

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

IVAN JOSÉ DA SILVA JUNIOR

**SÍNTESE E ANÁLISE DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO/D-LIMONENO
SUPPORTADO EM NANOTUBOS DE CARBONO**

MEDIANEIRA

2022

IVAN JOSÉ DA SILVA JUNIOR

**SÍNTESE E ANÁLISE DE COPOLÍMERO DE ESTIRENO /D-LIMONENO
SUPPORTADO EM NANOTUBO DE CARBONO**

**Synthesis and analysis of styrene/D-limonene copolymer supported on carbon
nanotubes**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
licenciado em química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

MEDIANEIRA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

IVAN JOSÉ DA SILVA JUNIOR

**SÍNTESE E ANÁLISE DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO/D-LIMONENO
SUPPORTADO EM NANOTUBOS DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação/
Especialização apresentado como requisito para
obtenção do título de Licenciado Programa da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Data de aprovação: 8/dezembro/2022

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt
Doutorado
Universidade tecnológica Federal do Paraná

Alex Sanches Torquato
Doutorado
Universidade tecnológica Federal do Paraná

Oldair Donizeti Leite
Doutorado
Universidade tecnológica Federal do Paraná

Medianeira

2022

Dedico este trabalho à minha família, pelo suporte e incentivo. Ao meu orientador pela paciência e auxílio durante o processo de realização desse trabalho. Aos amigos que incentivaram a continuação desse curso, tanto colegas de faculdade que ajudaram no processo de formação, quanto aos amigos de fora que incentivaram a ir para o mercado de trabalho nesta área.

AGRADECIMENTOS

Acho que apenas uma página não iria ser o suficiente para colocar todas as pessoas que estiveram presente nesta caminhada junto comigo e de certa forma influenciaram na realização deste trabalho, com palavras e incentivos. Mas se existe um protagonismo forte e decisivo no meu desempenho enquanto aluno e orientado, foi a minha família que me deu o meu suporte e incentivo necessário em momentos de desânimo e de empolgação, ouvindo tudo com atenção e respeito, ao meu pai Ivan agradeço por me incentivar a traçar um caminho justo e honesto, minha mãe Cris que me manteve sempre com o foco no lugar certo, minha irmã Suellyn que esteve sempre na torcida e me deu força durante toda essa caminhada e meus sobrinhos que são minha inspiração para ser alguém melhor por eles.

Agradecer também ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, pelo incentivo, paciência e atenção durante nossos diálogos sobre o trabalho. Além das conversas sobre sua caminhada que me inspirou muito a ser um profissional de alto nível como ele, construindo um terreno sólido nesta área.

Aos professores que tornaram essa caminhada interessante e atrativa, agregando conhecimento e crescimento profissional. Meu muito obrigado a todos.

Agradeço todos meus colegas de faculdade em especial alguns nomes como o Renan Kiister Dias que gerou em mim uma evolução competitiva que me fez buscar muito conhecimento, além de um parceiro que me auxiliou em momentos de dúvidas que acredito que será um profissional de excelente qualidade. A colega Juliana Marcela Castion que esteve desde o começo me incentivando a continuar e manter o foco para a realização profissional.

“A ambição da ciência não é abrir a porta do
saber infinito, mas pôr um limite ao erro infinito”
(BRECHT, Berlolt.)

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a integração de novos tipos de copolímeros utilizando D-limoneno como monômero juntamente com o estireno, tendo em vista as qualidades químicas e medicinais provenientes do limoneno, além da utilização do poliestireno, encontrado em copos plásticos e isopor. O processo utilizado para a síntese do copolímero foi testado e foi usado somente o que apresentou maior rendimento (15% de d-limoneno em massa). Obtendo um material com qualidades semelhantes ao poliestireno utilizado na indústria, com o odor característico, proveniente do D-limoneno. Foram efetuadas análises termogravimétricas em atmosfera oxidante e em atmosfera inerte nas amostras dos polímeros e copolímeros produzidos com e sem a presença de nanotubos de carbono não funcionalizados, sendo mais suscetíveis à degradação térmica os copolímeros de estireno contendo D-limoneno. Observou-se uma maior estabilidade térmica dos sistemas cuja polimerização foi suportada por nanotubos de carbono, apresentando assim uma maior aplicabilidade dos compósitos e dos copolímeros sintetizados.

Palavras-chave: poliestireno; limoneno; nanotubos de carbono; termogravimetria.

ABSTRACT

The objective of this work is the integration of new types of copolymers using D-limonene as a monomer together with styrene, considering the chemical and medicinal qualities derived from limonene, in addition to the use of polystyrene, found in plastic cups and styrofoam. The process used for the synthesis of the copolymer was tested and only the one with the highest yield (15% d-limonene by mass) was used. Obtaining a material with qualities similar to the polystyrene used in industry, with the characteristic odor, coming from D-limonene. Thermogravimetric analyzes were performed in an oxidizing atmosphere and in an inert atmosphere on samples of polymers and copolymers produced with and without the presence of non-functionalized carbon nanotubes, with styrene copolymers containing D-limonene being more susceptible to thermal degradation. A greater thermal stability was observed for the systems whose polymerization was supported by carbon nanotubes, thus presenting a greater applicability of the synthesized composites and copolymers.

Keywords: polystyrene; limonene; carbon nanotubes; thermogravimetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de polimerização do poliestireno.....	15
Figura 2 - Estrutura do Limoneno.....	16
Figura 3 - Disposição de nanopartículas incorporadas em compósitos.....	17
Figura 4 - Reação de polimerização utilizando estireno e D-limoneno como monômeros.....	19
Figura 5 - Curvas termogravimétricas das amostras PS0L-0N, PS0L-4N, PS15L-0N, PS15L-4N.....	20
Figura 6 - Curvas termogravimétricas das amostras PS0L-0N, PS0L-4N, PS15L-0N, PS15L-4N em atmosfera oxidante.....	21
Figura 7 - Análise de espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR).....	22

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PS0L-0N	Poliestireno puro.
PS15L-0N	Poliestireno com 15% da massa de D-limoneno
PS0L-4N	Poliestireno com 0,04% da massa de Nanotubos de carbono
PS15L-4N	Poliestireno com 15% da massa de D-limoneno e 0,04% da massa de nanotubos de carbono.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1 Polímeros	14
2.2 Limoneno	16
2.3 Nanotubos de Carbono	17
3. METODOLOGIA	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5. CONCLUSÃO	24
REFERÊNCIAS.....	25

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros naturais ou de fonte renováveis estão inseridos na sociedade contemporânea devido sua alta versatilidade e diversidade em suas propriedades, por isso sua alta aplicabilidade na indústria e no dia a dia das pessoas. Um exemplo de aplicação de compósitos poliméricos é sua utilização na indústria aeroespacial, que utilizando materiais reforçado com carbono para substituir os materiais metálicos devido sua alta resistência térmica e mecânica (REZENDE; BOTELHO, 2000).

Um problema encontrado em diversos polímeros puros é a utilização de monômeros provenientes de material fóssil, o que o torna finito e prejudicial ao meio ambiente. Uma das soluções encontradas pela química verde (área da química que visa diminuir os impactos ambientais) seria os copolímeros contendo materiais considerados verdes, uma vez que estes diminuem o impacto ambiental, além da extração ser menos prejudicial ao meio ambiente quando comparados com materiais que não são verdes.

Materiais poliméricos puros muitas vezes podem não suprir às necessidades da indústria, uma das formas de lidar com isso é a pesquisa e desenvolvimento de compósitos, que são polímeros com acréscimo de material de reforço para aprimoramento de suas características.

O presente trabalho visa a sintetizar e analisar o compósito contendo estireno e uma parte da massa do mesmo de D-limoneno e sustentado com nanotubos de carbono para melhorias térmicas e mecânicas do material.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros

A manipulação de polímeros vem desde os primeiros anos do calendário atual, tendo como material dentro do comércio a seda produzida naturalmente pelo bicho-da-seda, sendo a China um grande exportador desse material. Porém, o primeiro estudo e síntese de material polimérico artificial, deu-se no início do século XX. Um dos alunos de Pasteur chamado de Hillaire de Chardonnet foi responsável pela observação do nitrato de celulose que poderia formar pequenos fios, e se manipulado da forma correta formaria então tecidos inteiros e foi nesse momento da história que tivemos o primeiro polímero sintético modificado, intitulado de “seda de Chardonnet”, um material leve e maleável, porém muito inflamável, característica essa que influenciou sua produção em massa e investimento em pesquisas na busca de novos materiais poliméricos (FANTONI, 2012).

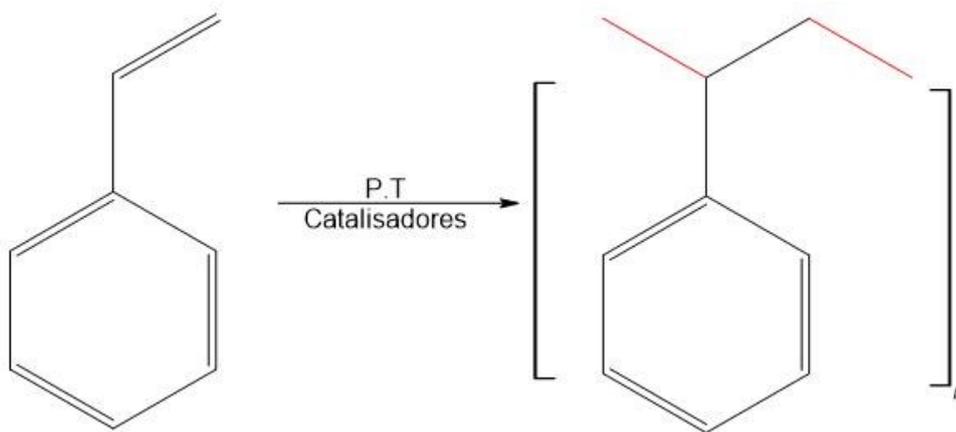
No final do século XX houve um impulso na pesquisa de material polimérico, sendo sintetizado vários materiais, ultrapassando até a produção de aço no mundo, dando início a era do plástico. Essa produção em massa foi devida as características provenientes dos polímeros como por exemplo uma estabilidade e resistência térmica, além do seu baixo custo de produção e fácil manipulação. O problema que não foi levado em consideração na produção desses materiais foi o alto índice de resíduos sólidos que os mesmos viriam a formar devido a sua descartabilidade após o uso, principalmente na indústria alimentícia, que recorreu aos polímeros para suas embalagens aumentando exponencialmente o descarte dos mesmos após o uso. problema qual a pesquisa científica busca reduzir ou sanar, e nessa busca vieram os polímeros biodegradáveis e os polímeros verdes que se difere dos polímeros convencionais pois contem características em sua síntese, processamento ou degradação, menos agressivas ao meio ambiente quando comparados, além de utilizarem menos fontes fósseis para a produção (LANDIM et al., 2016).

Um exemplo de aplicação de polímeros é o poliestireno que vem sendo estudado como um ótimo meio de embalar alimentos devido a sua alta estabilidade térmica, o que permite que a comida seja embalada e não degrade a embalagem, contaminando o alimento, logo, temos um material que é um bom isolante térmico e

quimicamente estável, uma boa opção para embalagens de comida do dia a dia. Porém, essa estabilidade pode se tornar um problema quando pensamos no meio ambiente tentando decompô-lo se o descarte for feito de forma incorreta. O poliestireno expandido, também conhecido como isopor tem um tempo de 150 anos para se decompor por envelhecimento (OLIVEIRA, 2013) logo, é necessário que sejam tomadas ações para que o material tenha um destino adequado ambientalmente.

Na Figura 1 é possível observar a forma com que o estireno reage para a formação do poliestireno.

Figura 1 - Reação de polimerização do poliestireno



Fonte: Autoria própria (2022)

Como observado na Figura 1, a polimerização do poliestireno ocorre devido a ação de um catalisador sobre as ligações π , ativando-o para a polimerização.

A reação que ocorre neste tipo de polimerização é chamada de adição, na qual ocorre a quebra da dupla ligação presente no estireno. Após essa quebra, forma-se um radical com um elétron livre, ou desemparelhado, o que torna o carbono que estava realizando esta dupla ligação altamente reativo, então ele se une a outro radical, ocasionando uma reação em cadeia, levando então a uma cadeia carbônica constituída das moléculas que reagiram. No caso da figura 1, ocorre a quebra da ligação dupla contida fora do anel, tornando o carbono que está realizando a dupla ligação ficar altamente reativo e reagindo com outros radicais de estireno gerando assim como produto o poliestireno.

2.2 Limoneno

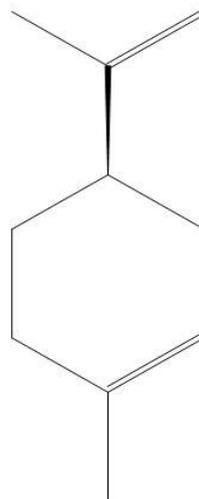
O limoneno pode ser encontrado em frutas cítricas como a laranja e o limão, o que torna o produto de certa forma acessível a indústria. Sua aplicação vem se tornando cada vez mais estudada pelo fato da química verde estar tomando uma maior atenção atualmente, devido aos problemas ambientais que ela visa solucionar, e alguns estudos apresentaram o limoneno como antidiabético (MURALI; SARAVANAN, 2012) e antioxidante (JING, 2013).

Na área médica, o limoneno é utilizado devido ao seu odor característico que segundo estudos traz melhorias na qualidade de vida das pessoas através de uma ação antiarrítmica e antidiabética (DIAS, 2020).

Estudos recentes sugerem a utilização do D-limoneno como solvente verde substituindo a utilização de material fóssil. Em alguns casos ele tem sua efetividade comprovada porém demanda um maior tempo e uma maior quantidade de solvente, (OLIVEIRA, 2022) portanto são necessários mais estudos para que sua cinética seja apropriada na substituição de solventes de origem fóssil. (DEV; RÖSLER; SCHLAAD, 2021)

Alguns trabalhos realizaram a síntese polimérica utilizando como monômeros o estireno e o d-limoneno, obtendo um copolímero com propriedades características (SCHLISCHTING, 2008), e outros que apresentam uma polimerização usando o poli(limoneno carbonato) (NEUMANN, 2021). A Figura 2 traz a molécula de limoneno.

Figura 2 – estrutura do limoneno



Fonte: Autoria própria (2022)

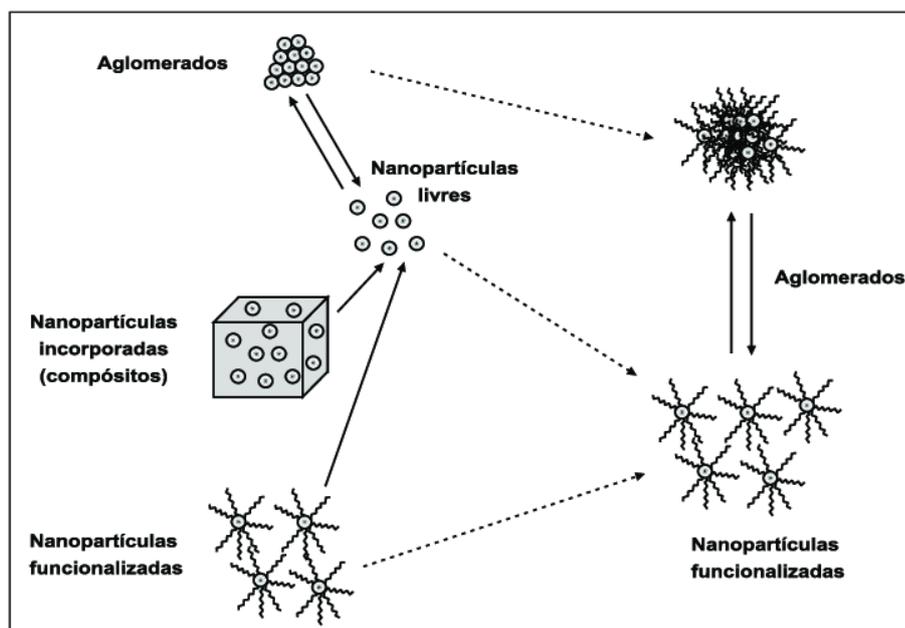
Na Figura 2 é possível observar a existência da quiralidade presente na cadeia, apresentando então uma isomeria óptica resultando em duas moléculas, o D-limoneno encontrado em laranjas e o L-limoneno encontrado em limões, com características similares.

2.3 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono vêm sendo utilizados em compósitos devido as propriedades únicas que o mesmo possui, logo, se as características dos nanotubos de carbono otimizarem as propriedades dos compósitos, quando aplicados nestes, potencialmente poderá ser obtidos produtos com uma rigidez mecânica e térmica características, proveniente do sinergismo do nanotubo de carbono no sistema. Alguns estudos mostram que houve um aumento na resistência a degradação térmica e na condutividade elétrica em compósitos contendo os nanotubos de carbono (LOPES, 2016).

Os nanotubos de carbono trazem qualidades mecânicas como maior rigidez e diminuição no estresse interno da molécula devido ao local entre os monômeros que o mesmo se dispõe.

Figura 3 – disposição de nanopartículas incorporadas em compósitos



Fonte: PASCHOALINO (2009)

No presente trabalho os nanotubos de carbono foram colocados em suspensão através da aplicação de ultrassom.

3. METODOLOGIA

Para realização do trabalho foram preparadas 4 soluções para polimerização. Os materiais utilizados para a síntese polimérica foram o Estireno 99%, D-Limoneno 97%. AIBN (2,2'-Azobis(2-metilpropionitrila) solução em tolueno 2 mol L⁻¹) estabilizado Sigma-Aldrich, -Nanotubos de carbono de parede simples não funcionalizado – 1,2 a 1,5 nm. Todas os reagentes utilizados com grau analítico da marca Sigma-Aldrich.

Foram preparadas 3 suspensões para a síntese dos polímeros, uma de 200 mL contendo 85% de sua massa de estireno, 15% de D-limoneno e 0,04% de nanotubos de carbono, outra de 200 mL contendo estireno e 0,04% de sua massa de nanotubos de carbono e uma solução de 200 mL de D-limoneno e 0,04% de nanotubos de carbono. As suspensões foram misturadas em determinadas proporções para a reação de polimerização, além da síntese do estireno puro para comparação.

As soluções polimerizadas foram de estireno puro (PS0L-0N), estireno com 0,04% em massa de nanotubos de carbono (PS0L-4N), estireno com 15% de D-limoneno (PS15L-0N) e estireno com 15% de D-limoneno e 0,04% de nanotubos de carbono (PS15L-4N).

Desta forma foram realizadas 4 reações de polimerização, usando as soluções que foram previamente sonicadas a temperatura ambiente usando frequência de 35 Hz por 1 min, no processador ultrassônico Elmassonic VC-505.

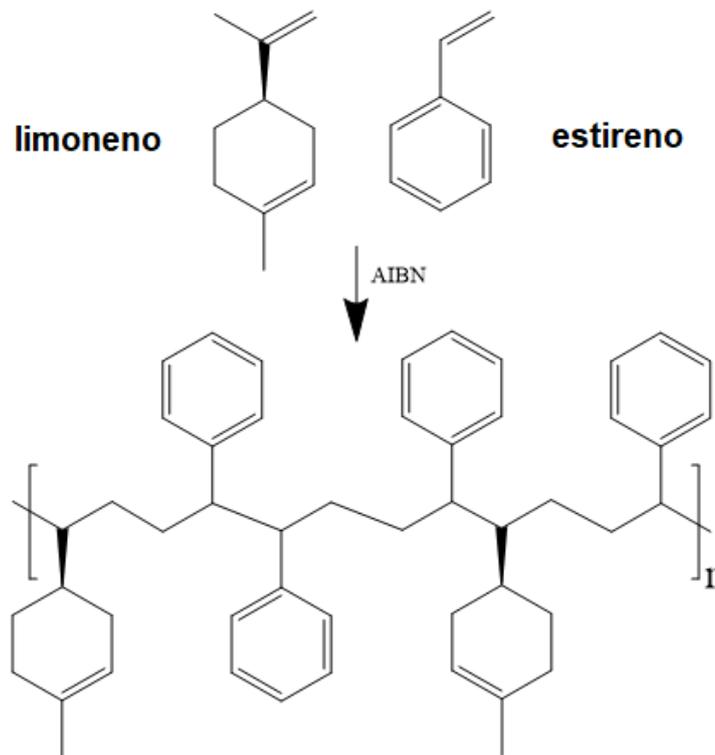
Todas as sínteses foram realizadas em reator de PTFE, usando gás N₂ (White Martins, grau comercial). A temperatura utilizada para as reações foi de 80 °C, com o reator sendo revestido internamente com alumínio (SHARMA; SRIVASTAVA, 2004).

A termogravimetria foi realizada em um analisador térmico simultâneo STA6000 – PerkinElmer®, usando aproximadamente 6 miligramas de amostra em cadinho de platina. A razão de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹, em atmosfera Inerte (N₂) ou oxidante (O₂) com fluxo de 20 mL min⁻¹, entre 50 °C e 650 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A polimerização será feita por meio de radicais livres tendo como monômeros as moléculas de D-limoneno e estireno, representadas na Figura 4.

Figura 4 - Reação de copolimerização utilizando estireno e D-limoneno como monômeros.



Fonte: Autoria própria (2022)

Como observado acima, o iniciador radicalar vai agir sobre as ligações π contidas nos monômeros, ativando-os para a polimerização, tornando possível a formação do copolímero.

Primeiramente foram feitos os cálculos dos rendimentos obtidos nas polimerizações. Os resultados obtidos mostraram que a polimerização foi efetiva e a produção do copolímero se mostrou eficaz em atmosfera inerte, com a porcentagem de aproveitamento de:

$$\begin{aligned}
 41,9 \text{ mL de estireno} &= 38,1 \text{ g de estireno} + 8,10 \text{ mL de Dlimoneno} \\
 &= 6,8 \text{ g de D - limoneno}
 \end{aligned}$$

A massa esperada do polímero foi calculada pela soma dos valores da densidade e volume dos dois monômeros, obtendo-se 44,9 g de copolímero estireno/D-limoneno.

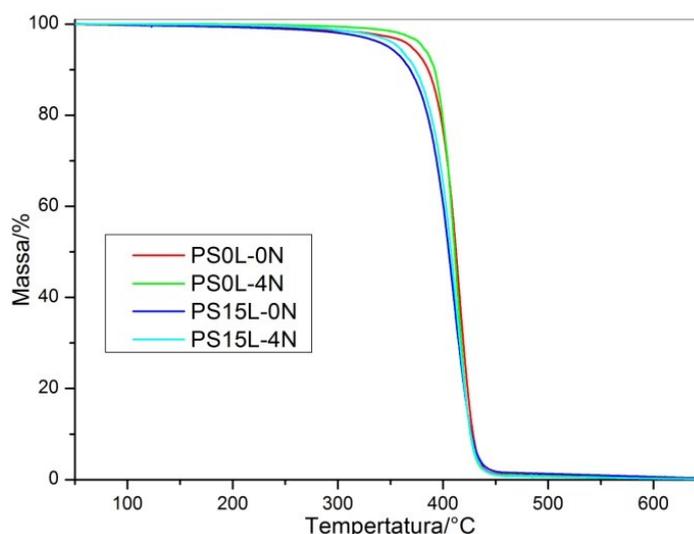
Ao realizar a polimerização realizada em reator de PTFE com 80 °C durante 8 horas de aquecimento e 12 horas de descanso do material, a massa obtida do polímero foi de 34,6 g de copolímero estireno/D-limoneno, ou seja, o experimento apresentou um rendimento de 76,98% de copolímero polimerizado.

Essa diferença se deve a volatilidade tanto do D-Limoneno quanto do Estireno que evaporam antes da polimerização ser efetivada o que causou nesse caso uma perda de 23,02% de polímero. Porém, essa diferença pode ser considerada satisfatória para o prosseguimento da experimentação e devidas análises necessárias com o material.

Após a síntese desses materiais, as amostras foram submetidas a análise termogravimétrica, obtendo assim informações de degradação do material, em atmosfera inerte e oxidante.

Na Figura 5 é apresentada a análise termogravimétrica em atmosfera inerte dos 4 materiais sintetizados no trabalho.

Figura 5: Curvas termogravimétricas das amostras PS0L-0N, PS0L-4N, PS15L-0N, PS15L-4N



Fonte: Autoria própria (2022)

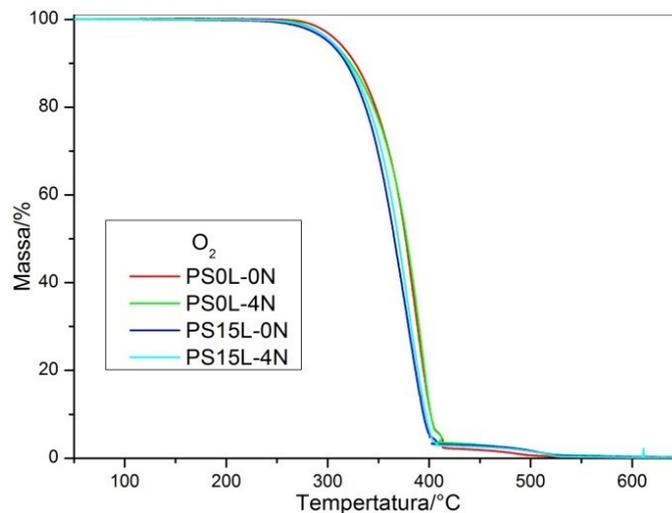
Como observado no perfil das curvas da Figura 2. houve uma maior instabilidade térmica no copolímero contendo D-limoneno, sugerindo que é necessária uma temperatura menor para início de sua degradação (T_{onset}), que foi de 354 °C,

quando comparado ao mesmo copolímero contendo o nanotubo de carbono, cujo T_{onset} foi de 366 °C. O mesmo ocorreu para o poliestireno, cuja presença do nanotubo na matriz do compósito aumentou sua temperatura de degradação em 8 °C, sendo 381 °C para o poliestireno e 389 °C para o compósito.

Essas diferenças em temperaturas podem nos informar uma maior suscetibilidade a degradação quando comparado ao polímero convencional sintetizado, sendo estes resultados otimistas sob o aspecto da química verde.

Na Figura 6 é apresentada a análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos 4 materiais sintetizados no trabalho.

Figura 6 - Curvas termogravimétricas das amostras PS0L-0N, PS0L-4N, PS15L-0N, PS15L-4N em atmosfera oxidante



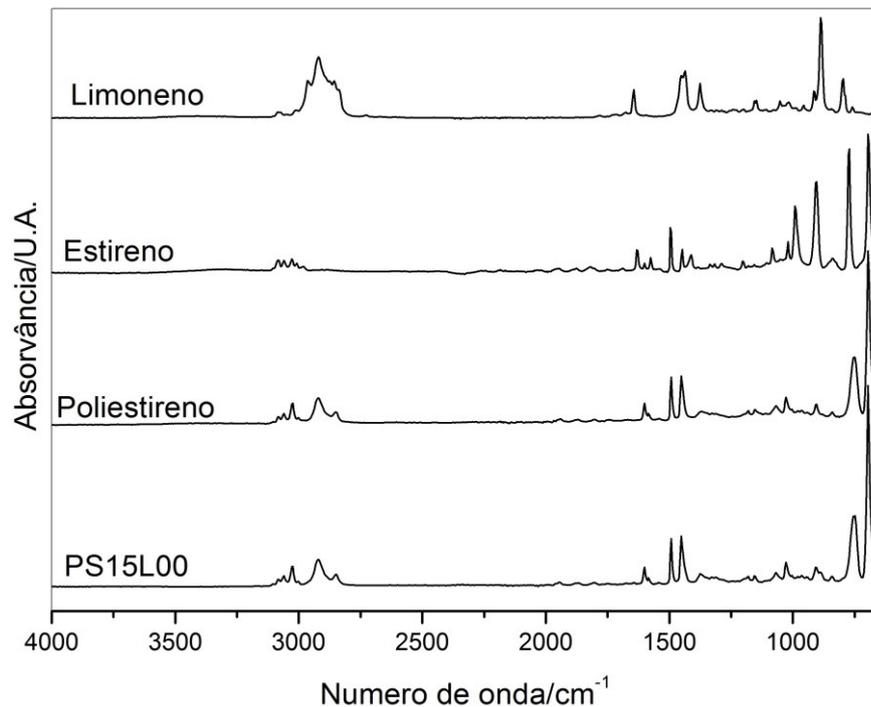
Fonte: Autoria própria (2022)

Nesse termograma é possível observar que a temperatura para combustão do copolímero de estireno com 15% de D-limoneno sem nanotubo de carbono é menor comparando-se os T_{onset} destes sistemas sintetizados, sendo estes valores 317 °C para PS15L-0N, 325 °C para o PS15L-4N e para o PS0L-4N e 327 °C para o PS0L-0N.

Sob o aspecto ambiental, temos novamente um dado que pode ser otimista, visto que a produção e utilização deste material geraria menor impacto ambiental, já que a energia necessária para sua degradação é menor quando comparado ao convencional.

Foi realizado o ensaio de infravermelho do material contendo D-limoneno para caracterização do material (Figura 7).

Figura 7 - Análise de espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)



Fonte: Autoria própria (2022)

Na presente análise foram realizados ensaios que nos possibilitaram observar as diferenças nas bandas dos monômeros e dos polímeros, sendo analisado o estireno e poliestireno, o limoneno e o copolímero de estireno com 15% da massa de D-limoneno (PS15L00).

Nos espectros apresentados é possível observar uma diferença da intensidade do pico em 3000cm⁻¹ quando comparamos o monômero com o polímero, o que significa uma diferença vibracional das ligações C-H existentes nos dois casos. A diferença dos dois polímeros sintetizados (poliestireno e poliestireno com 15% de D-limoneno) é difícil de ser notado, salientando assim a ideia de um polímero verde sintetizado com características semelhantes ao convencional.

Porém com características diferentes que podem ser representadas na análise de FTIR em pequenas bandas acima de 3000 cm⁻¹ que representa a vibração da ressonância do anel na molécula provenientes do estireno, e uma banda em 1500 cm⁻¹, que apresenta a dupla ligação dentro do ciclo proveniente do D-limoneno.

5. CONCLUSÃO

Nas análises realizadas neste trabalho foi possível observar que o material que continha o D-limoneno em sua estrutura se tornou mais suscetível a degradação por aquecimento, além de manter as propriedades qualitativas do poliestireno. Com isso constata-se que a proposta de modificação deste material é otimista do ponto de vista ambiental. O trabalho também apresentou uma nova forma de polimerização em reator de teflon revestido internamente com alumínio e se mostrou efetiva durante o desenvolvimento do mesmo.

REFERÊNCIAS

- DEV, A.; RÖSLER, A.; SCHLAAD, H. Limonene as a renewable unsaturated hydrocarbon solvent for living anionic polymerization of β -myrcene. **Polymer Chemistry**, v. 12, n. 21, p. 3084–3087, 2021.
- DIAS, A. L. B. et al. Chemical composition and in vitro inhibitory effects of essential oils from fruit peel of three citrus species and limonene on mycelial growth of sclerotinia sclerotiorum. **Brazilian Journal of Biology**, v. 80, n. 2, p. 460–464, 2020.
- FANTONI, R. F. Como a poliamida substituiu a seda: Uma história da descoberta da poliamida 66. **Polimeros**, v. 22, n. 1, p. 1–6, 2012.
- JING, L. et al. Preventive and ameliorating effects of citrus D-limonene on dyslipidemia and hyperglycemia in mice with high-fat diet-induced obesity. **European Journal of Pharmacology**, v. 715, n. 1–3, p. 46–55, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejphar.2013.06.022>>.
- LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polimeros**, v. 26, p. 82–92, 2016.
- LOPES, M. C. et al. Otimização do processo de dispersão de nanotubos de carbono em poliuretano termorrígido. **Polimeros**, v. 26, n. 1, p. 81–91, 2016.
- MURALI, R.; SARAVANAN, R. Antidiabetic effect of d-limonene, a monoterpene in streptozotocin-induced diabetic rats. **Biomedicine and Preventive Nutrition**, v. 2, n. 4, p. 269–275, 2012.
- NEUMANN, S. et al. Sustainable block copolymers of poly(limonene carbonate). **Polymer Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 903–910, 2021.
- OLIVEIRA, L. S. Reaproveitamento De Resíduos De Poliestireno Expandido (Isopor) Em Compósitos Cimentícios. **Dissertação de Mestrado**, p. 59, 2013.
- OLIVEIRA, R. M. A. et al. Evaluation of Limonene in sugarcane wax extraction. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 27, n. December 2021, p. 100657, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100657>>.
- PASCHOALINO, M. et al. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2009.
- REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, v. 10, n. 2, p. e4–e10, 2000.
- SCHLISCHTING, R. **Polimerização do estireno na presença de d-limoneno: avaliação das constantes da taxa de propagação e de transferência de cadeia** Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2008.

SHARMA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Synthesis and characterization of copolymers of limonene with styrene initiated by azobisisobutyronitrile. **European Polymer Journal**, 2004.