipitação, foi adicionado à solução metanol, obtendo-se um precipitado como produto. Este sólido foi isolado, seco e caracterizado. Como resultados encontrados, em todos os casos, foi verificado que os sistemas binários de catálise (Zn-*SALEN*/NBuI) foram quimiosseletivos em relação ao poli(carbonato de limoneno), designado neste trabalho de Beltrán e colaboradores como PC, (PC>99 %). Em nenhum resultado foi evidenciada a presença de carbonatos cíclicos. Para o catalisador Zn-*SALEN* 1 com pressões de CO₂ de 20 e 30 bar as reações não apresentaram diferenças significativas de conversão (13 % e 12 %, respectivamente). Entretanto, para a pressão de 40 bar de CO₂ a conversão diminuiu significativamente (8%). utilizando-se o Zn-*SALEN* 2 a maior conversão obtida foi com a pressão de 20 bar de CO₂ (20%) para todos os experimentos realizados. Esses resultados sugerem, segundo os autores, que pode ocorrer com os catalisadores mencionados em altas concentrações de CO₂ um efeito de diluição do sistema catalisador/substrato, causando uma diminuição na taxa de reação, tendo conseqüentemente, a redução da conversão. Em relação ao último catalisador empregado, os autores mencionam baixas conversões (20 bar = 7 %; 30 e 40 bar = 12 %) justificando que para esse complexo o efeito da diluição não foi significativo.⁶²

Em suma, os autores argumentaram que os resultados catalíticos mostraram que a seletividade da reação não foi

afetada por variações estéricas e eletrônicas da estrutura dos catalisadores ou por mudanças na pressão do gás, sendo sugerido que tal sistema apresenta ordem de reação do CO₂ igual a zero, o que explicaria a não dependência dos resultados em relação à pressão usada. Assim, os resultados da conversão catalítica obtidos são produtos do efeito de diluição e não do controle cinético, sendo importante o contato efetivo entre os reagentes.⁶²

Em relação aos estudos abordados neste subtópico, é possível verificar que a utilização do CO₂ em copolimerizações com óxido de limoneno é bastante promissora na produção de policarbonatos alifáticos sustentáveis, uma vez que, o CO₂ que se encontra em grande abundância na atmosfera, pode ser recuperado e empregado em reações, diminuindo assim, os malefícios que seu excesso traria ao meio ambiente. Ao longo dos anos, foi visto um avanço nos estudos acerca de estratégias para aumento da massa molar, estreitamento do índice de polidispersão e aumento da temperatura de transição vítrea. Hauenstein e colaboradores (2016),⁵⁹ por exemplo, mencionam que a Mn do polímero sintetizado pode ser controlado alterando-se a relação entre catalisador e monômero e que a ausência de impurezas de hidroxilas reativas e a síntese de LO com alto teor (> 85 %) do isômero *trans* são fatores determinantes para a obtenção da alta massa molar e uma conversão quantitativa do epóxido durante a polimerização. Outro avanço observado, é em relação a modificação quantitativa parcial via reação química de tiol-eno usando dois mercaptoálcoois com diferentes comprimentos de cadeia, sendo eles o 2-mercaptoetanol (MCE) e o 6-mercaptohexanol (MCH), tendo como estratégia o aumento da estabilidade térmica e rigidez estrutural na tentativa de oferecer maior aplicabilidade para materiais provindos desses polímeros. Além disso, como perspectivas futuras, em comparação aos policarbonatos já conhecidos, os poli(carbonatos de limoneno-8,9-óxido) (PLOC) oferecem uma abrangente plataforma para desenvolver novos materiais com propriedades funcionais, em vista da alta versatilidade dos grupos epóxi. Os grupos oxiranos pendentes de PLOC submetido a reações de abertura de anel usando vários nucleófilos, incluindo 2-mercaptoetanol e ácido acrílico podem ser empregados como modelos de reações para (bio) funcionalização, reticulação ou enxerto de outros polímeros.

Contudo, algumas limitações das técnicas empregadas também são comentadas, como observado por Li *et al.*,

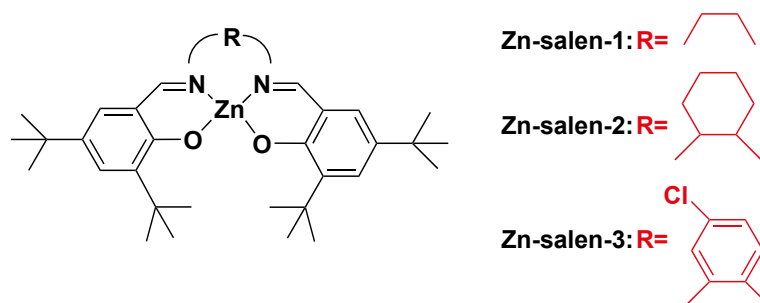


Figura 23. Estruturas dos catalisadores de Zn-salen sintetizados por Beltrán et al. (Adaptado da ref. 62)

(2016)⁵⁸ e Beltrán *et al.*, (2019)⁶² que para se obter maiores conversões é preciso um controle rigoroso da pressão de dióxido de carbono dependendo dos catalisadores utilizados, uma vez que, pode ocorrer com alguns catalisadores em altas concentrações de CO₂ um efeito de diluição do sistema catalisador/substrato, causando uma diminuição na taxa de reação, tendo conseqüentemente, a redução da conversão. Outras limitações observadas nos estudos dessas reações, foram em relação à elevação da temperatura do meio reacional ter impacto negativo sobre a atividade ou seletividade do sistema catalítico.

5.2. Reações de copolimerização com anidridos

Além da possibilidade de utilização do óxido de limoneno na produção de policarbonatos ao ser reagido com CO₂, têm-se também relatos na literatura sobre reações copolimerização envolvendo esse oxirano com anidridos, produzindo poliésteres oriundos de fontes renováveis ou parcialmente renováveis. Essa metodologia pode expandir o escopo dos poliésteres biodegradáveis por conta do grande número de epóxidos e anidridos cíclicos comercialmente disponíveis.⁶³

Em 2011, Robert e colaboradores⁶⁴ descreveram a copolimerização de anidrido cíclico a partir de ácido

canfórico (precursor da síntese do anidrido canfórico (CA)) com óxido de limoneno (LO). O sistema foi catalisado por uma série de complexos de SALEN (Figura 24) e produzido *in situ* em um procedimento de apenas uma etapa. Em relação aos resultados obtidos por esses autores foram produzidos, pelo método utilizado, poliésteres com massas molares na faixa de 4300-27000 g.mol⁻¹ e valores de PDI inferiores a 1,3. Infelizmente, a tentativa de funcionalização realizada pelos autores no copolímero de poli(LO-alt-CA), que exibiu uma T_g promissora de 120 °C, não teve sucesso. Esse resultado, segundo os pesquisadores, pode ter sido ocasionado pelo impedimento estérico.

Nejad e colaboradores (2013),²⁵ estudaram a copolimerização por abertura de anel para obtenção de poliésteres a partir do LO e anidrido ftálico (PA), usando catalisadores metálicos do tipo SALEN, com diferentes centros metálicos (1- Cr; 2- Al; 3- Co; 4- Mn) como mostrado na Figura 25 a seguir.

Os estudos revelaram que, dentre os diferentes co-catalisadores utilizados, como o 4-(dimetilamino)piridina (DMAP); TBD; tris-(2,4,6-trimetoxifenil)fosfina (TMPP); triciclohexilfosfina (PCy₃); trifetilfosfina (PPh₃) e o PPNCl, os que mostraram melhor atividade para a copolimerização foram os co-catalisadores à base de sal de ônio (PPN⁺), quando comparados às fosfinas e aos baseados em aminas

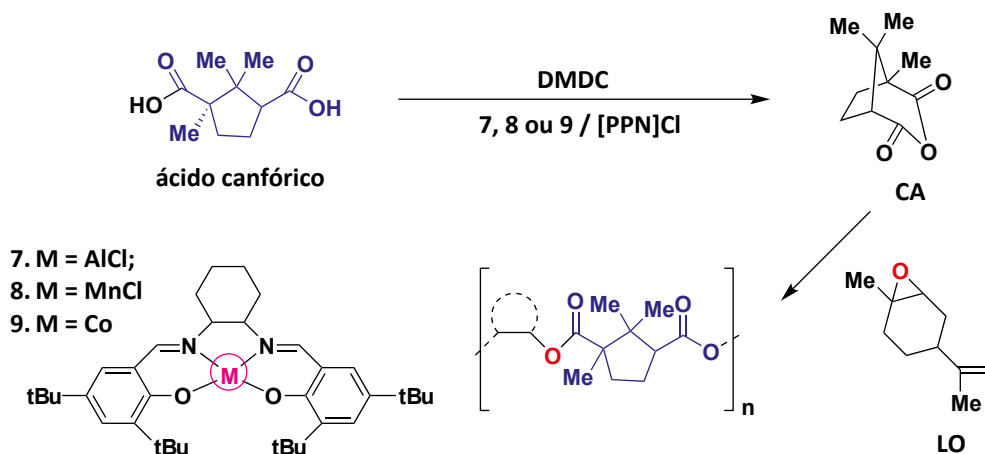


Figura 24. Síntese sequencial em um único recipiente de poliésteres totalmente baseados anidrido canfórico e LO e estrutura dos complexos 7-9. (Adaptado da ref. 64)

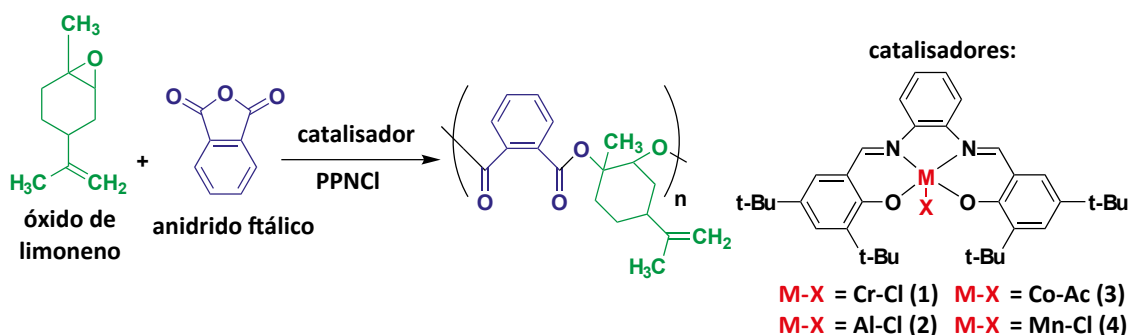


Figura 25. Síntese de poliéster a partir de LO e PA, com os respectivos catalisadores. (Adaptado da ref. 25)

heterocíclicas. As copolimerizações foram realizadas em dois processos: (1) em massa a 130 °C por 2 horas e 30 min; e (2) em solução de tolueno a 110 °C por 5 horas. A relação empregada entre oxirano: anidrido: catalisador: co-catalisador foi de 250:250:1:1.²⁵

Em relação aos dados obtidos, pode-se afirmar que na copolimerização em massa, na presença de co-catalisador, os complexos 1 e 2 exibiram atividades mais altas. Na ausência de um co-catalisador, apenas 5 % de conversão foi alcançada, enfatizando assim a importância de um co-catalisador na reação. E na ausência de ambos, nenhuma polimerização ocorreu. Com relação às reações em solução, estas exibiram uma reatividade muito menor para o LO, sendo que após 5 horas de reação, apenas 30 % de LO havia sido convertido em poliéster, levando a uma $M_n < 1000 \text{ g.mol}^{-1}$. Os complexos 3 e 4 apresentaram menores reatividades e menores massas molares. O LO, segundo os autores, apresenta uma natureza volumosa, o que impede a homopolimerização. Em relação à T_g , os autores observaram uma significativa flutuação, o que se deve ao fato das baixas massas molares dos polímeros e eventualmente, à presença de resíduos de monômeros. Embora as reações se assemelhem a um processo de polimerização viva, uma vez que apresentam valores de M_n em uma relação linear com a conversão de LO, além de distribuição estreita, as taxas de polimerização foram bastante baixas. Isso levou os autores a associarem esse resultado à existência de reações secundárias.²⁵

Em 2017, Carrodegua e coautores,⁶⁵ estudaram a síntese de poliésteres, de alta T_g , derivados de óxidos terpênicos, como o óxido cis/trans de limoneno (LO), óxido cis-limoneno (cis-LO), óxido de careno (CAO), óxido de menteno (MEO) e o dióxido de limoneno bifuncional (LDO), com anidridos aromáticos, como o anidrido ftálico (PA) e o anidrido 1,8-naftálico (NA). Tais reações ocorreram através de copolimerizações por abertura de anel (ROCOP) em condições reacionais de temperatura igual a 65 °C e baixa concentração de um sistema binário utilizando dois tipos de catalisadores, composto por um complexo aminotrifenolato à base de Fe^{3+} ou Al^{3+} como catalisador e com PPNCI ou DMAP como opções de cocatalisadores (Figura 26),

proporcionando massas molares de até 25000 g.mol^{-1} , com índices de polidispersão de 1,20 a 2,41, além de observarem uma ampla variação na T_g compreendida entre 59 a 243 °C.⁶⁵

Os autores utilizaram como base alguns trabalhos previamente realizados sobre este tema, como a pesquisa de Jeske e colaboradores (2007),⁶⁶ que avaliaram o uso de LO, que é um terpeno de estrutura rígida, e anidridos tricíclicos na produção de poliésteres, onde foram produzidos polímeros de $M_n = 36000 \text{ g.mol}^{-1}$ e valores de T_g em torno de 51 a 62 °C, ou ainda o estudo de Han e coautores (2015),⁶⁷ que usaram o CHO e anidridos, resultando também em poliésteres de T_g de até 130 °C, embora com valores de massas molares mais reduzidos. Sanford e colaboradores (2016),⁶⁸ já mostraram a importância em selecionar as combinações de monômeros de estruturas mais rígidas para uma maior ampliação de uso e modificação sobre as propriedades térmicas.⁶⁵

Tentando expandir os estudos sobre o uso de complexos de alumínio como catalisadores de reações de copolimerização por abertura de anel, Buchaca e colaboradores (2018),⁶³ averiguaram a possibilidade de ampliar a gama de epóxidos e anidridos cíclicos utilizados, incluindo o óxido de limoneno, na preparação de poliésteres como o poli(succinato de limoneno). Os anidridos utilizados para tais reações foram: anidrido succínico (SA), anidrido maleico (MA) e anidrido ftálico (PA) (Figura 27). Sob atmosfera inerte, foram colocados para agitação em uma vidraria intercambiável o anidrido cíclico, o catalisador de alumínio e o brometo de tetrabutilamônio (TBAB) usado como co-catalisador da reação. Após um tempo estipulado foram adicionados à mistura, tolueno e o óxido de limoneno. A mistura foi aquecida a 80 °C, e após o término de 16 horas de reação, a solução viscosa foi dissolvida em diclorometano ou tolueno e precipitada em excesso de metanol ou pentano. Os produtos obtidos variaram entre um sólido branco a amarelo claro, com faixa de rendimento de 80-85%. Os autores observaram boas seletividades em relação à síntese do poliéster correspondente em todos os casos (62-98 %). As massas molares obtidas apresentaram valores baixos, entre 1194 e 3572 g.mol^{-1} , provavelmente por causa da presença de reações de transesterificação ou reações de transferência de cadeia.⁶³

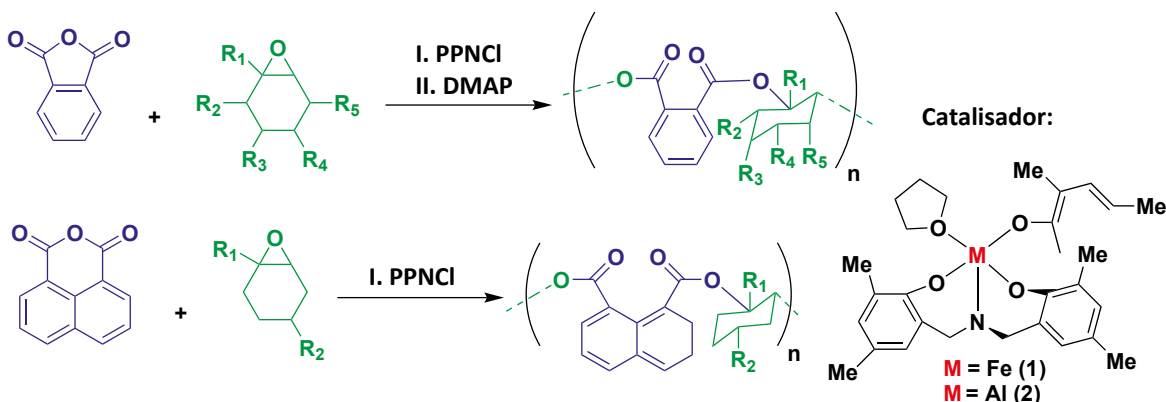


Figura 26. ROCOP de óxidos terpênicos com anidridos aromáticos, usando Fe^{Me} (1) ou Al^{Me} (2) e PPNCI ou DMAP como iniciadores. (Adaptado da ref. 65)

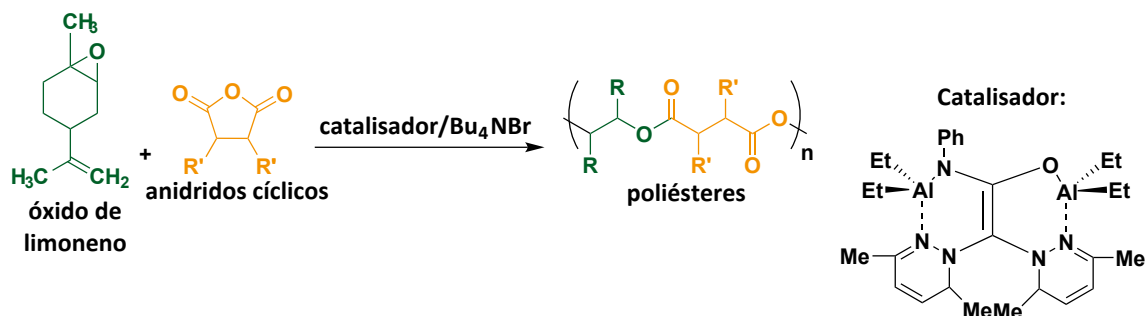


Figura 27. ROCOP de LO e anidridos cíclicos. (Adaptado da ref. 63)

Esses resultados foram justificados pela presença de vestígios de água ou diácidos da hidrólise do anidrido cíclico correspondente. Vale ressaltar ainda que as conversões obtidas nas reações com o LO foram menores (47-59 %) quando comparadas às obtidas com outros epóxidos utilizados. Ao variar o anidrido cíclico, a T_g aumentou seguindo a ordem PA>MA>SA, indicando que o aumento nos valores das temperaturas de transição vítrea está intimamente relacionado com o aumento da rigidez estrutural do monômero utilizado.⁶³

Martín e Kleij (2018),⁶⁹ estudaram reações de ROCOP em solução de tolueno entre LO e PA na produção de poliésteres. Os autores utilizaram como catalisador o complexo de aminotrifenolato de Cr(III) e DMAP como co-catalisador. Em relação ao tempo reacional, os autores variaram o tempo entre 48 e 30 horas. Utilizaram também, dois tipos de óxido de limoneno (*cis/trans*-LO 40:60 e *cis*-LO), respectivamente, na temperatura de 85 °C a fim de analisarem as influências dessas diferenças na reatividade e seletividade das reações (Figura 28).

Como resultados, os autores observaram que embora as massas molares ($5900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ – $5100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) com polidispersões entre 1,31-1,32 e as temperaturas de transição vítrea (113 °C–105 °C) tenham sido da mesma ordem de grandeza para os polímeros obtidos de poli(LO-alt-PA), o uso do *cis*-LO como monômero, no tempo reacional de

30 horas, apresentou uma porcentagem de conversão mais alta (95 %) quando comparada com a obtida utilizando-se a mistura de isômeros (68 %).⁶⁹

Isnard e colaboradores (2019),⁷⁰ relataram as diferenças de reatividade e seletividade ao se empregar diferentes complexos bimetalicos de alumínio tetracoordenados, baseados em ligantes monoaniônicos bidentados (fenóxi-imina, fenóxi-amina e fenóxi-tioéter) como catalisadores (Figura 29a) nas reações de copolimerização entre o óxido de limoneno e o anidrido ftálico (Figura 29b).

Em relação à reatividade, foi verificado que as copolimerizações onde o complexo com o ligante fenóxi-imina foi utilizado, apresentaram maiores atividades do que aquelas em que os complexos com ligantes de fenóxi-amina ou fenóxi-tioéter. A análise de ¹H-RMN de todos os copolímeros obtidos não indicou a presença de ligações éter, sendo assim produzidos apenas copolímeros perfeitamente alternados por conta da natureza volumosa do LO. Em relação à microestrutura elucidada pelo ¹³C-RMN, foi caracterizado um copolímero atático, coerente com a estrutura aquiral dos catalisadores usados. Além disso, foram realizadas análises de massa molar (GPC) e análise térmica, onde, respectivamente, foram observadas massas molares sistematicamente inferiores aos valores já observados na literatura para essa reação ($2,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - $3,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), mas polidispersões estreitas (PDI = 1,07 – 1,10), e

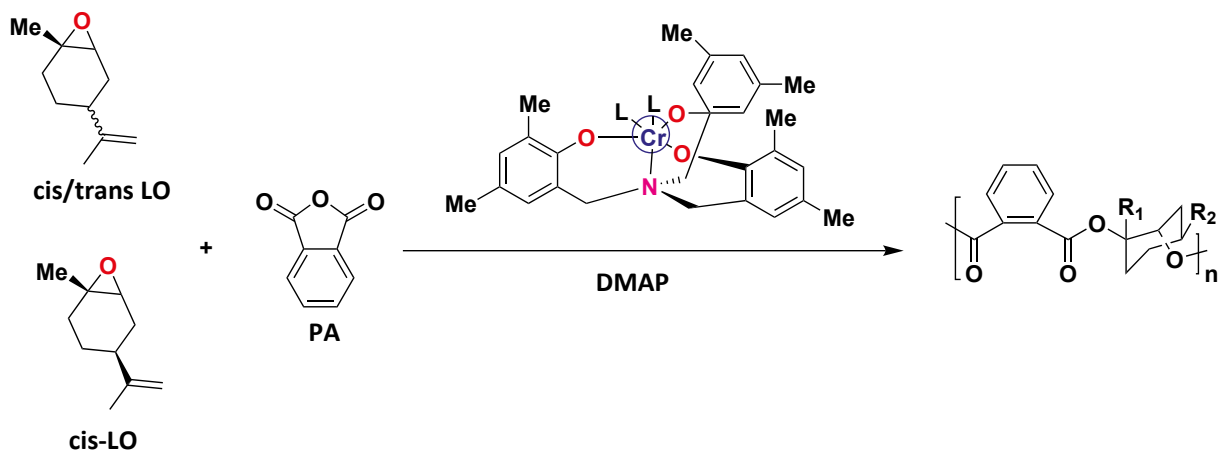


Figura 28. ROCOP de *cis/trans*-LO e *cis*-LO com PA usando complexo de aminotrifenolato de Cr(III) e DMAP como co-catalisador. (Adaptado da ref. 69)

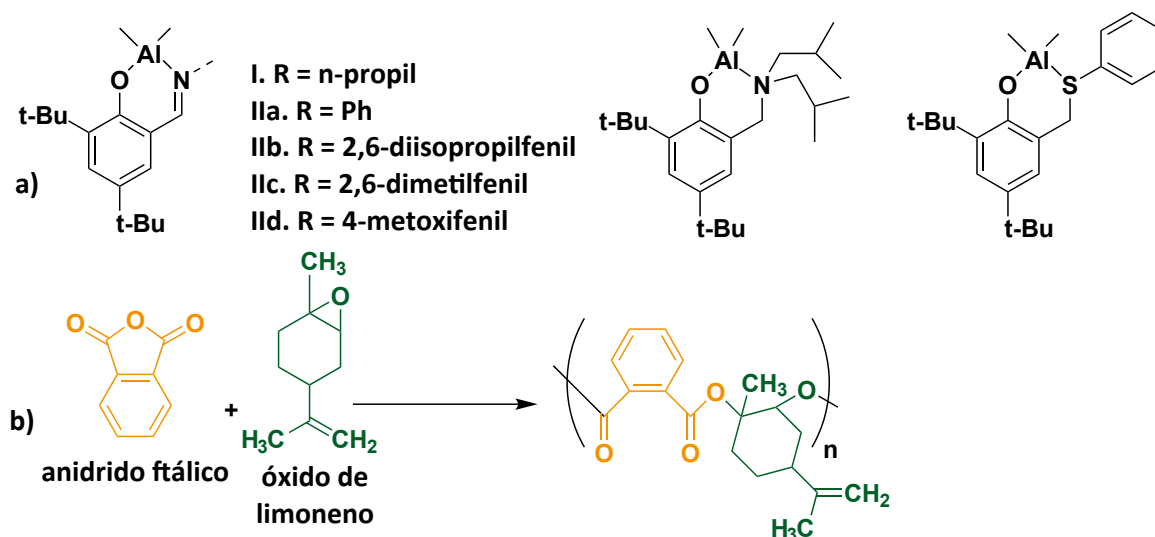


Figura 29. a) Estruturas químicas dos catalisadores utilizados b) Esquema da ROCOP entre LO e PA. (Adaptado da ref. 70)

temperaturas de transição vítrea inferiores a 43 °C devido as baixas massas molares alcançadas.⁷⁰

Assim, em relação aos avanços obtidos, ao longo dos anos, sobre a copolimerização de LO com anidridos cíclicos, destaca-se o uso de um sistema binário de catálise para obtenção de uma melhor atividade de copolimerização, onde Nejad e colaboradores (2013)²⁵ já sinalizaram melhores resultados com o uso de co-catalisadores à base de sal de ônio (PPN⁺) quando comparados às fosfinas e aos baseados em aminas heterocíclicas. Além disso, Sanford e coautores (2016)⁶⁸ mostraram a importância em selecionar as combinações de monômeros de estruturas mais rígidas para uma maior ampliação de uso e modificação sobre as propriedades térmicas dos materiais obtidos, sendo essa estratégia observada como uma tendência em outras literaturas.^{63,65,66} Outra tendência observada foi a respeito das diferenças de reatividade e seletividade promissoras ao se empregar diferentes complexos bimetálicos de alumínio tetracoordenados, baseados em ligantes monoaniônicos bidentados (fenóxi-imina, fenóxi-amina e fenóxi-tioéter) como catalisadores nas reações de copolimerização entre o óxido de limoneno e o anidrido ftálico descrito por Isnard e colaboradores (2019).⁷⁰ Entretanto, vale ressaltar que, existem algumas limitações inerentes a essas reações, como visto por Buchaca e colaboradores (2018)⁶³ que verificaram baixas massas molares por causa da presença de reações de transesterificação ou reações de transferência de cadeia. Tais limitações podem ser justificadas pela presença, muito comum, de vestígios de água ou diácidos da hidrólise dos anidridos cíclicos correspondentes, sendo uma característica importante a ser melhorada em trabalhos futuros.

5.3. Reações com anidridos contendo grupos funcionalizáveis

Um dos grandes desafios-chave para o avanço da liberação de medicamentos e a tecnologia de automontagem

se encontra na síntese de poliésteres alifáticos bem definidos e funcionalizáveis, uma vez que sua limitação é devido à sua hidrofobicidade, semicristalinidade e a falta de funcionalidade. Logo, uma abordagem promissora para resolver essas deficiências é o desenvolvimento de copolímeros funcionalizáveis de poliésteres alifáticos que permitam uma maior facilidade no ajuste de propriedades físicas através da pós-modificação e que exibam propriedades únicas em comparação com poliésteres comerciais.⁷¹

Neste contexto, Firdaus e colaboradores (2011)⁷² investigaram um processo de modificação tiol-eno dos terpenos (R)-(+)-limoneno e (S)-(-)-limoneno para a síntese de poliésteres. Os autores avaliaram diferentes condições reacionais e determinaram que ocorre a adição de álcool e tióis funcionalizados com éster aos terpenos estudados quando a reação foi realizada à temperatura ambiente na ausência de solvente e iniciador radicalar. Essas reações se mostraram regioseletivas de forma que, puderam ser controladas para produzir monômeros monofuncionais, bifuncionais ou heterodifuncionais. Além disso, verificou-se que a adição de tióis aos terpenos também é diastereosseletiva. Os autores determinaram ainda, que oligômeros ou poliésteres de baixa massa molar foram obtidos quando esses monômeros à base de terpeno foram homopolimerizados ou copolimerizados com dióis de cadeia curta.

Matsuda, Satoh e Kamigaito (2013)⁷³ realizaram copolimerizações radiculares de limoneno e β -pineno (ou de seus derivados funcionais possuindo hidroxila e outras frações relacionadas) com derivados funcionais de maleimida (MI) em álcool fluorado [PhC(CF₃)₂OH]. Esses sistemas levaram à formação de copolímeros com uma sequência de monômero do tipo TMM linear (T-terpeno e M-maleimida ou seus derivados funcionalizados). Segundo os autores a estrutura formada ao final das reações deu-se devido a estrutura dos terpenos avaliados em combinação com efeitos de interações de ligação de hidrogênio entre o solvente fluorado e os monômeros utilizados.

Van Zee e colaboradores (2016)⁷¹, por sua vez, investigaram os fatores que influenciam as taxas de transesterificação indesejáveis e a epimerização que é o processo de formação de epímeros, onde esses, são diastereoisômeros que possuem a configuração absoluta oposta em somente um centro quiral (Figura 30). Os pesquisadores relataram um processo otimizado para produzir esses poliésteres. Os anidridos 1a, 1b, 1c, 1d e 1e foram copolimerizados com excesso de PO e com uso de PPNCI (co-catalisador) sob condições previamente estabelecidas pelos autores.

Dentre os copolímeros mais suscetíveis à transesterificação e epimerização observados pelos autores, os obtidos a partir de 1b-1d foram os que apresentaram distribuições amplas de massa molar (PDI = 1,64 a 1,69) e quantidades significativas de ligações trans-diéster, isso quando comparados ao poli(1a-alt-PO), porque o último mencionado apresenta uma diminuição do impedimento estérico ao longo da cadeia polimérica. Contudo, nenhuma ligação de poliéster foi observada pelos pesquisadores. A polimerização com o anidrido 1e, surpreendentemente, produziu um copolímero bem definido, com uma M_n de 8800 g.mol⁻¹ e um PDI = 1,15. Os grupos α -metila ao longo da cadeia do poli(1e-alt-PO) impedem estericamente a face externa das unidades diéster, o que evidentemente diminui a taxa de transesterificação e epimerização. O monômero 1c foi considerado como monômero modelo porque é o mais viável economicamente e seus polímeros foram funcionalizados mais facilmente. Foi concluído pelos autores que a estrutura dos anidridos tricíclicos, a razão molar do catalisador de alumínio/co-catalisador e a acidez de Lewis do metal são fatores cruciais para que não haja reações colaterais e que a efetiva supressão da transesterificação e epimerização indesejáveis foi alcançada com os monômeros mais estericamente impedidos.⁷¹

O avanço de pesquisa nessa área de copolimerização se deve principalmente ao fato de os poliésteres alifáticos abrirem novas vertentes de aplicações como, por exemplo, em aplicações biomédicas devido à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Ademais, a incorporação de regiões funcionalizáveis nesses polímeros permite uma gama ainda mais vasta de aplicação devido à possibilidade de modificação pós-polimerização.⁷⁴ A obtenção de poliésteres funcionalizáveis por meio da rota mais comum para poliésteres alifáticos (polimerização via abertura de anel) envolve rotas sintéticas difíceis e dispendiosas, incentivando a rota alternativa que envolve a copolimerização alternada de epóxidos e anidridos cíclicos.^{74,75}

Dentre as funcionalidades de interesse biológico se destacam a inserção de fármacos e biomoléculas ancorados à estrutura dos poliésteres funcionalizáveis que podem ser utilizados como matrizes de liberação modificada ou vetorizada. Além disso, o uso desses materiais pode possibilitar ainda o desenvolvimento de sistemas de auto-montagem de micro ou nanopartículas. Esses sistemas se baseiam no desenvolvimento de materiais que uma vez colocados em solução aquosa formam de maneira espontânea nanopartículas ou micropartículas poliméricas.^{71,76,77} Embora a obtenção de poliésteres funcionalizáveis utilizando limoneno e seus derivados já seja relatada na literatura, ainda se encontra carência no relato de sua funcionalização biológica e no desenvolvimento de partículas por sistemas de auto-montagem que despontam como uma vertente interessante a ser explorada.

6. Considerações Finais

As polimerizações utilizando o limoneno e seus derivados são altamente promissoras no desenvolvimento de materiais

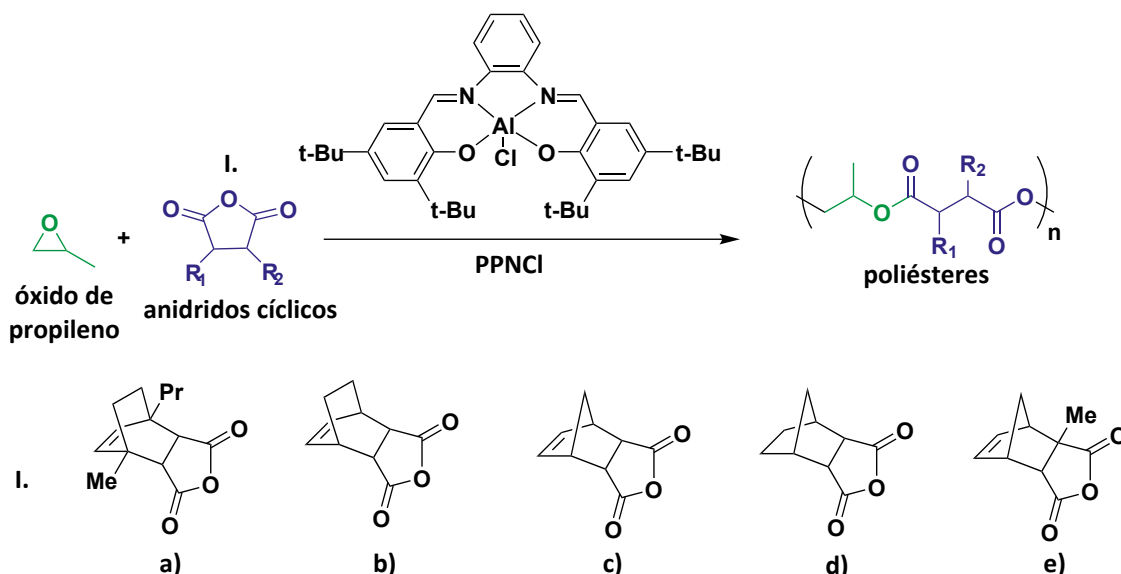


Figura 30. Diferentes estruturas de anidrido cíclico na copolimerização com PO usando PPNCI e catalisador de alumínio. (Adaptado da ref. 71)

poliméricos mais sustentáveis de fontes naturais. É visto que é favorável a inserção de tal monoterpeno na estrutura de diferentes polímeros na tentativa de se aumentar as propriedades térmicas uma vez que sua estrutura apresenta alta rigidez das cadeias, já que esse comonômero cíclico contribui de forma significativa por apresentar maior estabilidade das ligações químicas nesta configuração. Além disso, o limoneno e seu derivado como, por exemplo, o óxido de limoneno, apresentam ligações duplas que podem ser funcionalizadas, ou até mesmo usadas para a formação de ligações cruzadas, viabilizando em uma maior gama de aplicações, como na área de adesivos e revestimentos. A grande dificuldade dessas polimerizações ainda se encontra em controlar reações laterais ou processos de transferência de cadeia que culminam por reduzir as massas molares desses materiais. Alguns estudos utilizando abertura de anel mostram sistemas que evidenciam um aumento significativo nas massas molares, o que favorece nas melhorias das propriedades térmicas e mecânicas desses polímeros. Isso pode ser justificado pelo o aumento no número de átomos envolvidos na formação da cadeia e conseqüentemente maior número de pontos de interação intermolecular, fazendo com que o material tenha uma maior resistência à degradação. Contudo, comparando os resultados mostrados, se faz necessário o desenvolvimento de catalisadores que viabilizem a redução dessas dificuldades possibilitando um maior controle na cinética reacional.

Referências Bibliográficas

- Hong, M.; Chen, E. Y.-X.; Future directions for sustainable polymers. *Trends in Chemistry* **2019**, *1*, 148. [CrossRef]
- The new plastics economy: rethinking the future of plastics. Disponível em: <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics>>. Acesso em: 3 março 2021.
- Longo, J. M.; Sanford, M. J.; Coates, G. W.; Ring-Opening Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides with Discrete Metal Complexes: Structure–Property Relationships. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 15167. [CrossRef] [PubMed]
- Wang, Z.; Ganewatta, M. S.; Tang, C.; Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing. *Progress in Polymer Science* **2020**, *101*, 101197. [CrossRef]
- Ciriminna, R.; Lomeli-Rodriguez, M.; Carà, P. D.; Lopez-Sanchez, J. A.; Pagliaro, M.; Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 15288. [CrossRef] [PubMed]
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. Citrus Fruit - Fresh and Processed. *Statistical Bulletin*, 2016. [Link]
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?=&t=publicacoes>>. Acesso em: 5 março 2021.
- da Silva, L. A. S.; de Oliveira, V. C.; Mendes, F. B.; Principais aplicações dos resíduos da laranja e sua importância industrial. *Revista Artigos.Com* **2020**, *22*, e5139. [Link]
- Parrino, F.; Fidalgo, A.; Palmisano, L.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Polymers of limonene oxide and carbon dioxide: polycarbonates of the solar economy. *ACS omega* **2018**, *3*, 4884. [CrossRef] [PubMed]
- Zhao, J.; Schlaad, H.; Em *Bio-synthetic Polymer Conjugates*; Schlaad H., eds.; Springer: Berlin, 2011, cap. 5 [CrossRef]
- Poland, S. J.; Darensbourg, D. J.; A quest for polycarbonates provided via sustainable epoxide/CO₂ copolymerization processes. *Green Chemistry* **2017**, *19*, 4990. [CrossRef]
- Monica, D. F.; Kleij, A. W.; From terpenes to sustainable and functional polymers. *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 5109. [CrossRef]
- Kindermann, N.; Cristòfol, A.; Kleij, A. W.; Access to Biorenewable Polycarbonates with Unusual Glass-Transition Temperature (T_g) Modulation. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 3860. [CrossRef]
- Byrne, C. M.; Allen, S. D.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11404. [CrossRef] [PubMed]
- Carrodegua, L. P.; González-Fabra, J.; Castro-Gómez, F.; Bo, C.; Kleij, A. W.; Al^{III}-Catalysed Formation of Poly(limonene)carbonate: DFT Analysis of the Origin of Stereoregularity. *Chemistry A European Journal* **2015**, *21*, 6115. [CrossRef] [PubMed]
- Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K.; Sustainable polymers from renewable resources. *Nature* **2016**, *540*, 354. [CrossRef] [PubMed]
- Pei, L.; Schmidt, M.; Wei, W.; Em *Biotechnology of Biopolymers*; Elnashar M., ed.; IntechOpen: Croatia, 2011, cap. 3. [CrossRef]
- Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lazzeri, A.; Alvarez, V.; Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *eXPRESS Polymer Letters* **2014**, *8*, 791. [CrossRef]
- Thomsett, M. R.; Moore, J. C.; Buchard, A.; Stockman, R. A.; Howdle, S. M.; New renewably-sourced polyesters from limonene-derived monomers. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 149. [CrossRef]
- Centi, G.; Perathoner, S.; Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today* **2003**, *77*, 287. [CrossRef]
- Gandini, A.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Trovatti, E.; Progress of Polymers from renewable resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 1637. [CrossRef] [PubMed]
- Franchetti, S. M. M.; Marconato, J. C.; Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos. *Química Nova* **2006**, *29*, 811. [CrossRef]
- Fechine, G. J. M.; *Polímeros Biodegradáveis: Tipos, Mecanismos, Normas e Mercado Mundial*, 1a. ed., Mackenzie: São Paulo, 2013. [Link]
- Rydz, J.; Sikorska, W.; Kyulavska, M.; Christova, D.; Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development. *International Journal of Molecular Sciences* **2015**, *16*, 564. [CrossRef]
- Nejad, E. H.; Paoniasari, A.; van Melis, C. G. W.; Koning, C. E.; Duchateau, R.; Catalytic Ring-Opening Copolymerization of Limonene Oxide and Phthalic Anhydride: Toward Partially Renewable Polyesters. *Macromolecules* **2013**, *46*, 631. [CrossRef]

26. Martín, C.; Kleij, A. W.; Terpolymers Derived from Limonene Oxide and Carbon Dioxide: Access to Cross-Linked Polycarbonates with Improved Thermal Properties. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6285. [CrossRef]
27. Stöber, T.; Li, C.; Unruangsri, J.; Saini, P. K.; Sablong, R. J.; Meier, M. A. R.; Williams, C. K.; Koning, C.; Bio-derived polymers for coating applications: comparing poly(limonene carbonate) and poly(cyclohexadiene carbonate). *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 6099. [CrossRef]
28. Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B.; Aliphatic Polyester Block Polymers: Renewable, Degradable, and Sustainable. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 2390. [CrossRef]
29. Scarfato, P.; Di Maio, L.; Incarnato, L.; Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132*, 42597. [CrossRef]
30. Claudino, M.; Jonsson, M.; Johansson, M.; Thiol-ene coupling kinetics of D-limonene: a versatile 'non-click' free-radical reaction involving a natural terpene. *RSC Advances* **2013**, *3*, 11021. [CrossRef]
31. Farmer, T. J.; Comerford, J. W.; Pellis, A.; Robert, T.; Post-polymerization modification of bio-based polymers: maximizing the high functionality of polymers derived from biomass. *Polymer International* **2018**, *67*, 775. [CrossRef]
32. Wilbon, P. A.; Chu, F.; Tang, C.; Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 8. [CrossRef] [PubMed]
33. Jongedijk, E.; Cankar, K.; Buchhaupt, M.; Schrader, J.; Bouwmeester, H.; Beekwilder, J.; Biotechnological production of limonene in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2016**, *100*, 2927. [CrossRef] [PubMed]
34. Palazzolo, E.; Laudicina, V. A.; Germanà, M. A.; Current and Potential Use of Citrus Essential Oils. *Current Organic Chemistry* **2013**, *17*, 3042. [CrossRef]
35. Ultra International B.V. Market Report – Brazilian Orange Summer 2019. Disponível em: <http://ultranl.com/market/market-report-summer_2019/>. Acesso em: 21 janeiro 2019.
36. Malko, M.; Antosik, A. K.; Wróblewska, A.; Czech, Z.; Wilpiszewska, K.; Miadlicki, P.; Michalkiewicz, B.; Montmorillonite as the catalyst in oxidation of limonene with hydrogen peroxide and in isomerization of limonene. *Polish Journal of Chemical Technology* **2017**, *19*, 50. [CrossRef]
37. Roberts, W. J.; Day, A. R.; A Study of the Polymerization of α - and β -Pinene with Friedel-Crafts Type Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 1226. [CrossRef]
38. Modena, M.; Bates, R. B.; Marvel, C. S.; Some low molecular weight polymers of *d*-limonene and related terpenes obtained by Ziegler-type catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, *3*, 949. [CrossRef]
39. Singh, A.; Kamal, M.; Synthesis and Characterization of Poly(limonene): Polymer of an Optically Active Terpene. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 1456. [CrossRef]
40. Doiuchi, T.; Yamaguchi, H.; Minoura, Y.; Cyclocopolymerization of *d*-limonene with maleic anhydride. *European Polymer Journal* **1981**, *17*, 961. [CrossRef]
41. Sharma, S.; Srivastava, A. K.; Radical Copolymerization of Limonene with Acrylonitrile: Kinetics and Mechanism. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2003**, *42*, 485. [CrossRef]
42. Sharma, S.; Srivastava, A. K.; Alternating Copolymers of Limonene with Methyl Methacrylate: Kinetics and Mechanism. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **2003**, *40*, 593. [CrossRef]
43. Sharma, S.; Srivastava, A. K.; Synthesis and characterization of copolymers of limonene with styrene initiated by azobisisobutyronitrile. *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 2235. [CrossRef]
44. Sharma, S.; Srivastava, A. K.; Free radical copolymerization of limonene with butyl methacrylate: Synthesis and characterization. *Indian Journal of Chemical Technology* **2005**, *12*, 62. [Link]
45. Sharma, S.; Srivastava, A. K.; Radical co-polymerization of limonene with N-vinyl pyrrolidone: synthesis and characterization. *Designed Monomers and Polymers* **2006**, *9*, 503. [CrossRef]
46. Sharma, S.; Srivastava, A. K.; Azobisisobutyronitrile-initiated free-radical copolymerization of limonene with vinyl acetate: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 2689. [CrossRef]
47. Satoh, K.; Matsuda, M.; Nagai, K.; Kamigaito, M.; AAB-Sequence Living Radical Chain Copolymerization of Naturally Occurring Limonene with Maleimide: An End-to-End Sequence-Regulated Copolymer. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 10003. [CrossRef] [PubMed]
48. Nakatani, H.; Ichizyu, T.; Miura, H.; Terano, M.; Preparation of modified polybutene-1 by oxidation and limonene radical grafting using an Nd₂O₃-assisted radical initiator system and its characterization. *Polymer International* **2010**, *59*, 1673. [CrossRef]
49. Brum, F. J. B.; Laux, F. N.; Forte, M. M. C.; Synthesis of hydrocarbon polymers by cationic polymerization and their thermal properties. *Designed Monomers and Polymers* **2013**, *16*, 291. [CrossRef]
50. Ren, S.; Trevino, E.; Dubé, M. A.; Copolymerization of Limonene with *n*-Butyl Acrylate. *Macromolecular Reaction Engineering* **2015**, *9*, 339. [CrossRef]
51. Zhang, Y.; Dubé, M. A.; Copolymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate and D-limonene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2015**, *54*, 499. [CrossRef]
52. Ojika, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; BAB-random-C Monomer Sequence via Radical Terpolymerization of Limonene (A), Maleimide (B), and Methacrylate (C): Terpene Polymers with Randomly Distributed Periodic Sequences. *Angewandte Chemie* **2017**, *56*, 1789. [CrossRef] [PubMed]
53. Martin-Luengo, M. A.; Yates, M.; Rojo, E. S.; Arribas, D. H.; Aguilar, D.; Hitzky, E. R.; Sustainable *p*-cymene and hydrogen from limonene. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *387*, 141. [CrossRef]
54. Firdaus, M.; de Espinosa, L. M.; Meier, M. A. R.; Terpene-Based Renewable Monomers and Polymers via Thiol-Ene Additions. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7253. [CrossRef]
55. Bähr, M.; Bitto, A.; Mülhaupt, R.; Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 1447. [CrossRef]
56. Darendbourg, D. J.; Copolymerization of Epoxides and CO₂: Polymer Chemistry for Incorporation in Undergraduate Inorganic Chemistry. *Journal of Chemical Education* **2017**, *94*, 1691. [CrossRef]

57. Li, C.; van Berkel, S.; Sablong, R. J.; Koning, C. E.; Post-functionalization of fully biobased poly(limonene carbonate)s: Synthesis, characterization and coating evaluation. *European Polymer Journal* **2016**, *85*, 466. [[CrossRef](#)]
58. Li, C.; Sablong, R. J.; Koning, C. E.; Chemoselective Alternating Copolymerization of Limonene Dioxide and Carbon Dioxide: A New Highly Functional Aliphatic Epoxy Polycarbonate. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 11572. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Hauenstein, O.; Reiter, M.; Agarwal, S.; Rieger, B.; Greiner, A.; Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 760. [[CrossRef](#)]
60. Anderson, T. S.; Kozak, C. M.; Ring-opening polymerization of epoxides and ring-opening copolymerization of CO₂ with epoxides by a zinc amino-bis(phenolate) catalyst. *European Polymer Journal* **2019**, *120*, 109237. [[CrossRef](#)]
61. Bailer, J.; Feth, S.; Bretschneider, F.; Rosenfeldt, S.; Drechsler, M.; Abetz, V.; Schmalz, H.; Greiner, A.; Synthesis and self-assembly of biobased poly(limonene carbonate)-*block*-poly(cyclohexene carbonate) diblock copolymers prepared by sequential ring-opening copolymerization. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 2266. [[CrossRef](#)]
62. Beltrán, S. C. A.; Velásquez, C. E. D.; Blanco, C.; Catalizadores tipo zinc(salen) y su aplicación en la copolimerización entre óxido de limoneno y CO₂. *Scientia et Technica* **2019**, *24*, 275. [[Link](#)]
63. Buchaca, M. M. S.; de la Cruz-Martínez, F.; Martínez, J.; Alonso-Moreno, C.; Fernández-Baeza, J.; Tejada, J.; Niza, E.; Castro-Osma, J. A.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Alternating Copolymerization of Epoxides and Anhydrides Catalyzed by Aluminum Complexes. *Acs Omega* **2018**, *3*, 17581. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
64. Robert, C.; de Montigny, F.; Thomas, C. M.; Tandem synthesis of alternating polyesters from renewable resources. *Nature communications* **2011**, *2*, 586. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Carrodegua, L. P.; Martín, C.; Kleij, A. W.; Semiaromatic Polyesters Derived from Renewable Terpene Oxides with High Glass Transitions. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5337. [[CrossRef](#)]
66. Jeske, R. C.; Di Ciccio, A. M.; Coates, G. W.; Alternating Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides: An Improved Route to Aliphatic Polyesters. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11330. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
67. Han, B.; Zhang, L.; Liu, B.; Dong, X.; Kim, I.; Duan, Z.; Theato, P.; Controllable Synthesis of Stereoregular Polyesters by Organocatalytic Alternating Copolymerizations of Cyclohexene Oxide and Norbornene Anhydrides. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3431. [[CrossRef](#)]
68. Sanford, M. J.; Carrodegua, L. P.; Van Zee, N. J.; Kleij, A. W.; Coates, G. W.; Alternating Copolymerization of Propylene Oxide and Cyclohexene Oxide with Tricyclic Anhydrides: Access to Partially Renewable Aliphatic Polyesters with High Glass Transition Temperatures. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6394. [[CrossRef](#)]
69. Martín, C.; Pizzolante, A.; Escudero-Adán, E. C.; Kleij, A. W.; Bifunctional Aminotriphenolate Complexes as One-Component Catalysts for the Ring-Opening Copolymerization of Cyclic Anhydrides and Epoxides. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 1921. [[CrossRef](#)]
70. Isnard, F.; Santulli, F.; Cozzolino, M.; Lamberti, M.; Pellicchia, C.; Mazzeo, M.; Tetracoordinate aluminum complexes bearing phenoxy-based ligands as catalysts for epoxide/anhydride copolymerization: some mechanistic insights. *Catalysis Science & Technology* **2019**, *9*, 3090. [[CrossRef](#)]
71. Van Zee, N. J.; Sanford, M. J.; Coates, G. W.; Electronic Effects of Aluminum Complexes in the Copolymerization of Propylene Oxide with Tricyclic Anhydrides: Access to Well-Defined, Functionalizable Aliphatic Polyesters. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2755. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
72. Firdaus, M.; de Espinosa, L. M.; Meier, M. A. R.; Terpene-based renewable monomers and polymers via thiol-ene additions. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7253. [[CrossRef](#)]
73. Matsuda, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Periodically functionalized and grafted copolymers via 1:2-sequence-regulated radical copolymerization of naturally occurring functional limonene and maleimide derivatives. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5473. [[CrossRef](#)]
74. Sanford, M. J.; Van Zee, N. J.; Coates, G. W.; Reversible-deactivation anionic alternating ring-opening copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides: access to orthogonally functionalizable multiblock aliphatic polyesters. *Chemical Science* **2018**, *9*, 134. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
75. Stöber, T.; Sulley, G. S.; Gregory, G. L.; Williams, C. K.; Easy access to oxygenated block polymers via switchable catalysis. *Nature communications* **2019**, *10*, 2668. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
76. You, Z.; Cao, H.; Gao, J.; Shin, P. H.; Day, B. W.; Wang, Y.; A functionalizable polyester with free hydroxyl groups and tunable physicochemical and biological properties. *Biomaterials* **2010**, *31*, 3129. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
77. Swainson, S. M. E.; Styliari, I. D.; Taresco, V.; Garnett, M. C.; Poly (glycerol adipate) (PGA), an enzymatically synthesized functionalizable polyester and versatile drug delivery carrier: A literature update. *Polymers* **2019**, *11*, 1561. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]