



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Isabela Lúcia Salamim Tolentino

Fotopolimerização tiol-eno do mirceno em massa, solução e miniemulsão

Florianópolis

2022

Isabela Lúcia Salamim Tolentino

Fotopolimerização tiol-eno do mirceno em massa, solução e miniemulsão

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação da
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção
do título de mestre em Engenharia Química
Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cláudia Sayer

Florianópolis

2022

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

Tolentino, Isabela

Fotopolimerização tiol-eno do mirceno em massa, solução e
miniemulsão / Isabela Tolentino ; orientador, Pedro
Henrique Hermes de Araújo , coorientador, Claudia Sayer,
2022.

73 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3. Mirceno.
4. Fotopolimerização. 5. Miniemulsão. I. Hermes de Araújo ,
Pedro Henrique. II. Sayer, Claudia. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

Isabela Lúcia Salamim Tolentino

Fotopolimerização tiol-eno do mirceno em massa, solução e miniemulsão.

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

Prof. Germán Ayala Valencia, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcio Nele de Souza, Dr.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof^a. Dr^a. Débora de Oliveira
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Orientador

Florianópolis, 2022.

Com muito amor, dedico este trabalho aos meus pais, minha irmã, família e amigos que me apoiaram sempre.

O amor conquista todas as coisas.

“Lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar registrado aqui, em primeiro lugar, minha gratidão a Deus e ao Universo por ter me permitido viver essa experiência e ter me dado força, coragem e proteção.

Esse trabalho foi realizado no meio da pandemia de COVID-19 que levou a minha Vó Ilda que sempre foi uma mulher maravilhosa, forte e muito especial. Sua ida, foi um momento difícil e doloroso, pois era uma grande incentivadora dos meus estudos e da conclusão do meu mestrado. Neste sentido, deixo aqui minha gratidão a ela por todos os ensinamentos que me eram passados de forma leve e genuína, por todos os momentos que passamos juntas e por cada ligação feita, para amenizar um pouco da saudade, que me davam muita força para continuar.

À minha Vó Maria, que logo em seguida foi fazer companhia para minha Vó Ilda no céu. Mais um anjinho lindo. Carinhosa, cuidadosa, forte, guerreira e que tinha um coração gigante. Outra perda muito dolorosa. Era tão bom quando conseguia ir pra Minas e ela estava me esperando, com os olhinhos cheios de lágrimas, pra contar tudo pra ela. Esses e outros momentos especiais estarão guardados no lugar mais especial do meu coração. Obrigada por tudo e por tanto. Eu amo vocês pra sempre.

Aos meus pais, pela vida, por terem me ensinado a correr atrás dos meus sonhos e ter garra para conquistá-los. Obrigada por terem me apoiado em todos os momentos, pelo incentivo de sempre, por terem os melhores conselhos e por tentaram me manter calma mesmo com a distância. Foi muito difícil estar longe de vocês por esse tempo e muito obrigada por mesmo assim, permanecerem perto de mim em todos os momentos. Amo vocês!

À minha irmã, Isadora, por sua leveza, sua doçura, sua segurança, seu amor e carinho comigo. É muito bom saber que posso contar com você e que estaremos juntas sempre. Obrigada por existir e, ainda, por ter cuidado da minha alimentação e saúde. Te amo!

À minha prima Bruna, por cada podcast que mandávamos uma pra outra pelo WhatsApp para assim, me aconselhar e me dizer que estava comigo sempre. Obrigada pela preocupação, pelo cuidado e pela amizade durante toda a vida e que nesse momento, fez toda a diferença. Te amo!

À minha tia Rosa, pela preocupação e pela ajuda que me deu durante todo tempo do mestrado. À toda minha família, pelo apoio e por terem acreditado e torcido por mim em todos os momentos. Eu amo vocês!

Ao meu amigo Renato, pelos momentos lindos de apoio e de muitas risadas que compartilhamos juntos. Obrigada pela oportunidade de dividir melhor a vida com você e por me trazer luz nos dias difíceis. Te amo!

À minha amiga Vanessa Schmidt, por ter sido meu presente de Floripa. Foi tão bom compartilhar tantos momentos com você, estudar e desabafar sobre a vida contigo. Te amo.

Ao Marcos, pelo apoio e incentivo para que eu finalizasse a escrita do trabalho. Te amo.

Ao meu orientador Prof Dr Pedro H. H. Araújo e à minha coorientadora Prof^a Dr^a Claudia Sayer, muita gratidão pela oportunidade de construir esse trabalho junto com vocês. Obrigada por todo conhecimento que foi compartilhado. Aprendi muita coisa com vocês. Quando tudo me parecia confuso, vocês vinham com dicas incríveis para resolver. Quanta sabedoria e dedicação. Obrigada pela compreensão, pela ajuda e atenção durante essa trajetória.

Aos amigos e colegas do LCP, em especial à Daniela Bresolin que me ajudou muito com análises, interpretação de resultados, planejamentos e com inúmeros conselhos. Obrigada por tudo. À Clara Dourado, Fernando Elias, Jaqueline Guessi, Igor Ciolin, Vanessa Meneghini, Joiceane Azolim e Felipe Lima pela oportunidade de dividir os dias incansáveis no laboratório com vocês. Obrigada pelo conhecimento e pelos momentos que foram compartilhados, pela disponibilidade em ouvir e ajudar, pelo apoio, pelas risadas, pelos almoços e cafés juntos. Ao Luiz Pereira, por todo o conhecimento que compartilhou comigo, por todas as análises que me ajudou a realizar e por ter pensado junto comigo em muitos resultados que eu obtive. Muito obrigada pela atenção, apoio e disponibilidade. Ao Rafael Amaral, por todas as análises de RMN e desculpe a quantidade de amostras sempre. Muito obrigada pelo conhecimento compartilhado, por nossas conversas sobre o mirceno que me ajudaram a pensar em muita coisa durante a realização do trabalho e pelas conversas sobre Minas. À Juliana Zanatta, muito obrigada pelas análises de RMN, por me ensinar a ver os resultados pelos espectros gerados, pelas dicas e por me ajudar a solucionar muito sobre meu polímero. Novamente à Daniela Bresolin e ao Ricardo Cunha pelas análises de TGA. Ao Arthur cordeiro por me ajudar muito com as análises das minhas partículas, por muitas vezes me ajudar a pensar nos resultados, pelas análises de TEM, pelas dicas, conversas e por todo conhecimento compartilhado. Ao Thiago Ouriques e ao Jeovandro Beltrame pelas dicas e pelo conhecimento compartilhado.

À central de análises, em especial ao Leandro, pelas análises e disponibilidade em ajudar de sempre.

À CAPES, pela ajuda financeira.

À UFSC e PosENQ pela estrutura e pela oportunidade.

Por fim, a todas as pessoas que não foram citadas, mas que de alguma forma contribuíram para meu conhecimento, aprendizado e realização desse trabalho.

À todas as pessoas que acreditaram em mim e torceram pelo meu sucesso.

RESUMO

O mirceno é um terpeno amplamente encontrado na natureza. Atualmente tem sido muito estudado na produção de novos polímeros a partir de fontes renováveis devido a sua estrutura química com 3 duplas ligações de diferentes reatividades. Contudo, a homopolimerização deste têm produzido materiais com baixa viscosidade e reticulação. Já a polimerização tiol-eno, que envolve as reações entre o grupo tiol e insaturações, tem se mostrado eficiente na produção de materiais com cadeias reticuladas, viscosas e com altas massas molares. Neste sentido, no presente trabalho foram estudadas as fotopolimerização tiol-eno do mirceno em massa, em solução e em miniemulsão e o polímero sintetizado foi caracterizado. Essa síntese, além de variar as técnicas, foi realizada variando o tiol utilizado (2,2'-(etilenodioxo)dietanotiol, ditiol), (tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetratiol) e os dois juntos, a concentração de fotoiniciador (2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona, DMPA – 1 e 4 %) e o tempo de reação (1, 2, 3 e 4 h). Todas as reações realizadas em massa e em solução apresentaram conversões gravimétricas acima de 89% em apenas 1 h de reação. Por meio dos espectros de ¹H RMN foi possível acompanhar a conversão de cada dupla ligação do mirceno e com o aumento do tempo de reação observou-se que as conversões das duplas ligações aumentaram e nas reações com tetratiol essa conversão foi maior. Ainda, com maior quantidade de tetratiol e DMPA, conseguiu-se a conversão de todas as duplas do mirceno e conseqüentemente teor de polímero reticulado de quase 100%. Na análise de teor de gel percebeu-se que para alcançar essa reticulação máxima foi necessário o tempo de 2 h de reação. Nas análises térmicas constatou-se estabilidade até aproximadamente 300°C. Em seguida, as condições que levaram aos melhores resultados em massa e solução (ditiol com 4% de DMPA e tetratiol com 1 e 4% de DMPA) foram utilizadas nas polimerizações em miniemulsão e os resultados em termos de teor de gel e conversão foram melhores que nas reações em massa e em solução. O teor de gel com ditiol e 4% de DMPA em massa após 4 h de reação foi de 3% e em miniemulsão foi de 20%. Com tetratiol e 1% DMPA em solução e após 4h de reação foi de 6% e em miniemulsão após apenas 1 h de reação esse teor foi pra 80%. Além disso, todas as nanopartículas poliméricas produzidas em miniemulsão apresentaram tamanho médio dentro de uma faixa estreita de 167 ± 6 e 208 ± 18 nm e PDI abaixo de 0,1. Ainda, se mantiveram sem diferença estatística durante 60 dias, indicando a estabilidade estática ao material. As formulações também foram avaliadas quanto ao potencial zeta em função do pH do meio e percebeu-se que quanto maior o pH deste, maior a estabilidade do sistema coloidal. Todas as formulações apresentaram potencial zeta maior que 40 mV em módulo. Na análise morfológica das nanopartículas poliméricas foi possível observar que a formulação com tetratiol (mais reticulada) resultou nas partículas mais definidas de formato esférico e uniforme, denso, com bordas nítidas e coloração intensa. Neste sentido, torna-se evidente que a técnica utilizada foi eficiente e que o material é muito promissor para a produção de nanopartículas poliméricas.

Palavras-chave: Mirceno. Fotopolimerização. Polimerização tiol-eno. Miniemulsão. Reticulação. Síntese. Nanopartícula. 2,2'-(etilenodioxo)dietanotiol. Tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona.

ABSTRACT

Myrcene is a terpene widely found in nature. It has currently been studied extensively in the production of new polymers from renewable sources due to its chemical structure with 3 double bonds of different reactivities. However, its homopolymerization has produced materials with low viscosity and crosslinking. On the other hand, thiol-ene polymerization, which involves reactions between the thiol group and unsaturations, has proven efficient in the production of materials with cross-linked chains, viscous and with high molar masses. In this sense, in the present work the thiol-ene photopolymerization of myrcene in mass, in solution and in mini-emulsion were studied and the synthesized polymer was characterized. This synthesis, besides varying the techniques, was performed by varying the thiol used (2,2'-(ethylenedioxy)diethanethiol, dithiol), (pentaerythritium tetrakis(3-mercaptopropionate), tetradiol) and the two together, the concentration of photoinitiator (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, DMPA - 1 and 4 %) and the reaction time (1, 2, 3 and 4 h). All reactions performed in mass and in solution showed gravimetric conversions above 89% in only 1 h of reaction. Through the spectra of ^1H NMR it was possible to follow the conversion of each double bond of myrcene and with increasing reaction time it was observed that the conversions of double bonds increased and in reactions with tetradiol this conversion was greater. Also, with a greater amount of tetrathiol and DMPA, the conversion of all myrcene double bonds was achieved, and consequently the cross-linked polymer content was almost 100%. In the gel content analyses it was noticed that to achieve this maximum crosslinking a reaction time of 2 h was necessary. In the thermal analyses it was found to be stable up to approximately 300°C. Then, the conditions that led to the best results in mass and solution (dithiol with 4% DMPA and tetradiol with 1 and 4% DMPA) were used in the mini-emulsion polymerizations and the results in terms of gel content and conversion were better than in the mass and solution reactions. The gel content with dithiol and 4% DMPA in bulk after 4 h reaction was 3% and in miniemulsion it was 20%. With tetrathiol and 1% DMPA in solution and after 4 h reaction it was 6% and in miniemulsion after only 1 h reaction it was 80%. Moreover, all polymeric nanoparticles produced in miniemulsion showed an average size within a narrow range of 167 ± 6 and 208 ± 18 nm and a PDI below 0.1. Furthermore, they remained statistically stable for 60 days, indicating static stability to the material. The formulations were also evaluated regarding the zeta potential as a function of the pH of the medium, and it was noticed that the higher the pH of the medium, the greater the stability of the colloidal system. All formulations showed a zeta potential higher than 40 mV in module. In the morphological analysis of the polymeric nanoparticles it was possible to observe that the formulation with tetrathiol (more cross-linked) resulted in the most defined particles of spherical and uniform shape, dense, with sharp edges and intense coloration. In this sense, it is evident that the technique used was efficient and that the material is very promising for the production of polymeric nanoparticles.

Keywords: Myrcene. Photopolymerization. Thiol-ene polymerization. Miniemulsion. Reticulation. Synthesis. nanoparticle. 2,2'-(ethylenedioxy)diethanethiol. Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate). 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do mirceno.....	15
Figura 2 - Monômero, a formação do seu sitio ativo e a respectiva formação do polímero. ...	18
Figura 3 - Representação da arquitetura molecular da cadeia linear e da cadeia reticulada. ...	19
Figura 4 - Processo de polimerização em emulsão.....	21
Figura 5 - Ciclo da polimerização tiol-eno em que estão apresentadas: (I) Iniciação e a consequente formação do radical tiil; (II) Propagação da reação a partir do tiil com a ligação dupla do alceno; (III) Transferência de cadeia do carbono central para o grupo tiol e a respectiva reiniciação do ciclo ou finalização.	24
Figura 6 - Preparação de nanopartículas poliméricas por fotopolimerização tiol-eno em miniemulsão.	26
Figura 7 - Estruturas químicas dos reagentes utilizados: mirceno, 2,2'-(etilenodioxí)dietanotiol (ditiol), tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol (tetratiol), 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA) e o clorofórmio.	27
Figura 8 - Esquema da metodologia utilizada para a fotopolimerização tiol-eno do mirceno em massa e em solução com 2,2'-(etilenodioxí)dietanotiol e/ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol e DMPA como iniciador.	28
Figura 9 - Esquema da metodologia utilizada para a fotopolimerização tiol-eno do mirceno em miniemulsão com 2,2'-(etilenodioxí)dietanotiol ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol, DMPA como iniciador, SDS como surfactante e clorofórmio como solvente.	30
Figura 10 - Estrutura química do mirceno com duplas ligações e hidrogênios numerados e identificados.	34
Figura 11 - Conversão determinada por gravimetria das reações entre o mirceno e ditiol e/ ou tetratiol com DMPA como iniciador. Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.	40
Figura 12 - Conversão das duplas ligações do mirceno determinada por ¹ H RMN das polimerizações entre o mirceno e ditiol e/ ou tetratiol, apenas com 1% de DMPA (a), e o comparativo entre as polimerizações entre mirceno e tetratiol para duas diferentes concentrações de DMPA, 1 % e 4 %.....	41
Figura 13 - Esquema de polimerização tiol-eno do mirceno com 2,2'-(Etilenodioxí)dietanotiol.	41
Figura 14 - Teor de gel das polimerizações tiol-eno entre o mirceno e o ditiol e/ ou tetratiol após a quarta hora de reação (a), e o comparativo do teor de gel com diferentes solventes das	

polimerizações que contém tetratiol com 4% de DMPA em todos os tempos de reação (b) . Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.....	43
Figura 15 - Viscosidade dinâmica do polímero formado nas polimerizações tiol-eno do mirceno com ditiol (a), com tetratiol (b) e com ditiol + tetratiol (c).	46
Figura 16 - Comparação entre a massa molar média mássica (M_w) determinadas por GPC em clorofórmio de todas as reações analisadas (a) e as respectivas viscosidades dinâmicas que estão demonstradas pelas viscosidades iniciais, médias e finais do ensaio reológico (b) – O valor da viscosidade dinâmica média está exposto no gráfico.	48
Figura 17 - Comparação entre as curvas de distribuição de massas molares das polimerizações tiol-eno do mirceno com ditiol utilizando 1 e 4% de DMPA (R22 e R23, respectivamente, na quarta de reação) (a), com tetratiol e 1% de DMPA (R24) após 1, 2, 3 e 4 horas de reação (b) e com ditiol + tetratiol com 1 e 4% de DMPA (R26 e R27, respectivamente) (c).....	49
Figura 18 - Análise de TGA das polimerizações tiol-eno do mirceno com tetratiol e 4% de DMPA – R25 (a), e com ditiol + tetratiol e 4 % de DMPA – R27 (b).....	50
Figura 19 - Conversão global dos monômeros, determinada por gravimetria, das fotopolimerizações em miniemulsão entre o mirceno com ditiol e 4% de DMPA (M23) ou com tetratiol e 1% ou 4% de DMPA (M24 e M25 respectivamente). Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.	52
Figura 20 - Conversão das duplas ligações do mirceno determinada por ^1H RMN das polimerizações entre o mirceno e ditiol com 4% de DMPA (M23) ou entre mirceno e tetratiol com 1% e 4% de DMPA (M24 e M25, respectivamente).	53
Figura 21 - Teor de gel em CHCl_3 das fotopolimerizações em miniemulsão entre o mirceno e o ditiol ou tetratiol após a primeira e a quarta hora de reação. Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.	55
Figura 22 - Viscosidade dinâmica das fotopolimerizações em miniemulsão do mirceno com ditiol (M23).	56
Figura 23 - Diâmetro médio em intensidade (a) e índice de polidispersão (b) da gota (A), das partículas após polimerização (B) e após evaporação do solvente (C) das polimerizações em miniemulsão do mirceno com ditiol e 4% de DMPA (M23) ou com tetratiol e 1% ou 4% de	

DMPA (M24 e M25 respectivamente). Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.	58
Figura 24 - Estabilidade das nanopartículas a partir da comparação entre o diâmetro médio medido após a partícula ser produzida e após 60 dias (a) assim como, a comparação do índice de polidispersão (b) entre o dia 0 e o dia 60. Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.	59
Figura 25 - Potencial zeta em função do pH dos látexes produzidos nas polimerizações em miniemulsão do mirceno com ditiol ou tetratiol.	60
Figura 26 - Imagem de TEM das nanopartículas preparadas via polimerização tiol-eno em miniemulsão contendo ditiol - M23.	61
Figura 27 - Imagem de TEM das nanopartículas preparadas via polimerização tiol-eno em miniemulsão contendo tetratiol e 4% de DMPA – M25.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulações de fotopolimerizações tiol-eno do mirceno com 2,2'-(etilenodioxo)dietanotiol e/ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol e DMPA como iniciador.....	29
Tabela 2 - Formulações de fotopolimerização tiol-eno do mirceno em miniemulsão com 2,2'-(etilenodioxo)dietanotiol ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol, DMPA como iniciador, SDS como surfactante e clorofórmio como solvente.....	31
Tabela 3 - Informações sobre o TMS e clorofórmio deuterado.....	32
Tabela 4 - Significado das incógnitas.....	33
Tabela 5 - Produto final obtido das polimerizações tiol-eno do mirceno com ditiol e/ ou tetratiol.....	44
Tabela 6 - Massas molares médias mássica (Mw) e numérica (Mn) e dispersão (Đ) das polimerizações tiol-eno do mirceno com 2,2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol e/ ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol, DMPA como iniciador e determinadas por GPC em clorofórmio.....	48
Tabela 7 - Resultados de temperatura de início de degradação (Tonset), temperatura máxima de degradação (Tpeak), temperatura de fim de degradação (Tendset) e porcentagem de perda de massa determinados a partir das curvas de DTG do polímero das fotopolimerizações tiol-eno do mirceno com tetratiol e 4% DMPA (R25) e com tetratiol + ditiol com 4% de DMPA (R27).	51
Tabela 8 - Massas molares médias numérica (Mn) e Mássica (Mw) e dispersão (Đ) das polimerizações tiol-eno do mirceno, em massa ou solução e os respectivos resultados em miniemulsão, com 2,2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol, DMPA como iniciador e determinadas por GPC em clorofórmio.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMPA	2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona
TMDPO	2,4,6-óxido de trimetilbenzoi)difenilfosfina
Ditiol	2,2'-(etilenodioxi)dietanotiol
Tetratiol	tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol
¹ H RMN	ressonância magnética nuclear
TMS	tetrametilsilano
GPC	cromatografia de permeação em gel
M _n	massa molar média numérica
M _w	massa molar média mássica
UV	radiação ultravioleta
SDS	dodecil sulfato de sódio
D _p	diâmetro médio em intensidade
PDI	índice de polidispersão
DLS	técnica de espalhamento dinâmico de luz
TEM	microscopia eletrônica de transmissão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	HIPÓTESES	16
1.2	OBJETIVOS	17
1.2.1	Objetivo Geral.....	17
1.2.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	POLÍMEROS SINTÉTICOS E AS RESPECTIVAS TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÕES.....	18
2.1.1	Mecanismos de Polimerização	19
2.1.1.1	<i>Polimerização em etapas ou condensação</i>	<i>19</i>
2.1.1.2	<i>Polimerização em cadeia ou adição</i>	<i>19</i>
2.1.2	Sistemas de Polimerização	20
2.1.2.1	<i>Polimerização em Massa</i>	<i>20</i>
2.1.2.2	<i>Polimerização em Solução</i>	<i>20</i>
2.1.2.3	<i>Polimerização em Emulsão</i>	<i>21</i>
2.1.2.4	<i>Polimerização em Suspensão</i>	<i>21</i>
2.2	TERPENOS COMO RECURSOS RENOVÁVEIS EM QUÍMICA DE POLÍMERO.....	22
2.2.1	Mirceno	22
2.2.2	Polimerizações envolvendo mirceno	22
2.3	POLIMERIZAÇÃO TIOL-ENO	24
2.3.1	Polimerização tiol-eno em Miniemulsão.....	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	MATERIAIS.....	27
3.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28

3.2.1	Reações de fotopolimerização em massa e em solução entre o mirceno e o 2,2'-(etilenodioxi)dietanotiol e/ ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol.....	28
3.2.2	Reações de fotopolimerização em miniemulsão entre o mirceno e o 2,2'-(etilenodioxi)dietanotiol ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol.....	30
3.3	CARACTERIZAÇÕES	32
3.3.1	Consumo das ligações duplas do mirceno e conversão dos monômeros.....	32
<i>3.3.1.1</i>	<i>Ressonância Magnética Nuclear de Próton (¹H RMN).....</i>	<i>32</i>
<i>3.3.1.2</i>	<i>Gravimetria.....</i>	<i>34</i>
3.3.2	Teor de Gel.....	35
3.3.3	Massas molares	36
<i>3.3.3.1</i>	<i>Viscosimetria</i>	<i>36</i>
<i>3.3.3.2</i>	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	<i>36</i>
3.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	37
3.3.5	Características das nanopartículas poliméricas	37
<i>3.3.5.1</i>	<i>Tamanho de partícula.....</i>	<i>37</i>
<i>3.3.5.2</i>	<i>Estabilidade Estática.....</i>	<i>38</i>
<i>3.3.5.3</i>	<i>Potencial Zeta.....</i>	<i>38</i>
<i>3.3.5.4</i>	<i>Morfologia das nanopartículas</i>	<i>38</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1	REAÇÕES DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM MASSA E EM SOLUÇÃO ENTRE O MIRCENO E O 2,2'-(ETILENODIOXI)DIETANOTIOL E/ OU TETRAQUIS(3-MERCAPTOPROPIONATO) DE PENTAERITRITOL	39
4.1.1	Consumo das ligações duplas do mirceno e conversão global dos monômeros	39
<i>4.1.1.1</i>	<i>Conversão global dos monômeros.....</i>	<i>39</i>
<i>4.1.1.2</i>	<i>Consumo das ligações duplas do mirceno.....</i>	<i>40</i>
4.1.2	Teor de Gel.....	42
4.1.3	Massas Molares.....	44

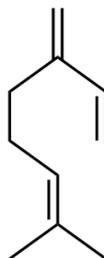
4.1.3.1	<i>Viscosidade</i>	45
4.1.3.2	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	47
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	49
4.2	REAÇÕES DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO ENTRE O MIRCENO E O 2,2'-(ETHYLENEDIOXY)DIETHANETHIOL E/ OU TETRAQUIS(3-MERCAPTOPROPIONATO) DE PENTAERITRITOL	51
4.2.1	Consumo das ligações duplas do mirceno e conversão global dos monômeros 51	
4.2.1.1	<i>Conversão global dos monômeros</i>	52
4.2.1.2	<i>Consumo das duplas do mirceno</i>	52
4.2.2	Teor de Gel	54
4.2.3	Massas Molares	55
4.2.3.1	<i>Viscosidade</i>	55
4.2.3.2	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	56
4.2.4	Tamanho médio de partícula	57
4.2.5	Estabilidade Estática	58
4.2.6	Potencial Zeta	59
4.2.7	Morfologia das nanopartículas	60
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	62
5.1	CONCLUSÕES	62
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas que estão presentes em muitas áreas e em uma ampla gama de produtos essenciais para as necessidades básicas da sociedade. Dentre elas, medicina, farmacologia, cosmética, industrial e residencial. Esses polímeros são produzidos, em sua maioria, a partir de derivados do petróleo (DELLA MONICA; KLEIJ, 2020). De acordo com Sainz et al. (2016), de todo o combustível fóssil do mundo, mais de 7% é utilizado para produção de plásticos. Além disso, a própria utilização dessas matérias primas fósseis gera liberação de gases prejudiciais ao meio ambiente, o que tem intensificado os problemas de aquecimento global (SCHLEUSSNER et al., 2016). Ainda, fala-se muito sobre o fato dessas matérias primas serem finitas e esgotáveis (NADDEO et al., 2017). Neste sentido, torna-se necessário avaliar e estudar alternativas viáveis para a substituição dessas matérias primas para a química de polímeros a partir de recursos naturais.

Os terpenos podem ser ótimos candidatos para essa substituição, uma vez que são amplamente encontrados na natureza e por sua estrutura molecular possuir insaturações que facilitam a sua modificação química e respectiva geração de novos materiais (NADDEO et al., 2017) (SAINZ et al., 2016). A reatividade dessas insaturações é muito importante para que a síntese seja realmente efetiva. Dentre os diversos tipos de terpenos encontrados na natureza em óleos, frutas e até mesmo em resíduos, o mirceno tem chamado muita atenção devido a sua estrutura molecular (NADDEO et al., 2017). Com 3 duplas ligações com diferentes reatividades, como pode-se observar na Figura 1, esse monoterpene acíclico, possui várias possibilidades para formação de diferentes materiais.

Figura 1 - Estrutura química do mirceno.



Fonte: Autora (2022).

Contudo, a hopolimerização desse monômero tem sido estudada e os resultados mostram que a conversão, reticulação, resistência e viscosidade do material produzido ainda

podem ser melhoradas (SAINZ et al., 2016) (SARKAR; BHOWMICK, 2014) (WEEMS et al., 2020).

As polimerizações tiol-eno envolvem monômeros com dois ou mais grupos tiol e outro com duas ou mais duplas ligações. Estas se caracterizam como eficientes podendo resultar em alta massa molar, alta conversão e viscosidade e, quando pelo menos um dos monômeros tem mais do que um grupo funcional reativo, pode produzir material reticulado com elevada resistência térmica. Essas polimerizações são reações de click que acontecem via radical livre em 4 etapas: (1) Iniciação, onde ocorre a formação do radical tiil a partir do grupo tiol e uma fonte de calor ou luz e a presença ou não de um iniciador; (2) Propagação, onde o grupo tiil ataca a ligação dupla do grupo eno e conseqüentemente forma um radical no carbono central; (3) Transferência de cadeia, onde esse radical forma mais um radical tiil, reiniciando o ciclo. (4) Terminação, quando dois radicais se combinam (HOYLE; LOWE; BOWMAN, 2010) (MACHADO; SAYER; ARAUJO, 2017).

A polimerização tiol-eno quando fotoiniciada tem se mostrado muito benéfica, uma vez que acontece em temperatura ambiente e de forma rápida (HOYLE; LEE; ROPER, 2004) (LIU et al., 2017). Além disso, essa polimerização pode acontecer por diferentes técnicas, como em massa, em solução, em suspensão e em miniemulsão. Os resultados em miniemulsão têm se mostrado eficientes e podem formar partículas poliméricas estáveis (TARABLSI et al., 2020).

A partir das considerações expostas acima, as hipóteses e os respectivos objetivos do presente trabalho estão descritos a seguir.

1.1 HIPÓTESES

Levando em consideração a estrutura química do mirceno, o polímero formado a partir da polimerização tiol-eno pode apresentar cadeias reticuladas ou ramificadas, resultando em soluções poliméricas com alta viscosidade.

O uso de diferentes tióis, tempos de reação, concentrações de iniciador e técnicas de polimerização podem influenciar na massa molar, reticulação, viscosidade e resistência térmica do material produzido.

A fotopolimerização pode ser um processo rápido e realizado em temperatura ambiente.

A fotopolimerização tiol-eno do mirceno em miniemulsão pode ser uma alternativa para produção de nanopartículas poliméricas com estabilidade coloidal.

1.2 OBJETIVOS

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

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e verificar as propriedades do polímero formado pela fotopolimerização tiol-eno do mirceno com um ditiol, com um tetratiol e com ambos em massa, em solução e em miniemulsão.

1.2.2 Objetivos Específicos

- 1) Realizar a polimerização tiol-eno em massa e em solução com o fotoiniciador DMPA nas proporções molares de 1% e 4% com relação ao mirceno;
- 2) Caracterizar o material obtido quanto ao crescimento da cadeia polimérica por meio da massa molar, conversão das duplas do mirceno, conversão global dos monômeros, teor de gel, viscosidade e propriedades térmicas;
- 3) Realizar o preparo das nanopartículas poliméricas por meio da polimerização tiol-eno em miniemulsão com o fotoiniciador DMPA nas proporções molares de 1% e 4% com relação ao mirceno;
- 4) Caracterizar o material obtido quanto ao crescimento da cadeia polimérica por meio da viscosidade, conversão por gravimetria, RMN, teor de gel, massa molar, tamanho de partícula, potencial zeta, estabilidade estática e morfologia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção destina-se a apresentar a revisão bibliográfica sobre o que está sendo abordado neste trabalho. O item 2.1, justifica a utilização dos polímeros sintéticos e descreve as técnicas utilizadas para a produção deles. O item 2.2, fundamenta a utilização de terpenos na química de polímeros, bem como aborda especificadamente o mirceno. Na seção 2.3, está descrita a polimerização tiol-eno e contém as características e vantagens da fotopolimerização; por fim, o item 2.3.1, aborda sobre essas polimerizações em miniemulsão.

2.1 POLÍMEROS SINTÉTICOS E AS RESPECTIVAS TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÕES

Diferente dos polímeros naturais que são encontrados prontos na natureza, os polímeros sintéticos, conhecidos como plásticos, são produzidos em laboratório. Essa produção é feita a partir de uma substância micromolecular (monômero) com reatividade igual a 2 ou mais, ou seja, ela deve possuir pelo menos 2 sítios ativos. Assim, e por meio de reações de polimerização, a cadeia irá crescer e formar a substância macromolecular (polímero) (SILVA; SILVA, 2003) (OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013). O processo descrito pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Monômero, a formação do seu sitio ativo e a respectiva formação do polímero.

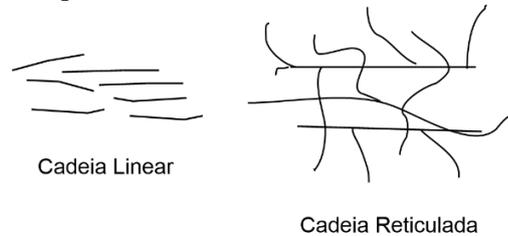


Fonte: Adaptado (SILVA; SILVA, 2003).

Atualmente há um crescente interesse da comunidade científica em estudar a criação dos polímeros sintéticos, uma vez que dependendo da composição química e da estrutura do monômero ou dos monômeros gera-se polímeros com diferentes características, a depender daquela que se almeja. Por exemplo, a macromolécula formada pode apresentar cadeia linear e acarretar em material com boa solubilidade e baixo ponto de fusão. Assim como, pode apresentar cadeia reticulada e ser um material insolúvel, resistente a altas temperaturas e de peso molecular maior do que os equipamentos de análise conseguem computar, ou seja peso molecular infinito (TILLET; BOUDEVIN; AMEDURI, 2011) (FERNANDES; LONA, 2004). A partir da representação demonstrada na Figura 3, pode-se observar a diferença na arquitetura molecular da cadeia linear e da reticulada. Além disso, a escolha correta do mecanismo, da

técnica e do sistema de polimerização para ser utilizado com as respectivas características do monômero em questão são importantes para alcançar bons resultados, como rendimentos altos e massas molares elevadas (OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013).

Figura 3 - Representação da arquitetura molecular da cadeia linear e da cadeia reticulada.



Fonte: Adaptado (FERNANDES; LONA, 2004).

2.1.1 Mecanismos de Polimerização

A Polimerização pode acontecer por reações de condensação (em etapas) ou por reações de adição (em cadeia).

2.1.1.1 Polimerização em etapas ou condensação

As polimerizações por condensação são também chamadas de reações em etapas, pois ocorre entre dois monômeros com dois grupos funcionais, formando um dímero. Em seguida, forma um trímero e assim sequencialmente, de etapa em etapa, até que forme uma macromolécula (FERNANDES; LONA, 2004).

2.1.1.2 Polimerização em cadeia ou adição

As polimerizações por adição são também chamadas de reações em cadeias, pois consistem na ligação de um monômero em outro, de forma sucessiva, rápida e enérgica. Os polímeros formados por reações de adição podem ser produzidos por diferentes técnicas de polimerização, como aniônicas, catiônicas, coordenação, radicalar controlada e via radicais livres. Essa última têm sido muito utilizada no meio industrial e nas escalas laboratoriais, uma vez que podem ser utilizadas em várias condições operacionais e são compatíveis com a utilização de diversos tipos de monômeros (OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013).

A polimerização via radicais livres acontece em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A reação inicia-se a partir de iniciadores que com o contato com calor ou luz UV dão origem a radicais livres. Esses radicais, dão início à polimerização, uma vez que são eles que vão entrar em contato com o monômero e gerar os centros ativos. Em geral, essas reações envolvem um monômero com dupla ligação e quando entram em contato com os radicais, geram os sítios ativos (abertura da dupla ligação). A partir das sucessivas reações entre as moléculas de monômeros e o consecutivo aumento da cadeia polimérica, ocorre a etapa de propagação. Para que essas reações finalizem e dê origem ao polímero, ocorre a etapa de terminação que é a perda de atividade dos centros ativos (OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013) (FERNANDES; LONA, 2004).

2.1.2 Sistemas de Polimerização

Devido ao interesse pelas reações de polimerização e a crescente busca em encontrar condições ótimas para o meio reacional e conseqüentemente um produto final sem impurezas, desenvolveu-se diferentes técnicas para os possíveis sistemas poliméricos. As reações de polimerização podem acontecer em dois tipos de sistemas – homogêneo e heterogêneo. As técnicas utilizadas em um sistema homogêneo é a polimerização em massa e a polimerização em solução. Já para um sistema heterogêneo, utiliza-se as técnicas de polimerização em emulsão e polimerização em suspensão (SILVA; SILVA, 2003).

2.1.2.1 Polimerização em Massa

A polimerização em massa é utilizada quando os monômeros e iniciador solubilizam-se entre si. Dessa forma, torna-se evidente uma das principais características desse sistema que é o fato de não ser necessária a utilização de solventes e diluentes. Por conseguinte, há um aumento rápido da sua viscosidade no decorrer da polimerização (SILVA; SILVA, 2003) (FERNANDES; LONA, 2004).

2.1.2.2 Polimerização em Solução

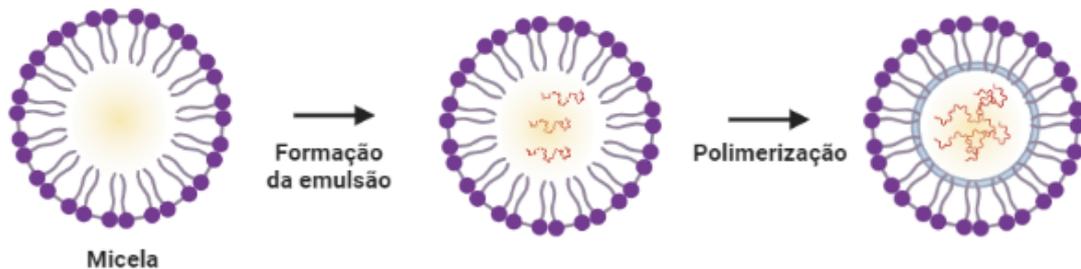
A polimerização em solução é utilizada quando os monômeros e iniciador precisam de um solvente ou diluente para que ocorra a solubilização deles. Dessa forma, gera-se a

necessidade de uma posterior purificação do polímero (SILVA; SILVA, 2003) (FERNANDES; LONA, 2004).

2.1.2.3 Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão precisa, além dos monômeros e iniciador, de um surfactante e de um solvente que em geral é a água, para que a reação aconteça. Nessa técnica, solvente e monômero não são solúveis. Com isso, torna-se evidente a necessidade da utilização do surfactante, uma vez que ele tende a formar micelas. Dentro delas, compreende-se a parte organossolúvel e fora dela, a parte hidrossolúvel. Dessa forma, estabiliza-se as fases e o monômero juntamente com o iniciador fica acoplado nas micelas. Ao final da reação, tem-se polímero dentro das micelas (FERNANDES; LONA, 2004) (SILVA; SILVA, 2003). Na Figura 4 pode-se observar o processo descrito.

Figura 4 - Processo de polimerização em emulsão.



Fonte: Autora (2022).

Com isso, é possível notar que o solvente pode ser removido no final da reação, como por exemplo por evaporação deste. Contudo, dependendo da quantidade de surfactante necessária para que a estabilização aconteça, é necessário uma etapa de purificação ao final do processo (SILVA; SILVA, 2003).

2.1.2.4 Polimerização em Suspensão

A polimerização em suspensão já é mais utilizada de forma industrial, uma vez que necessita de uma agitação mecânica mais intensa. Além disso, precisa-se de estabilizadores para que as duas fases fiquem estáveis (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007) (SILVA; SILVA, 2003).

2.2 TERPENOS COMO RECURSOS RENOVÁVEIS EM QUÍMICA DE POLÍMERO

A escolha do monômero a ser utilizado também é uma etapa muito importante para produzir novos polímeros. Neste sentido, o desenvolvimento de novos polímeros sintetizados a partir de fontes renováveis tem ganhado muita atenção devido a sustentabilidade e, em muitos casos, também por possuir propriedades atraentes (SATO, 2015) (JOHN et al., 2019). A partir do momento em que percebeu-se que os recursos fósseis são finitos, outras alternativas precisaram ser buscadas. Portanto, utilizar biomassa largamente disponível como substituto diminui os resíduos, a poluição do ar e da água (RAZA et al., 2020).

Amplamente encontrados na natureza como por exemplo em óleos essenciais, frutas e árvores, os terpenos são comumente utilizados na produção de alimentos, de fragrâncias e de cosméticos (WEEMS et al., 2019). Além disso, em sua estrutura química, eles possuem duplas ligações com diferentes reatividades, o que favorece a sua ativação para formação de novos materiais (HILSCHMANN; KALI, 2015) (DELLA MONICA; KLEIJ, 2020). Dessa forma, nos últimos anos, a produção de polímeros com os terpenos como entidades funcionais ou como constituinte principal vêm sendo utilizada (WEEMS et al., 2019) (DELLA MONICA; KLEIJ, 2020) (PEREIRA, 2019) (HILSCHMANN; KALI, 2015).

2.2.1 Mirceno

O mirceno, ou 7-metil3-metileno-1,6-octadieno, monoterpeneo acíclico de massa molar 136,23 g/mol, é um óleo, componente do aroma de muitas plantas, como lúpulo, louro, capim-limão, tomilho, cannabis e manga (SARKAR; BHOWMICK, 2014). Esse óleo tem chamado cada vez mais atenção do mercado, além da sua abundância, devido às suas diversas possibilidades de aplicações, como em fragrância ou até mesmo como antimicrobiano (POŁEĆ et al., 2021). Ainda, possui em sua estrutura 3 duplas ligações com diferentes reatividades, o que permite uma vasta possibilidade de funcionalização do material (HILSCHMANN; KALI, 2015). Dessa forma, nos últimos anos, a sua polimerização por diferentes mecanismos e empregando diferentes técnicas vem sendo muito estudada.

2.2.2 **Polimerizações envolvendo mirceno**

Os polímeros sintetizados a partir do mirceno, além de serem baseados em um monômero de fonte renovável, são muito benéficos por resultarem em um material como uma

goma ou borracha, e assim, possuem potenciais aplicações (CAWSE; STANFORD; STILL, 1986) (LOUGHMARI et al., 2012). Pode ser utilizado como agente de endurecimento de outros polímeros, em embalagens, na indústria têxtil e na medicina, é utilizado na neuroproteção (HILSCHMANN; KALI, 2015).

Devido a estrutura química do mirceno, dieno conjugado, conforme mostrado na Figura 1, ele pode ser polimerizado via radical livre, radicalar controlada, coordenação, aniônica ou catiônica (CAWSE; STANFORD; STILL, 1986) (LOUGHMARI et al., 2012). Contudo, a partir da técnica de radicais livres obteve-se produtos com massas molares altas e baixas dispersões quando comparadas às outras técnicas (HILSCHMANN; KALI, 2015). Ainda, foi possível observar que variando os sistemas das reações – em massa, em solução e em emulsão - e algumas condições como temperatura, proporções molares e concentrações de iniciador, alterava-se os resultados e as características do produto (TOVAR et al., 2019) (HILSCHMANN; KALI, 2015).

Cawse; Stanford; Still (1986) produziram polimirceno via radicais livres, iniciado por peróxido de hidrogênio em concentrações variando de 0,5% a 5,4% em massa. A reação foi realizada em solução com n-butanol e a temperatura de 100°C durante 7 horas. Com baixas concentrações de iniciador, obteve-se massas molares em torno de 4000 g.mol⁻¹ e polidispersões de 1,3. Com altas concentrações de iniciador, obteve-se massas molares de 2000 g.mol⁻¹ e dispersões de 2,3. Além disso, no estudo observaram um aumento de conversão de 50% a 70% com o aumento da concentração de iniciador. Contudo, os autores relacionaram esse aumento à formação de material oligomérico.

Sarkar e Bhowmick (2014) realizou o estudo da polimerização do mirceno via radicais livres, iniciado por persulfato de amônio, em emulsão e utilizando SDS como surfactante. Quando polimerizado à temperatura ambiente, foram necessárias 20 h de reação e obteve-se 66% de conversão e 17% de teor de gel. Para polimerização em 4 h, foi necessário temperatura de 70°C e o resultado obtido foi 87% de conversão e 2% de teor de gel.

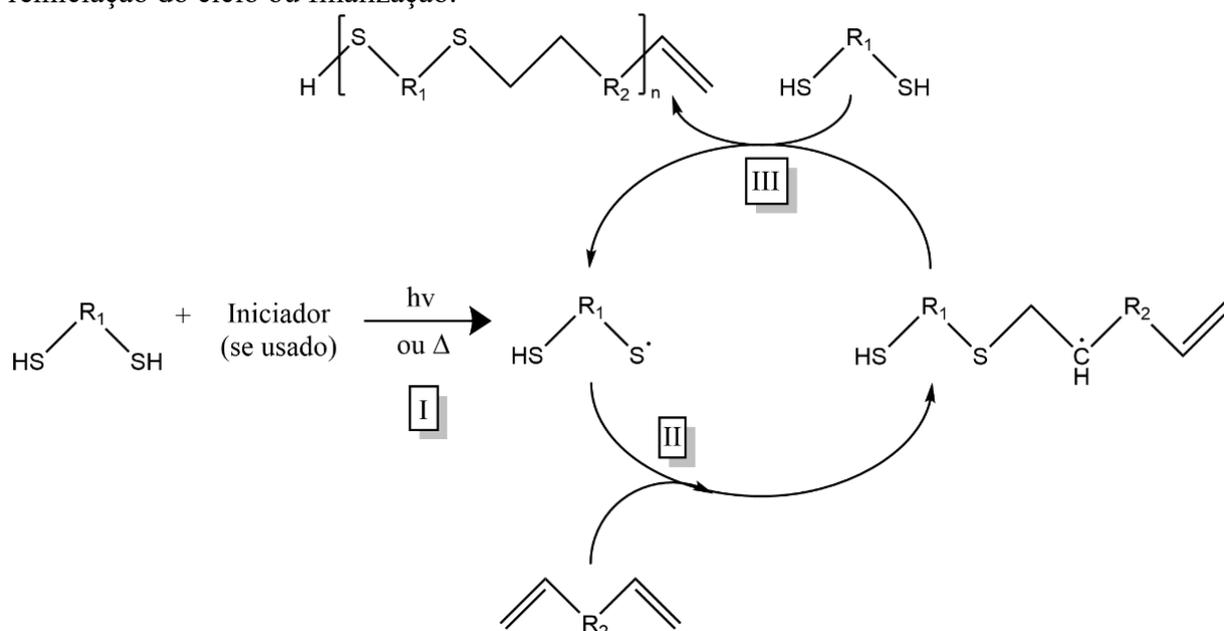
Weems et al. (2020) verificou a baixa viscosidade e baixa reticulação do polimirceno sintetizado via polimerização aniônica e realizou a posterior reticulação a partir das duplas residuais com tetratiol (polimerização tiol-eno). A reação aconteceu durante 1 h e utilizou-se 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA) como iniciador. Ao final do estudo, aumentou-se a reticulação do material, viscosidade e as respectivas propriedades térmicas.

2.3 POLIMERIZAÇÃO TIOL-ENO

As polimerizações tiol-eno são reações "click" simples, mediadas por radicais livres, mas seguindo um mecanismo de crescimento de cadeia em etapas, são eficientes e com alto rendimento. Elas acontecem a partir de reagentes e condições brandas com criação de produtos e subprodutos inofensivos ao meio ambiente. Ainda, formam materiais com potencial biocompatibilidade, além de estruturas estáveis a altas temperaturas, possibilidade de reticulação e com massas molares elevadas (MACHADO; SAYER; ARAUJO, 2017) (HOYLE; LOWE; BOWMAN, 2010).

As reações tiol-eno iniciam-se com a formação de radicais a partir dos grupos tíóis (tiil) por meio de calor ou luz, utilizando ou não iniciadores, como pode-se observar na Figura 5. Em seguida, propaga-se a reação a partir do radical tiil, substancialmente reativo, que pode reagir com uma vasta gama de materiais com presença de dupla ligação, como alcenos. A posteriori, o elétron desemparelhado no carbono central do alceno é transferido para outro tiol, que forma mais um tiil e reinicia o ciclo. Com a combinação de dois radicais, acontece a finalização (MACHADO; SAYER; ARAUJO, 2017) (HOYLE; LOWE; BOWMAN, 2010) (PEREIRA, 2019) (MACHADO, 2015) (MATSUMURA et al., 2008).

Figura 5 - Ciclo da polimerização tiol-eno em que estão apresentadas: (I) Iniciação e a consequente formação do radical tiil; (II) Propagação da reação a partir do tiil com a ligação dupla do alceno; (III) Transferência de cadeia do carbono central para o grupo tiol e a respectiva reiniciação do ciclo ou finalização.



Fonte: Adaptado de Machado, Sayer, Araújo (2017).

O número de contribuições literárias sobre essas polimerizações é crescente devido a qualidade e as possibilidades de aplicações dos materiais formados. O tiol a ser utilizado, a iniciação, a técnica de polimerização, as condições que serão aplicadas e o alceno escolhido irão determinar as características do produto formado.

Pereira (2019) realizou a polimerização tiol-eno com o limoneno que possui duas duplas ligações com um ditiol e/ou um tetratiol. Ele verificou que variando o tipo e a concentração de iniciador é possível variar a massa molar do polímero e que a combinação destes dois tióis permite modular o teor de polímero reticulado. .

A reação tiol-eno fotoiniciada tem chamado cada vez mais atenção da comunidade científica. Ela acontece a temperatura ambiente, de forma rápida e eficiente (HOYLE; LEE; ROPER, 2004). Uygun; Tasdelen; Yagci (2010) avaliaram a influência do tipo de fotoiniciador nas reações tiol-eno com diferentes alcenos - brometo de alila, acrilato de metila e metacrilato de metila – e poliestireno com extremidade de tiol. No estudo, foi testado iniciadores do tipo clivagem - 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona (DMPA) e (2,4,6-óxido de trimetilbenzoil)difenilfosfina (TMDPO) - e do tipo H-abstração – benzofenona, tioxantona, canforoquinona. Conversões mais elevadas foram obtidas com os iniciadores do tipo clivagem. Modjinou et al. (2020) utilizou DMPA para fotoiniciar a polimerização tiol-eno, em solução de acetona, do linalol com triol ou tetratiol. A reação finalizou após 10 minutos sob luz UV. O material obtido apresentou alta resistência mecânica, flexibilidade, 40% de reticulação (quando utilizado tetratiol) e altas conversões. Claudino; Jonsson; Johansson (2013) estudaram as fotopolimerizações tiol-eno do limoneno em solução com mono e triol utilizando DMPA como iniciador, tempo de reação de 3 horas e conseguiram obter altas conversões. Além disso, verificou que a conversão de cada dupla ligação do limoneno são muito diferentes uma da outra, a depender da reatividade de cada ligação. Neste sentido, torna-se evidente que a polimerização tiol-eno pode formar diferentes redes com um mesmo material.

Tarablsi et al. (2020) realizou um estudo testando a fotopolimerização tiol-eno com diferentes terpenos (acetato de geranila, geraniol, linalol e limoneno) por diferentes técnicas: massa, solução (quando é necessário o uso de solvente) e miniemulsão. No estudo foi detectado que a estrutura do alceno foi muito importante para os resultados e as conversões obtidas quando em miniemulsão foram mais elevadas.

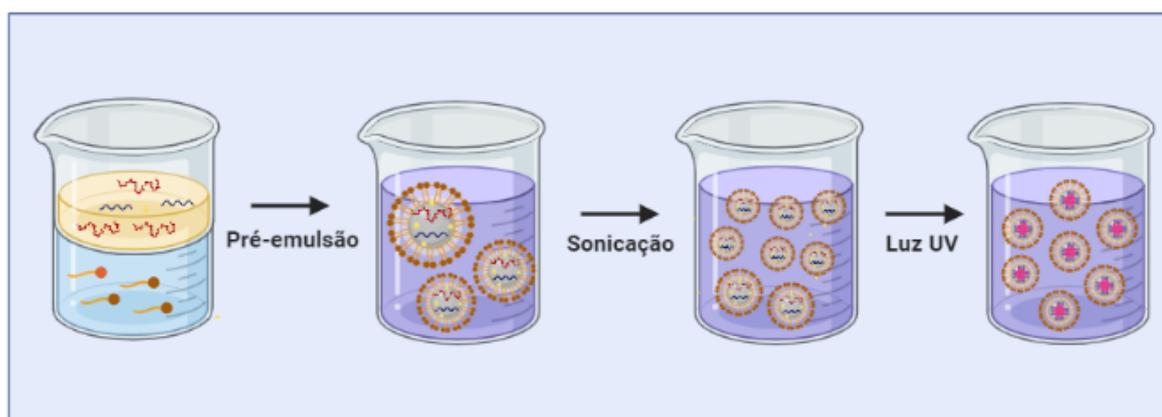
2.3.1 Polimerização tiol-eno em Miniemulsão

Diferente das polimerizações em massa e em solução, as miniemulsões são sistemas coloidais formados por alto cisalhamento. As gotículas produzidas possuem tamanho entre 50 e 500 nm e as miniemulsões são compostas, em geral, por água, óleo, coestabilizador e surfactante (MACHADO, 2015) (AMATO et al., 2015).

As polimerizações em miniemulsão têm sido muito eficientes pois a sua iniciação e nucleação acontecem dentro das gotículas e quando se trata de polimerização tiol-eno, isso pode provocar um crescimento de cadeia acelerado com radicais dentro cada uma dessas gotículas. Neste sentido, pode-se produzir nanopartículas poliméricas reticuladas com alta eficiência (AMATO et al., 2015) (CAPELETTO et al., 2018) (COSTA et al., 2013).

A Figura 6 apresenta a técnica de fotopolimerização tiol-eno em minimeulsão. Inicia-se com a fase aquosa contendo surfactante e a fase oleosa contendo o monômero com grupo tiol, o com grupo eno e o iniciador (se for utilizado). Após a pré-emulsificação as gotículas são formadas e cada uma delas contém os reagentes da polimerização. Em seguida, acontece a sonicação ou outra forma de cisalhamento para a formação da miniemulsão. A polimerização acontece após o contato com a luz UV (AMATO et al., 2015).

Figura 6 - Preparação de nanopartículas poliméricas por fotopolimerização tiol-eno em miniemulsão.



Fonte: Adaptado de Amato et al. (2015).

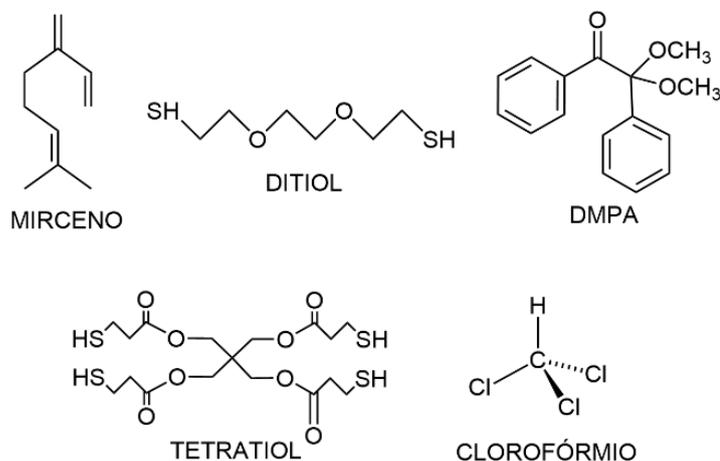
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados os materiais e métodos utilizados para desenvolver o presente estudo. No item 3.1, estão descritos todos os materiais utilizados em cada polimerização. As metodologias para as fotopolimerizações tiol-eno do mirceno com ditiol e/ou tetratiol em massa e solução, estão detalhadas no item 3.2. No item 3.3, foram descritas as fotopolimerizações tiol-eno do mirceno com ditiol ou tetratiol em miniemulsão.

3.1 MATERIAIS

Todos os monômeros utilizados no presente trabalho foram adquiridos na Sigma-Aldrich - o mirceno com pureza maior ou igual a 95% (CAS: 123-35-3), o 2,2'-(etilenodioxo)di(3-mercaptopropionato) (ditiol) com pureza maior ou igual a 95% (CAS: 14970-87-7) e o tetraakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (tetratiol) com grau de pureza maior que 95% (CAS: 7575-23-7). Como iniciador, foi utilizado o dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA), doado pelo grupo IGM resins. O solvente utilizado para solubilizar os monômeros, quando necessário, foi o clorofórmio com pureza maior ou igual a 99,8% (CAS: 67-66-3) adquirido na MH3 Industrial, marca Êxodo Científica. Para a preparação das miniemulsões foi utilizado o dodecil sulfato de sódio (SDS) adquirido da VETEC como surfactante e água destilada como meio contínuo. As estruturas químicas dos reagentes utilizados estão apresentadas na Figura 7.

Figura 7 - Estruturas químicas dos reagentes utilizados: mirceno, 2,2'-(etilenodioxo)di(3-mercaptopropionato) (ditiol), tetraakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (tetratiol), 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA) e o clorofórmio.



Fonte: Autora (2022).

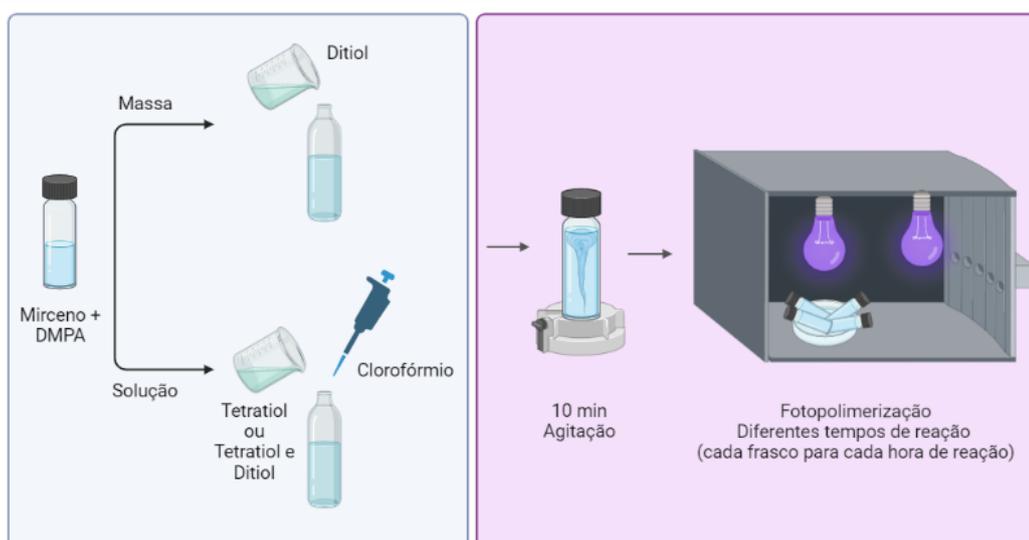
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção, está descrita a metodologia utilizada nas fotopolimerizações em massa e em solução entre o mirceno e o ditiol e/ ou tetraiol, utilizando DMPA como iniciador. As reações foram realizadas variando o tipo de tiol, tempo de reação e concentração de iniciador.

3.2.1 Reações de fotopolimerização em massa e em solução entre o mirceno e o 2,2'-(etilenodioxi)dietanotiol e/ ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol

Os ensaios foram realizados em duplicada e de acordo com o esquema exposto na Figura 8. O processo inicia-se com a mistura de mirceno e DMPA até sua completa solubilização. Em seguida, para a polimerização em massa, é adicionado o ditiol. Para a polimerização com a adição de tetraiol ou tetraiol + ditiol, é necessária, também, a adição de clorofórmio para que a reação ocorra de forma homogênea, uma vez que tetraiol e mirceno são compostos insolúveis entre si. Por isso, essa reação é uma polimerização em solução. A posteriori, deixa-se o meio em agitação por 10 min para completa solubilização. Por fim, os vials com o meio reacional são inseridos na câmara UV para iniciar a fotopolimerização. É importante ressaltar que cada reação foi preparada 4 vezes – um frasco para cada hora de reação. As fotopolimerizações aconteceram a uma distância de 4 cm da lâmpada UV, Intensidade luminosa de $3,83 \times 10^{-3}$ mW/cm² e à temperatura ambiente.

Figura 8 - Esquema da metodologia utilizada para a fotopolimerização tiol-eno do mirceno em massa e em solução com 2,2'-(etilenodioxi)dietanotiol e/ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol e DMPA como iniciador.



Fonte: Autora (2022).

As formulações estão apresentadas na Tabela 1 e as proporções molares estão relacionadas com a quantidade de grupos funcionais disponíveis para a reação acontecer. O mirceno possuiu duas ligações mais reativas, o ditiol possui dois grupos -SH e o tetratiol 4 grupos -SH. Dessa forma, as formulações com apenas ditiol possuem proporção de 1:1, com tetratiol 2:1 e com ditiol e tetratiol 1:0,5:0,25.

Tabela 1 – Formulações de fotopolimerizações tiol-eno do mirceno com 2,2'-(etilenodioxí)dietanotiol e/ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol e DMPA como iniciador.

Reação	Tempo de reação (h)	Relação molar	
		Mirceno:Ditiol:Tetratiol (mol:mol:mol)	Iniciador (mol%)*
R22.1	1	1:1:0	1
R22.2	2		
R22.3	3		
R22.4	4		
R23.1	1	2:0:1	4
R23.2	2		
R23.3	3		
R23.4	4		
R24.1	1	1:0,5:0,25	1
R24.2	2		
R24.3	3		
R24.4	4		
R25.1	1	1:0,5:0,25	4
R25.2	2		
R25.3	3		
R25.4	4		
R26.1	1	1:0,5:0,25	1
R26.2	2		
R26.3	3		
R26.4	4		

R27.1	1	
R27.2	2	
R27.3	3	4
R27.4	4	

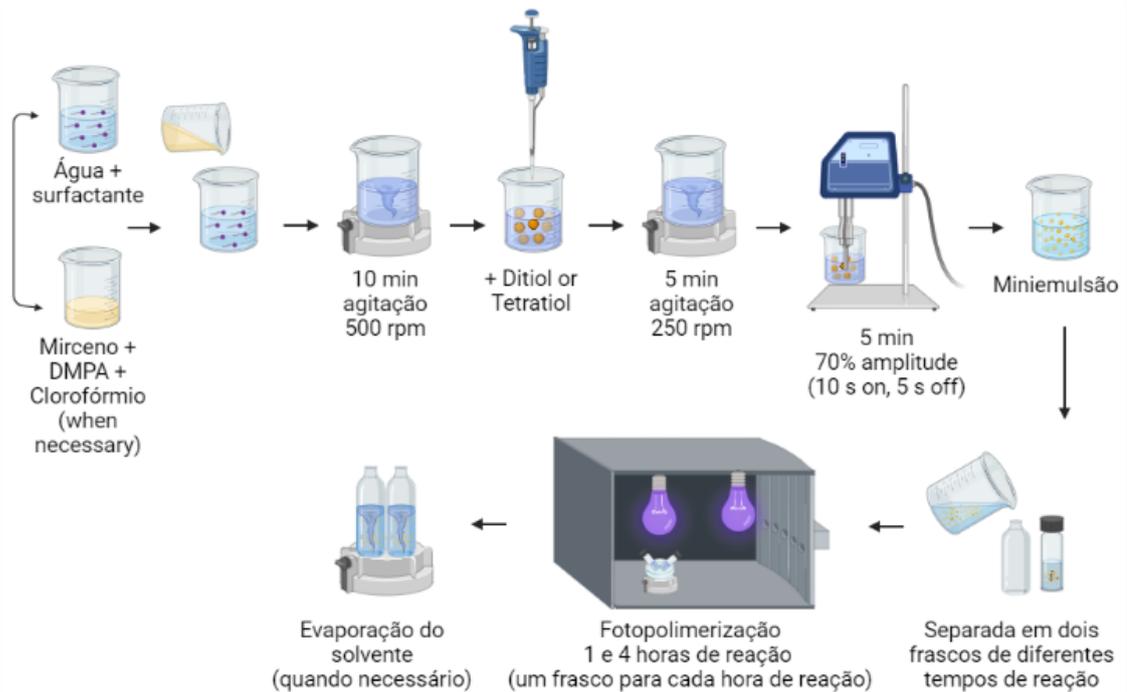
* Em relação ao mirceno.

Fonte: Autora (2022).

3.2.2 Reações de fotopolimerização em miniemulsão entre o mirceno e o 2,2'-(etilenodioxi)dietanotiol ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol

A miniemulsão é elaborada inicialmente com a preparação da fase aquosa (água + surfactante – SDS) e da fase orgânica (mirceno + DMPA + clorofórmio) separadamente (Figura 9). É importante ressaltar que o clorofórmio somente foi adicionado quando a reação em questão foi com tetratiol. Em seguida, a fase orgânica foi adicionada à fase aquosa e mantida sob agitação a 500 rpm por 10 min para a produção da pré-emulsão. Posteriormente, o ditiol ou tetratiol foi adicionado, mantendo as proporções molares dos grupos funcionais, este não foi adicionado nas etapas anteriores para não aumentar muito a viscosidade do meio. Portanto, a agitação em seguida foi reduzida (250 rpm) e feita por um período de 5 min. Para formação da miniemulsão, o meio reacional foi sonicado com 70% de amplitude, durante 5 min, em regime de pulso (10 s *on* e 5 s *off*). A miniemulsão formada foi separada em dois frascos (1 e 4 h de reação) que foram levados para câmara UV e colocados a uma distância de 4 cm da lâmpada. A fotopolimerização ocorreu com agitação e à temperatura ambiente. Além disso, ao fim do processo, quando utilizado clorofórmio, os frascos foram deixados abertos, sob agitação branda, durante a noite, para a evaporação do solvente. Todas as reações foram realizadas em duplicata.

Figura 9 - Esquema da metodologia utilizada para a fotopolimerização tiol-eno do mirceno em miniemulsão com 2,2'-(etilenodioxi)dietanotiol ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol, DMPA como iniciador, SDS como surfactante e clorofórmio como solvente.



Fonte: Autora (2022).

As formulações utilizadas foram baseadas nos resultados das reações em massa/solução (item 3.2.1) e estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulações de fotopolimerização tiol-eno do mirceno em miniemulsão com 2,2'-(etilenodioxí)dietanotiol ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, DMPA como iniciador, SDS como surfactante e clorofórmio como solvente.

Reagentes (g)	Reações		
	M24	M25	M23
Fase Aquosa			
Água	10	10	10
SDS	0,0244	0,0244	0,0244
Fase Orgânica			
Clorofórmio	0,9686	0,9568	-
Mirceno	0,54	0,5334	0,634
DMPA	0,0102	0,0402	0,0477
Tetratiol	0,9686	0,9568	-
Ditiol	-	-	0,8484

Fonte: Autora (2022).

3.3 CARACTERIZAÇÕES

A seguir, serão descritas as metodologias utilizadas para a caracterização do polímero sintetizado.

3.3.1 Consumo das ligações duplas do mirceno e conversão dos monômeros

A metodologia de caracterização por ^1H RMN e gravimetria para, respectivamente, determinar a conversão de cada dupla ligação do mirceno e a conversão global dos monômeros, estão descritas a seguir.

3.3.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H RMN)

O consumo de cada dupla ligação do mirceno foi avaliada a partir da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H RMN), utilizando um espectrômetro BRUKER AC 200, operado a 200 MHz. As análises foram realizadas no Departamento de Química (CFM), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Realizadas em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e com base na concentração de tetrametilsilano (TMS) contido neste, foi possível calcular as conversões das ligações duplas do Mirceno. Na Tabela 3, estão descritas informações das características físico-químicas do clorofórmio deuterado e do TMS.

Tabela 3 - Informações sobre o TMS e clorofórmio deuterado.

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

Fonte: Autora (2022).

A partir das informações contidas na Tabela 3 e da quantidade volumétrica de clorofórmio utilizada para preparar a solução, é possível calcular a quantidade de hidrogênio presente em TMS. Para realizar os cálculos, aplica-se as Equações 1 a 5 apresentadas a seguir:

$$m_s = V_s \times d_{\text{CDCl}_3} \quad (\text{Equação 1})$$

$$m_{\text{TMS}} = \frac{m_s \cdot P_{\text{TMS}} \cdot d_{\text{TMS}}}{100 \cdot d_{\text{CDCl}_3}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$Mol_{TMS} = \frac{m_{TMS}}{MM_{TMS}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$[TMS] = \frac{mol_{TMS}}{V_s} \quad (\text{Equação 4})$$

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

Na Tabela 4 está apresentado o significado de cada incógnita.

Tabela 4 - Significado das incógnitas.

Incógnita	Definição
V_s	Volume de Clorofórmio Deuterado
m_s	Massa de Clorofórmio Deuterado
d_{CDCl_3}	Densidade de Clorofórmio Deuterado
d_{TMS}	Densidade de TMS
m_{TMS}	Massa de TMS
MM_{TMS}	Massa Molar de TMS
P_{TMS}	Porcentagem de TMS em Clorofórmio Deuterado
Mol_{TMS}	Número de mols de TMS
$[TMS]$	Concentração molar de TMS
H_{TMS}	Número de hidrogênios em TMS
Mol_{Dx}	Número de mols da dupla x
IH_{Dx}	Integral do pico da dupla x
IH_{TMS}	Integral do pico de TMS
R_x	Razão entre o número de mols de dupla e a massa de mirceno na amostra
m_A	Massa de amostra
f_m	Fração mássica de mirceno na amostra
C_p	Conversão do polímero
$(R_D)_{Inicial}$	Razão inicial
$(R_D)_{Final}$	Razão final
$\% \text{ dupla}$	Conversão da dupla ligação

Fonte: Autora (2022).

Após gerar os espectros, identifica-se os picos das duplas ligações do mirceno e calcula-se a respectiva integral desses picos. A posteriori, é realizado o cálculo da razão entre os mols das duplas ligações e a massa de mirceno presente na amostra. Os cálculos foram realizados com auxílio das Equações 6 a 11. Na Figura 10, está representado o mirceno com suas duplas ligações e hidrogênios numerados e identificados.

$$Mol_{D1(3)} = \frac{IH_{D1(3)} \cdot H_{TMS}}{IH_{TMS}} \quad (\text{Equação 6})$$

$$R_1 = \frac{Mol_{D1}}{m_A \cdot f_m \cdot C_p} \quad (\text{Equação 7})$$

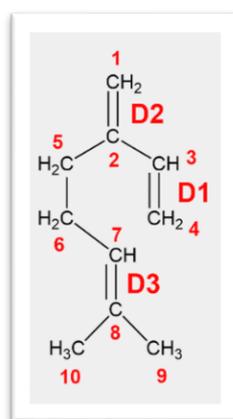
$$Mol_{D2(1)} = \frac{IH_{D2(1)} \cdot H_{TMS}}{IH_{TMS}} \quad (\text{Equação 8})$$

$$R_2 = \frac{Mol_{D2}}{m_A \cdot f_m \cdot C_p} \quad (\text{Equação 9})$$

$$Mol_{D3(7)} = \frac{IH_{D3(7)} \cdot H_{TMS}}{IH_{TMS}} \quad (\text{Equação 10})$$

$$R_3 = \frac{Mol_{D3}}{m_A \cdot f_m \cdot C_p} \quad (\text{Equação 11})$$

Figura 10 - Estrutura química do mirceno com duplas ligações e hidrogênios numerados e identificados.



Fonte: Autora (2022).

Para calcular o consumo de cada dupla ligação, é necessário fazer a análise de ^1H RMN com uma amostra de mirceno puro e outra amostra do polímero final. Portanto, utiliza-se a Equação 12 para determinar a conversão.

$$\% \text{ dupla} = \frac{(RD)_{Inicial} - (RD)_{Final}}{(RD)_{Inicial}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 12})$$

3.3.1.2 Gravimetria

A conversão por gravimetria foi determinada em duplicata, a 60°C em estufa de convecção forçada, modelo A8Digital, número 12.04, DeLeo Equipamentos para Laboratórios. A secagem foi realizada durante um período de 96 h para garantir massa constante da amostra, ou seja, total evaporação dos compostos voláteis. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Ao final de cada reação, uma amostra de massa contendo aproximadamente 1g é retirada em duplicata. Em seguida, para parar a reação, uma vez que reações tiol-eno continuam acontecendo com o aumento da temperatura, adicionou-se uma gota de uma solução de p-benzoquinona 0,1%. Posteriormente, levou-se para estufa para iniciar o processo de secagem. Pesou-se a amostra seca e a partir dessas massas, realizou-se e o cálculo a seguir, Equação 13:

$$\text{Convers\~{a}o} = \frac{M_{\text{Pol\~{i}mero}} - (M_{\text{Amostra}} * f_{\text{DMPA}})}{(M_{\text{Amostra}} * f_{\text{Mirceno}}) + (M_{\text{Amostra}} * f_{\text{Ditiol}}) + (M_{\text{Amostra}} * f_{\text{Tetratiol}})} * 100 \quad (\text{Equa\~{c}\~{a}o 13})$$

Onde: $M_{\text{Pol\~{i}mero}}$ é a massa do polímero seco, M_{amostra} é a massa da amostra retirada antes de ir para a estufa. f_{DMPA} é a fração mássica de DMPA utilizado na reação, f_{Mirceno} é a fração mássica de mirceno, f_{Ditiol} é a fração mássica de ditiol e $f_{\text{Tetratiol}}$ é a fração mássica de tetratiol. É importante ressaltar que o tetratiol não é volátil e, portanto, todas as conversões em reações contendo-o partem do pressuposto que todo o tetratiol reagiu, já que é uma substância muito reativa com duplas ligações.

3.3.2 Teor de Gel

O teor de gel (percentual de polímero reticulado) foi analisado em duplicata para cada reação e calculado a partir de uma solução conhecida contendo aproximadamente 0,02 g de polímero seco e 4 mL de THF ou CHCl_3 . A solução foi deixada em solubilização por 48 h. Em seguida, a fase solúvel foi filtrada com o auxílio de uma seringa de vidro e filtro de nylon de 25 mm com poros de 45 μm . O filtro utilizado e o frasco onde estava a amostra foram levados para estufa de convecção forçada à 60°C por 48 h. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Após as 48 h, o filtro e o frasco foram pesados e a partir das respectivas massas, realizou-se o cálculo a seguir, Equação 14:

$$M_{\text{reticulado}} = (m_{\text{frasco}} + \text{Amostra seca}) - (m_{\text{frasco}} + m_{\text{filtro}}) \quad (\text{Equa\~{c}\~{a}o 14})$$

Onde $M_{\text{reticulado}}$ é a massa de polímero reticulado, m_{frasco} é a massa do frasco vazio e amostra seca é a quantidade de amostra de polímero seco pesada.

A partir da massa de polímero reticulado, com a Equação 15 a seguir é possível calcular a porcentagem de polímero reticulado (*% Reticulado*) produzido nas polimerizações.

$$\% \text{ Reticulado} = \frac{M_{\text{Polímero reticulado}}}{\text{Amostra seca}} * 100 \quad (\text{Equação 15})$$

3.3.3 Massas molares

A distribuição de massas molares e as respectivas massas molares médias em número e em massa e a sua dispersão foram determinadas por Cromatografia de Permeação em gel (GPC). Adicionalmente, foi determinada a viscosidade para avaliar o seu aumento ao longo das reações conforme descrito a seguir.

3.3.3.1 Viscosimetria

A viscosidade foi analisada utilizando um reômetro rotacional (Haake, modelo MARS II, Alemanha), em configuração de placas paralelas de aço inox com diâmetro de 20 mm. O espaçamento de fenda entre as placas foi determinado por testes e assim, chegou-se no ajuste de 0,2 mm.

A taxa de cisalhamento variou de 0 a 250 s⁻¹ durante 2 min. Ao atingir essa taxa máxima, ela descende até atingir 0 novamente, no mesmo tempo anterior. Todos os ensaios foram realizados a 20°C e com o material puro. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC foram utilizadas para determinar as massas molares alcançadas em cada reação realizada em massa e em solução e foram determinadas usando um cromatógrafo líquido de alto desempenho – HPLC (modelo LC 20-A, Shimadzu). As amostras para análise foram preparadas utilizando solução conhecida contendo aproximadamente 0,02g de polímero seco e 4 mL de CHCl₃. A solução foi deixada em solubilização por 48 h. Em seguida, foi filtrada com o auxílio de uma seringa de vidro e filtro de nylon de 25 mm com poros de 45 µm. Um volume de 20 µL do filtrado foi injetado no HPLC que possui três colunas Shim Pack GPC

800 Series (GPC 801, GPC 804 e GPC 807), também da Shimadzu. Clorofórmio foi utilizado como eluente com vazão de 1 mL.min⁻¹ a 40 °C. A calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno em que as massas molares variavam de 580 a $9,225 \times 10^6$ g.mol⁻¹.

As análises foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para verificar as características do material formado quanto à sua degradação térmica. Foi realizada no equipamento STA 449 F3 Jupiter – Netzsch no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As condições de análise para todas as amostras foram: 30 mg de amostra, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 30 a 700 °C, em atmosfera de nitrogênio com vazão fixa de 60 mL.min⁻¹.

3.3.5 Características das nanopartículas poliméricas

Nesta seção serão descritas as metodologias de caracterização específicas para as nanopartículas poliméricas, ou seja, para as caracterizações que foram feitas apenas nas reações realizadas em miniemulsão. Gravimetria, RMN, teor de gel, viscosidade e GPC seguem as mesmas metodologias descritas anteriormente.

3.3.5.1 Tamanho de partícula

A análise de diâmetro médio em intensidade (dp) das nanopartículas e do índice de polidispersão (PDI) foi realizado no equipamento Zetasizer Nano (Malvern Instruments) que utiliza a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). As medições foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Realizou-se a análise nas miniemulsões antes da polimerização (diâmetro médio das gotas), do látex (após polimerização, diâmetro médio das partículas) e após evaporar solvente (quando necessário). O procedimento de preparo de todas as amostras consistiu em adicionar 0,01 mL da emulsão ou látex e 1,5 mL de água destilada em cubeta de vidro à 25°C.

3.3.5.2 Estabilidade Estática

Após 60 dias da preparação das dispersões, o diâmetro médio (dp) e o índice de polidispersão foram analisados novamente com a mesma metodologia discutida no item (3.3.5.1) para verificar a estabilidade coloidal das nanopartículas formadas.

3.3.5.3 Potencial Zeta

O potencial zeta foi analisado juntamente com a variação do pH do meio entre 3 e 7. A análise foi realizada utilizando um Zetasizer Nano ZS 3600 (Malvern Instruments), acoplado a um titulador automático. As medições foram realizadas a 25°C no Laboratório Interdisciplinar de Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). É importante ressaltar que foi necessário diluir as amostras reduzindo o teor de sólidos para 0,2%.

3.3.5.4 Morfologia das nanopartículas

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, JEM 2100F, 100Kv) foi realizada, a partir da amostra diluída em água para teor de sólidos de 0,5%, em grade de cobre recoberta por filme de carbono (300 mesh). As medições foram realizadas após a secagem à temperatura ambiente, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As reações de fotopolimerização entre mirceno e ditiol e/ ou tetratiol foram realizadas em massa e solução e suas respectivas características avaliadas estão descritas no item 4.1. Em seguida, para verificar as diferenças nas características do polímero e, principalmente, para formar diretamente nanopartículas poliméricas, as reações também foram realizadas em miniemulsão e suas propriedades estão expostas no item 4.2.

4.1 REAÇÕES DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM MASSA E EM SOLUÇÃO ENTRE O MIRCENO E O 2,2'-(ETILENODIOXI)DIETANOTIOL E/ OU TETRAQUIS(3-MERCAPTOPROPIONATO) DE PENTAERITRITOL

Com base em estudos anteriores, tornou-se evidente que a polimerização tiol-eno de terpenos podem produzir materiais com altas conversões, alta massa molar e, dependendo dos tipos de tiol e eno, alta reticulação. Pereira (2019) relatou a síntese de um polímero via polimerização tiol-eno a partir do limoneno com diferentes tióis, sendo o mesmo tetratiol utilizado nesse estudo, tempo de reação fixo de 4 h e obteve conversões acima de 70%, teor de gel acima de 85% e massas molares elevadas. Modjinou et al. (2015) descreveu um processo de fotoiniciação tiol-eno utilizando o linalool com um tritíol e produziu polímero reticulado com conversões acima de 70%. Weems et al. (2020) utilizou um tetratiol para fotoreticular o polimirceno linear e promoveu o aumento da reticulação e da viscosidade do material. Dessa forma, no presente trabalho foi sintetizado um polímero via reações tiol-eno a partir do mirceno, diferentes tióis e fotoiniciador (DMPA), variando o tempo de reação e a concentração de iniciador.

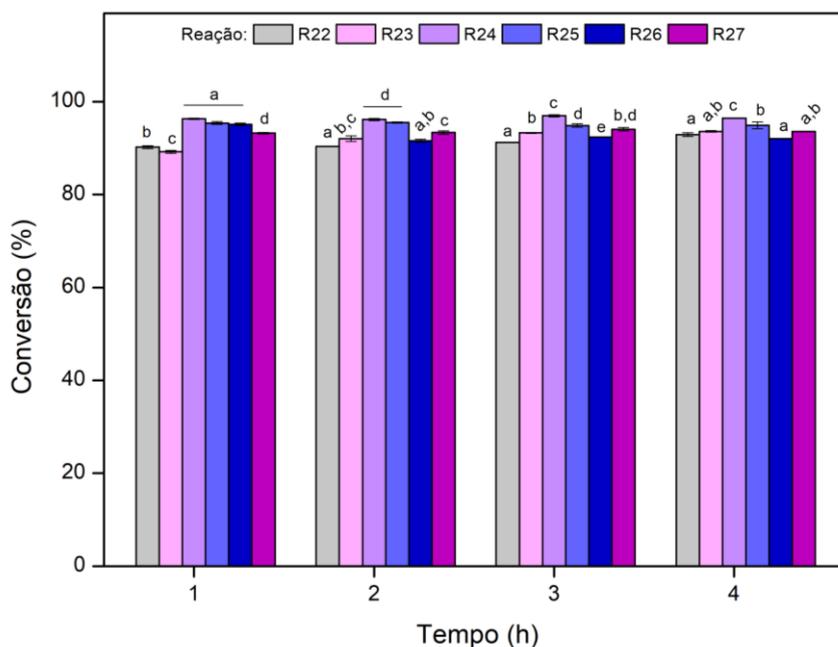
4.1.1 Consumo das ligações duplas do mirceno e conversão global dos monômeros

Para verificar a conversão das reações foram realizadas análises de gravimetria e de ^1H RMN.

4.1.1.1 Conversão global dos monômeros

Com o intuito de determinar a conversão global dos monômeros de cada reação realizada no estudo, foram realizadas análises gravimétricas. Com base nos resultados apresentados na Figura 11, é possível observar que em todas as formulações na primeira hora de reação, a conversão já era superior a 89%. Além disso, ainda na primeira hora de reação, as formulações com ditiol, R22 e R23 com 1 e 4% de DMPA, respectivamente, tiveram diferença estatística e a com 1% de DMPA obteve conversão maior. Da mesma forma nas reações com ditiol e tetratiol – R26 e R27 – a formulação com 1% de DMPA (R26) também apresentou maior conversão. Em contrapartida, não foi possível observar diferença estatística entre as reações com tetratiol (R24 – 1% DMPA e R25 – 4% DMPA).

Figura 11 - Conversão determinada por gravimetria das reações entre o mirceno e ditiol e/ ou tetratiol com DMPA como iniciador. Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.



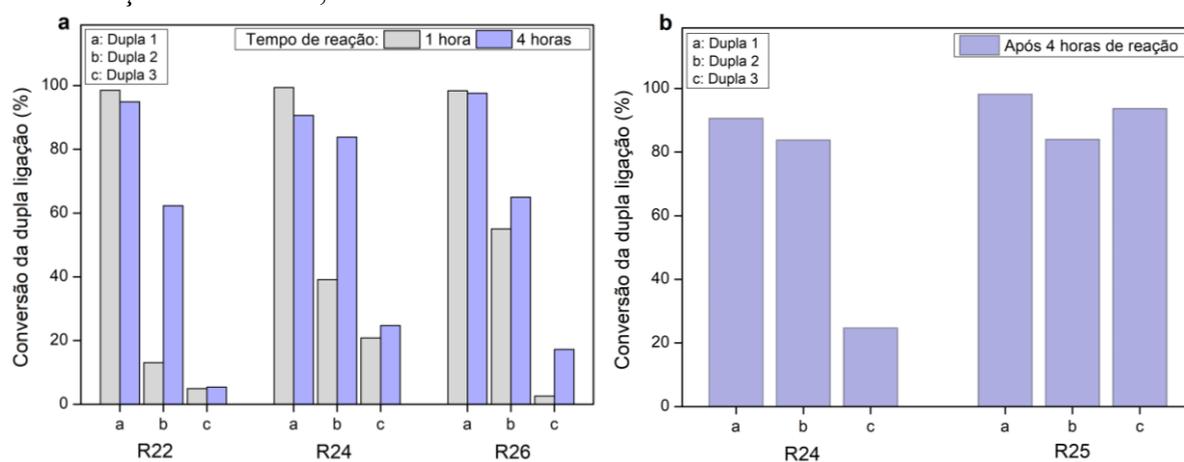
Fonte: Autora (2022).

4.1.1.2 Consumo das ligações duplas do mirceno

Com o objetivo de obter mais detalhes relacionados às reatividades das duplas do mirceno, as conversões de cada dupla ligação foram analisadas ao longo do tempo por ^1H RMN. A conversão foi calculada baseada nos espectros de ^1H RMN e na concentração de TMS presente no clorofórmio deuterado, de acordo com o procedimento experimental descrito no item 3.3.1.1. A partir dos resultados obtidos, Figura 12, é possível observar que na primeira hora de reação, em todas as reações analisadas, a conversão da dupla 1 é de quase 100%, o que

confirma as altas conversões gravimétricas a partir da primeira hora de reação (Figura 11). Além disso, na Figura 12.a, é possível notar que em todas as reações expostas, as conversões das duplas ligações 2 e 3 aumentam com o tempo de reação. Sendo a dupla mais reativa a dupla 1, com cerca de 100% de conversão, seguida da dupla 2 e a menos reativa é a dupla 3. Assim como, na literatura, os estudos apontam que as duplas do mirceno que reagem para formar polimirceno são as duplas 1 e 2 (WEEMS et al., 2020) (SARKAR; BHOWMICK, 2014).

Figura 12 - Conversão das duplas ligações do mirceno determinada por ^1H RMN das polimerizações entre o mirceno e ditiol e/ ou tetratiol, apenas com 1% de DMPA (a), e o comparativo entre as polimerizações entre mirceno e tetratiol para duas diferentes concentrações de DMPA, 1 % e 4 %.

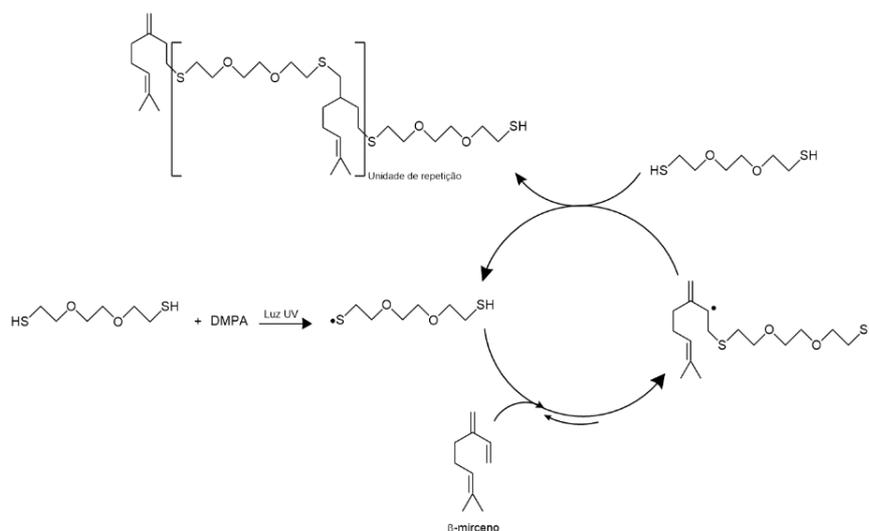


Fonte: Autora (2022).

Na reação com ditiol (R22), pode-se observar (**12.a**) a maior diferença entre a conversão da dupla 1 e dupla 2. Com 1 h de reação, pode-se observar que enquanto a conversão da dupla 1 é de quase 100%, a dupla 2 possui uma conversão de 13%. Isto significa que a dupla 1 foi muito mais reativa que a dupla 2 e a reação realmente iniciou-se pela dupla 1. Com passar do tempo de reação, aumenta-se a conversão da dupla 2, ou seja, a próxima dupla a reagir é a dupla 2. É importante ressaltar que os resultados com ditiol e 4% DMPA (R23) foram semelhantes aos com 1% DMPA (R22) e por isso não foram expostos no gráfico.

Dessa forma, pode-se propor o mecanismo de polimerização tiol-eno do mirceno com o 2,2'-(Etilenodioxo)dietanotiol (Figura 13).

Figura 13 - Esquema de polimerização tiol-eno do mirceno com 2,2'-(Etilenodioxo)dietanotiol.



Fonte: Autora (2022).

Além disso, pode-se observar que nas reações com tetratiol a dupla menos reativa teve maiores conversões do que nas reações com ditiol. É importante notar que na mesma concentração de DMPA (**12.a**), quanto maior a quantidade molar de tetratiol, maior a conversão dessa última dupla – R24 e R26. Já quando mantemos a quantidade molar de tetratiol e variamos a concentração de DMPA (**12.b**) – R24 e R25, é verificado que com o aumento dessa concentração há um aumento de mais de 200% da conversão da dupla 3. Esse comportamento pode ser explicado pela maior concentração de radicais livres na reação.

Dessa forma, verifica-se que o aumento do tempo de reação é essencial para que a conversão das duplas ligações continue ocorrendo. Além disso, para uma conversão completa do mirceno, é necessário a utilização do tetratiol com 4% DMPA – R25 (Figura 12.b).

4.1.2 Teor de Gel

Visando verificar o teor de polímero reticulado produzido nas reações, foi analisado o teor de gel em THF em todas as amostras após a quarta hora de reação. Na Figura 14.a é possível observar que as reações contendo ditiol (R22 e R23) e as reações contendo tetratiol com apenas 1% de DMPA (R24 e R26) apresentaram um teor de polímero reticulado baixo mesmo após a quarta hora reação - não sendo necessário a análise das amostras dos tempos anteriores. Contudo, as reações com tetratiol e 4% de DMPA (R25 e R27) resultaram em teores de polímero reticulado expressivos, principalmente a reação com maior quantidade de tetratiol – R25 – que é exatamente aquela que também apresentou a maior conversão da dupla 3 do mirceno, conforme pode-se observar na Figura 12.b e foi discutido no item 4.1.1.2. Neste sentido, para

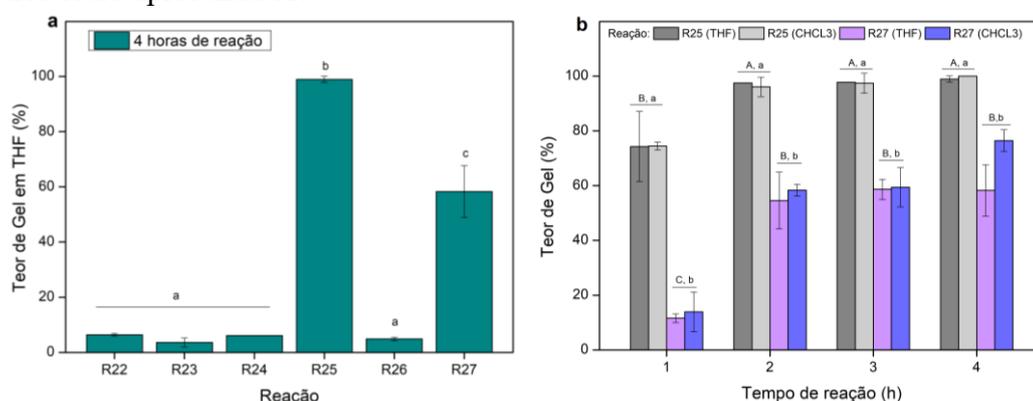
que haja reticulação é necessária a utilização do tetratiol. Além disso, a quantidade de DMPA utilizado nas polimerizações afeta significativamente o aumento do teor de gel. Pereira (2019) utilizou limoneno e encontrou teores de polímero reticulado acima de 85% nas formulações contendo tetratiol, 4% DMPA e 4 h de reação.

Para confirmar a reticulação, a análise de teor de gel foi feita também em clorofórmio. Além disso, para verificar o comportamento dessa reticulação ao longo do tempo, foi analisado o teor de gel após cada hora de reação (14.b). Na Figura 14.b pode-se notar, em primeiro lugar, que não há diferença estatística entre a análise com os diferentes solventes em nenhuma reação e em nenhum tempo de reação. Portanto, comprova-se o teor de reticulado em cada uma delas. Em segundo lugar, é possível observar que o teor de gel na primeira hora de reação possui diferença estatística das horas subsequentes tanto na R25 quanto na R27. Na R25, o teor de reticulação iniciou-se em cerca de 75% e a partir da segunda hora de reação aumentou cerca de 25% chegando a quase 100% de reticulação. Em seguida, manteve-se constante até a quarta hora de reação. Na R27, o teor de reticulação iniciou-se em cerca de 15%. Da primeira para a segunda hora o aumento foi de aproximadamente 350% e alcançou o teor de 55% de reticulação. Em seguida, manteve-se constante até a quarta hora de reação.

Constata-se então que 2 horas de reação é tempo suficiente para chegar na reticulação máxima em cada uma dessas reações.

A seguir, na Tabela 5, é possível observar o produto final obtido e essas diferenças descritas de forma visual.

Figura 14 - Teor de gel das polimerizações tiol-eno entre o mirceno e o ditiol e/ ou tetratiol após a quarta hora de reação (a), e o comparativo do teor de gel com diferentes solventes das polimerizações que contém tetratiol com 4% de DMPA em todos os tempos de reação (b). Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.



Fonte: Autora (2022).

Tabela 5 - Produto final obtido das polimerizações tiol-eno do mirceno com ditiol e/ ou tetratiol.

Reação	Tempo de reação (h)	Relação molar		Produto Final
		Mirceno:Ditiol:Tetratiol (mol:mol:mol)	Iniciador (mol%)*	
R22.4	4	1:1:0	1	
R23.4	4		4	
R24.4	4	2:0:1	1	
R25.1	1			
R25.2	2		4	
R25.4	4			
R26.4	4	1:0,5:0,25	1	
R27.1	1			
R27.2	2		4	
R27.4	4			

Fonte: Autora (2022).

4.1.3 Massas Molares

Para as reações que não resultaram em um teor de reticulação expressivo, foi possível avaliar o aumento da massa molar ao longo do tempo de reação.

4.1.3.1 Viscosidade

A viscosidade foi analisada no reômetro de placas paralelas a 20°C nas amostras líquidas, ou seja, naquelas que não apresentavam alto teor de reticulação para não danificar o equipamento.

A propriedade reológica mais importante para polímeros fundidos é a viscosidade, uma vez que está relacionada com a estrutura molecular e as respectivas propriedades do material. Em geral, polímeros fundidos são classificados como fluidos newtonianos, uma vez que não apresentam variação na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, como pode-se observar na Figura 15. Em alguns casos as interações da estrutura podem se romper temporariamente e diminuir a viscosidade (BRETAS e D'ÁVILA, 2005).

Na Figura 15.a, é possível observar que na primeira hora de reação as viscosidades iniciaram com valores bem próximos, tanto para 1% de DMPA quanto para 4% DMPA - R22 e R23, respectivamente. Após 4 h de reação, a R22 apresentou um pequeno aumento da viscosidade e a R23 (4% de DMPA) um aumento substancial – cerca de 700%. Dessa forma, torna-se evidente a importância do aumento da quantidade de DMPA para as reações com ditiol para o consequente aumento da massa molar.

Na Figura 15.b, percebe-se que a viscosidade do polímero formado na polimerização com tetratiol e 1% DMPA (R24) na primeira hora de reação já era superior à viscosidade da quarta hora reação da polimerização com ditiol e 4% de DMPA (R23 – Figura 15.a). Com o decorrer do tempo, a reação continuou acontecendo e a viscosidade foi aumentando. Da primeira para a segunda hora esse aumento foi de aproximadamente 250%, da segunda hora para a terceira hora e da terceira hora para a quarta hora o aumento foi cerca de 40%. Esse aumento evidencia a importância do tempo de reação para o crescimento do polímero, apesar de praticamente não afetar a conversão global dos monômeros após 1 h de reação, Figura 11.

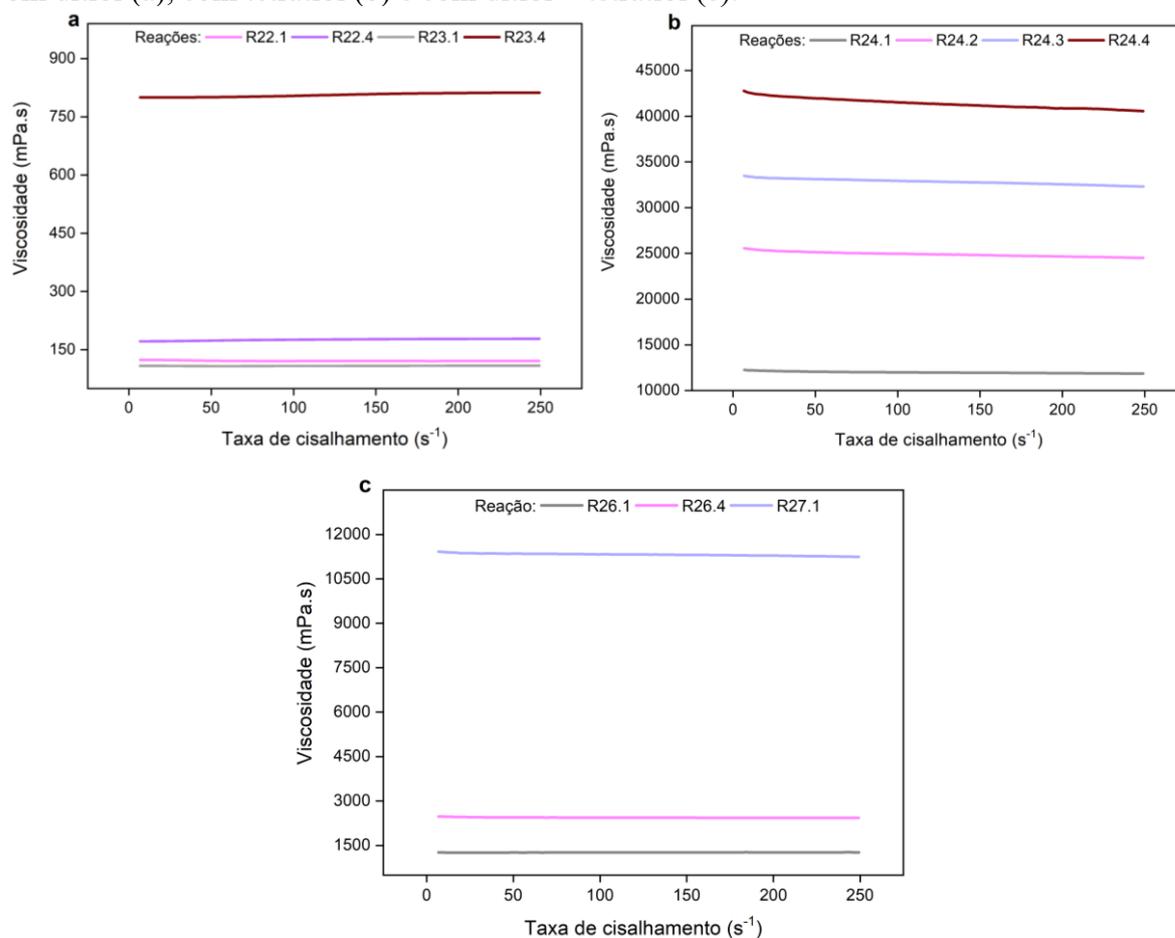
Ainda com 1% de DMPA, porém com menor quantidade molar de tetratiol e com adição de ditiol (R26 – Figura 15.c), nota-se uma viscosidade menor na primeira hora de reação e um aumento de cerca de 100% para a quarta hora de reação. Contudo, com o aumento da quantidade de DMPA observa-se um aumento de 700% (R27) no valor da viscosidade na primeira hora de reação. Isso, evidencia novamente o efeito do aumento de DMPA na conversão das diferentes duplas do mirceno e, conseqüentemente, da massa molar do polímero.

Liu et al. (2017) realizou o estudo de reações tiol-eno fotoiniciadas para formações de polímeros supramoleculares reticulados e percebeu que quanto maiores e mais agregadas

estavam as cadeias poliméricas, maior a viscosidade do material. Du et al. (2020) ao comparar as propriedades viscoelásticas de diferentes polímeros constatou que na amostra que continha o monômero que aumentava a frequência da reticulação, a viscosidade do produto aumentou. Ainda, Duarte (2011) promoveu um estudo de caracterização de polímeros para uma indústria de cosméticos e comprovou que, com a finalidade de que as formulações cosméticas apresentassem estabilidade, é necessário utilizar polímeros viscosos e que conseqüentemente possuam cadeias com rede tridimensional. A estabilidade é verificada pois polímeros reticulados influenciam positivamente a reologia do sistema, uma vez que aumenta-se a viscosidade dele.

Neste sentido, além do aumento do tempo de reação e do aumento de DMPA, a utilização do tetratiol mostra-se muito necessária para que ocorra o aumento da cadeia polimérica, aumento da viscosidade do produto e o conseqüente avanço do material em questão para promissoras aplicações.

Figura 15 - Viscosidade dinâmica do polímero formado nas polimerizações tiol-eno do mirceno com ditiol (a), com tetratiol (b) e com ditiol + tetratiol (c).



Fonte: Autora (2022).

4.1.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Na Tabela 6, estão apresentadas as massas molares médias das polymerizações em que constata-se total congruência com os resultados de viscosidade discutidos anteriormente no tópico 4.1.3.1. Ao longo da discussão, na Figura 16, pode-se notar que o comportamento entre essas viscosidades e os valores das massas molares médias mássicas é muito similar. Nas reações com ditiol percebe-se um aumento de 100% da massa molar média mássica quando aumenta a quantidade de DMPA (R22 e R23) – Tabela 6. Pereira (2019) obteve um aumento de 80% quando aumentou a concentração de DMPA de 1 para 4% quando realizou a fotopolimerização do limoneno com ditiol. Na Figura 17.a, percebe-se um deslocamento da curva de distribuição de massa molar para os locais onde detecta-se as massas molares maiores com o aumento da quantidade de DMPA. Assim como, também há aumento da viscosidade entre essas reações (Figura 16).

Já nas reações com tetratiol e com 1% de DMPA (R24), verifica-se que a massa molar na primeira hora de reação é superior à massa molar após a quarta hora de reação com ditiol e 4% de DMPA (Figura 16). Além disso, com o tempo a massa molar aumenta, com exceção da segunda hora de reação. Para a preparação da amostra após a segunda hora de reação filtra-se a solução de polímero com o solvente (CHCl_3) e durante esse processo pode ter ficado retido alguma molécula de massa molar maior. Na Figura 17.b pode-se observar que a curva R24.2 é a que está menos deslocada nos locais de massas molares maiores.

Nas reações com tetratiol e ditiol e 1% DMPA (R26) não houve aumento da massa molar média mássica (M_w) com o tempo de reação. Contudo, observa-se aumento de 350% de M_w quando aumenta-se a quantidade de DMPA (de 1 para 4% - R26 e R27). É importante ressaltar que dentre essas reações analisadas, a R27 foi a que obteve o maior teor de gel ($13,9\% \pm 7,2$) – item 4.1.2, e que obteve maior massa molar mássica e maior dispersão (Figura 17.c).

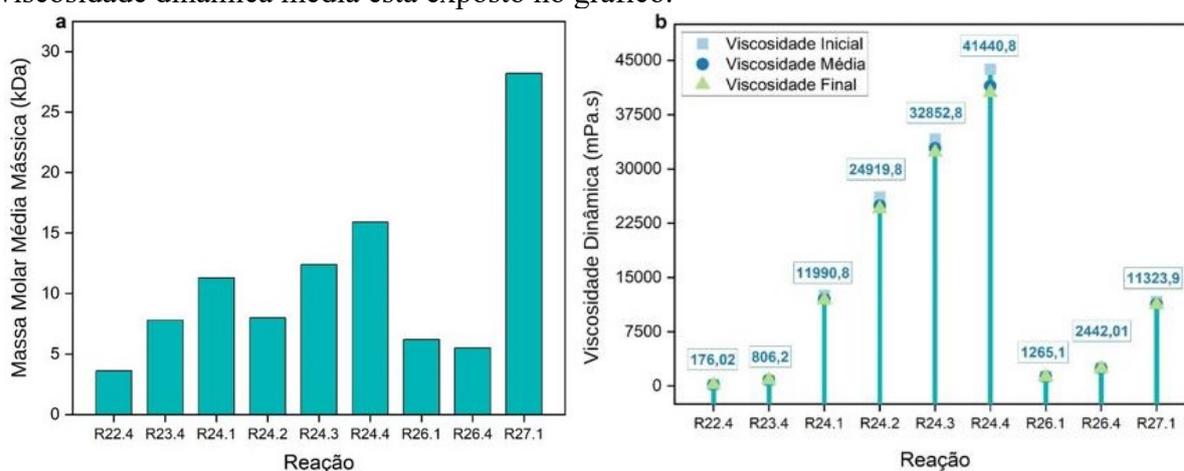
Tabela 6 - Massas molares médias mássica (Mw) e numérica (Mn) e dispersão (Đ) das polymerizações tiol-eno do mirceno com 2,2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol e/ ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, DMPA como iniciador e determinadas por GPC em clorofórmio.

Reação	Tempo de reação (h)	Mirceno:Ditiol:Tetratiol (mol:mol:mol)	Iniciador (mol%)*	GPC (CHCl ₃)		
				Mn (kDa)	Mw (kDa)	Đ
R22.4	4	01:01:00	1	1,1	3,6	3,3
R23.4	4		4	1,5	7,8	5,3
R24.1	1	02:00:01	1	1,7	11,3	6,8
R24.2	2			1,8	8,0	4,5
R24.3	3			2,0	12,4	6,2
R24.4	4			2,5	15,9	6,3
R26.1	1			1,4	6,2	4,5
R26.4	4	01:0,5:0,25	1	1,6	5,5	3,5
R27.1	1		4	2,0	28,2	14,0

* Em relação ao mirceno.

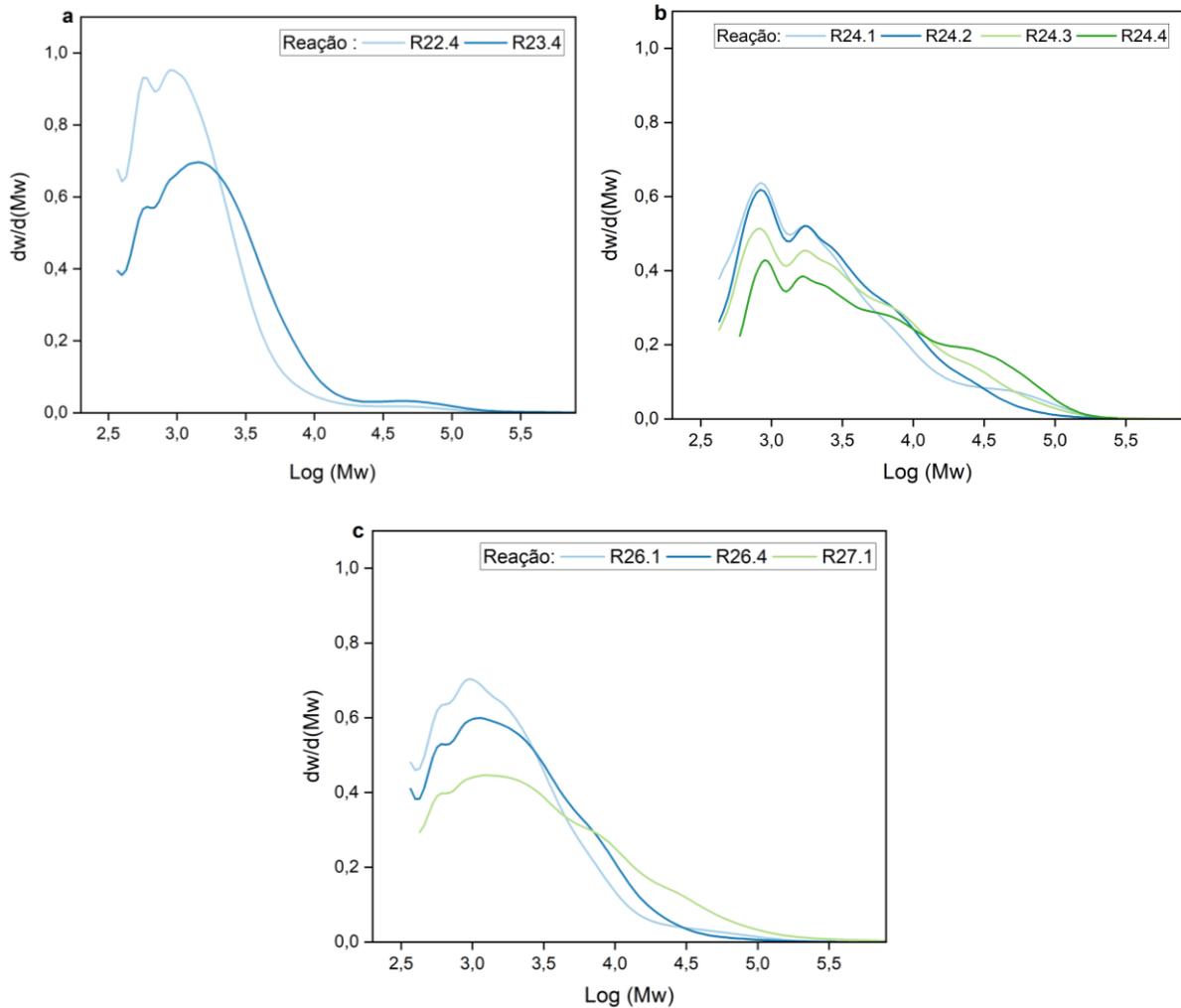
Fonte: Autora (2022).

Figura 16 - Comparação entre a massa molar média mássica (Mw) determinadas por GPC em clorofórmio de todas as reações analisadas (a) e as respectivas viscosidades dinâmicas que estão demonstradas pelas viscosidades iniciais, médias e finais do ensaio reológico (b) – O valor da viscosidade dinâmica média está exposto no gráfico.



Fonte: Autora (2022).

Figura 17 - Comparação entre as curvas de distribuição de massas molares das polimerizações tiol-eno do mirceno com ditiol utilizando 1 e 4% de DMPA (R22 e R23, respectivamente, na quarta de reação) (a), com tetratiol e 1% de DMPA (R24) após 1, 2, 3 e 4 horas de reação (b) e com ditiol + tetratiol com 1 e 4% de DMPA (R26 e R27, respectivamente) (c).



Fonte: Autora (2022).

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

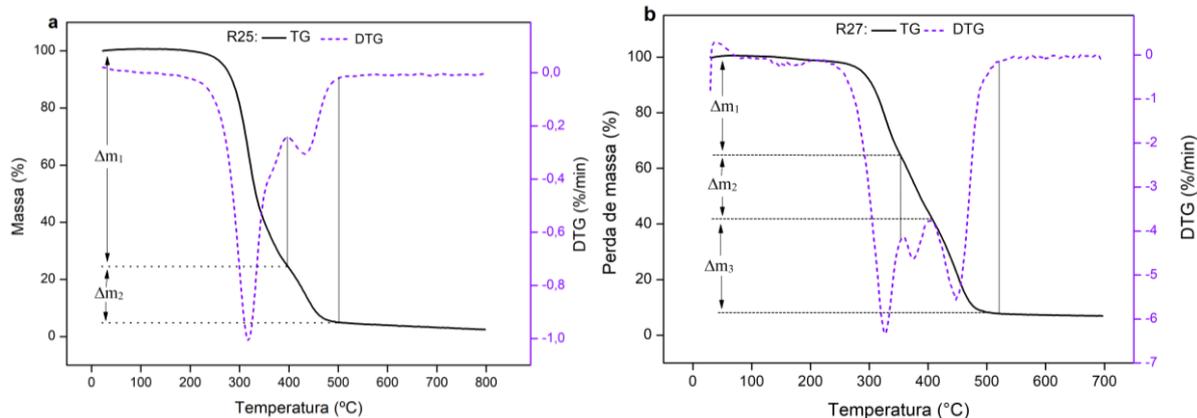
A termogravimetria (TG) é uma caracterização muito utilizada para verificar como o material se comporta, em relação a sua degradação, quando é submetido a um aquecimento controlado (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

A Figura 18.a apresenta a curva TG do polímero produzido na fotopolimerização tiol-eno do mirceno com tetratiol e 4% de DMPA (R25). Nessa curva, é possível verificar uma decomposição térmica em mais de uma etapa. Assim como, ocorre na curva do material com ditiol e tetratiol com 4% de DMPA (R27) – Figura 18.b. Com a curva de DTG, a derivada da

curva de TG, consegue-se ter uma visão mais detalhada dessa decomposição, uma vez que evidencia essas pequenas alterações e assim, pode-se de fato saber em quantas etapas ocorreu o processo de degradação (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). Além disso, a perda de massa em cada etapa pode ser determinada, de forma aproximada, por extrapolação (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). Dessa forma, é possível observar, na Figura 18.a, que a decomposição do R25 aconteceu em duas etapas, visto que a curva possui dois picos. Isso já era esperado já que o material é formado de dois monômeros diferentes – mirceno e tetratiol. Assim como, na Figura 18.b observa-se que a decomposição do R27 que é formado por três monômeros (mirceno, ditiol e tetratiol) aconteceu em três etapas. A perda de massa em cada uma delas e as respectivas temperaturas de decomposição podem ser observadas na Figura 18 e estão apresentadas na Tabela 7. Ainda, nota-se que os polímeros foram termicamente estáveis até 234°C para a R27 e 222°C para a R25. Cardoso (2016) produziu um polímero tiol-eno de um ω -dieno com ditiol em miniemulsão e a partir da TGA, verificou que a instabilidade térmica do material iniciou em torno de 250°C. Vanderbergh et al (2014) também verificou estabilidade térmica em torno de 250°C para um polioéster composto por diacrilatos, ditiol e diferentes reticulantes como tetratiol. Em contrapartida, Sarkar e Bhowmick (2014) realizou o estudo da polimerização do mirceno via radicais livres, iniciado por persulfato de amônio, em emulsão e utilizando SDS como surfactante e constatou estabilidade térmica até, aproximadamente, 150°C.

Dessa forma, torna-se evidente o aumento da estabilidade das estruturas de um polímero tiol-eno a altas temperaturas. Assim como, o aumento de estabilidade térmica do polímero utilizando mirceno quando utilizado em polimerização tiol-eno.

Figura 18 - Análise de TGA das polimerizações tiol-eno do mirceno com tetratiol e 4% de DMPA – R25 (a), e com ditiol + tetratiol e 4 % de DMPA – R27 (b).



Fonte: Autora (2022).

Tabela 7 - Resultados de temperatura de início de degradação (T_{onset}), temperatura máxima de degradação (T_{peak}), temperatura de fim de degradação (T_{endset}) e porcentagem de perda de massa determinados a partir das curvas de DTG do polímero das fotopolimerizações tiol-eno do mirceno com tetratiol e 4% DMPA (R25) e com tetratiol + ditiol com 4% de DMPA (R27).

Reação	Etapas	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de Massa (%)
R25	1 ^a	222	319	397	74
	2 ^a	397	431	501	20
	Total	222	-	501	94
R27	1 ^a	234	328	358	34
	2 ^a	358	375	405	23
	3 ^a	405	448	522	34
	Total	234	-	522	91

Fonte: Autora (2022).

4.2 REAÇÕES DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO ENTRE O MIRCENO E O 2,2'-(ETHYLENEDIOXY)DIETHANETHIOL E/ OU TETRAQUIS(3-MERCAPTOPROPIONATO) DE PENTAERITRITOL

As formulações das reações anteriores que apresentaram os melhores resultados entre elas, em relação à conversão das duplas ligações do mirceno, ao teor de reticulação e massa molar, foram adaptadas para serem realizadas em miniemulsão visando a produção de nanopartículas poliméricas e a verificação do efeito da técnica de polimerização nas características do polímero formado. Neste sentido, foram realizadas análises de gravimetria, ^1H RMN, teor de gel, viscosidade e massa molar para comparação com os resultados obtidos com as técnicas de polimerização em massa e em solução, discutidos no item 4.1. Adicionalmente, a distribuição do tamanho de partícula foi avaliada após a produção e após 60 dias para avaliar a estabilidade. A estabilidade também foi avaliada em função do potencial zeta. Ainda, por fim, a morfologia da nanopartícula foi verificada.

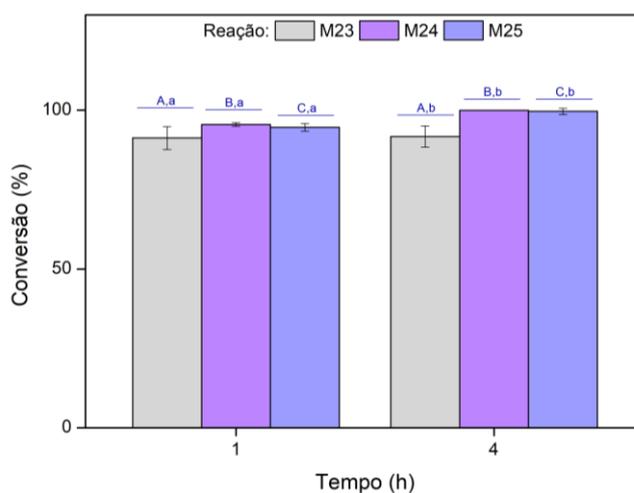
4.2.1 Consumo das ligações duplas do mirceno e conversão global dos monômeros

Para verificar a conversão das reações foi analisado a gravimetria e a conversão por ^1H RMN.

4.2.1.1 Conversão global dos monômeros

Para determinar a conversão global dos monômeros nas reações em miniemulsão, foram realizadas análises gravimétricas assim como nas reações em massa e em solução. Na Figura 19, pode-se observar que a partir da primeira hora e em todas as formulações, a conversão foi superior a 90%, comportamento similar ao das reações em massa e solução discutidas no item 4.1.1.1. Ademais, não houve diferença estatística no valor da conversão entre as formulações no mesmo tempo de reação e nem para cada formulação indo da primeira para a quarta hora de reação.

Figura 19 - Conversão global dos monômeros, determinada por gravimetria, das fotopolimerizações em miniemulsão entre o mirceno com ditiol e 4% de DMPA (M23) ou com tetratiol e 1% ou 4% de DMPA (M24 e M25 respectivamente). Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.



Fonte: Autora (2022).

4.2.1.2 Consumo das duplas do mirceno

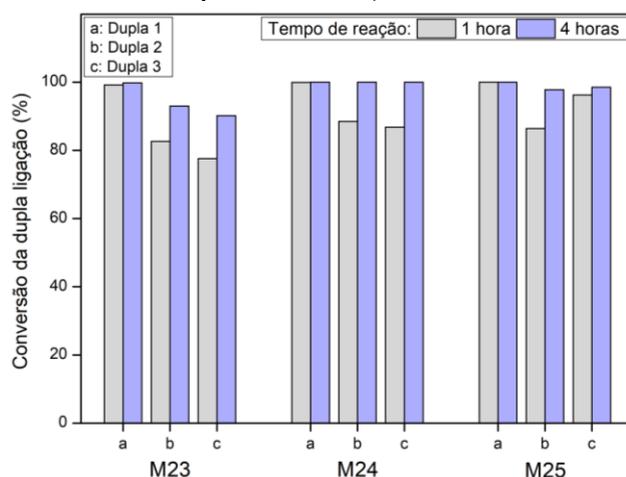
Para obter mais detalhes do rendimento da reação e conseguir analisar o consumo de cada dupla ligação do mirceno, assim como nas reações em massa e em solução, foi realizada análise por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H RMN). Na Figura 20, em todas as reações, pode-se observar que, tal como em massa (item 4.1.1.2), o consumo da dupla 1 já era quase 100% na primeira hora de reação. Na polimerização envolvendo tetratiol e 4% de DMPA pode-se observar um comportamento parecido com o da reação em solução, uma vez que nessa também já haviam sido alcançadas conversões elevadas de todas as duplas. Contudo, na reação com ditiol (M23) e na reação com tetratiol e 1% de DMPA (M24), para o consumo das duplas

2 e 3 as polimerizações em miniemulsão mostraram-se muito mais eficientes, já na primeira hora de reação. Isso indica que, de certa forma, ocorreu o efeito de compartimentalização radicalar nas reações tiol-eno em miniemulsão. Esse evento pode ser explicado devido a solubilidade do iniciador (DMPA) nos monômeros (fase orgânica) e isso faz com que a reação inicie dentro das gotas. Esse efeito acontece quando cada gota formada contém 1 ou menos radicais e assim, a terminação é suprimida, uma vez que nas reações tiol-eno a terminação acontece quando dois radicais se combinam. Com a polimerização, aumenta-se a concentração de polímero nas partículas e conseqüentemente aumenta-se a viscosidade delas (COSTA et al., 2013). O aumento de viscosidade dificulta o movimento dos radicais e conseqüentemente dificulta a terminação da reação (CAPELETTO et al., 2018) (COSTA et al., 2013). Dessa forma, torna-se evidente que a reação fica favorecida e promove uma maior conversão das duplas ligações do mirceno. Com isso, esse efeito vai promover um respectivo aumento do teor de gel, aumento da viscosidade e da massa molar do polímero final.

Capeletto et al. (2018) concluiu que a reação é favorida a medida que aumenta-se a quantidade de partícula com apenas um radical. Portanto, ocorre o efeito de compartimentalização desde que a estequiometria da reação não seja comprometida.

Machado et al. (2017) verificou um aumento no crescimento das cadeias poliméricas das reações de polimerização tiol-eno quando realizada em miniemulsão em comparação com as realizadas em massa. Esse aumento também foi explicado devido ao efeito de compartimentalização.

Figura 20 - Conversão das duplas ligações do mirceno determinada por ^1H RMN das polimerizações entre o mirceno e ditiol com 4% de DMPA (M23) ou entre mirceno e tetratiol com 1% e 4% de DMPA (M24 e M25, respectivamente).



Fonte: Autora (2022).

4.2.2 Teor de Gel

Para medir o teor de polímero reticulado produzido em miniemulsão e comparar com o teor produzido em massa e solução, foi realizada a análise de teor de gel das formulações M23, M24 e M25.

Para a formulação com ditiol (M23), é possível observar, na Figura 21, que o teor de polímero reticulado na primeira hora de reação em miniemulsão aumentou cerca de 150% em relação ao teor de polímero reticulado após 4 horas de reação em massa (R23 – discutido no item 4.1.2). Ainda sobre a formulação M23, na Figura 21, percebe-se claramente uma diferença estatística com um aumento de 100% no teor de gel quando se aumenta o tempo de reação de 1 hora para 4 horas. Dessa forma, torna-se evidente que para aumentar a reticulação, é necessário o aumento do tempo e da preparação dessa formulação com essa técnica em questão.

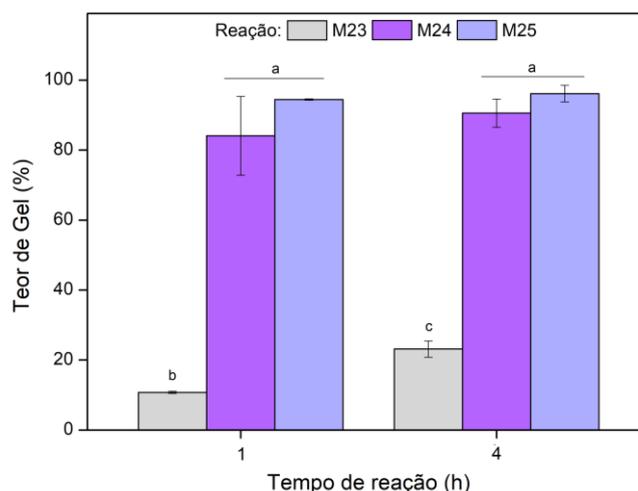
Para as formulações com tetratiol e 1% de DMPA (M24), nota-se uma considerável diferença no teor de polímero reticulado produzido em miniemulsão em comparação com o produzido em solução. Na Figura 20, observa-se que na primeira hora de reação o teor de polímero reticulado foi de aproximadamente 80%, um aumento de cerca de 375% do teor de polímero reticulado após a quarta hora de reação quando preparado em solução (R24 – discutido no item 4.1.2).

Por fim, para as formulações com tetratiol e 4% de DMPA (M25), nota-se que a partir da primeira hora de reação o teor de gel encontrado experimentalmente foi de aproximadamente 95% e sem diferença estatística para a quarta hora de reação. O teor de gel na reação feita em solução, discutido no item 4.2.3, precisou de 2 horas de reação para alcançar esse valor máximo de teor de gel.

O aumento do teor de gel nas polimerizações em miniemulsão está diretamente relacionado com o aumento do consumo das duplas ligações do mirceno e conseqüentemente com o efeito de compartimentalização de radicais livres.

Neste sentido, a polimerização em miniemulsão se mostrou mais eficaz para a promoção da reticulação de polímeros.

Figura 21 - Teor de gel em CHCl_3 das fotopolimerizações em miniemulsão entre o mirceno e o ditiol ou tetratiol após a primeira e a quarta hora de reação. Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.



Fonte: Autora (2022).

4.2.3 Massas Molares

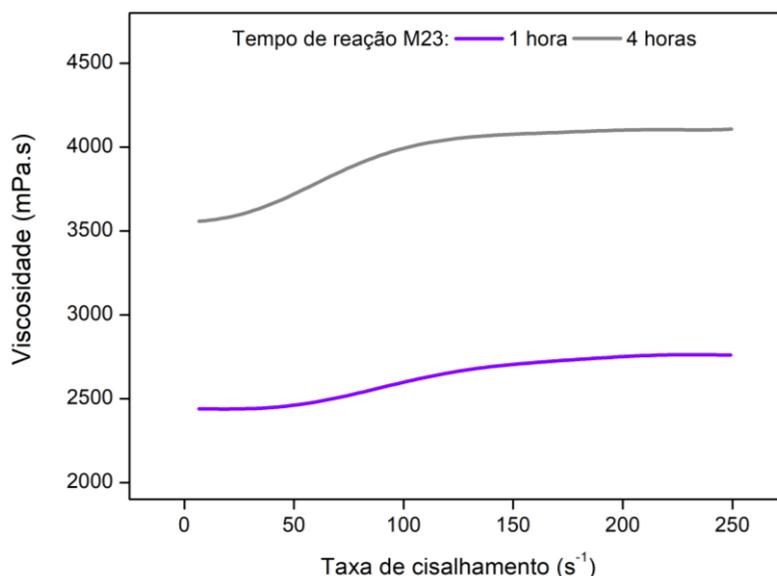
Para as reações em miniemulsão só foi possível avaliar o aumento da massa molar ao longo do tempo da reação M23 (Ditiol e 4% DMPA), uma vez que as outras resultaram em um teor de reticulação expressivo.

4.2.3.1 Viscosidade

A viscosidade foi analisada no reômetro a 20°C nas amostras líquidas, assim como nas produzidas em massa.

Na Figura 22, é possível observar que na primeira hora de reação a viscosidade variou em torno de 2600 mPa.s, sendo que a mesma reação feita em massa variou a viscosidade em torno de 100 mPa.s na primeira hora de reação e após a quarta hora de reação esse valor chegou a 750 mPa.s. Ou seja, a viscosidade da primeira hora de reação feita em miniemulsão teve um aumento de aproximadamente 175% em relação a quarta hora da reação realizada em massa. Dessa forma, torna-se evidente o aumento da eficácia e da velocidade da reação em miniemulsão. Além disso, na Figura 22, é possível notar que da primeira para a quarta hora de reação ainda consegue-se verificar um aumento de 50%.

Figura 22 - Viscosidade dinâmica das fotopolimerizações em miniemulsão do mirceno com ditiol (M23).



Fonte: Autora (2022).

4.2.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Na Tabela 8, estão apresentadas as massas molares médias da polimerização após 4 horas de reação da M23 (Ditiol e 4% de DMPA) e o comparativo entre a mesma reação em massa. É possível constatar que o aumento da massa molar média mássica (M_w) aumentou em 250% quando feita em miniemulsão. Esse resultado possui total congruência com os resultados de viscosidade discutidos anteriormente no tópico 4.2.3.1 e de conversão das duplas do mirceno (item 4.2.1.2). Assim como, pode-se observar que a reação com tetratiol e 1% de DMPA quando feita em solução (R24) foi possível analisar a sua massa molar. Já quando realizada em miniemulsão (M24), o produto reticulou e já contém massa molar alta o suficiente que não conseguimos medir nos equipamentos. Resultado que também possui congruência com os obtidos e discutidos para teor de gel (item 4.2.2).

Machado et al. (2017) produziu um polímero tiol-eno em massa e em miniemulsão e também constatou um aumento do peso molecular de todas as suas formulações quando feitas em miniemulsão. Além disso, obteve massas molares médias mássicas (M_w), aproximadamente, 20 Kda em suas formulações contendo SDS e ditiol.

Cardoso (2016) obteve massas molares médias mássicas entre 18 a 30 Kda nas polimerizações tiol-eno em miniemulsão com Ditiol.

Tabela 8 - Massas molares médias numérica (Mn) e Mássica (Mw) e dispersão (Đ) das polimerizações tiol-eno do mirceno, em massa ou solução e os respectivos resultados em miniemulsão, com 2,2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritiol, DMPA como iniciador e determinadas por GPC em clorofórmio.

Reação	Polimerização	GPC (CHCl ₃)		
		Mn (kDa)	Mw (kDa)	Đ
Ditiol e 4% de DMPA	Massa	1,5	7,8	5,3
	Miniemulsão	2,3	20,0	8,8
Tetratiol e 1% DMPA	Solução	2,5	15,9	6,3
	Miniemulsão	Reticulação expressiva		
Tetratiol e 4% DMPA	Solução	Reticulação expressiva		
	Miniemulsão	Reticulação expressiva		

Fonte: Autora (2022).

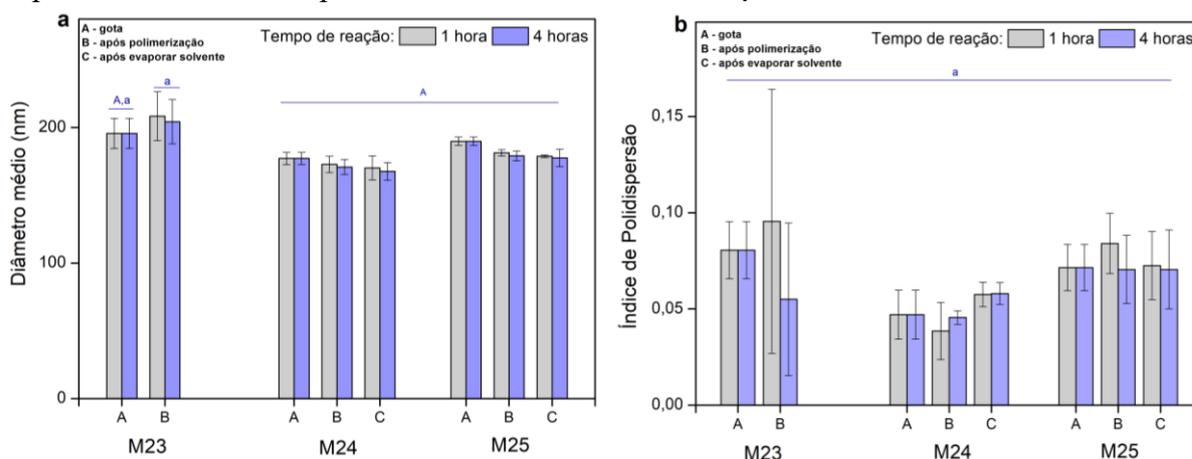
4.2.4 Tamanho médio de partícula

As nanopartículas poliméricas obtidas, a partir da fotopolimerização em miniemulsão, apresentaram diâmetro médio em intensidade de partícula dentro de uma faixa estreita de 167 e 208 nm para todas as formulações propostas (Figura 23.a). Além disso, o diâmetro médio da gota para todas as formulações foi igual estatisticamente, dentro do erro de 0,05, o que atribui constância ao processo de preparação. Para as formulações com tetratiol (M24 – 1% de DMPA e M25 – 4% DMPA), o diâmetro médio se manteve sem diferença estatística durante todo o processo de produção, ou seja, o diâmetro da gota, foi igual estatisticamente ao diâmetro das partículas de polímero após a polimerização e igual estatisticamente ao diâmetro após evaporação do solvente. Assim como, o diâmetro médio de todas essas etapas é igual estatisticamente entre as duas formulações. Para a formulação com ditiol (M23 – 4% DMPA) o mesmo aconteceu, o diâmetro médio da gota não teve diferença estatística em relação ao diâmetro médio das partículas de polímero após a polimerização. Como nas reações com ditiol não foi necessário a adição de clorofórmio para solubilização, essa formulação não possui a etapa de evaporação do solvente (C).

Na Figura 23.b, observa-se que o índice de polidispersão se manteve abaixo de 0,01 em todas as formulações e em todas as etapas sem diferença estatística entre eles, o que indica a reprodutibilidade do processo.

Machado (2015) obteve tamanhos médios de partícula variando entre 170 a 224 nm para as suas formulações de polimerização tiol-eno utilizando ditiol. Cardoso (2016) em suas formulações com Ditiol nas polimerizações tiol-eno, obteve tamanhos médios de partícula de 200 nm.

Figura 23 - Diâmetro médio em intensidade (a) e índice de polidispersão (b) da gota (A), das partículas após polimerização (B) e após evaporação do solvente (C) das polimerizações em miniemulsão do mirceno com ditiol e 4% de DMPA (M23) ou com tetratiol e 1% ou 4% de DMPA (M24 e M25 respectivamente). Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.



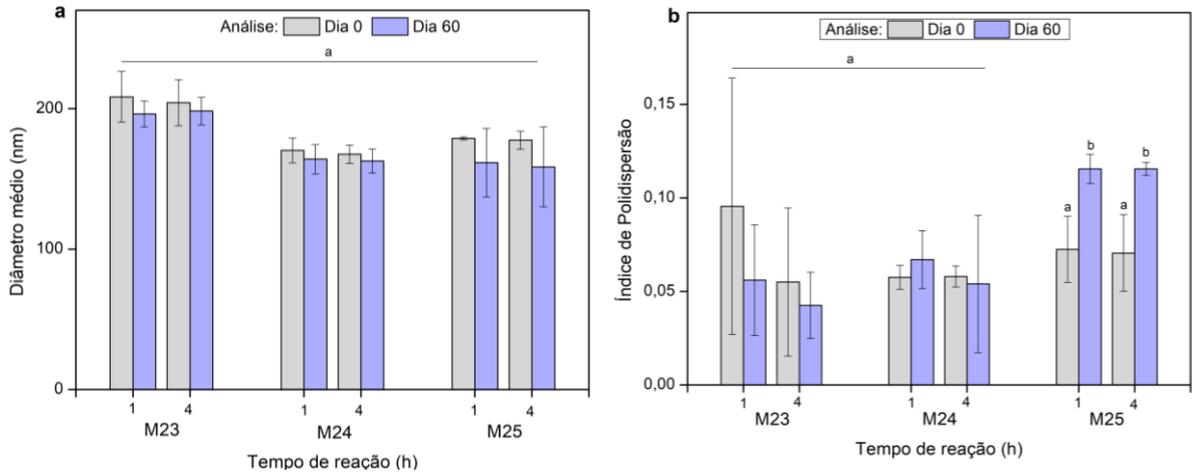
Fonte: Autora (2022).

4.2.5 Estabilidade Estática

O diâmetro médio das partículas e o índice de polidispersão após 60 dias da produção foi medido e pôde ser comparado com o diâmetro médio e o PDI no dia 0. A partir disso, é possível observar, na Figura 24.a, que não houve diferença estatística do dia 0 ao dia 60 no diâmetro médio das partículas em todas as formulações. Contudo, diferentemente das outras formulações, o índice de polidispersão (24.b) apresentou diferença estatística entre o dia 0 e o dia 60 na formulação com o tetratiol e 4% de DMPA (M25). Porém, ainda ficou próximo de 0,1, indicando distribuição monodispersa com estabilidade coloidal (STANKIEWSKI, 2015) (SOUZA et al., 2012) (CHASSOT, 2013).

Portanto, todas as formulações denominam-se estáveis estaticamente.

Figura 24 - Estabilidade das nanopartículas a partir da comparação entre o diâmetro médio medido após a partícula ser produzida e após 60 dias (a) assim como, a comparação do índice de polidispersão (b) entre o dia 0 e o dia 60. Os valores representados são referentes às médias das duplicatas. O erro e a respectiva análise estatística estão apresentados.



Fonte: Autora (2022).

4.2.6 Potencial Zeta

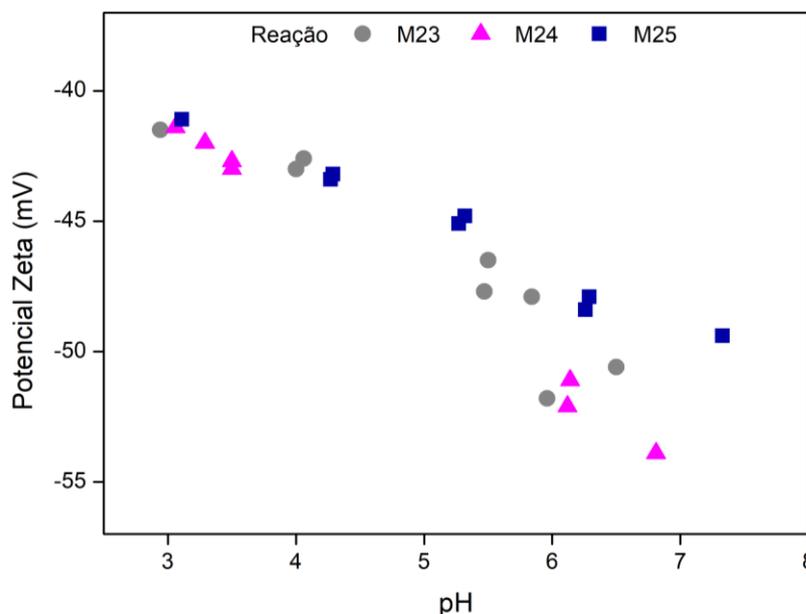
O Potencial zeta é uma análise muito utilizada para verificar a estabilidade de dispersões, uma vez que está relacionado com repulsão eletrostática entre as partículas. Para que um sistema seja estável é necessário que as forças de atração de Van der Waals sejam superadas pelas forças de repulsão eletrostática e/ou estérica. Dessa forma, a agregação e a coalescência de partículas são dificultados. Portanto, valores altos do potencial zeta em módulo (>30mV) são essenciais para promover estabilidade ao sistema (HAN et al., 2008).

Na Figura 25, pode-se observar que em todas as formulações, dentro da faixa de pH de 3 a 7, o potencial zeta permaneceu com valores negativos e altos em módulo, em função do uso de surfactante aniônico (SDS). Ainda, nota-se que em pH mais elevado a estabilidade do sistema foi aumentando. Isso ocorre porque, conforme aumenta-se o pH, aumenta-se a formação de cargas negativas no sistema (OH⁻) e dificulta-se ainda mais a interação entre as partículas.

Fogolari (2017) utilizou um copolímero de metacrilato de metila de ácido acrílico para incorporar progesterona e avaliar sua liberação. O potencial zeta das nanocápsulas utilizadas variaram de -38,8 a -46,3 mV e apresentaram tamanhos médios de partícula, índices de polidispersão e eficiência de encapsulação satisfatórios para o estudo em questão. Assim como Battisti (2021), que encapsulou óleo de melaleuca em nanopartículas poliméricas de poli-e-

caprolactona, que obteve potencial zeta de aproximadamente -38 mV. Neste sentido, o material produzido mostra-se muito promissor para a encapsulação e ainda, resiste a variações de pH.

Figura 25 - Potencial zeta em função do pH dos látexes produzidos nas polimerizações em miniemulsão do mirceno com ditiol ou tetratiol.

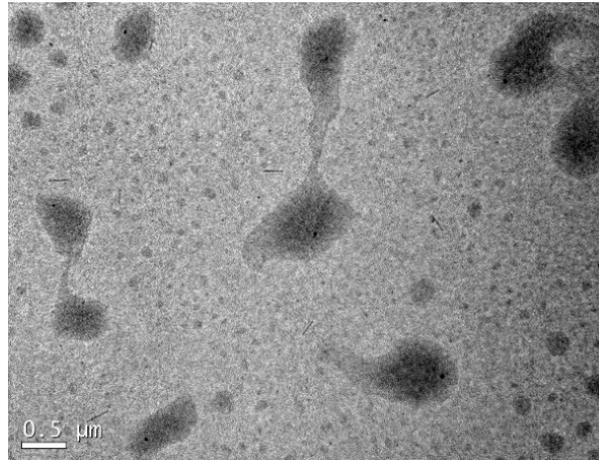


Fonte: Autora (2022).

4.2.7 Morfologia das nanopartículas

A análise por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada para determinar a morfologia das nanopartículas poliméricas formadas nas polimerizações tiol-eno em minimeulsão. Na Figura 26 (formulação M23 com ditiol), observa-se alguns borrões na imagem, o que indica algumas deformações nas partículas. Isso acontece porque quando as partículas menores entraram em contato com os feixes de luz elas se desfizeram, formando um filme, o que deixou apenas as partículas maiores com uma visualização mais evidente. Nanopartículas de polímeros com temperatura de fusão baixa tendem a apresentar este comportamento quando analisados por TEM. Machado et al. (2017) verificou que o polímero tiol-eno não reticulado e com baixo ponto de fusão, era fundido durante a análise de TEM e principalmente quando aumenta-se a corrente de operação do equipamento.

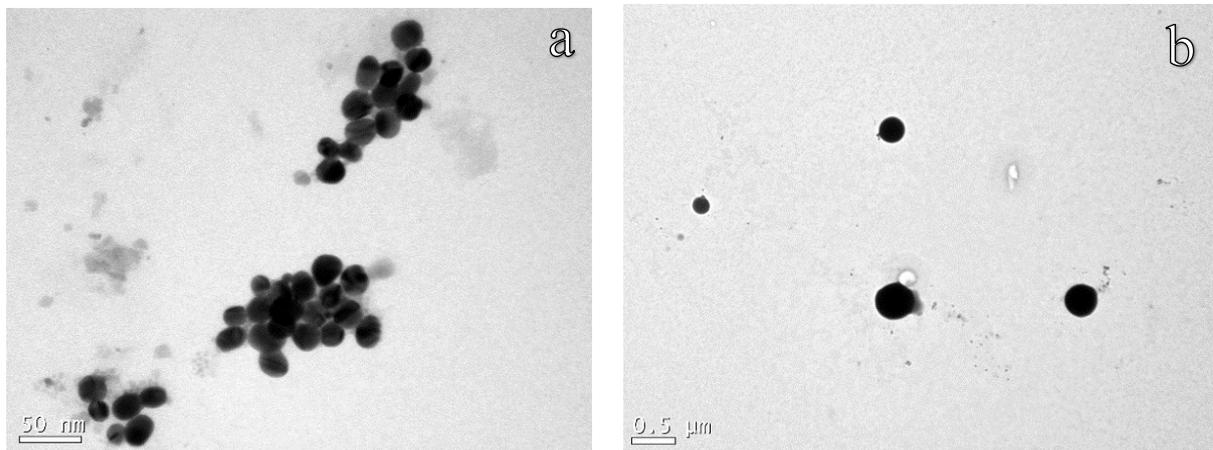
Figura 26 - Imagem de TEM das nanopartículas preparadas via polimerização tiol-eno em miniemulsão contendo ditiol - M23.



Fonte: Autora (2022).

O contrário pode ser observado na Figura 27, com a formulação com tetratiol. As partículas possuem formato esférico, uniforme, denso, com bordas nítidas e coloração intensa. A melhor visualização das nanopartículas dessa reação M25 em comparação com as da reação M23 se deve ao maior teor de polímero reticulado da reação M25, conforme apresentado na Figura 14, impedindo a fusão das nanopartículas quando expostas ao feixe de elétrons. Percebe-se que a maior população se encontra com tamanho em torno de 20 nm (**27.a**) e outras com maior distanciamento e em menor quantidade - 200 nm (**27.b**). A análise no DLS dessa formulação após 60 dias do preparo da amostra foi de 159 ± 28 nm com PDI de $0,12 \pm 0,003$, o que se alinha com o resultado em questão já que se trata do diâmetro médio em intensidade que dá uma peso maior para as partículas maiores.

Figura 27 - Imagem de TEM das nanopartículas preparadas via polimerização tiol-eno em miniemulsão contendo tetratiol e 4% de DMPA - M25.



Fonte: Autora (2022).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As conclusões obtidas ao final do trabalho e as respectivas sugestões para trabalhos futuros estão descritas a seguir.

5.1 CONCLUSÕES

A proposta geral deste trabalho foi produzir e verificar as características do material formado pela fotopolimerização tiol-eno do mirceno em massa, solução e miniemulsão com 2,2'-(etilenodioxi)dietanotiol (ditiol) e/ ou tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, (tetratiol) e DMPA como iniciador. A síntese foi bem sucedida e o material formado apresentou propriedades promissoras.

Nas avaliações de rendimento das reações, foi observado que a análise gravimétrica mostrou que todas as reações, tanto em massa e solução quanto em miniemulsão, alcançaram aproximadamente 90% de conversão. Já com a análise de ¹H RMN foi possível detectar que as reações em miniemulsão promoveram uma conversão de todas as duplas do mirceno, tanto com ditiol quanto com tetratiol em apenas 1 hora de reação. As reações em massa alcançaram essa conversão apenas com tetratiol, 4% de DMPA e em 4 horas de reação.

Ao verificar o teor de gel, este apresentou boa concordância com a conversão das duplas ligações do mirceno, constatou-se que as reações em miniemulsão resultaram nos valores mais elevados de teor de gel. A síntese com ditiol e 4% de DMPA obteve teor de gel acima de 20% após 4 horas de reação, enquanto em massa havia sido 3%. Na polimerização em miniemulsão com tetratiol e 1% de DMPA na primeira hora de reação o teor de polímero reticulado já era superior a 80%, enquanto em massa e após 4 horas o teor de gel ainda era 6%. Portanto, nota-se que a técnica se mostrou muito adequada para a produção de material polimérico reticulado.

Além disso, as nanopartículas poliméricas produzidas na miniemulsão apresentaram tamanho médio de partícula dentro de uma faixa estreita de 167 ± 6 e 208 ± 18 nm e PDI abaixo de 0,1 tanto para as formulações com ditiol, quanto com tetratiol. Ainda, se mantiveram sem diferença estatística durante 60 dias, atribuindo estabilidade estática ao material.

As formulações também foram avaliadas quanto ao potencial zeta em função do pH do meio e percebeu-se que quanto maior o pH deste, maior a estabilidade do nanossistema. Todas as formulações apresentaram potencial zeta maior que 40 mV em módulo.

Na análise morfológica das nanopartículas poliméricas foi possível observar que a formulação com tetratiol (mais reticulada) resultou em partículas mais definidas de formato esférico e uniforme, denso, com bordas nítidas e coloração intensa.

Neste sentido, torna-se evidente que o material é muito promissor para a produção de nanopartículas poliméricas. A técnica utilizada foi eficaz e são notáveis as vantagens das nanopartículas formadas para uma potencial aplicação como um nanocarreador polimérico.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 5) Realizar testes com tempos de reação entre 1 e 2 horas para analisar o tempo ótimo exato para teor de gel;
- 6) Realizar um estudo da cinética das reações de fotopolimerização tiol-eno do mirceno;
- 7) Realizar as reações com outras concentrações pensando na conversão das 3 duplas do mirceno para analisar se modifica o teor de gel, viscosidade e aumento de massa molar;
- 8) Realizar a encapsulação de um óleo pouco reativo para verificar as características da nanopartícula polimérica como nanocarreador.

REFERÊNCIAS

AMATO, D. V. et al. Functional, sub-100 nm polymer nanoparticles via thiol-ene miniemulsion photopolymerization. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 31, p. 5625–5632, 2015.

BATTISTI, M. A. Desenvolvimento, caracterização e avaliação da atividade antimicrobiana de nanocápsulas e nanoemulsões contendo óleo essencial de *Melaleuca altrnifolia* Cheel. **Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Farmácia**, 2021.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. **UFSCAR**, v. 2ª edição, p. 257, 2005.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber**, p. 445, 2004.

CAPELETTO, C. A. et al. Modelagem E Simulação Da Polimerização Em Miniemulsão Do Estireno Para a Formação De Nanocápsulas. II Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos, 2018, Curitiba. **Anais do III Simpósio Paranaense de Modelagem, Simulação e Controle de Processos - SIMPROC 2018**. p. 122–129, 2018.

CARDOSO, P. B. Biobased polymeric nanoparticles from castor oil derivatives by ADMET and thiol-ene miniemulsion polymerizations. **Universidade Federal de Santa Catarina** p. 113, 2016.

CAWSE, J. L.; STANFORD, J. L.; STILL, R. H. Polymers from renewable sources. III. Hydroxy-terminated myrcene polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 1963–1975, 1986.

CHASSOT, J. M. Desenvolvimento de nanocápsulas poliméricas para liberação pulmonar do dipropionato de beclometasona. **Universidade Federal de Santa Maria**. 2013.

CLAUDINO, M.; JONSSON, M.; JOHANSSON, M. Thiol-ene coupling kinetics of d-limonene: A versatile “non-click” free-radical reaction involving a natural terpene. **RSC Advances**, v. 3, n. 27, p. 11021–11034, 2013.

COSTA, C. et al. Compartmentalization effects on miniemulsion polymerization with oil-soluble initiator. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 7, n. 5, p. 221–231, 2013.

DELLA MONICA, F.; KLEIJ, A. W. From terpenes to sustainable and functional polymers. **Polymer Chemistry**, v. 11, n. 32, p. 5109–5127, 2020.

DU, Y. et al. Effect of salt-resistant monomers on viscosity of modified polymers based on the hydrolyzed poly-acrylamide (HPAM): A molecular dynamics study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, p. 115161, 2020.

DUARTE, C. M. G. Caracterização Químico-Física de Novos Polímeros Estabilizantes para Formulações da Indústria de Cosméticos. **Universidade de Coimbra**. p.

110, 2011.

FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização. São Carlos, SP: **Editora Booklink**, p. 145. 2004.

FOGOLARI, O. Sistemas Nanoestruturados para Liberação de Progesterona: Nanopartículas Poliméricas, Microemulsão e Nanopartículas Lipídicas Sólidas. **Universidade Federal de Santa Catarina**. 2017.

HAN, F. et al. Effect of surfactants on the formation and characterization of a new type of colloidal drug delivery system: Nanostructured lipid carriers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, n. 1–3, p. 210–216, 2008.

HILSCHMANN, J.; KALI, G. Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization. **European Polymer Journal**, v. 73, p. 363–373, 2015.

HOYLE, C. E.; LEE, T. Y.; ROPER, T. Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 21, p. 5301–5338, 2004.

HOYLE, C. E.; LOWE, A. B.; BOWMAN, C. N. Thiol-click chemistry: A multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 4, p. 1355–1387, 2010.

JOHN, G. et al. Natural monomers: A mine for functional and sustainable materials – Occurrence, chemical modification and polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 92, p. 158–209, 2019.

LIU, X. et al. Cross-linked supramolecular polymers synthesized by photo-initiated thiol-ene click reaction of supramonomers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 355, p. 414–418, 2017.

LOUGHMARI, S. et al. Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to bio-sourced elastomers. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 14, p. 2898–2905, 2012.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros**, v. 17, p. 166–179, 2007.

MACHADO, T. O. Synthesis of poly(thioether-ester) nanoparticles derived from renewable resources via thiol-ene polymerization in miniemulsion. **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2015.

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

MATSUMURA, S. et al. Stability and Utility of Pyridyl Disulfide Functionality in

RAFT and Conventional Radical Polymerizations. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. April, p. 7207–7224, 2008.

MODJINOU, T. et al. Antibacterial networks based on isosorbide and linalool by photoinitiated process. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 6, p. 1094–1100, 2015.

MODJINOU, T. et al. Co-networks poly(Hydroxyalkanoates)-terpenes to enhance antibacterial properties. **Bioengineering**, v. 7, n. 1, p. 23–25, 2020.

NADDEO, M. et al. Stereoselective polymerization of biosourced terpenes β -myrcene and β -ocimene and their copolymerization with styrene promoted by titanium catalysts. **Polymer**, v. 131, p. 151–159, 2017.

OLIVEIRA, M. A. M.; NELE, M.; PINTO, J. C. Polimerização RAFT em miniemulsão. **Polimeros**, v. 23, n. 6, p. 784–797, 2013.

PEREIRA, L. P. S. Polimerização tiol-eno do limoneno usando diferentes tipos de iniciadores. **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2019.

POŁEĆ, K. et al. The effect of major terpenes of the hop essential oil on the mixed monolayers and bilayers imitating bacteria membranes. In search of the natural pesticides. **Journal of Molecular Liquids**, v. 327, 2021.

RAZA, S. et al. Recent trends in the development of biomass-based polymers from renewable resources and their environmental applications. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 115, p. 293–303, 2020.

SAINZ, M. F. et al. A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings. **Polymer Chemistry**, v. 7, n. 16, p. 2882–2887, 2016.

SARKAR, P.; BHOWMICK, A. K. Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: Polymyrcene. **RSC Advances**, v. 4, n. 106, p. 61343–61354, 2014.

SATOH, K. Controlled/living polymerization of renewable vinyl monomers into bio-based polymers. **Polymer Journal**, v. 47, n. 8, p. 527–536, 2015.

SCHLEUSSNER, C. F. et al. Science and policy characteristics of the Paris Agreement temperature goal. **Nature Climate Change**, v. 6, n. 9, p. 827–835, 2016.

SILVA, A. L. B. B. E; SILVA, E. O. DA. Conhecendo materiais poliméricos. **Universidade Federal De Mato Grosso**, p. 84, 2003.

SOUZA, P. M. S. et al. Desenvolvimento de nanocápsulas de poli- ϵ -caprolactona contendo o herbicida atrazina. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 132–137, 2012.

STANKIEWSKI, L. Desenvolvimento tecnológico denanopartículas poliméricas contendo colecalciferol. **Universidade Estadual de Ponta Grossa**, p. 2008–2009, 2015.

TARABLSI, B. et al. Semi-Renewable Latex via Step-Photopolymerisation of Dithiol and Dienic Terpenes. **Green materials, ICE Publishing**, v. 3, p. 93-101 2020.

TILLET, G.; BOUTEVIN, B.; AMEDURI, B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 2, p. 191–217, 2011.

TOVAR, V. A. C. et al. Estudio De La Polimerización En Emulsión Empleando. **Iberoamericana Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 146–155, 2019.

UYGUN, M.; TASDELEN, M. A.; YAGCI, Y. Influence of type of initiation on thiol-ene “click” Chemistry. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 211, n. 1, p. 103–110, 2010.

VANDENBERGH, J. et al. Cross-linked degradable poly(β -thioester) networks via amine-catalyzed thiol-ene click polymerization. **Polymer**, v. 55, n. 16, p. 3525–3532, 2014.

WEEMS, A. C. et al. Terpene- and terpenoid-based polymeric resins for stereolithography 3D printing. **Polymer Chemistry**, v. 10, n. 44, p. 5959–5966, 2019.

WEEMS, A. C. et al. Selective Reactivity of Myrcene for Vat Photopolymerization 3D Printing and Postfabrication Surface Modification. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 1, p. 163–170, 2020.