

## **EFFECTO DEL LIMONENO SOBRE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN Y LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MOLECULARES DEL POLI(METACRILATO DE BUTILO)**

## **EFFECT OF LIMONENE ON THE KINETICS OF EMULSION POLYMERIZATION AND THE THERMAL AND MOLECULAR PROPERTIES OF POLY(BUTYL METHACRYLATE)**

Romeo Lizandro Dávalos-Campos<sup>1</sup>, Jesús David Flores-Oyervides<sup>1</sup>, Lorena Farías-Cepeda<sup>1\*</sup>, Anilu Rubio-Ríos<sup>1</sup>, Francisco Javier Enríquez-Medrano<sup>2</sup>, Víctor A. Cepeda Tovar

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas. Blvd. V. Carranza s/n esq. con Ing. José Cárdenas Valdés, Col. República Oriente, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Enrique Reyna H. 140, San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México.

\*Email: [lorenafarias@uadec.edu.mx](mailto:lorenafarias@uadec.edu.mx)

Recibido:11-Mayo-2026

Aceptado: 03-Junio-2026

### **RESUMEN**

Se estudió la copolimerización en emulsión del metacrilato de butilo (BMA) con limoneno (Lim), un monómero de origen natural derivado de terpenos, con el objetivo de evaluar el efecto de la relación BMA/Lim sobre la cinética de polimerización y las propiedades del copolímero resultante. Se sintetizaron copolímeros P(BMA-co-Lim) con relaciones BMA/Lim de 100/0, 90/10, 80/20 y 70/30 en un reactor por lotes. La cinética de polimerización se siguió mediante el método gravimétrico y el tamaño de partícula se determinó mediante dispersión dinámica de luz (DLS). La caracterización química de los copolímeros se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H). Los pesos moleculares se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Las propiedades térmicas fueron evaluadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados mostraron que al incrementar la concentración de Lim disminuyeron el porcentaje de conversión, la velocidad de polimerización ( $R_p$ ), el diámetro de partícula y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ). El análisis por RMN-<sup>1</sup>H reveló que la incorporación de Lim a las cadenas poliméricas fue muy baja en todas las relaciones estudiadas. Lo anterior sugiere que el limoneno actúa principalmente como agente de transferencia de cadena y no como comonómero. Por otra parte, el análisis térmico mostró que la formulación P(BMA-co-Lim)80/20 presentó la mayor estabilidad térmica y  $T_g$ , asociadas a su mayor incorporación efectiva de limoneno; sin embargo, este comportamiento no fue lineal con la proporción inicial de Lim.

**Palabras Clave:** Biopolímero, copolimerización, limoneno, metacrilato de butilo, polimerización en emulsión.

## ABSTRACT

The emulsion copolymerization of butyl methacrylate (BMA) with limonene (Lim), a natural terpene-derived monomer, was studied to evaluate the effect of the BMA/Lim ratio on the polymerization kinetics and the properties of the resulting copolymer. P(BMA-co-Lim) copolymers were synthesized with BMA/Lim ratios of 100/0, 90/10, 80/20, and 70/30 in a batch reactor. Polymerization kinetics were monitored by the gravimetric method, and particle size was determined by dynamic light scattering (DLS). Chemical characterization of the copolymers was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ). Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC). Thermal properties were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Results showed that increasing the Lim concentration decreased the conversion percentage, the polymerization rate ( $R_p$ ), the particle diameter, and the number-average molecular weight ( $M_n$ ).  $^1\text{H-NMR}$  analysis revealed that the incorporation of Lim into the polymer chains was very low across all studied ratios, suggesting that limonene acts primarily as a chain transfer agent rather than as a comonomer. Furthermore, thermal analysis showed that the P(BMA-co-Lim)80/20 formulation exhibited the highest thermal stability and  $T_g$ , associated with its greater effective incorporation of limonene; however, this behavior was not linearly related to the initial Lim proportion.

**Keywords:** Biopolymer, butyl methacrylate, copolymerization, emulsion polymerization, limonene.

## 1. INTRODUCCIÓN

La producción global de plásticos ha crecido de manera exponencial en las últimas décadas, pasando de 2 toneladas métricas (Mt) en 1950 a más de 415 Mt en 2023, con proyecciones que anticipan casi triplicar esta cifra para 2060 (Geyer y col., 2017; Rhodes, 2018). Se estima que hasta 2015 se generaron 6.300 Mt de desechos plásticos, de los cuales únicamente el 9% fue reciclado, el 12% incinerado y el 79% acumulado en vertederos o en el medio ambiente (Geyer y col., 2017). Ante esta problemática, el desarrollo de biopolímeros representa una alternativa viable para reducir el impacto ambiental asociado al uso de monómeros de origen sintético. Los biopolímeros son polímeros producidos a partir de fuentes naturales, como materiales biológicos u organismos vivos, y ofrecen ventajas como el uso de materias primas renovables, la compatibilidad ambiental y la biodegradabilidad (Kaplan, 1998). En este contexto, la polimerización en emulsión destaca como un proceso ambientalmente favorable para la producción de dispersiones poliméricas acuosas, y el uso de monómeros de origen biológico en estas formulaciones ha cobrado un interés creciente en los últimos años (Rigo y col., 2023; Mohebbi y col., 2025).

Entre los monómeros de origen natural, los terpenos han sido ampliamente estudiados como candidatos para la síntesis de biopolímeros. Los terpenos son hidrocarburos que contienen uno o más dobles enlaces y una unidad de isopreno en su estructura molecular, y son abundantes y de bajo costo (Wilbon y col., 2012). Entre ellos, el limoneno (Lim) destaca por su alta disponibilidad como subproducto de la industria citrícola y por presentar dos dobles enlaces en su estructura, lo que permite su polimerización. Sin embargo, la presencia de carbonos alílicos en su estructura lo

hace particularmente susceptible a reacciones de transferencia de cadena durante la polimerización radicalica, lo que limita su incorporación como comonomero y reduce los pesos moleculares obtenidos (Bertão y Vieira, 2026). Por esta razón, su uso en sistemas de copolimerización en emulsión con monómeros acrílicos representa una estrategia para incorporar fracciones de origen renovable en cadenas poliméricas con mejores propiedades fisicoquímicas (Rigo y col., 2023).

La polimerización en emulsión es una técnica heterogénea que utiliza agua como medio de dispersión, en la cual se polimerizan monómeros vía radicales libres en presencia de un surfactante y un iniciador soluble en agua (O dian, 2004). Esta técnica presenta ventajas importantes frente a otros métodos de polimerización, como el control fácil de la temperatura de reacción, la posibilidad de obtener altos pesos moleculares sin disminuir la velocidad de polimerización y el aprovechamiento directo del producto, sin necesidad de separar el solvente (Chern, 2008). El proceso transcurre en tres intervalos bien definidos: nucleación de partículas (Intervalo I), crecimiento de partículas en presencia de gotas de monómero (Intervalo II) y crecimiento de partículas en ausencia de gotas de monómero (Intervalo III) (Thickett y Gilbert, 2007). Cabe destacar que los terpenos, como el limoneno, se polimerizan predominantemente mediante procesos en emulsión, más que en procesos homogéneos en masa o en solución, precisamente para evitar las bajas velocidades de polimerización y los bajos pesos moleculares que se obtienen en estos últimos (Rigo y col., 2023).

El metacrilato de butilo (BMA) es un monómero acrílico ampliamente utilizado en polimerizaciones en emulsión debido a su facilidad de polimerización por radicales libres y a las propiedades fisicoquímicas favorables del polímero resultante (Lovell y Schork, 2020). La copolimerización de BMA con limoneno ha sido reportada previamente en sistemas de polimerización en masa (Zhang y Dubé, 2014); sin embargo, su estudio en sistemas de polimerización en emulsión es limitado, lo que representa una oportunidad para ampliar el conocimiento sobre la incorporación de monómeros de origen renovable en látex polimérico.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto de la relación BMA/Lim sobre la cinética de la polimerización en emulsión y las propiedades químicas, moleculares y térmicas de los copolímeros P(BMA-co-Lim) obtenidos, con relaciones de 100/0, 90/10, 80/20 y 70/30.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

El metacrilato de butilo (BMA, 99%) fue adquirido de Sigma-Aldrich y purificado mediante destilación al vacío antes de su uso para eliminar el inhibidor. El limoneno (Lim, 97%), el dodecilsulfato de sodio (SDS, 99%), el persulfato de potasio (KPS, 99%) y el cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y utilizados sin purificación adicional. El agua utilizada en todas las reacciones fue desionizada.

### **2.1. Purificación del metacrilato de butilo**

El BMA fue purificado mediante destilación al vacío para eliminar el inhibidor (metoxihidroquinona) presente en el monómero comercial. El monómero purificado fue almacenado en refrigeración hasta su uso.

### **2.2. Síntesis de los copolímeros P(BMA-co-Lim) por polimerización en emulsión**

Las polimerizaciones en emulsión se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 250 mL equipado con condensador, agitación mecánica y entrada de nitrógeno, a una temperatura de 70 °C. Se sintetizaron cuatro formulaciones con relaciones molares BMA/Lim de 100/0, 90/10, 80/20 y 70/30,

cuyas condiciones de reacción se muestran en la Tabla 1. En todos los casos se utilizó SDS como surfactante y KPS como iniciador soluble en agua. La mezcla de monómeros se añadió al reactor bajo agitación constante a 350 rpm. La reacción se llevó a cabo durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno.

**Tabla 1.** Condiciones de reacción empleadas en la polimerización en emulsión de BMA/Lim.

Muestra	BMA (% mol)	Lim (% mol)	SDS (% masa)	KPS (% masa)
PBMA	100	0	1.5	0.5
P(BMA-co-Lim)90-10	90	10	1.5	0.5
P(BMA-co-Lim)80-20	80	20	1.5	0.5
P(BMA-co-Lim)70-30	70	30	1.5	0.5

### 2.3. Seguimiento de la cinética de polimerización

La evolución de la conversión de monómero se determinó mediante el método gravimétrico. A intervalos de tiempo definidos se tomaron alícuotas del látex, las cuales fueron secadas en horno a 70 °C durante 48 h para determinar el contenido de sólidos. La velocidad de polimerización ( $R_p$ ) se calculó a partir de la derivada de la conversión respecto al tiempo. El diámetro promedio de partícula y el número de partículas ( $N_p$ ) fueron determinados por dispersión dinámica de luz (DLS), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$N_p = \frac{6M_0X}{\pi\rho_p(D_i n_i)^3} \quad (1)$$

Donde  $M_0$  es la masa inicial de monómero,  $X$  es la conversión,  $\rho_p$  es la densidad del polímero y  $D_i n_i$  es el diámetro promedio de partícula.

### 2.4. Caracterización química

La composición química de los copolímeros se determinó mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN- $^1H$ ) en un espectrómetro Bruker de 400 MHz, utilizando  $CDCl_3$  como disolvente. La relación muestra/disolvente fue de 20 mg/0.5 mL y los análisis se realizaron a temperatura ambiente, con un total de 16 escans. La caracterización estructural también se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 1000. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 400  $cm^{-1}$ .

### 2.5. Determinación de los pesos moleculares

Los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y la dispersidad de los copolímeros fueron determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un cromatógrafo de líquidos Hewlett-Packard serie 1100, equipado con tres columnas Ultrastyrigel con tamaños de poro de  $10^6$ ,

$10^5$  y  $10^3$  Å y un detector de índice de refracción diferencial (HP 1047A). Como fase móvil se utilizó tetrahidrofurano (THF) grado HPLC a un flujo de 1 mL/min. Los pesos moleculares fueron calculados con base en una curva de calibración elaborada a partir de 12 estándares de poliestireno en el intervalo de 580 a 6,300,000 g/mol.

## 2.6. Caracterización térmica

Las propiedades térmicas de los copolímeros fueron evaluadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), ambos realizados en un equipo Discovery Series DSC/TGA de TA Instruments. Para el análisis de DSC, las condiciones de medición se establecieron entre  $-40$  y  $70$  °C, con una velocidad de calentamiento de  $10$  °C/min, tomando como referencia la curva del segundo calentamiento para determinar la temperatura de transición vítrea (Tg). El análisis de TGA se realizó de  $25$  a  $600$  °C a una velocidad de calentamiento de  $10$  °C/min en atmósfera de nitrógeno, para determinar las temperaturas de inicio de degradación y la temperatura de degradación máxima (TD) obtenida a partir del termograma derivado (DTGA).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Cinética de polimerización en emulsión de BMA/Lim

En la Figura 1 se muestra la evolución de la conversión de monómero en función del tiempo para las polimerizaciones en emulsión de BMA/Lim con diferentes relaciones de comonómero. Se observó que al aumentar la concentración de Lim en la mezcla de monómeros, el porcentaje de conversión global de la reacción disminuyó de manera progresiva. La diferencia más notable se observó entre el homopolímero de BMA (100/0) y la relación 70/30, con una diferencia de 21.35% en los porcentajes de conversión promedio máximos obtenidos. Este comportamiento puede atribuirse a la estructura química del limoneno, que posee carbonos alílicos que favorecen las reacciones de transferencia de cadena durante la polimerización radicalica. Al aumentar la concentración de Lim, se incrementa la probabilidad de estas reacciones, es decir, que terminen la cadena en crecimiento y generen un radical alílico estabilizado por resonancia, de baja reactividad y reinicio lento, resultando en menores conversiones globales. Este fenómeno ha sido reportado previamente en sistemas de copolimerización de BMA con limoneno en masa (Zhang y Dubé, 2014) y es consistente con los efectos de transferencia de cadena alílica descritos para el limoneno en sistemas de polimerización radicalica (Bertão y Vieira, 2026).

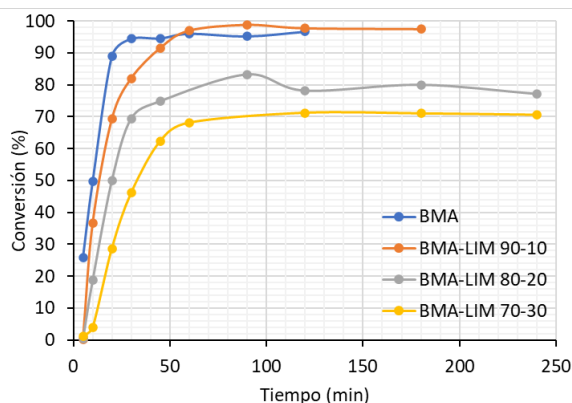
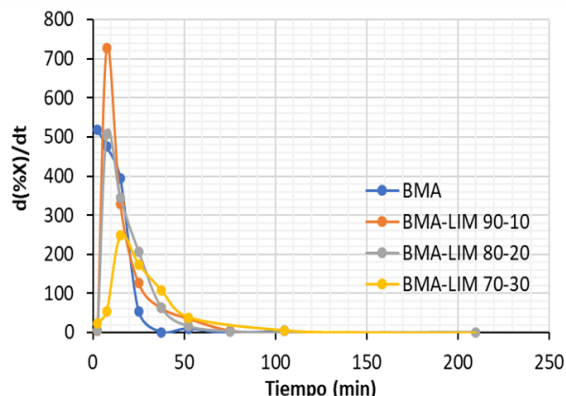


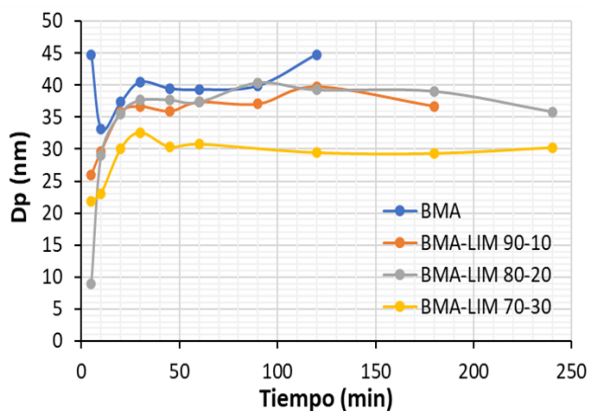
Figura 1. Evolución de la conversión en polimerizaciones en emulsión de BMA/Lim, variando la relación BMA/Lim.

En la Figura 2 se presentan los resultados de la velocidad de polimerización ( $R_p$ ) obtenidos para las diferentes relaciones BMA/Lim. Se observó que conforme aumenta la concentración de limoneno, la velocidad de reacción disminuye, lo cual es consistente con el efecto de los carbonos alílicos del limoneno sobre la terminación de las cadenas poliméricas. En todas las formulaciones se obtuvo el perfil característico de la polimerización en emulsión, con un incremento inicial de la  $R_p$  correspondiente al Intervalo I de formación de partículas. El Intervalo II, en el que la  $R_p$  debe mantenerse aproximadamente constante según la teoría de Smith-Ewart, no fue claramente observable en ninguna de las formulaciones, lo cual puede atribuirse a la relativamente baja concentración inicial de monómero utilizada, una desviación ya reportada en sistemas similares (Farías-Cepeda y col., 2010).



**Figura 2.** Evolución de la velocidad de polimerización en emulsión de BMA/Lim, variando la relación BMA/Lim.

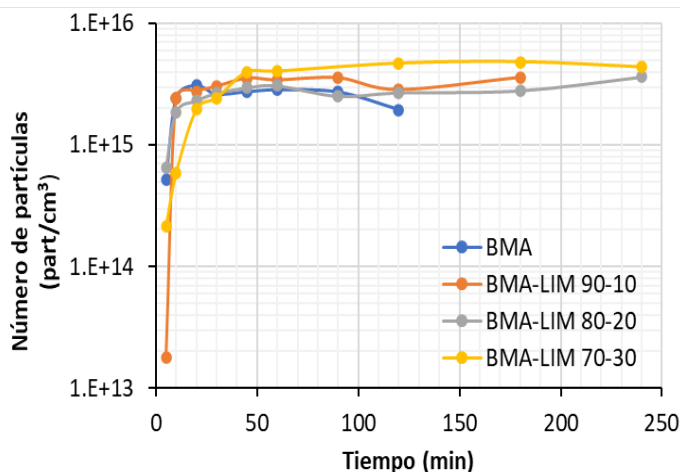
En la Figura 3 se muestra la evolución del diámetro promedio de partícula en las diferentes polimerizaciones. Para las relaciones 100/0, 90/10 y 80/20 de BMA/Lim, los diámetros de partícula resultaron similares entre sí:  $44 \pm 8$ ,  $36 \pm 7$  y  $35 \pm 7$  nm, respectivamente, mientras que para la relación 70/30 se obtuvo un diámetro ligeramente menor,  $30 \pm 7$  nm, lo cual puede relacionarse con la menor cantidad de monómero que efectivamente reaccionó en esta formulación, como consecuencia de la conversión más baja.



**Figura 3.** Evolución del diámetro promedio de partícula en polimerizaciones en emulsión de BMA/Lim, variando la relación BMA/Lim.

En la Figura 4 se muestra la evolución del número de partículas ( $N_p$ ) en las distintas polimerizaciones. El mayor  $N_p$  obtenido fue de  $4.82 \times 10^{15}$  part/cm<sup>3</sup> para la relación 70/30, mientras

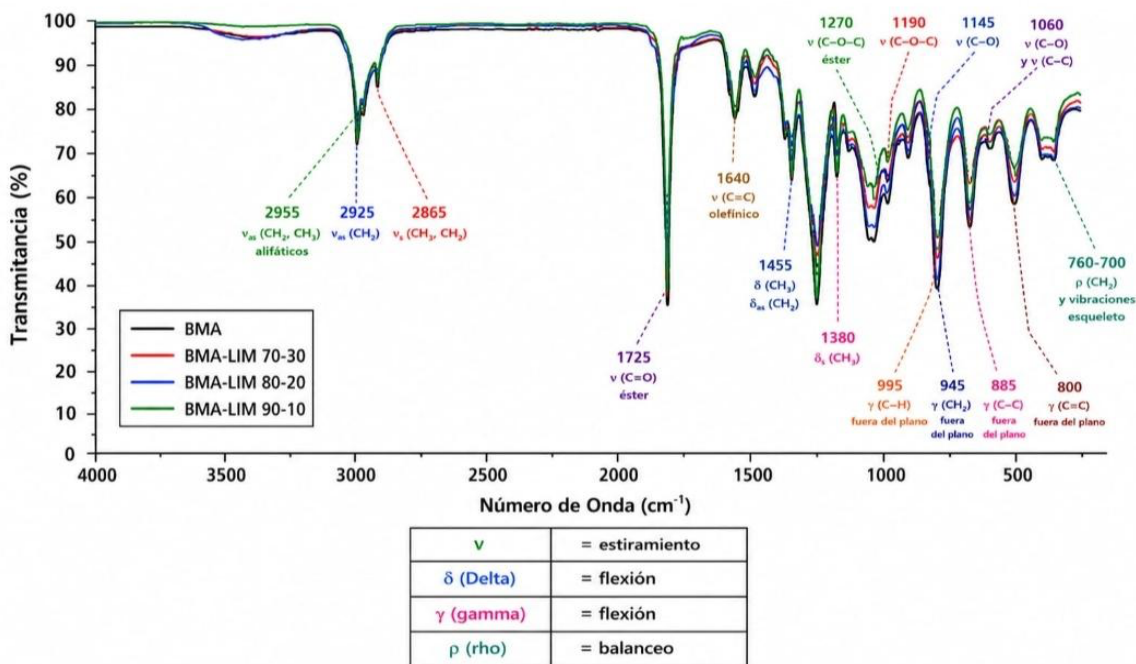
que el menor correspondió al homopolímero de BMA, con una diferencia del 36% entre ambos valores máximos. Este resultado sugiere que la presencia de limoneno, al actuar como agente de transferencia de cadena, favorece la formación de un mayor número de cadenas de menor longitud y, en consecuencia, de un mayor número de partículas de menor tamaño.



**Figura 4.** Evolución del número de partículas en polimerizaciones en emulsión de BMA/Lim, variando la relación BMA/Lim.

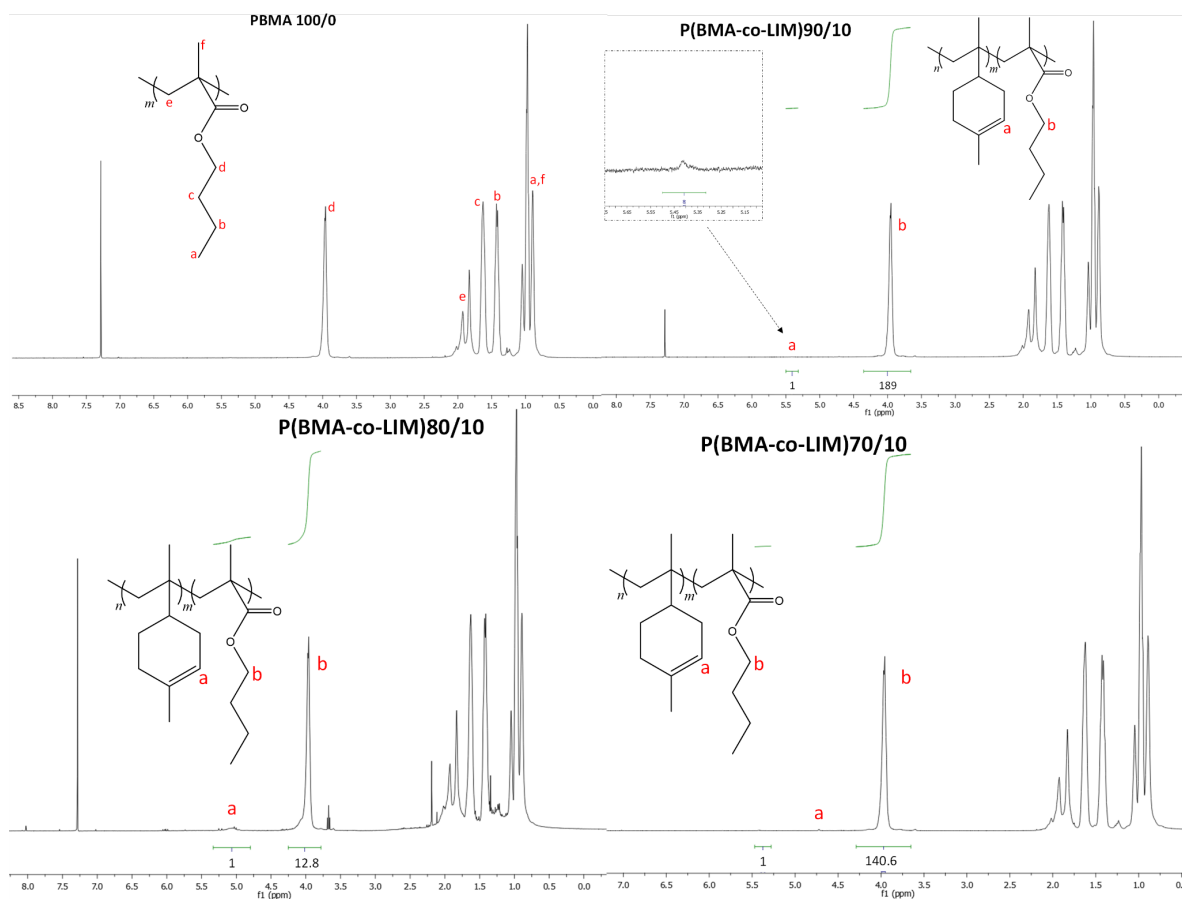
### 3.2. Caracterización química

La Figura 5 muestra los espectros FTIR-ATR del homopolímero PBMA y de los copolímeros P(BMA-co-Lim) (90-10, 80-20 y 70-30). En todas las formulaciones predominan las bandas características del BMA. La más representativa es la tensión del carbonilo del éster ( $C=O$ ) a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , cuya permanencia y ausencia de desplazamiento en todas las muestras indican que el grupo éster del metacrilato no se ve alterado. Entre  $2955$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  aparecen las tensiones  $C-H$  asimétrica y simétrica de los grupos  $-CH_3$  y  $-CH_2$ , comunes al BMA y al limoneno por su naturaleza alifática; en  $1455$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$  se observan las deformaciones de los grupos  $-CH_2$  y  $-CH_3$ . En la región de la huella digital ( $1060-1270\text{ cm}^{-1}$ ) se conservan las bandas del sistema éster ( $C-O-C$  y  $C-O$ ) en  $1270$ ,  $1190$ ,  $1145$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma que el esqueleto del metacrilato permanece sin modificaciones (Sarkar y Bhowmick, 2017). Los espectros de los copolímeros resultan prácticamente coincidentes con el del PBMA, sin la aparición de bandas nuevas ni desplazamientos significativos; en particular, en las regiones donde se esperarían las señales olefínicas del limoneno ( $\approx 1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $C=C$ ;  $800-995\text{ cm}^{-1}$ , deformaciones fuera del plano  $=C-H$  y  $=CH_2$ ) no se observan bandas por encima de la intensa señal del poli(metacrilato). Esta similitud es congruente con la escasa incorporación del limoneno a la cadena, en línea con su comportamiento como agente de transferencia de cadena, como se evidencia en el estudio cinético (Figuras 1-4): el limoneno participa principalmente en la terminación de cadenas en crecimiento más que como unidad incorporada, por lo que su contribución al espectro permanece por debajo del límite de detección de la técnica.



**Figura 5.** Espectros de FTIR del homopolímero PBMA y de los copolímeros P(BMA-co-Lim).

En la Figura 6 se presentan los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del PBMA y de los 3 copolímeros P(BMA-co-Lim). Para el homopolímero de PBMA se identificaron todas las señales características de su estructura, destacando la del metileno (CH<sub>2</sub>) vecino al átomo de oxígeno, observada a aproximadamente 4.0 ppm. En los copolímeros, además de la señal en 4.0 ppm, característica del PBMA, se identificó una señal en aproximadamente 5.25 ppm, correspondiente al hidrógeno del doble enlace carbono-carbono presente en el ciclo de seis átomos de carbono de las unidades de limoneno. Con los valores de las integraciones de ambas señales descritas anteriormente se realizaron los cálculos de composición para los 3 copolímeros sintetizados.



**Figura 6.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H: a) PBMA, b) P(BMA-co-Lim)90-10, c) P(BMA-co-Lim)80-20, d) P(BMA-co-Lim)70-30.

En la Tabla 2 se muestran las composiciones en porcentaje en peso (%W) de los copolímeros determinadas mediante RMN-<sup>1</sup>H. Se observó que la incorporación del limoneno en las cadenas poliméricas fue considerablemente baja en todas las relaciones estudiadas, siendo la relación 80/20 la que presentó el mayor porcentaje de incorporación de Lim (13 %W), mientras que las relaciones 90/10 y 70/30 mostraron incorporaciones de apenas 1.1 y 1.4 %W, respectivamente. Estos resultados indican que el limoneno no actúa predominantemente como comonómero, sino como agente de transferencia de cadena durante la polimerización en emulsión, lo cual es consistente con los efectos de transferencia alílica reportados en sistemas radicales con limoneno (Bertão y Vieira, 2026; Rigo y col., 2023).

**Tabla 2.** Composiciones de los copolímeros determinadas mediante RMN-<sup>1</sup>H.

Muestra	%W BMA	%W Lim
PBMA	100	0
P(BMA-co-Lim)90-10	98.9	1.1
P(BMA-co-Lim)80-20	87.0	13.0
P(BMA-co-Lim)70-30	98.6	1.4

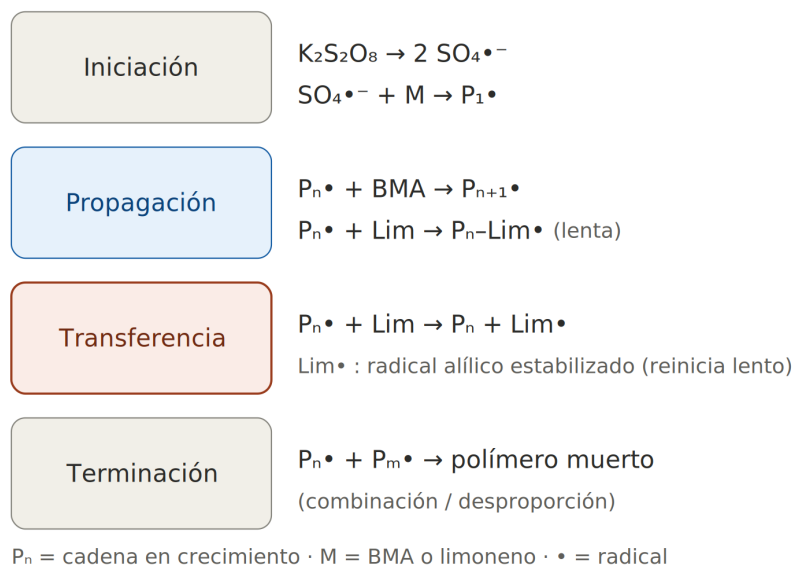
En la Tabla 3 se presentan los pesos moleculares promedio en número (Mn) del PBMA y de los copolímeros P(BMA-co-Lim), determinados por GPC. Se observó una disminución sistemática del Mn a medida que aumentó la concentración de limoneno en la mezcla de monómeros, pasando de  $4.05 \times 10^5$  g/mol en el PBMA a  $9.77 \times 10^4$  g/mol en la relación 70/30. Esta tendencia es consistente con el papel del limoneno como agente de transferencia de cadena, ya que, al interrumpir el crecimiento de las cadenas poliméricas, genera polímeros de menor peso molecular, fenómeno previamente reportado por Zhang y Dubé (2014) en sistemas de polimerización en masa de BMA-Lim.

**Tabla 3.** Peso molecular promedio en número (Mn) del homopolímero PBMA y de los copolímeros P(BMA-co-Lim).

Muestra	Mn (g/mol)	IPD
PBMA	$4.05 \times 10^5$	3.00
P(BMA-co-Lim)90-10	$1.69 \times 10^5$	3.81
P(BMA-co-Lim)80-20	$1.18 \times 10^5$	1.85
P(BMA-co-Lim)70-30	$9.77 \times 10^4$	2.20

Existen reportes sobre la reactividad del limoneno frente al metacrilato de butilo. Zhang y Dubé (2014) determinaron, mediante copolimerización en masa vía radicales libres a baja conversión y un método no lineal (error-in-variables), los radios de reactividad  $r_1(\text{BMA}) = 6.10$  y  $r_2(\text{Lim}) = 0.046$ . Estos valores describen un sistema gobernado por dos consecuencias de la estructura alílica del limoneno. Por un lado, el bajo valor de  $r_2$  y el elevado  $r_1$  indican una pobre capacidad de propagación del limoneno, lo que predice copolímeros ricos en BMA y una incorporación limitada de limoneno; esto es consistente con las bajas composiciones de limoneno determinadas por RMN-<sup>1</sup>H (Tabla 2). Por otro lado, esa misma estructura alílica genera radicales estabilizados que favorecen la transferencia

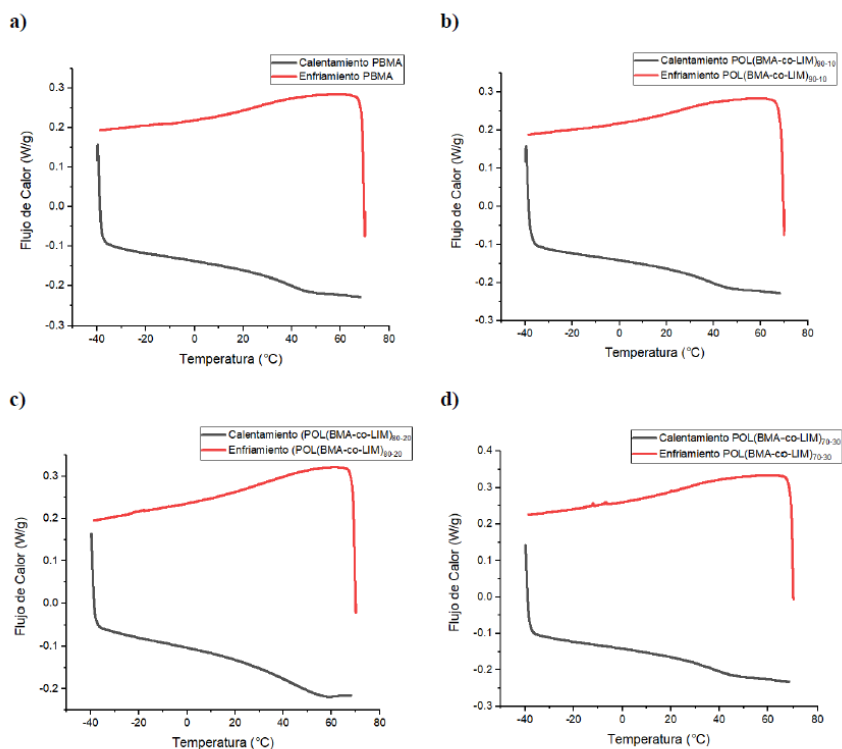
de cadena, un mecanismo que explica las reducciones sistemáticas observadas en la conversión, la velocidad de polimerización y el peso molecular promedio ( $M_n$ ) al aumentar la fracción de limoneno (Figuras 1–4, Tabla 3). Cabe señalar que dichos radios de reactividad se determinaron mediante polimerización en masa; en este caso, nuestro sistema se encuentra en emulsión. La partición del limoneno hacia la fase acuosa reduce aún más su concentración local en el sitio de polimerización, lo que refuerza la baja incorporación observada. En conjunto, el comportamiento cinético y la composición de los copolímeros son consistentes con la reactividad del limoneno y la alta transferencia de cadena, reportadas en la literatura. En la Figura 7 se muestra el mecanismo de copoliemrización descrito.



**Figura 7.** Esquema de reacción de la copolimerización en emulsión de BMA y limoneno.

### 3.3. Caracterización térmica

En la Figura 8 se presentan los termogramas de DSC para los polímeros obtenidos, y en la Tabla 4 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) correspondientes. Se observó que la  $T_g$  del PBMA fue de 35.9 °C, mientras que en las relaciones 90/10 y 70/30 disminuyó ligeramente a 34.6 °C y 32.6 °C, respectivamente. En contraste, la relación 80/20 presentó un incremento en la  $T_g$  hasta 42.3 °C, lo cual puede atribuirse al mayor porcentaje de incorporación de limoneno en esta formulación (13 %W según RMN- $^1H$ ), ya que la  $T_g$  del polilimoneno reportada en la literatura es de 116 °C (Singh y Kamal, 2012). Las relaciones 90/10 y 70/30, con incorporaciones de Lim menores al 2 %W, no mostraron incrementos apreciables en la  $T_g$  respecto al PBMA, lo cual es consistente con su comportamiento predominante como agente de transferencia de cadena.



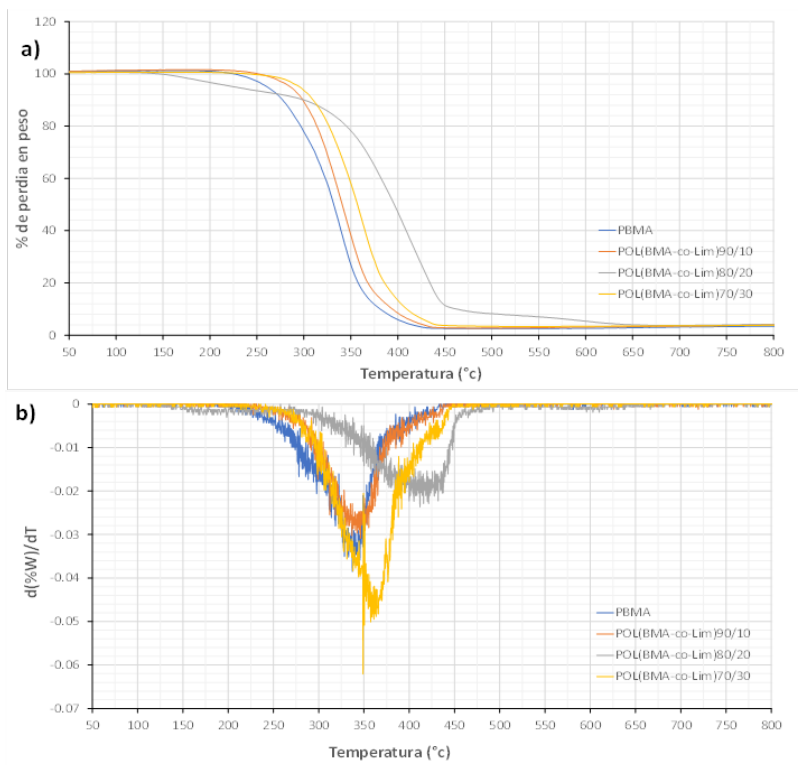
**Figura 8.** Termogramas de DSC: a) PBMA, b) P(BMA-co-Lim)90-10, c) P(BMA-co-Lim)80-20, d) P(BMA-co-Lim)70-30.

**Tabla 4.** Temperaturas de transición vítrea del homopolímero PBMA y de los copolímeros P(BMA-co-Lim).

Muestra	Tg (°C)
PBMA	35.9
P(BMA-co-Lim)90-10	34.6
P(BMA-co-Lim)80-20	42.3
P(BMA-co-Lim)70-30	32.6

En la Figura 9 se presentan los termogramas de TGA y DTGA de PBMA y los copolímeros P(BMA-co-Lim). En la Tabla 5 se muestran las temperaturas correspondientes a 10, 50 y 90% de pérdida de peso, así como la temperatura de degradación máxima (TD). Se observó que el PBMA y las relaciones 90/10 y 70/30 presentaron un proceso de degradación en una sola etapa, mientras que la relación 80/20 mostró al menos dos procesos de degradación diferenciados, lo cual puede relacionarse con el mayor contenido de limoneno incorporado en esta formulación. La estabilidad térmica no aumentó de manera lineal con la proporción inicial de limoneno en la alimentación; la formulación 80/20 presentó la mayor TD (420 °C), superior a la del PBMA (341 °C), lo cual coincide con su mayor

incorporación efectiva de limoneno determinada por RMN-<sup>1</sup>H. En contraste, la formulación 70/30, pese a contener una mayor proporción inicial de Lim, presentó una baja incorporación, por lo que su estabilidad térmica fue menor que la de 80/20. Este resultado sugiere que la mejora térmica depende de la incorporación efectiva de limoneno en la cadena polimérica y no únicamente de la proporción inicial de limoneno alimentada.



**Figura 9.** a) Termograma de TGA del homopolímero PBMA y de los copolímeros P(BMA-co-Lim); b) DTGA del homopolímero y de los copolímeros.

**Tabla 5.** Temperaturas a 10%, 50% y 90% de pérdida de peso y la temperatura de degradación máxima determinada por DTGA.

Muestra	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>90%</sub> (°C)	TD (°C)
PBMA	277	331	381	341
P(BMA-co-Lim)90/10	299	340	394	344
P(BMA-co-Lim)80/20	300	396	462	420
P(BMA-co-Lim)70/30	309	357	409	363

#### 4. CONCLUSIONES

La polimerización en emulsión del metacrilato de butilo (BMA) con limoneno (Lim) como comonómero de origen renovable fue llevada a cabo exitosamente en relaciones de BMA/Lim de 100/0, 90/10, 80/20 y 70/30. Los resultados obtenidos demuestran que el incremento de la concentración de limoneno produce una disminución sistemática del porcentaje de conversión global, de la velocidad de polimerización ( $R_p$ ), del diámetro promedio de partícula y del peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de los copolímeros.

El análisis por RMN- $^1H$  reveló que la incorporación de limoneno a las cadenas poliméricas fue considerablemente baja en todas las relaciones estudiadas, con valores de %W de Lim que no superaron el 13% incluso en la mayor concentración de comonómero utilizada. Este resultado, en conjunto con la disminución observada en la  $R_p$  y el  $M_n$ , permite concluir que el limoneno actúa predominantemente como agente de transferencia de cadena y no como comonómero en los sistemas de polimerización en emulsión estudiados, debido a la baja reactividad de sus carbonos alílicos.

El análisis térmico por DSC y TGA indicó que la formulación P(BMA-co-Lim)80/20 presentó el comportamiento térmico más favorable, con la temperatura de degradación máxima más alta ( $T_D = 420\text{ }^\circ\text{C}$ ) y la  $T_g$  más alta entre los materiales evaluados ( $42.3\text{ }^\circ\text{C}$ ). Este comportamiento coincide con la mayor incorporación efectiva de limoneno determinada por RMN- $^1H$ . No obstante, el incremento de la estabilidad térmica no fue proporcional a la cantidad inicial de limoneno alimentada, ya que la formulación 70/30 presentó una baja incorporación de Lim y valores térmicos inferiores a los de la muestra 80/20.

Los resultados de este trabajo contribuyen al conocimiento sobre el uso de monómeros terpénicos de origen renovable en sistemas de polimerización en emulsión y representan un antecedente relevante para el diseño de estrategias que permitan aumentar la incorporación efectiva del limoneno en copolímeros acrílicos, con miras al desarrollo de materiales poliméricos más sustentables.

#### CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

#### REFERENCIAS

Bertão, M. T., & Vieira, R. P. (2026). Limonene as a renewable platform molecule: Chemical modifications and polymerization strategies toward advanced materials. *ACS Polymers Au*, 6(1), 86–106. <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.5c00192>

Chern, C. S. (2008). Principles and applications of emulsion polymerization. Wiley.

de Oliveira, E. R. M., & Vieira, R. P. (2020). Synthesis and characterization of poly(limonene) by photoinduced controlled radical polymerization. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(11), 2931–2938. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01823-7>

Farías-Cepeda, L., Herrera-Ordoñez, J., & Saldívar-Guerra, E. (2010). On the kinetics and particle size polydispersity of the styrene emulsion polymerization using Aerosol MA80 and sodium dodecyl sulfate as surfactants. *Colloid and Polymer Science*, 288(14–15), 1401–1409. <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2272-0>

- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Kaplan, D. L. (1998). Introduction to biopolymers from renewable resources. In D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from renewable resources* (pp. 1–29). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8_1)
- Lovell, P. A., & Schork, F. J. (2020). Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules*, 21(11), 4396–4441. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>
- Mohebbi, S., Hutchinson, R. A., & Cunningham, M. F. (2025). Exploring bio-based monomers in emulsion and miniemulsion polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 46(12), 2401097. <https://doi.org/10.1002/marc.202401097>
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization* (4th ed.). Wiley-Interscience.
- Rhodes, C. J. (2018). Plastic pollution and potential solutions. *Science Progress*, 101(3), 207–260. <https://doi.org/10.3184/003685018X15294876706211>
- Rigo, E., Ladmiral, V., Caillol, S., & Lacroix-Desmazes, P. (2023). Recent advances in radical polymerization of bio-based monomers in aqueous dispersed media. *RSC Sustainability*, 1(4), 788–809. <https://doi.org/10.1039/d3su00097d>
- Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2017). Terpene based sustainable methacrylate copolymer series by emulsion polymerization: Synthesis and structure-property relationship. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(16), 2639–2649. <https://doi.org/10.1002/pola.28661>
- Singh, A., & Kamal, M. (2012). Synthesis and characterization of polylimonene: Polymer of an optically active terpene. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(2), 1456–1459. <https://doi.org/10.1002/app.36274>
- Thickett, S. C., & Gilbert, R. G. (2007). Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, 48(24), 6965–6991. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.031>
- Wilbon, P. A., Chu, F., & Tang, C. (2013). Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(1), 8–37. <https://doi.org/10.1002/marc.201200513>
- Zhang, Y., & Dubé, M. A. (2014). Copolymerization of n-butyl methacrylate and D-limonene. *Macromolecular Reaction Engineering*, 8(12), 805–812. <https://doi.org/10.1002/mren.201400023>