



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

RHODIVAM LUCAS MENDES FEITOSA

**FILMES POLIMÉRICOS TERMORRESPONSIVOS COM PROPRIEDADE
ANTIMICROBIANA**

Recife

2023

RHODIVAM LUCAS MENDES FEITOSA

**FILMES POLIMÉRICOS TERMORRESPONSIVOS COM PROPRIEDADE
ANTIMICROBIANA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientadora: Profa. Dra. Carolina Lipparelli Morelli

Co-orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Recife

2023

Catlogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

F311f Feitosa, Rhodivam Lucas Mendes
 Filmes poliméricos termorresponsivos com propriedade antimicrobiana /
 Rhodivam Lucas Mendes Feitosa. – 2023.
 164 f.: il., fig.

 Orientadora: Carolina Lipparelli Morelli.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
 Ciência de Materiais, Recife, 2023.
 Inclui referências e anexo.

 1. Materiais não metálicos. 2. Poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL). 3.
 Blenda. 4. Polímeros termorresponsivos. 5. Propriedades antimicrobianas. 6.
 Relaxometria. I. Morelli, Carolina Lipparelli (orientadora). II. Título.

 620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 151

RHODIVAM LUCAS MENDES FEITOSA

**FILMES POLIMÉRICOS TERMORRESPONSIVOS COM PROPRIEDADE
ANTIMICROBIANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 07/08/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Carolina Lipparelli Morelli (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^º. Dr. Fernando Hallwass (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª. Dr^ª. Dayanne Diniz de Souza (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

“Tudo, tudo, tudo que nós tem é nós”.

Tenho esse trecho da música de Emicida sempre na cabeça quando penso nos vínculos que fazemos ao longo da vida. A escrita deste trabalho me fez lembrar, principalmente, do quanto é bom viver em comunidade e tenho em mente que consegui chegar aqui pelo apoio de muitos. Sempre me falaram que a fase de mestrado era conturbada e estavam certos. Mas deu bom e gostaria de agradecer às pessoas que estiveram presentes nesta jornada.

Aos meus pais, Rhodivam e Wanderlane, e meus irmãos, Leonara e Matheus. Obrigado pelo apoio em todas as maneiras possíveis para conseguir chegar até aqui.

À minha avó, Cila Braz, por todo amor, carinho e companhia. É uma mulher única e especial, tenho muito orgulho de ser seu neto. Obrigado por ser a maior referência em como fazer a ciência da vida.

À Eriberto Carlos Mendes. Obrigado pelo apoio e por acreditar no poder da ciência de transformar o mundo.

À Glayce Kelly. Morar contigo foi a melhor experiência e tenho muito orgulho de dizer que o mundo seria melhor se todos tivessem você como amiga. Obrigado por ser essa pessoa que esteve presente em muitos momentos.

À Matheus Bessa, obrigado por tudo! Adoro você e sou grato por sua presença na minha vida. Você é muito precioso!

Aos meus amigos, Alessandra e Jonathan, que se tornaram família e compartilham a vida aqui em Recife. Não consigo imaginar morar sem vocês nessa cidade. Obrigado por tudo! Amo vocês.

Gostaria de dedicar este parágrafo para agradecer uma pessoa que foi muito importante durante essa fase. Com ela, não só desvendamos os mistérios do PNVCL, mas também a ciência de estarmos juntos. Agradeço à Grazielle pelo apoio, carinho, risadas compartilhadas... enfim, por tudo! Espero que nossa amizade venha mais frutos.

À Fillipe, um amigo que a vida me deu e nada separa, mesmo com a distância. Obrigado por estar comigo em muitos momentos nessa trajetória.

À Eduardo André. Eu tinha escrito no TCC que um dia a gente ia se encontrar. E conseguimos! Ainda tive a oportunidade incrível de conhecer seus pais, Cesarina André e Erivaldo Antonio, o qual sou muito grato pela amizade, apoio e carinho. Amigo, obrigado por estar sempre aqui.

À Ana Larissa, Sther e Euryane, pela amizade e apoio. Amo vocês!

A todos que conheci durante essa trajetória, todos os laços foram importantíssimos para tornar quem eu sou. Em especial Mariana, Suellen, Marília, Samuel, Felipe, Cristiane, Herculano, Cecilane, Djalma, Marjory e Danrley.

À Fernanda Castro, por todo amor, suporte e carinho.

Ao meu psicólogo, Lucas Carmo. Obrigado pelo apoio e suporte, principalmente nesse final de mestrado. Foi muito importante compartilhar o cotidiano contigo.

À Ana Candida de Almeida Prado, professora e amiga. Obrigado pelo suporte e apoio na minha jornada como pesquisador.

Às minhas orientadoras Carollina Liparrelli Morelli e Yeda Medeiros Bastos. Obrigado por ter sido professoras, orientadoras e amigas. É uma honra trabalhar com vocês. Aprendi tanto! O impacto que vocês causam na ciência de materiais é imenso.

Aos professores: Gloria Maria Vinhas, Fernando Hallwass, Felipe Pedro da Costa Gomes, Armando Juan Navarro Vázquez e Juliano Marini. Vocês contribuíram com a minha experiência pessoal e profissional dentro e fora da universidade. Obrigado pela enorme paciência, amizade e dedicação comigo.

À CAPES, pelo apoio financeiro, viabilizando a efetivação desse trabalho e desenvolvimento da ciência. Ao LITPEG, INTM e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PGMTR) da UFPE.

Por fim, não posso deixar de agradecer a um ser que foi muito importante na minha trajetória. Poeira (o gato), obrigado por estar aqui comigo, na saúde e na alergia.

A todos que fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

“Esperança, sonho alto e pé no chão”

(BRISOLLA, 2023)

RESUMO

Os polímeros termorresponsivos são macromoléculas capazes de mudar suas características, de forma reversível, com a variação de temperatura. Essa singularidade torna esses materiais úteis em uma ampla gama de aplicações, como liberação controlada de moléculas (como drogas), curativos, scaffolds, engenharia de tecidos e sensores. O poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL) é um polímero termorresponsivo e biocompatível cuja temperatura de transição de fase depende da massa molar. Entretanto, este material não possui boas propriedades mecânicas. O poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um polímero flexível e biocompatível. A produção de blendas é uma rota interessante para conferir melhoria nas propriedades com a junção de polímeros diferentes. O óleo essencial da casca de canela (CEO) tem características antimicrobianas e pode ser utilizado como aditivo aos polímeros para conferir esta propriedade. No presente trabalho, o PNVCL foi sintetizado por duas rotas diferentes, uma usando o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) como agente de transferência de cadeia e a outra sem MPA. Foram feitos filmes de PNVCL pelo método de casting. Em seguida, foi produzida uma blenda do polímero termorresponsivo com PBAT por casting a fim melhorar as propriedades mecânicas. Além disso, adicionou-se CEO nos filmes poliméricos para formar potenciais materiais com propriedades antimicrobianas. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), ressonância magnética nuclear (RMN), fluorescência de raio-X (FRX), energia dispersiva de raio-X (EDS), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), viscosimetria, cromatografia de permeação em gel (GPC), ponto nuvem, teste de turvação dos filmes, relaxometria, ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise mecânico dinâmico (DMA), análise antimicrobiana e citotoxicidade. As polimerizações com e sem MPA foram sucedidas com sucesso, bem como a obtenção dos filmes poliméricos por casting. As diferentes técnicas de caracterizações confirmaram a produção de polímeros termorresponsivos. Houve a formação de uma blenda parcialmente miscível e a adição de óleo essencial da casca de canela conferiu boas propriedades antimicrobianas aos materiais perante microorganismos. A citotoxicidade dos filmes produzidos também foi avaliada. O PNVCL, PNVCL-COOH e PBAT apresentaram viabilidade celular enquanto o óleo essencial da casca de canela e as blendas tiveram citotoxicidade. O filme de PNVCL-COOH/CEO apresentou contaminação fúngica e não foi possível obter resultados sobre sua citotoxicidade. A presente pesquisa contribuiu para a disseminação do conhecimento sobre o polímero termorresponsivo PNVCL e a produção de materiais inteligentes com propriedades antimicrobianas.

Palavras-chave: poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL); blenda; polímeros termorresponsivos; propriedades antimicrobianas; relaxometria; óleo essencial da casca de canela.

ABSTRACT

The thermoresponsive polymers are macromolecules capable of changing its characteristics, in a reversible way, due to temperature variation. This singularity makes these materials useful in a large range of applications, such as molecules controlled liberation (drug delivery), bandage, scaffolds, tissue engineering and sensors. Poli (n-vinylcaprolactam) is a thermoresponsive and biocompatible polymer, whose phase transition temperature depends on the molar weight. However, this material does not have good mechanical properties. Poli (butylene adipate co-terephthalate) is a flexible and biocompatible polymer. Blends production is an interesting route to improve properties mixing two different polymers. Cinnamon shell essential oil (CEO) has antimicrobial characteristics and can be used as additive to the polymers giving this property. In the present work, PNVCL was synthesized in two different routes, one using 3-mercaptopropionic acid (MPA) as chain transference agent and the other without MPA. PNVCL films were made through casting method. Following, a PNVCL and PBAT blend was produced through casting looking for improvements on the mechanical properties. Furthermore, CEO was added on the polymeric films to form potential materials with antimicrobial properties. The materials obtained were characterized by infrared spectroscopy (IRFT-ATR), nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray fluorescence (XRF), X-ray dispersive energy (EDS), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), viscosimetry, gel permeation chromatography (GPC), cloud point, turvation test on films, relaxometry, contact angle, scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA), antimicrobial analysis and cytotoxicity. Polymerizations with and without MPA were successfully succeeded, such as obtaining the films through casting. Different characterization techniques confirm the production of thermoresponsive polymers. A partially miscible blend was formed and the addition of cinnamon shell essential oil conferred good antimicrobial properties to the material towards microorganisms. The cytotoxicity of the produced films was also evaluated. PNVCL, PNVCL-COOH and PBAT showed cell viability while cinnamon bark essential oil and blends showed cytotoxicity. The PNVCL-COOH/CEO film showed fungal contamination and it was not possible to obtain results on its cytotoxicity. This research contributed to the dissemination of knowledge about the thermoresponsive polymer PNVCL and the production of intelligent materials with antimicrobial properties.

Keywords: poli (n-vinylcaprolactam) (PNVCL); blend; thermoresponsive polymers; antimicrobial properties; relaxometry; cinnamon shell essential oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases da polímeros termorresponsivos com o comportamento do LCST e UCST.	24
Figura 2 - Ilustração da transição de fase e passagens das macromoléculas na forma de bobina para globular de polímeros com LCST.	26
Figura 3 - Estruturas moleculares de alguns polímeros termorresponsivos com propriedade de LCST.	27
Figura 4 - Análise de ponto de nuvem das amostras de PNVCL sintetizadas com diferentes quantidades de radiação gama (amostras A e B) e dos polímeros enxertados com TPU (amostras C e D).	29
Figura 5 - Curvas endotérmicas obtidas por análise de DSC para solução aquosa de PNVCL e os copolímeros enxertados de PNVCL e poli (óxido de etileno)-alquil metacrilato (MAC11EO42). A concentração usada de polímero para a análise foi de 1 g/ L, como faixa de temperatura de 10-100 °C e taxa de aquecimento 1 °C/min.	30
Figura 6 - Análise de ângulo de contato para algodão enxertado com com PNIPAAm-co-NHMAAm)	34
Figura 7 - Estrutura molecular do poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL).	35
Figura 8 - Estrutura molecular do monômero N-vinilcaprolactama.	37
Figura 9 - Esquema da polimerização via radical livre.	38
Figura 10 - Formação de radicais livres do AIBN por meio de calor.	39
Figura 11 - Etapa de propagação da polimerização via radical livre com o uso de um agente de transferência de cadeia.	40
Figura 12 - Estrutura molecular do PBAT.	45
Figura 13 - Possíveis mecanismos antibacterianos dos OEs.	47
Figura 14 - Representação esquemática das reações de PNVCL e PNVCL-COOH.	50
Figura 15 - Etapas de síntese do poli (N-vinilcaprolactama) e produção de filmes poliméricos por meio da técnica de casting.	53
Figura 16 - Fotografias dos filmes produzidos por casting dos polímeros sintetizados (diâmetro de 5 cm): A) PNVCL; B) PNVCL-COOH.	62
Figura 17 - Espectros FTIR de monômero e polímeros PNVCL e PNVCL-COOH.	63
Figura 18 - Espectro de FTIR-ATR do ácido mercaptopropiônico (MPA).	65

Figura 19 - Espectro de FTIR-ATR do PNVCL (A) e PNVCL-COOH (B) na região entre 1500-1800 cm^{-1}	66
Figura 20 - Espectros de ^1H RMN do NVCL (A), PNVCL (B) e PNVCL-COOH (C).	67
Figura 21 - Espectros de ^{13}C RMN do NVCL (A), PNVCL (B) e PNVCL-COOH (C).	70
Figura 22 - Espectro do PNVCL-COOH obtido pela análise EDS.	73
Figura 23 - EDS da amostra de PNVCL-COOH. A Figura 23a, mostra os grãos de PNVCL-COOH com a detecção dos elementos presentes nas cadeias. Os elementos são: carbono (23b), oxigênio (23c), nitrogênio (23d) e enxofre (23e).	73
Figura 24 - Cromatogramas de GPC das amostras de PNVCL e PNVCL-COOH.	75
Figura 25 - Análise DSC de PNVCL e PNVCL-COOH. As temperaturas de transição vítrea dos polímeros foram observadas durante a segunda curva de aquecimento.	77
Figura 26 - Curvas Termogravimétricas (A) e suas derivadas (B) para o PNVCL e PNVCL-COOH	78
Figura 27 - Análise de ponto de nuvem para a solução com 10% de PNVCL (a) e a solução com 10% de PNVCL-COOH (b).	79
Figura 28 - Análise de DSC intumescido de PNVCL e PNVCL-COOH.	80
Figura 29 - Fotografias das medidas do ângulo de contato do PNVCL e PNVCL-COOH.	82
Figura 30 - Curvas de tempos de relaxação (T_2) para o PNVCL em diferentes temperaturas.	84
Figura 31 - Tempos de relaxação (T_2) em diferentes temperaturas da água ligada (esquerda) e água livre (direita) para o PNVCL.	86
Figura 32 - Curvas de tempos de relaxação (T_2) para o PNVCL-COOH em diferentes temperaturas.	87
Figura 33 - Tempos de relaxação (T_2) em diferentes temperaturas da água ligada (esquerda) e água livre (direita) para o PNVCL-COOH.	88
Figura 34 - Fotografias dos filmes produzidos por Casting com 5 cm de diâmetro: A) PBAT; B) Blenda PNVCL-COOH/PBAT.	90
Figura 35 - Espectros FTIR do PBAT, PNVCL-COOH e Blenda PNVCL-COOH/PBAT com a descrição dos grupos que aparecem na blenda.	91
Figura 36 - Análise de DSC comparando as curvas de PNVCL-COOH, PBAT e Blenda PNVCL-COOH/PBAT.	93

Figura 37 - Curvas da análise termogravimétrica das amostras de PNVCL-COOH, PBAT e blenda PNVCL-COOH/PBAT.	95
Figura 38 - Imagens de MEV da amostra PNVCL-COOH (A e B) e PBAT (C e D), com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).	96
Figura 39 - Imagens de MEV da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).	97
Figura 40 - Histograma dos diâmetros das partículas da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT.	98
Figura 41 - Imagens de MEV da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT após 24 horas em água, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).	99
Figura 42 - Histograma dos diâmetros dos espaços da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT após 24 horas de imersão em água.	99
Figura 43 - Análise de DMA no método Standart para os filmes de PBAT e Blenda de PNVCL-COOH/PBAT.	102
Figura 44 - Análise de DMA no método Strain-Sweep para os filmes de PBAT e Blenda de PNVCL-COOH/PBAT.	103
Figura 45 - Teste de turvação da blenda de PNVCL-COOH/PBAT em contato com água em diferentes temperaturas.	105
Figura 46 - Fotografias das medidas do ângulo de contato dos filmes de PBAT e da blenda de PNVCL-COOH/PBAT.	106
Figura 47 - Fotografias dos filmes produzidos por Casting, com 5 cm de diâmetro: A) PNVCL-COOH/CEO; B) Blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO.	107
Figura 48 - Espectros FTIR do PNVCL-COOH, Óleo essencial da casca de canela (CEO) e PNVCL-COOH/CEO.	109
Figura 49 - Espectros FTIR do óleo essencial de canela (CEO), blenda PNVCL-COOH/PBAT e blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO.	110
Figura 50 - Análise de DSC comparando as curvas de PNVCL-COOH, PBAT, Blenda PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO.	111
Figura 51 - Curvas Termogravimétricas (A) e suas derivadas (B) para o PNVCL-COOH, óleo essencial de canela (CEO) e PNVCL-COOH/CEO.	113
Figura 52 - Curvas Termogravimétricas (A) e suas derivadas (B) para o óleo essencial de canela (CEO) e blendas PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO.	114

Figura 53 - Imagens de MEV da amostra PNVCL-COOH/CEO, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).	115
Figura 54 - Imagens de MEV da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).	116
Figura 55 – Estrutura molecular dos componentes encontrados no óleo essencial da casca de canela.	117
Figura 56 - Imagens de MEV da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO após 24 horas em água, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).	118
Figura 57 - Histograma dos diâmetros dos espaços da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO após 24 horas imersa em água.	118
Figura 58 - Análise de DMA no método Standart para os filmes de PBAT e das blendas de PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO.	119
Figura 59 - Análise de DMA no método Strain-Sweep para os filmes de PBAT e Blendas de PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO.	121
Figura 60 - Teste de turvação da blenda de PNVCL-COOH/PBAT em contato com água em diferentes temperaturas.	123
Figura 61 - Fotografias das medidas do ângulo de contato do filme de PNVCL-COOH/CEO.	123
Figura 62 - Fotografias das medidas do ângulo de contato para a blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO.	124
Figura 63 - Fotografias das placas padrões das colônias de bactérias gram-negativas <i>Escherichia coli</i> e gram-positivas <i>Staphylococcus aureus</i> após 48 horas de crescimento nas temperaturas de 20 e 39 °C.	126
Figura 64 - Fotografias dos halos de inibição do óleo essencial da casca de canela e dos filmes produzidos para a bactéria gram-positiva <i>Staphylococcus aureus</i> e a bactéria gram-negativa <i>Escherichia coli</i> após 48 horas de crescimento nas temperaturas de 20 e 39 °C.	127
Figura 65 - Análise de viabilidade celular por MTT dos polímeros: PBAT, PNVCL e PNVCL-COOH.	134
Figura 66 - Imagens de fibroblastos, em resoluções 4x, das blendas produzidas por casting.	135
Figura 67 - Imagens de fibroblastos, em resoluções 4x e 10x, na amostra de PNVCL e PNVCL-COOH.	136

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivos gerais	22
2.2	Objetivos específicos	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	Polímeros termorresponsivos	23
3.2	Métodos de avaliação da transição de fase	27
3.2.1	<i>Ponto de nuvem</i>	28
3.2.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC) com amostra intumescida</i>	29
3.2.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	30
3.2.4	<i>Relaxometria</i>	30
3.2.5	<i>Ângulo de contato</i>	33
3.2.6	<i>Espalhamento de luz dinâmico (DLS)</i>	34
3.2.7	<i>UV-visível</i>	34
3.3	Poli (n-vinilcaprolactama)	35
3.3.1	<i>Polimerização via radical livre e síntese do poli (N-vinilcaprolactama)</i>	36
3.4	Blendas 43	
3.5	Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)	45
3.6	Aditivação de polímeros com óleo essencial de canela como antimicrobiano	46
4	METODOLOGIA	49
4.1	Síntese dos polímeros	49
4.1.1	<i>Purificação do monômero NVCL</i>	49
4.1.2	<i>Purificação do iniciador AIBN</i>	49
4.1.3	<i>Síntese do Poli (n-vinilcaprolactama)</i>	50
4.1.4	<i>Precipitação e purificação dos polímeros</i>	51

4.2	Etapas de Casting	51
4.2.1	<i>Casting de poli (N-vinilcaprolactama)</i>	51
4.2.2	<i>Casting de PBAT</i>	51
4.2.3	<i>Casting da Blenda de PNVCL-COOH e PBAT</i>	51
4.2.4	<i>Casting dos filmes poliméricos com adição de óleo essencial de canela</i>	52
4.3	Caracterização dos materiais	54
4.3.1	<i>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)</i>	54
4.3.2	<i>Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	54
4.3.3	<i>Fluorescência de raio-X (FRX) e energia dispersiva de raio-X (EDS)</i>	54
4.3.4	<i>Viscosimetria</i>	55
4.3.5	<i>Cromatografia de permeação em gel (GPC)</i>	56
4.3.6	<i>Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)</i>	56
4.3.7	<i>Análise termogravimétrica (TGA e DTG)</i>	57
4.3.8	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	57
4.3.9	<i>Análise Dinâmico Mecânica (DMA)</i>	58
4.3.10	<i>Análise de ponto de nuvem dos homopolímeros</i>	58
4.3.11	<i>Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) com amostras intumescidas</i>	59
4.3.12	<i>Relaxometria</i>	59
4.3.13	<i>Teste de termorresponsividade das blendas produzidas</i>	59
4.3.14	<i>Ângulo de contato</i>	60
4.3.15	<i>Atividade antimicrobiana</i>	60
4.3.16	<i>Análise de citotoxicidade</i>	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Seção - Síntese e caracterização do poli (n-vinilcaprolactama)	62
5.1.1	<i>Caracterização dos polímeros sintetizados</i>	62
5.1.1.1	<i>Imagens dos filmes obtidos pelo processamento de Casting</i>	62

5.1.1.2	<i>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)</i>	63
5.1.1.3	<i>Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	67
5.1.1.4	<i>Identificação do agente de transferência de cadeia no polímero PNVCL-COOH por meio da fluorescência de raio-X e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X</i>	72
5.1.1.5	<i>Viscosimetria</i>	74
5.1.1.6	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	74
5.1.1.7	<i>Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)</i>	76
5.1.1.8	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	77
5.1.2	<i>Avaliação da termorresponsividade dos polímeros sintetizados</i>	78
5.1.2.1	<i>Ponto de nuvem do PNVCL e PNVCL-COOH</i>	78
5.1.2.2	<i>DSC das amostras intumescidas</i>	80
5.1.2.3	<i>Ângulo de contato</i>	81
5.1.2.4	<i>Relaxometria</i>	83
5.2	<i>Seção - Produção de blenda com finalidade de melhorar as propriedades mecânicas do poli (n-vinilcaprolactama)</i>	89
5.2.1	<i>Imagens dos filmes obtidos pelo processamento de Casting</i>	89
5.2.2	<i>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)</i>	90
5.2.3	<i>Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)</i>	92
5.2.4	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	94
5.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	95
5.2.6	<i>Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA)</i>	100
5.2.6.1	<i>Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) método Standart</i>	100
5.2.6.2	<i>Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) método Strain-Sweep</i>	103
5.2.7	<i>Avaliação da termorresponsividade das blendas produzidas</i>	104
5.2.7.1	<i>Imagens das amostras em diferentes temperaturas</i>	104

5.2.7.2	<i>Ângulo de contato</i>	105
5.3	Seção - Adição de aditivo aos materiais produzidos para produção de materiais poliméricos termorresponsivos com propriedades antimicrobianas	107
5.3.1	<i>Imagens dos filmes obtidos pelo processamento de Casting</i>	107
5.3.2	<i>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)</i>	108
5.3.3	<i>Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)</i>	110
5.3.4	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	112
5.3.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	114
5.3.6	<i>Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA)</i>	119
5.3.6.1	<i>Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) método Standard</i>	119
5.3.6.2	<i>Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) método Strain-Sweep.</i>	120
5.3.7	<i>Avaliação da termorresponsividade das blendas produzidas</i>	122
5.3.7.1	<i>Imagens das amostras em diferentes temperaturas</i>	122
5.3.7.2	<i>Ângulo de contato</i>	123
5.3.8	<i>Avaliação das atividades biológicas dos materiais produzidos</i>	125
5.3.8.1	<i>Ensaio antimicrobiano</i>	125
5.3.8.2	<i>Ensaio de citotoxicidade</i>	133
6	CONCLUSÃO	137
	REFERÊNCIAS	139
	ANEXO A - ANÁLISE DE GC-MS DO ÓLEO ESSENCIAL DA CASCA DE CANELA DA MARCA LASZLO	164

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros inteligentes são macromoleculares que têm algumas de suas propriedades alteradas pela ação de estímulos externos, como temperatura, pH, campo magnético, corrente elétrica, força mecânica, umidade, luz e pressão (AGUIAR, 2012; JEONG e GUTOWSKA, 2002). Entre os polímeros inteligentes, os termorresponsivos apresentam propriedades que podem ser alteradas com a mudança de temperatura (SPONCHIONI et al., 2019).

Esses materiais têm potencial para serem usados em diversas aplicações, como liberação controlada de moléculas, embalagens, curativos, scaffolds, engenharia de tecidos e sensores (TEOTIA et al., 2015). A propriedade termorresponsiva desses materiais pode levar à liberação de fármacos nas regiões de interesse, como, por exemplo, tumores, onde ocorre naturalmente um aumento local da temperatura (BEDOYA et al., 2020; KARIMI et al., 2016). Além disso, esses polímeros podem ser injetados como hidrogéis e formar *scaffolds in situ*, o que minimiza tratamentos com métodos invasivos (GAO et al., 2022; HALLIGAN et al., 2017).

Outra aplicação como biomateriais é na produção de curativos de feridas. A mudança do comportamento hidrofílico para hidrofóbico desses materiais pode facilitar a adesão de células a superfícies hidrofóbicas que, com a mudança de temperatura e passagem para o estado hidrofílico, podem se desprender facilmente, sem danificar o novo tecido formado de uma ferida, por exemplo (NAGASE et al., 2018; SONG et al., 2016; IGNACIO et al., 2011; COLE et al., 2009).

Além das aplicações biomédicas, a área de produção de embalagens ativas vem crescendo. A indústria alimentar encontra uma dificuldade na durabilidade dos alimentos devido a ação de microrganismos e por reações químicas de oxidação. Dessa forma, a ideia de criar embalagens que absorvem os compostos químicos gerados pelos alimentos ou que tenham a capacidade de liberar moléculas, como conservantes, antioxidantes, antibacterianos ou aromatizantes de forma controlada nos alimentos, podem ser uma alternativa interessante para contribuir para a indústria alimentícia (DOUAKI et al., 2022).

Dois comportamentos diferentes foram relatados para polímeros termorresponsivos, o comportamento da temperatura crítica inferior da solução (LCST) e o comportamento da temperatura crítica superior da solução (UCST). No primeiro caso, o polímero é miscível com água abaixo da temperatura de transição de fase, enquanto duas fases imiscíveis se formam acima desta temperatura. No caso de polímeros com UCST, um comportamento inverso é

mostrado, ocorrendo uma separação de fases após o resfriamento abaixo da temperatura de transição de fase (SPONCHIONI et al., 2019; TEOTIA et al., 2015).

Para polímeros com LCST, as modificações no pH, massa molar, concentração do polímero em água ou adição de sais, tensoativos e produção de copolímeros podem causar variação na temperatura de transição de fase (SPONCHIONI et al., 2019; TEOTIA et al., 2015; HALLIGAN et al., 2017, CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; RAO et al., 2013). A temperatura LCST é definida como a temperatura mais baixa de uma curva binodal obtida a partir da variação da concentração do polímero termorresponsivo em solução (SPONCHIONI et al., 2019; ZHANG et al., 2017).

O poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL) é um polímero termorresponsivo com propriedades promissoras devido a sua temperatura de transição ocorrer próxima à temperatura corporal e não apresentar subprodutos tóxicos em sua degradação, o que pode favorecer aplicações biomédicas e intracorpóreas (DURKUT, 2018; MOHAMMED et al., 2018). O estudo desse material foi dificultado por anos devido à polimerização do monômero n-vinilcaprolactama (NVCL). No entanto, a técnica de obtenção de PNVCL por polimerização via radicais livres têm trazido um número crescente de trabalhos utilizando homopolímeros ou copolímeros de PNVCL (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; MOHAMMED et al., 2018).

Por seu monômero ser solúvel em compostos polares e apolares, a síntese do PNVCL tem ocorrido em diferentes meios (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016). Dependendo dos parâmetros de reação de polimerização, o polímero PNVCL obtido apresenta variações na massa molecular e polidispersividade (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; MEDEIROS et al., 2010). O controle da massa molecular PNVCL pode influenciar sua termorresponsividade. Meeusen et al., (2000) encontraram diferenças significativas no LCST de amostras de PNVCL com diferentes massas moleculares de 9.000; 20.000 e 275.000 g.mol⁻¹, que foi de 37,5 °C, 35 °C e 29 °C, respectivamente. Portanto, o aumento da massa molecular diminui a temperatura de transição de fase hidrofílica/hidrofóbica do PNVCL, pois as cadeias maiores tendem a se aglomerar mais cedo, precipitando em temperaturas mais baixas.

PNVCL com menor massa molecular e distribuição de massa molecular controlada pode ser obtido pela adição de agentes de transferência de cadeia (CTA's) (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; MEDEIROS et al., 2010; SHAO et al., 2012; PONCE-VARGAS et al., 2012). O agente de transferência de cadeia atua doando um hidrogênio para o radical

polimérico em crescimento, resultando na terminação da cadeia e formando um novo radical que, por sua vez, tende a se ligar a um monômero e criar uma nova espécie de propagação (FURUNCUOĞLU et al., 2010). Nessas reações radicalares, o uso de moléculas de tiol como CTA já é bem conhecido para regular o peso molecular de polímeros, gerando cadeias poliméricas com fragmentos de CTA nas extremidades (ENDO e SAWADA, 2001). O ácido 3-mercaptopropiônico é comumente usado para sintetizar PNVCL com pesos moleculares menores por polimerização de radicais livres (DURKUT, 2018; MEDEIROS et al., 2010; MARSILI et al., 2021; DURKUT e ELCIN., 2017; PRABAHARAN et al., 2008).

Em temperaturas de transição de fase, os polímeros com LCST podem mudar de um estado hidrofílico solúvel para um estado hidrofóbico, precipitando e levando à separação de fases. Esse momento de mudança pode ser observado por diferentes técnicas de caracterização de materiais. A relaxometria é um método usado para avaliar a mobilidade molecular nas estruturas dos materiais, medindo os diferentes tempos de relaxação (SHAPIRO, 2011). É possível avaliar as características de polímeros inteligentes e de hidrogéis. Pelos trabalhos lidos, não foi encontrado o uso da técnica de RMN de baixo campo para avaliar a termorresponsividade do PNVCL.

O poli (N-vinilcaprolactama) é um material que não possui boa resistência mecânica. O material é considerado frágil e quebradiço (ASSIS, 2021). Uma rota alternativa para dar usabilidade ao PNVCL é a adição de outro componente para a produção de materiais que consigam ter uma sinergia entre as propriedades termorresponsivas e mecânicas, como a produção de blendas. Blendas são materiais formados pela junção de dois ou mais polímeros/copolímeros para obter propriedades aprimoradas (JAYANARAYANAN et al., 2008; VUKSANOVIĆ e HEINEMANN, 2020; KAMAL et al., 2014). É uma técnica que possui baixo custo de produção e facilidade em produzir materiais com boas propriedades.

O poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um polímero semicristalino que possui uma boa tenacidade e uma boa resistência à tração (MORELLI, 2014; TAVARES et al., 2018; ZEHETMEYER et al., 2016). Ele também tem boas características de biocompatibilidade (WANG ET AL., 2022). Todavia, a maioria das suas aplicações geralmente necessita da adição de outro componente para obter um material com melhores propriedades (AVERSA et al., 2022). Posto isto, pensar em uma blenda de PNVCL e PBAT pode ser considerada uma estratégia interessante para unir as propriedades termorresponsivas com propriedades mecânicas.

O aumento da resistência de microrganismos aos medicamentos leva a uma preocupação no mundo pois ameaça a segurança alimentar, a saúde pública e efeito negativo na economia (CANIÇA et al., 2019). A ideia de produzir novos materiais com propriedades antimicrobianas se torna uma rota atraente para reduzir o uso de antibióticos que levam ao aumento da resistência desses seres patogênicos (CANIÇA et al., 2019; GALIANO et al., 2019; LI et al., 2019). Junto a isso, adicionar essa propriedade a um polímero termorresponsivo pode expandir ainda mais ainda as aplicações de materiais inteligentes.

Os polímeros antimicrobianos com óleos essenciais são estratégias interessantes contra microrganismos. Esses aditivos têm sido usados na indústria para dar características antimicrobianas a materiais aplicados na área biomédica e na indústria alimentícia (GALIANO et al., 2019). O óleo essencial de canela já é conhecido pela sua atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas, Gram-negativas e fungos (DOUAKI et al., 2022; FRIEDMAN et al., 2004; KIM et al., 2015; VASCONCELOS et al., 2018; KASKATEPE et al., 2016; ZHU et al., 2016; COSTA et al., 2019).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi produzir e avaliar filmes com propriedades termorresponsivas e antimicrobianas. A pesquisa foi realizada em três etapas: (1) síntese e caracterização do poli (N-vinilcaprolactama) via radical livre, utilizando duas rotas de sínteses diferentes, com e sem o uso de um agente de transferência de cadeia; (2) Produção de uma blenda termorresponsiva com boas propriedades mecânicas de PNVCL e PBAT; (3) Produção de filmes poliméricos com propriedades antimicrobianas pela adição do óleo essencial da casca de canela. Os polímeros sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), ressonância magnética nuclear (RMN), fluorescência de raio-X (FRX), energia dispersiva de raio-X (EDS), viscosimetria, cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA). Para avaliar a termorresponsividade, foi realizado a análise de ponto de nuvem, ângulo de contato, DSC e RMN de baixo campo, conhecido como relaxometria. Os filmes produzidos por casting de polímero e blendas, com e sem óleo, também foram caracterizados. Foi realizado FTIR-ATR, DSC, TGA, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico mecânica (DMA) e avaliação da termorresponsividade por meio de teste de turvação e ângulo de contato. Além dessas análises, foram realizadas análises biológicas de citotoxicidade e antimicrobiana para os filmes produzidos. A presente pesquisa contribui para a disseminação do conhecimento sobre o polímero termorresponsivo PNVCL. Além disso, a produção de materiais inteligentes com características antimicrobianas possui imenso potencial em inúmeras aplicações.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Produzir e caracterizar filmes poliméricos termorresponsivos e com propriedades antimicrobianas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o polímero poli (N-vinilcaprolactama), PNVCL, por duas rotas, com e sem o uso de um agente de transferência de cadeia, caracterizar e definir uma rota para prosseguimento do trabalho;
- Produzir filmes de PNVCL por meio da técnica de casting;
- Avaliar a termorresponsividade do polímero por diferentes técnicas: ponto de nuvem, calorimetria exploratória diferencial, ângulo de contato e relaxometria;
- Produzir blendas termorresponsivas por meio da técnica de casting, utilizando o PNVCL e o poli (butileno adipato co-tereftalato), PBAT, e avaliar o desempenho do novo material, com foco em melhoria nas propriedades mecânicas;
- Caracterizar os materiais e avaliar o potencial antimicrobiano e citotóxico ao adicionar óleo essencial da casca de canela (*Cinnamomum cassia*) aos filmes produzidos de PNVCL e da blenda de PNVCL com o PBAT.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros termorresponsivos

O desenvolvimento da sociedade humana está interligado ao uso de materiais e ferramentas para melhoria de vida do ser humano. Essa observação é notória quando percebe-se que as fases da história do homem foram nomeadas e divididas em épocas e ao uso de determinados materiais, como idade da pedra, bronze, entre outros (BAHL et al. 2020).

Nas últimas décadas, foram realizados grandes estudos nas melhorias de produção de materiais com propriedades avançadas, dentre eles estão os materiais inteligentes. Os materiais inteligentes são aqueles que se adaptam e mudam suas propriedades como resposta a estímulos externos, como temperatura, pH, umidade, presença de campo elétrico ou magnético, aplicação de força, entre outros (BOGUE, 2014; McCABE et al. 2011; TEOTIA et al. 2015). Sendo assim, esse tipo de material possui uma variedade de aplicações, seja na engenharia, produção de equipamentos industriais, biomateriais, sistemas de automação, entre outros (TEOTIA et al. 2015).

Dentre os materiais inteligentes, estão os polímeros termorresponsivos. Essas macromoléculas são capazes de mudarem suas características, de forma reversível, com a variação de temperatura. Essa singularidade torna esses materiais úteis em uma ampla gama de aplicações, como liberação controlada de moléculas (como drogas), curativos, *scaffolds*, engenharia de tecidos e sensores (WARD e GEORGIU, 2011; AGUIAR-RICARDO, 2012; GIL e HUDSON, 2004; JEONG e GUTOWSKA, 2002; QADER et al., 2019; TEOTIA et al. 2015).

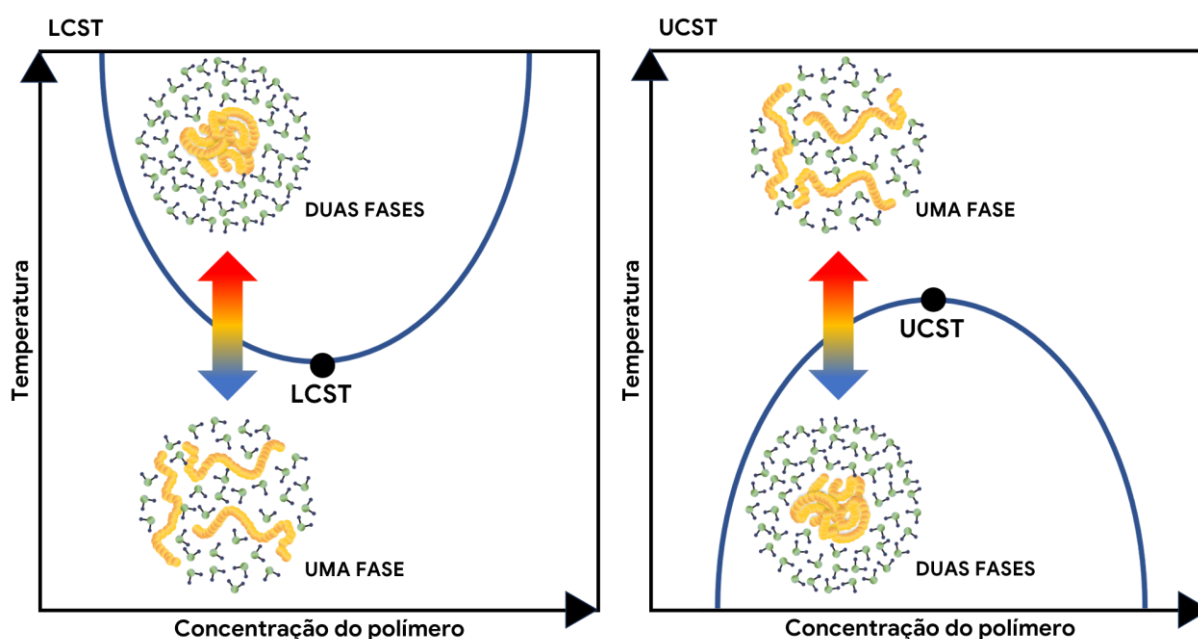
Os polímeros termorresponsivos são materiais que possuem uma propriedade de transição de fase sol-gel em uma determinada temperatura. É possível, por meio das reações de síntese, modificar a temperatura de mudança de fase para a aplicação desejada. Alguns destes polímeros são interessantes para a área de biomateriais porque, além de mimetizar comportamentos de máquinas biológicas, possuem essa transição de solvatação próxima a temperatura do corpo humano (TEOTIA et al. 2015).

Existem polímeros termorresponsivos que conseguem mudar de um estado hidrofílico para um hidrofóbico quando passam uma determinada temperatura, este ponto de mudança de fase é chamado de temperatura de solução crítica inferior (LCST). Em temperatura mais alta, o material precipita e leva à separação de fase. Em contrapartida, há também materiais

poliméricos que mudam de hidrofóbico para hidrofílico em uma determinada temperatura, chamada de temperatura de solução crítica superior (UCST) (TEOTIA et al. 2015; SPONCHIONI et al., 2019; ZHANG et al., 2017).

A Figura 1 mostra os diagramas de fases para os polímeros termorresponsivos com caráter de LCST e UCST. No gráfico, LCST pode ser definida como a temperatura mais baixa da curva de transição de fase obtida a partir da variação da concentração do polímero em solvente, enquanto o UCST é o ponto máximo da curva. Qualquer ponto da curva binodal que ocorre a mudança de fase pode ser chamado de temperatura de transição de fase ou ponto de turvação (T_{cp}) (SPONCHIONI et al., 2019; ZHANG et al., 2017).

Figura 1 - Diagrama de fases da polímeros termorresponsivos com o comportamento do LCST e UCST.



Fonte: o autor (2023).

Existem alguns fatores que afetam a temperatura de transição de fase dos polímeros termorresponsivos: Halligan et al. (2017) avaliou a transição de fase de PNVCL e seus copolímeros. Os autores perceberam pelas técnicas de ponto de nuvem, DSC, UV visível e análise reológica que o aumento da massa molar diminui a temperatura de transição de fase. A adição de um monômero mais hidrofílico no polímero inteligente para a formação de copolímeros aumenta o valor da temperatura de transição de fase (GEEVER et al., 2006; LI et

al, 2005). A concentração do polímero no solvente, polidispersividade, presença de grupos terminais nas cadeias e presença de íons na solução também podem afetar a temperatura de transição de fase (VANCOILLIE et al., 2014; SCHMALJOHANN, 2016).

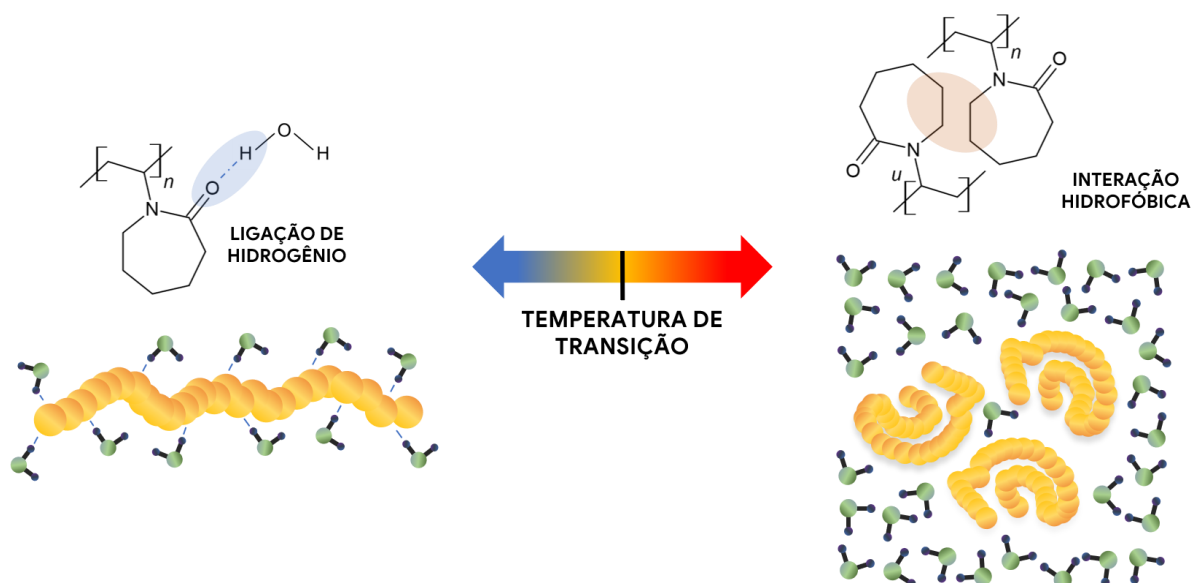
As mudanças de fase nesses polímeros podem ser explicadas pela termodinâmica. A mudança de fase ocorre quando o sistema possui uma energia livre menor que zero ($\Delta G < 0$). Utilizando a equação de Gibbs (equação 1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Onde ΔG é a energia livre de Gibbs, ΔH a variação de entalpia e ΔS é a variação da entropia (SPONCHIONI et al., 2019; ZHANG et al., 2017; PASPARAKIS e TSITSILIANIS, 2020).

A Figura 2 ilustra o formato das macromoléculas durante a transição de fase para polímeros com LCST. Em temperaturas menores que T_{cp} , ocorre a solubilização do polímero porque as ligações de hidrogênio que ocorrem entre as moléculas de água e as cadeias poliméricas torna a entalpia do sistema negativa e reduz a entropia. Neste caso, o polímero encontra-se no formato de bobina (Figura 2) e a entalpia da mistura comanda a energia livre para valores negativos. Entretanto, à medida que vai chegando na temperatura de transição de fase, vai acontecendo uma perturbação no sistema, fazendo com que as ligações de hidrogênio sejam rompidas. Acima da temperatura de transição de fase, a quebra das ligações de hidrogênio pela absorção do calor faz com que o termo entálpico cresça. Somado a isso, a entropia aumenta por conta da desordem do sistema e o termo $T\Delta S$ da equação de Gibbs se torne regente. Nesta condição, as macromoléculas interagem entre si e se conformam em formato de glóbulos (Figura 2), a separação de fase se torna energeticamente mais favorável para o sistema e o solvente é expulso do polímero pelo efeito hidrofóbico (SIMMONS, 2009; SPONCHIONI et al., 2019; PASPARAKIS e TSITSILIANIS, 2020).

Figura 2 - Ilustração da transição de fase e passagens das macromoléculas na forma de bobina para globular de polímeros com LCST.

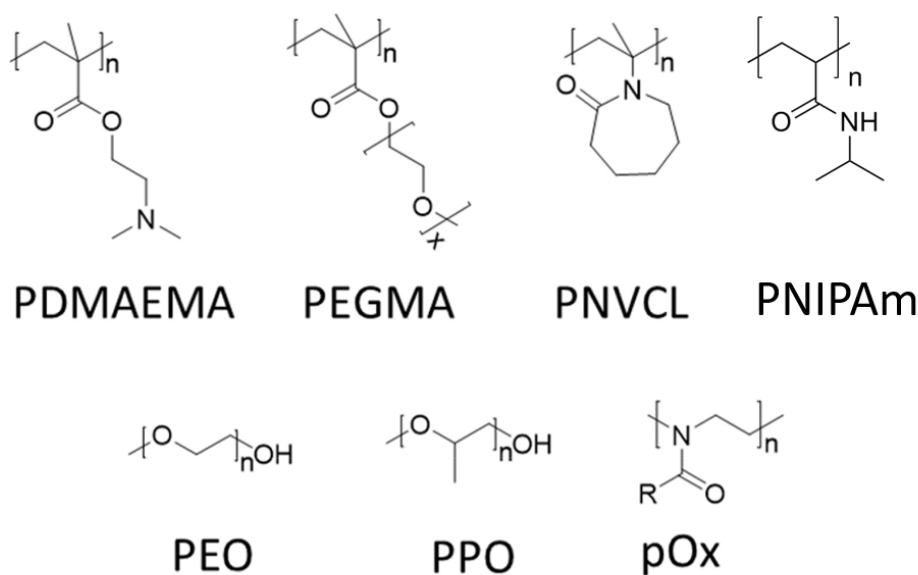


Fonte: o autor (2023).

LCST é um efeito entrópico, enquanto UCST é um efeito entálpico (TEOTIA et al. 2015; WARD e GEORGIU, 2011). Os polímeros com LCST são mais amplamente estudados do que os polímeros UCST porque as transições de fase entrópicas são mais rápidas do que a formação de ligações de hidrogênio que rege a entalpia (PASPARAKIS e TSITSILIANIS, 2020).

Alguns exemplos de polímeros com LCST são: poli (n-isopropilacrilamida) (pNIPAAM), poli (N-vinilcaprolactama) PNVCL, poli ((2-dimetilamino) etil metacrilato)) (PDMAEMA), poli (óxido de etileno) (PEO), poli (óxido de propileno) (PPO), hidroxipropil celulose, poli (metacrilato de etilenoglicol) e poli (2-oxazolina)s (pOx) (PASPARAKIS e TSITSILIANIS, 2020). As estruturas dessas moléculas encontram-se na Figura 3.

Figura 3 - Estruturas moleculares de alguns polímeros termorresponsivos com propriedade de LCST.



Fonte: adaptado de Pasparakis e Tsitsilianis (2020).

A aplicação de polímeros termorresponsivos em *scaffolds* destinados à liberação controlada de fármacos tem sido estudada em diversos trabalhos. A propriedade termorresponsiva desses materiais pode levar à liberação das drogas nas regiões de interesse, como, por exemplo, tumores, onde ocorre naturalmente um aumento local da temperatura (BEDOYA et al., 2020; KARIMI et al., 2016). Além disso, esses polímeros podem ser injetados como hidrogéis e formar *scaffolds in situ*, o que minimiza a necessidade de métodos invasivos (GAO et al., 2022; HALLIGAN et al., 2017).

3.2 Métodos de avaliação da transição de fase

Polímeros responsivos que sofrem uma mudança de propriedade em resposta à variação nas condições do meio são de grande interesse para aplicações avançadas (ZHANG e HOOGENBOOM, 2015; LI et al., 2013). O motivo pelo qual os polímeros termorresponsivos são atraentes é o fato de que eles precipitam de uma solução quando a temperatura aumenta (comportamento de LCST) ou diminui (comportamento UCST). Entretanto, o crescimento rápido de estudos e aplicações dos polímeros inteligentes deixa várias lacunas na compreensão destas propriedades (ZHANG et al., 2017). Existem muitas técnicas disponíveis para avaliar este comportamento dos polímeros. Neste tópico, será abordado algumas das principais técnicas

usadas para determinar a temperatura de transição de fase e a hidrofilicidade do material. Embora as técnicas abaixo podem ser utilizadas para determinar UCST, o estudo será focado em para discutir sobre o LCST.

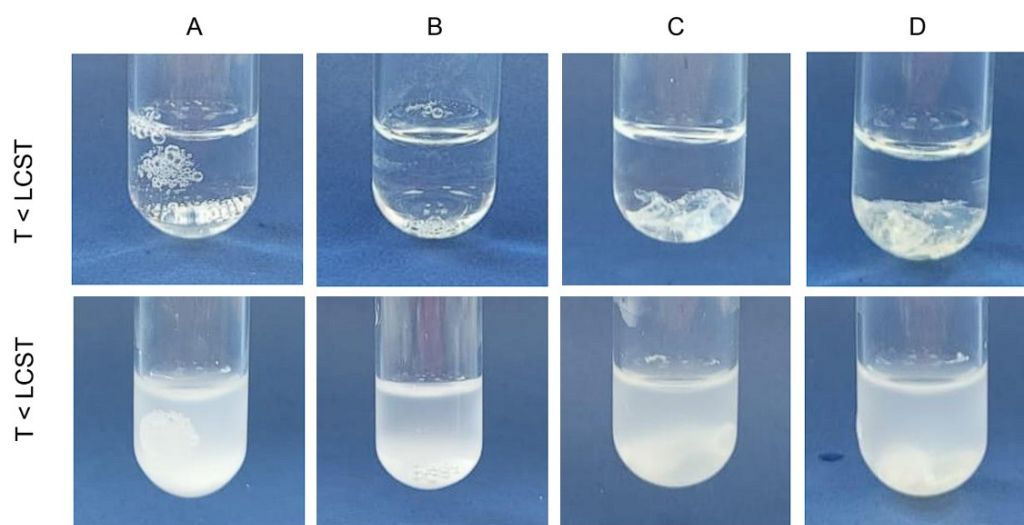
3.2.1 Ponto de nuvem

A análise de ponto de nuvem é uma técnica visual que avalia a temperatura de transição de fase pelo início de turvação da amostra analisada (SCHILD, 1992; HALLIGAN et al., 2017). Abaixo da temperatura do ponto de turvação, as soluções aquosas com polímero são transparentes, porém, à medida que a amostra é aquecida, as soluções turvam devido à agregação do polímero (GEEVER et al., 2006). É uma análise simples que pode ser usada para avaliar o comportamento termorresponsivo antes de realizar testes mais sofisticados (HALLIGAN et al., 2017).

Como citado anteriormente, fatores como o tamanho da massa molar do polímero e a formação de copolímeros podem alterar a temperatura de transição de fase dos termorresponsivos (HALLIGAN et al., 2017). O trabalho de Greever et al. (2006) analisou a produção de um copolímero e o efeito da adição de um monômero mais hidrofílico (1-vinil-2-pirrolidinona - NVP) no n-isopropilacrilamida (NIPAAm). Os autores compararam a análise de ponto de nuvem e DSC e observaram que os resultados obtidos são bastante próximos, com uma média de variação 0,5 °C entre as técnicas.

Cerqueira (2022) avaliou a transição de fase de seus polímeros por meio da análise de ponto de nuvem. A autora conseguiu polimerizar o PNVCL e também realizar sua enxertia com poliuretano termoplástico (TPU) usando diferentes doses de radiação gama. A Figura 4 mostra os polímeros em solução e o momento de transição de fase dos materiais.

Figura 4 - Análise de ponto de nuvem das amostras de PNVCL sintetizadas com diferentes quantidades de radiação gama (amostras A e B) e dos polímeros enxertados com TPU (amostras C e D).

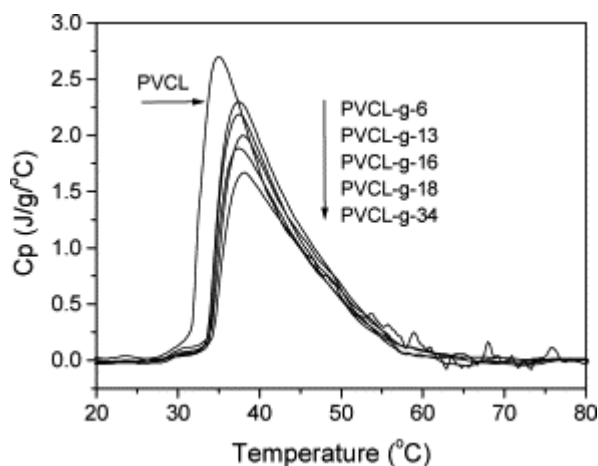


Fonte: Cerqueira (2022).

3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) com amostra intumescida

A análise de DSC com a amostra intumescida pode ser uma técnica calorimétrica para avaliação da temperatura de transição de fase dos polímeros termorresponsivos. A Figura 5 mostra um gráfico de DSC com amostra de PNVCL intumescido. Para polímeros que apresentam o comportamento de LCST, a teoria por trás dessa técnica se dá pelo processo endotérmico de desidratação que o material sofre por romper as ligações de hidrogênio e pela transição do formato de bobina para glóbulo. A análise de DSC com amostra intumescida pode ser uma técnica quantitativa, pois, além de determinar a temperatura que ocorre a separação de fase, pode-se determinar número de ligações de hidrogênio quebradas pela entalpia da transição de fase (LAUKKANEN et al., 2005; ZHANG et al., 2017).

Figura 5 - Curvas endotérmicas obtidas por análise de DSC para solução aquosa de PNVCL e os copolímeros enxertados de PNVCL e poli (óxido de etileno)-alquil metacrilato (MAC11EO42). A concentração usada de polímero para a análise foi de 1 g/ L, como faixa de temperatura de 10-100 °C e taxa de aquecimento 1 °C/min.



Fonte: Laukkanen et al. (2015).

3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear

A análise de espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (^1H RMN) pode mostrar informações a nível molecular sobre as interações entre a água deuterada e o polímero solubilizado (LI et al., 2015; KOUŘILOVÁ et al., 2010).

Abaixo da temperatura de transição de fase, as macromoléculas estão bem solubilizadas, com maior mobilidade e também hidratadas. Sendo assim, os espectros de ^1H RMN mostram picos mais agudos. Após a transição de fase, os picos do polímero ficam mais largos devido a desidratação e redução da mobilidade do sistema é reduzida. A análise ainda pode mostrar picos agudos que estão relacionados a regiões das moléculas que são bastante hidrofílicas mesmo acima da transição de fase (ZHANG et al., 2017).

Entretanto, é importante mencionar que a temperatura de transição de fase muda ligeiramente para diferentes tipos de água (D_2O e H_2O). O PNIPAAm, por exemplo, teve um maior LCST em água deuterada, com variação de 1 °C (KUJAWA E WINNIK, 2001; CHO et al., 2009).

3.2.4 Relaxometria

A relaxometria, ou ressonância magnética nuclear de baixo campo (LF-NMR), é um método interessante, por ser rápido, preciso, não destrutivo e não invasivo usado para estudar e

medir as taxas de relaxação de spins nucleares em ambientes complexos (LUO et al., 2016; SUN et al., 2019). A técnica é usada para avaliar a mobilidade molecular nas estruturas dos materiais, medindo os diferentes tempos de relaxação (SHAPIRO, 2011).

As taxas de relaxação dependem fortemente da mobilidade do ambiente microscópico e da intensidade do campo magnético. A RMN de baixo campo utiliza pequenos campos magnéticos gerados por ímãs permanentes ou eletroímãs. A relaxometria vem sendo usada em diversas aplicações: no controle de qualidade de alimentos, testes não invasivos em obras artísticas, indústria de petróleo, análises de águas subterrâneas, avaliação de reações industriais, entre outros (LUO et al., 2016).

O tempo de relaxação *spin-spin* (T_2) fornece informações sobre a relaxação e a mobilidade das moléculas de hidrogênio. Como o sinal de RMN de campo baixo é formado por todos os prótons da amostra, a distribuição e a mobilidade desses átomos podem fornecer informações importantes sobre as características do que está sendo analisado (OZEL et al., 2016).

Quando surgem T_2 com valores baixos no espectro de relaxometria, pode-se atribuir núcleos de hidrogênio que estão em uma estrutura mais rígida. Em contrapartida, longos tempos de relaxação *spin-spin* estão relacionados a núcleos de hidrogênio em estruturas com maior mobilidade (OZEL et al., 2016; HASHEMI et al., 2010). É possível pela análise de relaxometria entender a distribuição de água dentro dos hidrogéis e investigar as interações entre polímero/água, polímero/polímero e até mesmo polímero/óleo (OZEL et al., 2016).

Em amostras com água, a técnica usa as propriedades de relaxação de *spin* do núcleo de hidrogênio no campo magnético para explicar a distribuição e migração de água em amostras do ponto de vista microscópico. A análise de relaxometria para amostras com água mostram que o próton de hidrogênio da molécula pode ser colocado em três classes: água ligada, água semi-ligada e água livre. Essas denominações estão relacionadas ao tempo de relaxação que o próton vai ter quando está inserido em diferentes meios (SUN et al., 2019; SUN et al., 2020).

Em um intervalo de tempo de relaxação entre 0,1 e 10 ms, a água é definida como água ligada. As moléculas de água que possuem este tempo de relaxação são não rotativas no campo magnético pois estão mais ligadas às moléculas do sistema. Entre 10 e 1000 ms, a água é chamada de água semi-ligada ou intermediária. Essa água é semelhante a água ligada, mas que possui capacidade de girar com o campo magnético. Por último, tem-se a água que possui um

tempo de relaxação maior, entre 1000 e 10000 ms. É chamada de água livre por possuir fluidez molecular (SUN et al., 2019; SUN et al., 2020; SHAPIRO, 2011).

É possível avaliar as propriedades de polímeros inteligentes e de hidrogéis por meio da relaxometria devido a interação destes materiais com outras moléculas. A capacidade de absorção ou expulsão da água, por exemplo, mostra uma variação nos tempos de relaxação. Sun et al. (2019), avaliou a capacidade de intumescimento dos hidrogéis de poli (acrilato-co-acrilamida) por meio da análise de relaxometria. Por ser um polímero sensível ao pH, os autores realizaram os testes em diferentes soluções, ácidas e básicas. Eles perceberam que ocorria uma transição da água ligada e semi-ligada para água livre com o aumento do pH. Este resultado mostra que houve expansão do polímero e um aumento na capacidade de reter mais água dentro da estrutura em soluções mais básicas. Os autores ainda afirmaram que a redução da água livre é sinal de desidratação e que pode ocorrer transformação dela para água ligada e semi-ligada.

Ruan et al. (1997) realizou um estudo para avaliação nos tempos de relaxação para o PNIPAm. Os autores observaram que os tempos de relaxação dos prótons de água no polímero estavam em intervalos de tempo diferentes, sugerindo a presença de vários tipos de água e indicativo de diferentes posições que poderiam estar no material. Podendo notar que o aumento da temperatura de transição de fase diminuiu os poros do gel. Este efeito gerou uma alteração nos tempos de relaxação. Foi concluído que a temperatura interferiu na estrutura polimérica e, consequentemente, o T_2 dos prótons de água variaram devido a mudança de estado do material.

A temperatura de transição de fase do PNVCL por relaxometria não foi tão estudada quando comparada com os polímeros de acrilamida. Existem estudos utilizando vários métodos para descrever a separação de fases em soluções com poli (N-vinilcaprolactama). A análise de RMN pode ser um método adequado pois fornece informações quantitativas sobre o comportamento LCST dos componentes do sistema separadamente (KOUŘILOVÁ et al., 2013).

Até o momento, não existem estudos relacionados à transição de fase do PNVCL com equipamento de RMN de baixo campo. Spevacek et al. (2012) analisaram os tempos de relaxação (T_2) em diferentes temperaturas (21-47 °C) e concentrações (0,2%; 3%; 30%) de PNVCL em água deuterada. Entretanto, foi utilizado um equipamento de RMN de alto campo (600 MHz). Os autores perceberam que os valores de T_2 acima do LCST foram reduzidos, indicando a formação de uma estrutura globular do polímero e uma redução na mobilidade do sistema. Além disso, o foco do trabalho foi também analisar o efeito da liberação da água em

temperaturas acima da transição de fase (39 °C), no qual os autores perceberam uma queda dos valores de T_2 , indicando que as moléculas antes ligadas ao PNVCL com formato helicoidal são liberadas lentamente do polímero ao longo do tempo.

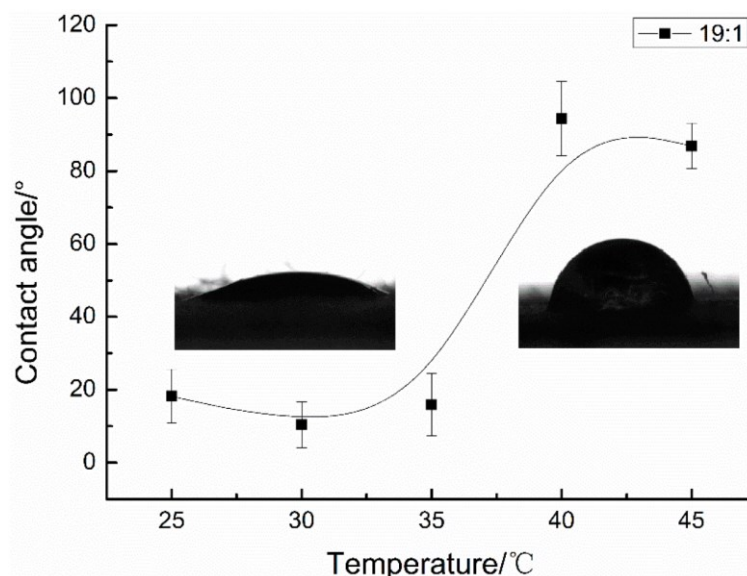
Kouřilová et al. (2012) também avaliaram as transições de fase de soluções aquosas com poli (n-isopropilmetacrilamida)/poli (N-vinilcaprolactama) (PIPMAm/PNVCL). A ideia do trabalho era descobrir se a propriedade termorresponsiva dos polímeros era afetada pela presença de um segundo componente. O tempo de relaxação também foi medido por um equipamento de RMN de alto campo (500 MHz). Os autores viram pelo espectro de ^1H -RMN que houve uma variação da temperatura de transição de fase da solução com os dois polímeros (em torno de 2 °C mais alto em comparação com os polímeros puros). Pelo tempo de relaxação, foi visto que em temperaturas acima da transição de fase existe uma mobilidade menor do sistema e a água ligada ao PNVCL é lentamente liberada com o tempo.

WANG et al. (2022) avaliaram o potencial do PNVCL como inibidor de formação de claratos na indústria de petróleo e gás em baixas temperaturas por relaxometria. Os autores utilizaram um sistema de PNVCL e uma mistura de água e tetraidrofurano (THF). Eles perceberam que a nucleação de hidratos ocorre com a presença de água livre. A presença do polímero fez com que a água cristalizasse a uma taxa muito lenta por conta da redução da mobilidade. Entretanto, tal propriedade inibidora não estava relacionada a termorresponsividade do polímero.

3.2.5 *Ângulo de contato*

A termorresponsividade da superfície dos polímeros pode ser avaliada pela técnica de ângulo de contato. A técnica consiste em medir o ângulo de contato de uma gota de água na superfície polimérica em temperaturas antes e depois da transição de fase. A Figura 6 mostra a análise de ângulo de contato do trabalho de Chen et al. (2015), os autores produziram um algodão enxertado com um copolímero de poli (n-isopropilacrilamida) com N-hidroximetil acrilamida (NHMAAm). Para polímeros com LCST é visto que há um menor ângulo de contato abaixo da temperatura de transição de fase, o que indica uma boa interação entre as moléculas dos termorresponsivos e a água. Entretanto, quando estes materiais estão em temperaturas acima da transição de fase, é observado que os ângulos de contato são maiores, indicando que o filme encontra-se em um estado menos hidrofílico (CHEN et al., 2015; CERQUEIRA, 2022; IGNACIO, 2009).

Figura 6 - Análise de ângulo de contato para algodão enxertado com PNIPAAm-co-NHMAAm)



Fonte: Chen et al. (2015).

3.2.6 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A análise de dispersão de luz dinâmica (DLS) avalia a mudança de fase dos polímeros por meio da variação do coeficiente de autodifusão translacional dos polímeros em solução relacionado ao tamanho e formato das cadeias poliméricas. Abaixo da temperatura de transição de fase, as cadeias dos polímeros com LCST estão solubilizadas no meio e no formato de bobinas. Este aspecto das macromoléculas dá a elas um pequeno raio hidrodinâmico observado pela técnica. Acima da temperatura de transição, as macromoléculas ficam em um estado de glóbulo e aglomeradas. Neste momento, o raio hidrodinâmico se torna maior pela formação de mesoglóbulos na solução. Além de medir o tamanho da partícula, o DLS pode avaliar a mudança de intensidade de luz à medida que o polímero muda de fase. Durante a medição, é observado um aumento acentuado na intensidade da luz espalhada durante a transição do formato de bobina para o glóbulo (ZHANG et al., 2017).

3.2.7 UV-visível

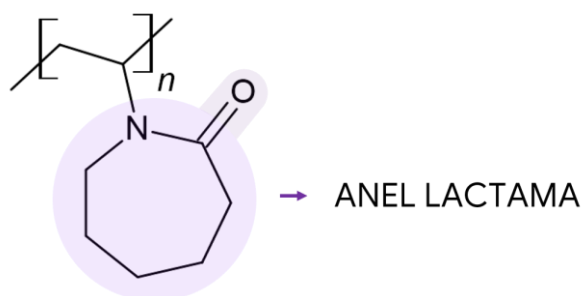
A análise de UV-visível mede a turbidimetria da solução que contém o polímero. A técnica consiste em utilizar um espectrômetro UV-vis para medir a transmitância da amostra em diferentes temperaturas. É determinado o ponto de mudança de fase, a queda da transmitância em 80% ou 50% ou o ponto de inflexão da curva de turbidez. A curva binodal do

LCST pode ser obtida por meio da análise de UV-visível. É possível determinar o ponto mínimo da curva variando a temperatura e a concentração do polímero em solução e avaliar a absorção de luz (ZHANG et al., 2017).

3.3 Poli (n-vinilcaprolactama)

O poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL) é um polímero termorresponsivo que vem crescendo o seu estudo para aplicação em nanotecnologia e biotecnologia. Aplicações de PNVCL vão desde na indústria petroquímica como inibidores de formação de hidratos (WANG et al., 2022), na área de cosméticos (LOCHHEAD, 2007; MOHAMMED et al., 2018) e como biomateriais para liberação controlada de fármacos e genes e engenharia de tecidos (GANDHI et al., 2015; MOHAMMED et al., 2018; CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; MARSILI et al., 2021). Ele possui um LCST próximo a temperatura corporal humana, semelhante ao PNIPAAm, entre 30 e 34 °C (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; JIMÉNEZ-MORALES et al., 2016; CHENG et al., 2002; JIANG et al., 2013). Entretanto, já foi visto uma transição de fase entre 25 e 50 °C (MARSILI et al., 2021; GANDHI et al., 2015; MOHAMMED et al., 2018). Sua estrutura contém um anel lactama com seis carbonos (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2016), como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Estrutura molecular do poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL).



Fonte: o autor (2023).

O PNVCL é um material que apresenta uma boa biocompatibilidade, diferente do PNIPAAm que em 37 °C o material apresenta uma citotoxicidade (VIHOLA et al., 2005) e libera moléculas aminas tóxicas para o meio (MOHAMMED et al., 2018). Entretanto, o monômero do poli (N-vinilcaprolactama) apresenta citotoxicidade (VIHOLA et al., 2005).

O poli (N-vinilcaprolactama) contém uma amida cíclica no mero no qual o nitrogênio do grupo amida está diretamente ligado ao esqueleto do polímero hidrofóbico (Figura 6). Dessa forma, por conta de sua estrutura, este polímero não produz pequenas aminas tóxicas de baixo peso molecular. O PNVCL foi testado em uma solução ácida a 100 °C por 60 horas e o material apresentou boa resistência à hidrólise (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; JIMÉNEZ-MORALES et al., 2016; VIHOLA et al., 2005).

Além disso, o PNVCL possui boas propriedades para formação de filmes (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016) e, pela característica da molécula, consegue solubilizar em diferentes solventes, polares e apolares, dependendo da temperatura em que o material se encontra (JIANG et al., 2013).

Seu comportamento no modelo de miscibilidade de Flory-Huggins é do tipo I. Isto significa que sua temperatura de transição de fase é dependente da massa molar e da concentração de polímero em solução. Ao aumentar a massa molar do polímero, o mínimo da curva bimodal (LCST) se desloca para menores concentrações em solução (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; MEEUSSEN et al., 200; MARSILI et al., 2021).

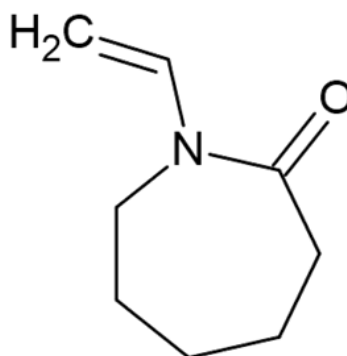
Em relação às propriedades mecânicas, o poli (N-vinilcaprolactama) é um material que não possui boa resistência. O material é considerado frágil e quebradiço (ASSIS, 2021). Uma rota alternativa para dar usabilidade ao PNVCL é a adição de outro componente para a produção de materiais que consigam ter uma sinergia entre as propriedades termorresponsivas e mecânicas. Dentre esses materiais estão a síntese de copolímeros (ČERNOCH et al., 2015; DURKUT, 2018; DURKUT e ELÇIN, 2017), produção de compósitos (ASSIS et al., 2022) ou blendas (FELDSTEIN et al., 2014).

3.3.1 Polimerização via radical livre e síntese do poli (N-vinilcaprolactama)

Os estudos do poli (N-vinilcaprolactama) são recentes devido à dificuldade de controlar as características das cadeias polimérica por meio da polimerização (MOHAMMED et al., 2018; CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016). A polimerização do n-vinilcaprolactama é rápida e a propagação do radical durante a síntese não é estável (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016).

O monômero n-vinilcaprolactama (NVCL) é usado para formar o PNVCL. Esta molécula, representada na Figura 8, consegue ser solubilizada em solventes orgânicos polares e apolares, mas é muito pouco solúvel em meios aquosos (LOZINSKY et al., 2000).

Figura 8 - Estrutura molecular do monômero N-vinilcaprolactama.

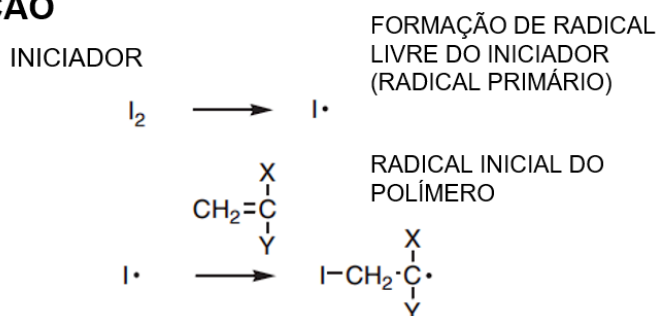


Fonte: o autor (2023).

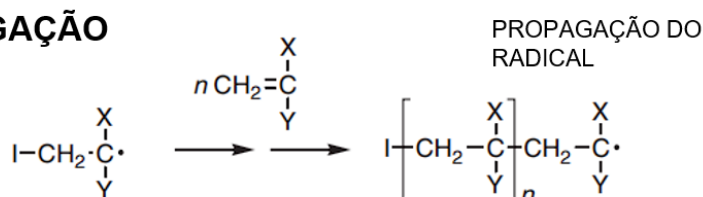
A polimerização do PNVCL é por meio de radicais livres (MOHAMMED et al., 2018; MEDEIROS et al., 2010). A polimerização radicalar é um dos processos mais amplamente utilizados para a produção comercial. A formação de um polímero por meio desse mecanismo consiste na quebra de ligações duplas dos monômeros por meio da presença de um radical ativo (advindo da decomposição de um iniciador ou pela presença de energia suficiente que favoreça a quebra da ligação) e sucessivas junções entre eles, formando uma macromolécula. As etapas desse tipo de polimerização podem ser divididas em três partes: iniciação, propagação e terminação (CAPEK, 2019; MOAD, 2012). A Figura 9 mostra o esquema da polimerização via radical livre.

Figura 9 - Esquema da polimerização via radical livre.

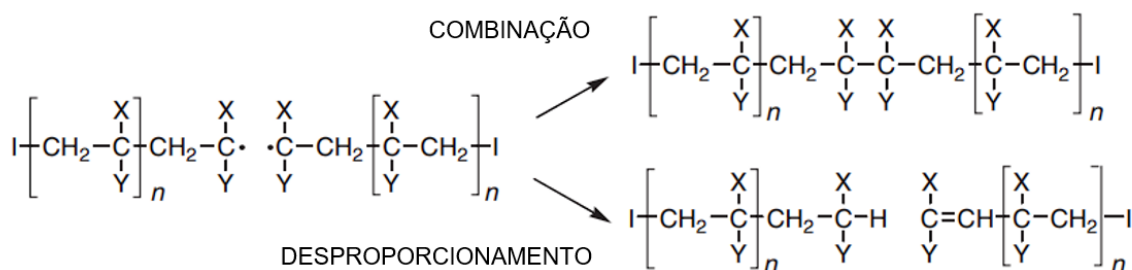
INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO



TERMINAÇÃO



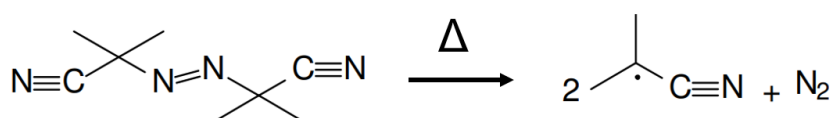
Fonte: adaptado de Moad (2012).

A iniciação é a etapa que começa com a produção de radicais do agente iniciador. Para a formação do radical livre, é necessário energia para promover a quebra das ligações. Essa fonte de energia pode ser física (radiação, calor, entre outros) ou química (percompostos ou azocompostos) (MANO E MENDES, 2004; CAPEK, 2019; MACHADO, 2012). Este radical torna possível a quebra da ligação dupla do monômero para formar os radicais iniciadores da polimerização. Embora o início da cadeia polimérica tenha estrutura diferente da composição do mero, a quantidade usada em síntese é pequena e não interfere nas propriedades físicas e químicas deste material (MOAD, 2012).

O iniciador 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrila) ou 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) é um reagente comum usado em polimerizações radiculares devido à reatividade do grupo azo

como um iniciador (MACHADO, 2012; MALOW e MANOLOV, 2015). A sua decomposição é iniciada por calor, formando uma molécula de nitrogênio e dois radicais (MALOW e MANOLOV, 2015). A Figura 10 mostra a formação dos radicais livres do agente iniciador AIBN por meio de calor.

Figura 10 - Formação de radicais livres do AIBN por meio de calor.

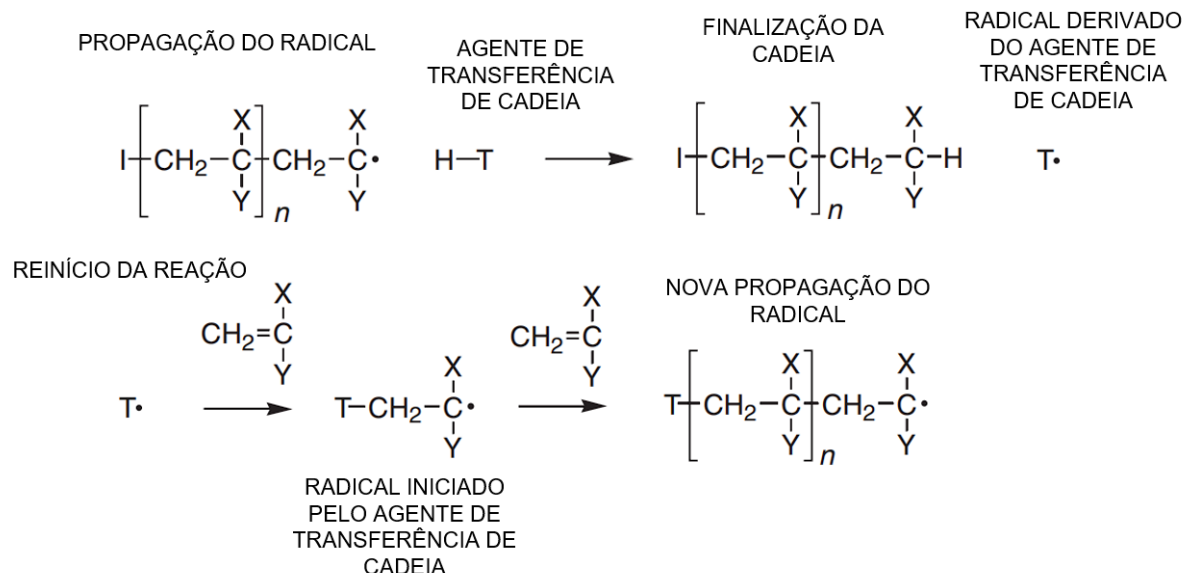


Fonte: adaptado de Pinto (2008).

A propagação (Figura 9) é a fase em que há o crescimento da macromolécula. Neste momento ocorre junção dos radicais com os monômeros disponíveis na reação. Para controlar o tamanho da cadeia polimérica, é possível adicionar mais um reagente na síntese para que atue como um finalizador da propagação. Este componente se chama agente de transferência de cadeia (CTA). A Figura 11 mostra o mecanismo de reação para este composto. O CTA é instável e, dessa forma, ocorre uma cisão da molécula que libera um átomo de hidrogênio. Durante a propagação dos meros, este átomo se liga à macromolécula que está crescendo e provoca sua finalização. Além disso, a saída do hidrogênio gera um radical livre no CTA que irá funcionar semelhante a um iniciador, capaz de iniciar a formação de uma nova macromolécula (CAPEK, 2019; FURUNCUOĞLU et al., 2010; MOAD, 2012; MACHADO, 2012).

Figura 11 - Etapa de propagação da polimerização via radical livre com o uso de um agente de transferência de cadeia.

PROPAGAÇÃO



Fonte: adaptado de Moad (2012).

Embora essa finalização de cadeia venha por meio da adição de uma nova molécula, geralmente um tiol, durante a síntese pode ocorrer a transferência por reagentes que já estão na reação, como iniciador, monômero, polímero, solvente ou uma impureza presente na reação (MOAD, 2012; MACHADO, 2012).

Pode-se dizer que o uso de um CTA na polimerização, define a reação como via radicalar controlada (CRP) (MACHADO, 2012). Este tipo de polimerização é usado para produzir macromoléculas com propriedades exclusivas. Existem alguns tipos de polimerização radicalar controladas, como: Polimerização Radicalar por Transferência Atômica (ATRP) e Polimerização Radicalar por Transferência Reversível de Cadeia por Adição- Fragmentação (RAFT) (FLORENZANO, 2008; FRANCO, 2007; MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002; ODIAN, 2004).

Em teoria, as reações radicalares controladas são sínteses de ativação e desativação das cadeias que estão crescendo por meio do CTA. As cadeias entram em um estado de dormência e, por isso, há uma homogeneidade no crescimento de grande parte das macromoléculas da reação. Em geral, as CRPs possuem como similaridade uma baixa concentração de iniciadores,

isto faz com o tempo de permanência de radicais livres vindos dos monômeros seja maior. Como consequência, nesse tipo de reação há o maior controle da massa molar polimérica porque ocorre uma redução nas reações de terminação (FRANCO, 2007; ODIAN, 2004; MATYJASZEWSKI e MÜLLER, 2006; MACHADO, 2012).

O uso de agentes de transferência de cadeia proporciona nas reações via radical livre, além do controle na massa molar, a funcionalização nas extremidades das cadeias poliméricas. Geralmente estes compostos possuem grupos funcionais terminais que permitem a formação de copolímeros (ENDO e SAWADA, 2001; FLORENZANO, 2008). É considerado um bom CTA aquele que tem fácil cisão para liberação do hidrogênio (BOYER et al., 2009; MACHADO, 2012).

Compostos como halogênios e mercaptanos são usuais nas reações radicalares controladas do tipo telomerização. O uso destes CTAs forma polímeros com peso molecular médio, chamados telômeros. Os produtos formados por esse processo de polimerização são a formação de macromoléculas com extremidades funcionais (KRISHNAIAH et al., 2013; FREITAG e FISCHER, 2006). O ácido 3-mercaptopropiônico é comumente usado para sintetizar PNVCL com menor peso molecular por polimerização de radicais livres (MARSILI et al., 2022; MEDEIROS et al., 2010; PRABAHARAN et al., 2008).

O fim da reação via radical, seja ela livre ou controlada, está relacionado ao encontro dos radicais livres das cadeias poliméricas (terminação) (Figura 9). Nesta etapa, pode acontecer por duas maneiras: acoplamento e desproporcionamento. Na terminação de acoplamento, duas cadeias que possuem radicais livres em suas pontas podem se unir, causando a formação de uma macromolécula. No desproporcionamento, um dos radicais de uma molécula captura um hidrogênio de uma segunda molécula em crescimento. Este hidrogênio ausente favorece a formação de uma ligação dupla que finaliza o crescimento da segunda molécula (CAPEK, 2019; FERNANDES e LONA, 2004; MACHADO, 2012).

A polimerização via radical apresenta limitações nas características dos polímeros formados. Nesse tipo de reação, geralmente os polímeros apresentam uma alta polidispersão e há uma dificuldade de controle da massa molar (REDAELLI et al., 2017). Além disso, existem alguns fatores que influenciam nas características finais das macromoléculas de PNVCL e, consequentemente, afeta a temperatura de transição de fase deste polímero. Parâmetros como: purificação do monômero, temperatura, solvente usado na síntese, concentração de iniciador e

agente de transferência de cadeia, teor de sólido na solução, tempo de reação, presença de impurezas afetam diretamente no produto final.

Baboni (2006), Medeiros (2010) e Sala (2018) realizaram sínteses de PNVCL em seus trabalhos. Durante o estudo foi avaliado como os parâmetros de síntese influenciam o rendimento da reação do poli (N-vinilcaprolactama).

O monômero purificado tem melhor rendimento de síntese (BABONI, 2006). A sua quantidade na reação também interfere na viscosidade na solução, o que dificulta a agitação e a taxa de liberação de calor para o meio (BABONI; 2006; MEDEIROS, 2010; SALA, 2018). Baboni (2006) viu em seu trabalho que uma quantidade ideal de NVCL em solução é de 20% de teor sólido para um bom rendimento, Sala (2018) chegou a uma concentração de 15% de NVCL em DMSO. Uma alta quantidade de monômero afeta a mobilidade dos radicais e interfere na cinética de polimerização (MEDEIROS, 2010).

Baboni (2006) e Medeiros (2010) avaliaram o efeito da concentração de AIBN na síntese. Em resumo, uma maior quantidade do iniciador acelera mais ainda a formação de radicais ativos e há uma maior conversão de monômero para polímeros em um menor tempo de reação (MEDEIROS, 2010). Entretanto, a viscosidade do sistema aumenta com uma maior quantidade de iniciador e isto pode comprometer a síntese (BABONI, 2006).

Medeiros (2010) avaliou o efeito da temperatura na síntese de PNVCL. A autora observou que o aumento da temperatura provoca um início de polimerização mais rápido e maiores conversões do monômero para polímero em um tempo mais curto. Baboni (2006) analisou o tempo de reação do monômero. O consumo do monômero é rápido, no qual boa parte deles são consumidos em um tempo de 60 minutos. Após 5 horas de polimerização, as conversões de monômero para polímeros são maiores que 80% (BABONI, 2006).

Para o solvente, a polaridade dele interfere na cinética da síntese e que quanto maior o valor desta propriedade, melhores conversões são obtidas devido ao maior coeficiente de propagação da reação (BABONI, 2006). Além disso, é importante destacar a interação entre solvente, monômero e agente de transferência de cadeia durante a síntese. Solventes que conseguem interagir com o monômero por meio de ligações de hidrogênio podem ser usados com o CTA porque esta afinidade aumenta o coeficiente de transferência de cadeia (MEDEIROS, 2010; KUDYSHKIN et al., 2002).

A síntese do PNVCL já foi realizada em água (MACCHIONE et al., 2019), hexano (KOZANOGLU et al., 2010), benzeno (CERNOCH et al., 2015; MAKHAEVA et al., 1998), dioxano (MEDEIROS et al., 2010), etanol (MEDEIROS et al., 2013; DURKUT e ELÇIN, 2017), isopropanol (MEDEIROS et al., 2017), dimetilsulfóxido (SALA et al., 2018; SALA et al., 2017; SALA et al., 2021; RIBEIRO et al., 2021; ASSIS et al., 2022) e dimetilformamida (MARSILI et al., 2021; PRABAHARAN et al., 2008).

Por último, foi avaliado pelas autoras Baboni (2006) e Medeiros (2010) o efeito da adição do agente de transferência de cadeia na polimerização do PNVCL. A adição de CTA afeta a velocidade de polimerização do monômero e o tempo de reação precisa ser maior (BABONI, 2006). Além disso, uma maior quantidade de ácido mercaptopropiônico diminui mais ainda o tamanho da massa molar do polímero. Em contrapartida, a polidispersividade aumenta (MEDEIROS, 2010; 2013).

3.4 Blendas

Blendas são tecnologias realizadas que consistem em unir dois ou mais polímeros/copolímeros para obter propriedades aprimoradas que os materiais individuais não possuem (JAYANARAYANAN et al., 2008; VUKSANOVIĆ e HEINEMANN, 2020; KAMAL et al., 2014). É uma técnica que possui baixo custo de produção, facilidade em produzir e as propriedades desejadas são alcançadas de acordo com a composição e métodos de preparação (SI et al., 2008). As blendas podem encontrar diversas aplicações nas áreas de eletrônica, medicina, energia e biotecnologia (VUKSANOVIĆ e HEINEMANN, 2020).

As blendas podem ser classificadas em três tipos: miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis (MITTAL, 2012). A blenda miscível é dita como quando há a formação de um sistema homogêneo e monofásico. No qual, em um nível molecular, os polímeros estão bem misturados. Em termos termodinâmicos, a mistura homogênea das blendas acontece porque a energia de Gibbs é negativa (UTRACKI, 1989). Geralmente, é difícil conseguir uma blenda miscível pois existem vários parâmetros que afetam a transformação de fase no momento de produção do material, como peso molecular, composição, temperatura, pressão, entre outros (KAMAL et al., 2014; VUKSANOVIĆ e HEINEMANN, 2020).

Em blendas miscíveis, a junção dos polímeros faz com que os componentes da mistura percam algumas das suas propriedades individuais. Geralmente, as propriedades finais

representam uma média das propriedades de ambos os componentes da blenda (MACEDO, 2017; QUENTAL et al, 2010).

As blendas imiscíveis têm uma energia livre de Gibbs positiva e o material produzido é uma mistura heterogênea e com presença de fases separadas (MITTAL, 2012). Segundo Vuksanović e Heinemann (2020), AJITHA e THOMAS (2020), o tamanho das macromoléculas dos polímeros geralmente restringe as conformações e faz com que a entropia da mistura seja desprezível. Dessa forma, quem comanda a miscibilidade da mistura é a entalpia. Se não houver uma boa interação entre as macromoléculas, a entalpia é positiva e a blenda é imiscível.

Em algumas aplicações, algumas propriedades específicas só são alcançadas com a formação de uma blenda imiscível, onde os polímeros permanecem em regiões separadas. O formato das fases de uma blenda imiscível pode influenciar as propriedades do material (VUKSANOVIĆ e HEINEMANN, 2020).

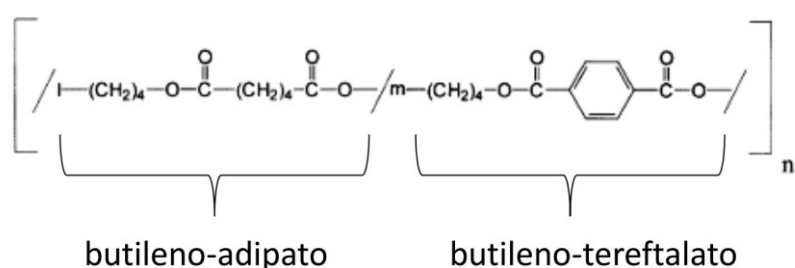
As blendas parcialmente miscíveis são caracterizadas por uma parte dos componentes da mistura estar dissolvida na outra. Assim, este material pode apresentar propriedades únicas, mas também relacionadas aos materiais que o formam. Geralmente, a temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas parcialmente miscíveis apresenta comportamento híbrido relacionado às propriedades térmicas dos polímeros isoladamente, mas também vinculada a fase miscível (AJITHA e THOMAS, 2020).

Para melhorar a miscibilidade de blendas e obter um sinergismo de propriedades dos polímeros, muitas vezes pode-se adicionar um componente na mistura para reduzir a tensão interfacial e melhorar a dispersão das fases (MACEDO, 2017; URACKI, 2002). Compatibilizantes são necessários já que a maioria dos polímeros são imiscíveis e têm fraca adesão interfacial (FINK, 2018). Uma pequena quantidade de compatibilizante consegue melhorar as propriedades e atender as necessidades de imiscibilidade (AYADI et al., 2013; GUNAWARDENE et al., 2021). No entanto, o maior desafio associado a um compatibilizante é promover uma boa adesão interfacial entre as fases poliméricas para atingir as especificações do produto. A compatibilização pode acontecer por meio da adição de um componente que seja miscível com ambas as fases, como um solvente, um copolímero ou modificador de impacto e compatibilizador (UTRACKI, 2008).

3.5 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

O poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), estrutura molecular na Figura 12, é um copoliéster alifático aromático de cadeia linear obtido por duas etapas: (i) esterificação do ácido adípico e ácido tereftálico com butanodiol e (ii) policondensação do poli (butileno adipato) e poli (butileno tereftalato) (AVERSA et al., 2022; MORELLI, 2014; KIM et al., 2015; ZEHETMEYER, 2016).

Figura 12 - Estrutura molecular do PBAT.



Fonte: Morelli (2014).

O PBAT é um material semicristalino com baixa cristalinidade. Ele tem uma temperatura de fusão entre 110-120 °C e possui uma estabilidade térmica de até 230 °C. Em relação a suas propriedades mecânicas, ele possui um alto alongamento até a ruptura e uma boa resistência à tração. Em contrapartida possui algumas propriedades que são baixas, como rigidez, dureza e resistência térmica (AVERSA et al., 2022; FENG et al., 201). O PBAT tem substituído outros polímeros devido a sua biodegradabilidade (SHI et al., 2005; ZEHETMEYER, 2016; MORELLI, 2014).

Além dessas propriedades citadas acima, o PBAT ainda tem boas características de biocompatibilidade. Ele não gera subprodutos tóxicos de decomposição e sua boa biocompatibilidade permite que ele coexista em harmonia com células e tecidos (Wang et al., 2022).

O uso do poli (butileno adipato-co-tereftalato) na maioria das aplicações industriais geralmente necessita da adição de fases poliméricas secundárias, agentes de reforço e aditivos de processo para obter um material com melhores propriedades (AVERSA et al., 2022).

3.6 Aditivação de polímeros com óleo essencial de canela como antimicrobiano

A necessidade de produzir novos sistemas com propriedades antimicrobianas está sendo importante devido ao aumento de resistência dos microrganismos com o uso de antibióticos na agricultura, meio ambiente, medicina, entre outros (CANIÇA et al., 2019; GALIANO et al., 2019; LI et al., 2019). Este efeito leva a uma preocupação no mundo pois ameaça à segurança alimentar, a saúde humana e animal, causando perdas econômicas (CANIÇA et al., 2019).

Os polímeros antimicrobianos têm atraído grande interesse por sua eficiência contra microrganismos. Eles podem ser usados em várias aplicações, como por exemplo em aplicações biomédicas ou produção de embalagens de alimentos (GALIANO et al., 2019). Em resumo, as aplicações de polímeros antimicrobianos envolvem estratégias para prevenir a viabilidade ou adesão do microrganismo à superfície (HUANG ET AL., 2016).

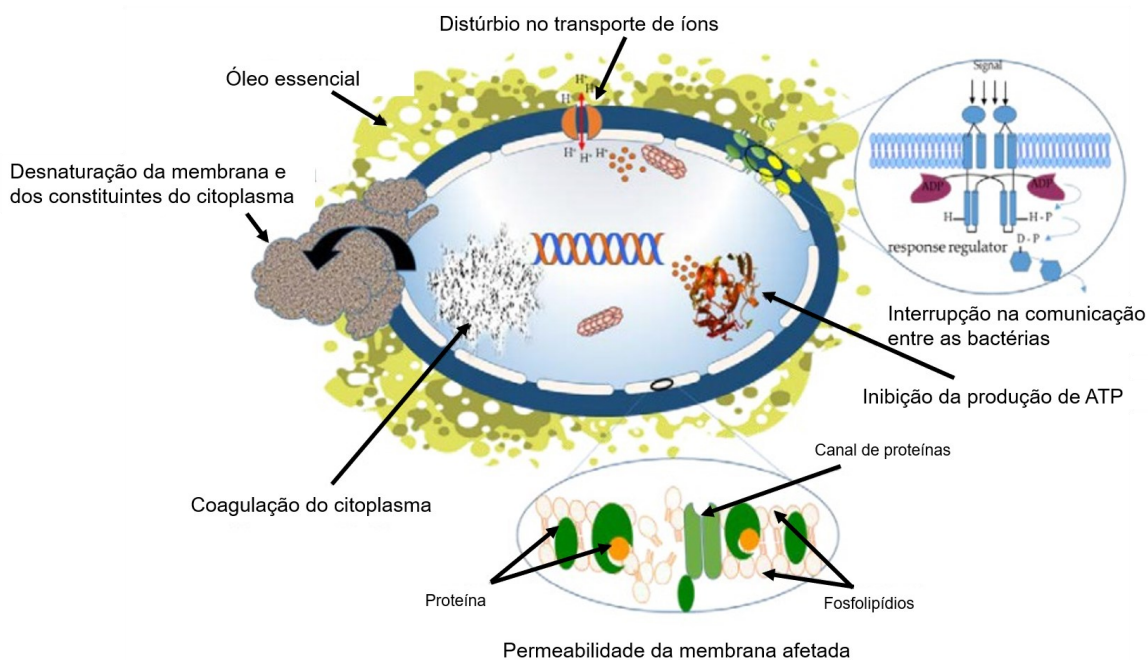
Existem dois modos de atividade de polímeros antimicrobianos: passivo e ativo. Os filmes passivos são aqueles em que a bactéria tem dificuldade de aderir devido a interação química entre o material e o microorganismo. Esses filmes não matam as bactérias. O que pode caracterizar essa capacidade de impedir que bactérias se fixem são: ter uma superfície mais hidrofílica, ter carga negativa ou baixa energia livre de superfície (FRANCOLINI et al., 2014; HUANG ET AL., 2016; ZHANG e CHIAO, 2015).

Os polímeros antimicrobianos ativos são materiais que matam as bactérias que aderem à superfície e o mecanismo desta propriedade depende do agente usado, como antibióticos e antissépticos (HUANG ET AL., 2016). A ação antimicrobiana ocorre pela migração na superfície do produto (ZEHETMEYER, 2016) e o agente antimicrobiano apresenta um efeito diferente contra cada tipo de microrganismo (KHANEGHAH et al., 2018).

A produção de polímeros com agentes antimicrobianos naturais é uma alternativa ecológica (SILVA et al., 2020). Os óleos essenciais (OEs) têm sido usados na indústria para dar características antimicrobianas aos materiais usados para embalagens. Este aditivo é extraído de parte das plantas, como folhas, flores, caules, raízes, sementes ou cascas de frutas (SIDDIQUE et al., 2016).

A ação antibacteriana de óleos essenciais é complexa e envolve vários mecanismos. A Figura 13 ilustra os possíveis mecanismos antibacterianos dos OEs. A característica hidrofóbica destes materiais interage e perturba a estrutura lipídica da membrana celular microbiana e dificulta a atividade celular (atividades enzimáticas, alterações na síntese de DNA e inibição de diferentes funções metabólicas) (BURT, 2004; AL-JUMAILI et al., 2018).

Figura 13 - Possíveis mecanismos antibacterianos dos OEs.



Fonte: Adaptado de AL-JUMAILI et al. (2018).

Alguns dos componentes dos óleos são fenóis, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres, éteres e hidrocarbonetos. Estes componentes possuem uma complexa interação que dão as propriedades antimicrobianas dos OEs (BASSOLÉ e JULIANI, 2012). Além disso, a hidrofobicidade dos óleos essenciais permite uma interação entre os componentes e a parede celular dos microorganismos (BASSOLÉ e JULIANI, 2012; KHANEGHAH et al., 2018). Todavia, os componentes do óleo essencial separados mostram ter bioatividade (COX e al., 2001; ARFA et al., 2006).

Os OEs que contêm uma maior quantidade de aldeídos e fenóis (dentre eles: cinamaldeído, citral, carvacrol, eugenol ou timol) mostram uma maior atividade antibacteriana. Aqueles que possuem cetonas, ésteres ou grande parte de hidrocarbonetos tem baixa atividade bioativa (BASSOLÉ e JULIANI, 2012).

O óleo essencial de canela é conhecido pela sua atividade antimicrobiana. Diversos trabalhos relataram o uso deste aditivo como agente bioativo contra diversos microorganismos, dentre eles bactérias Gram-positivas, Gram-negativas e fungos (FRIEDMAN et al., 2004; KIM et al., 2015; VASCONCELOS et al., 2018; KASKATEPE et al., 2016; ZHU et al., 2016; MILLEZI et al., 2019; GUERRA et al., 2023). A ação antimicrobiana tem uma variação de

atividade nos trabalhos devido a mudança na composição do óleo usado. Os componentes químicos dos óleos essenciais podem variar por diversos fatores que podem afetar a composição. A luz, umidade, temperatura, altitude, entre outros são exemplos de fatores externos que afetam o metabolismo das plantas (FIGUEIREDO et al., 2008; HAZRATI et al., 2022). Além disso, tem fatores de produção que também influenciam a composição dos OEs, dentre eles: tempo de colheita, o processo de produção e nível de pureza (SILVA et al., 2016; WANG et al., 2011).

4 METODOLOGIA

Foram utilizados os seguintes reagentes durante a pesquisa: N-vinilcaprolactama (NVCL, Sigma-Aldrich/Brasil); 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN, Sigma-Aldrich/Brasil); ácido 3-mercaptopropiônico (MPA, Sigma-Aldrich/Brasil); dimetilsulfóxido P.A. (DMSO, Dynamics/Brasil); álcool etílico P.A. (C₂H₅OH, Dinâmica/Brasil); hexano P.A. (C₆H₁₄, Dynamics/Brasil); clorofórmio P.A. (CHCl₃/ 99,8%/Neon/Brasil); poli (butileno adipato co-tereftalato) - PBAT (Ecoflex®/BASF/Brasil); óleo essencial da casca de canela (*Cinnamomum cassia*) (Lazlo/Brasil); clorofórmio deuterado (CDCl₃/D, 99,8%/SigmaAldrich/Brasil); água deionizada.

4.1 Síntese dos polímeros

4.1.1 Purificação do monômero NVCL

O monômero NVCL foi purificado a partir da recristalização em hexano, com base na metodologia de Kozanoğlu et al. (2011) e Seo et al. (2017). Para isso, o monômero foi dissolvido em hexano (20% m/v) e a solução foi filtrada a vácuo usando papel de filtro quantitativo (retenção nominal de 2 µm). Este procedimento foi repetido três vezes. A solução filtrada foi colocada em geladeira a 5 °C por 4 horas para a recristalização do monômero. Em seguida, o líquido sobrenadante dos cristais foi removido com o auxílio de uma pipeta e o monômero purificado foi seco em capela por três dias. Este procedimento visa eliminar o inibidor presente no monômero.

4.1.2 Purificação do iniciador AIBN

O iniciador 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) foi purificado por recristalização em metanol, de acordo com a metodologia de Lien e Wu (2008). Para isso, o iniciador foi dissolvido em metanol (2,5% m/v) e agitado por uma hora à temperatura ambiente. A solução foi filtrada a vácuo com papel de filtro quantitativo (retenção nominal de 2 µm) e colocada em geladeira a 10 °C por quatro horas para a recristalização. Em seguida, uma nova filtração foi realizada para coletar os cristais de AIBN. Por fim, o iniciador foi seco e armazenado na geladeira até o uso.

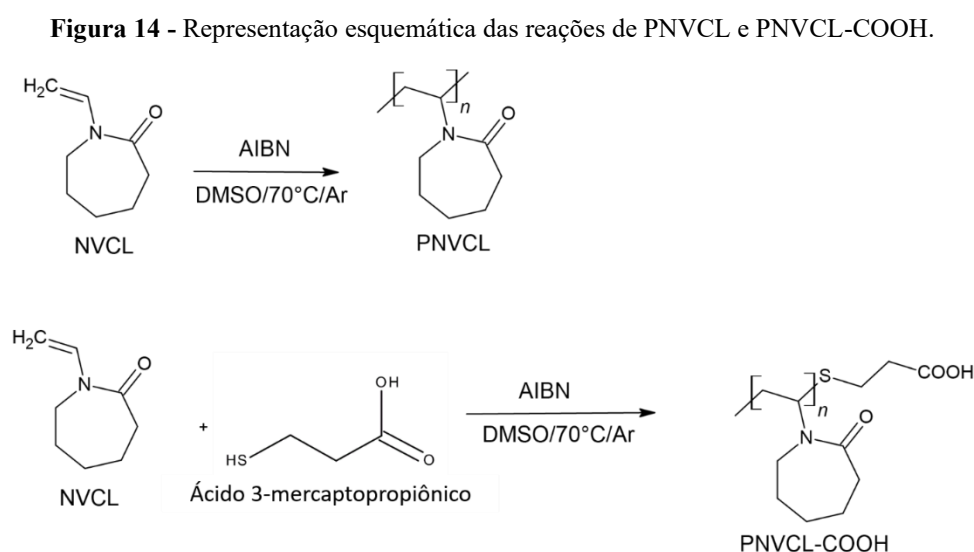
4.1.3 Síntese do Poli (*n*-vinilcaprolactama)

Os polímeros foram sintetizados por polimerização via radical livre, com base nas metodologias de Baboni (2006); Sala (2018); Sala (2017); Marsili et al. (2021); Medeiros et al. (2010) e Prabakaran et al (2008).

A síntese de PNVCL ocorreu com uma solução homogênea com aproximadamente 15% de teor de sólidos na reação. Dessa forma, foi preparada uma solução de 5 mg de NVCL em 33,3 mL de DMSO sob agitação magnética. Em seguida, foi adicionado 0,001 mg (0,02% m/m) de AIBN em relação ao monômero e o sistema foi purgado com argônio. A síntese foi realizada por 4 horas a 70°C sob agitação magnética.

Para a produção do PNVCL com agente de transferência de cadeia MPA, foi preparada uma solução com aproximadamente 20% de teor de sólidos. Para isso, 2 mg de NVCL (20% m/v) foram adicionados em 10 mL de DMSO. Em seguida, foram adicionados 3% m/m (0,06 mg) de ácido mercaptopropiônico (MPA) e 1% m/m de AIBN (0,02 mg) em relação ao monômero. O sistema foi purgado com argônio e a reação ocorreu por 5 horas a 70°C sob agitação magnética.

Os polímeros produzidos com e sem MPA foram nomeados como PNVCL-COOH e PNVCL, respectivamente. A Figura 14 mostra o esquema de reação para as sínteses dos polímeros produzidos.



Fonte: o autor (2023).

4.1.4 Precipitação e purificação dos polímeros

Para a precipitação e purificação dos polímeros, a solução da síntese foi despejada lentamente em água destilada a 55 °C com o uso de uma pipeta (proporção de aproximadamente 1:2 do volume da solução da síntese para o volume da água quente). O sobrenadante foi descartado e foram adicionados 10 mL de água gelada ao polímero para induzir sua solubilização total novamente. Este procedimento foi repetido três vezes. Por fim, o polímero foi vertido em uma placa de PTFE e seco à temperatura ambiente.

4.2 Etapas de Casting

4.2.1 Casting de poli (*N*-vinilcaprolactama)

Os filmes poliméricos PNVCL e PNVCL-COOH foram preparados por casting. Dessa forma, 15% m/v de cada polímero (0,75 g) foi solubilizado em água deionizada (5 mL) por 2 horas a 24 °C sob agitação magnética. A solução de polímero foi despejada em um molde de PTFE de 5 cm de diâmetro para secar à temperatura ambiente formar filmes com espessura em torno de 200 micrometros (μm).

4.2.2 Casting de PBAT

O filme de PBAT foi preparado por casting. Sendo assim, 5% m/v (0,25 g) de poli (butileno adipato co-tereftalato) foi solubilizado em clorofórmio (5 mL) por 4 horas a 25 °C sob agitação magnética. A solução polimérica foi despejada em um molde de PTFE de 5 cm de diâmetro para secar em temperatura ambiente formar filmes com espessura em torno de 200 micrometros (μm).

4.2.3 Casting da Blenda de PNVCL-COOH e PBAT

A blenda de PNVCL-COOH e PBAT, com proporção de 1:1, foi formada pelo processo de casting. Inicialmente, os polímeros foram solubilizados separadamente em clorofórmio. Preparou-se uma solução com uma concentração maior de solvente para o PNVCL-COOH (0,125 g em 3,5 mL de CH_3Cl) devido à incompatibilidade encontrada de mistura entre os reagentes. Enquanto o PBAT foi solubilizado com uma quantidade menor (0,125 g em 1,5 mL de CH_3Cl). Ambas as soluções foram agitadas por 2 horas a 25 °C com um agitador magnético.

Após completa diluição dos polímeros, as misturas foram vertidas em um único frasco com finalidade de formar uma solução com concentração final de 5% (m/v) de polímero total (PNVCL+PBAT). Em seguida, agitou-se por mais 2 horas para completa homogeneização dos componentes e a solução foi despejada em um molde de PTFE de 5 cm de diâmetro para secar em temperatura ambiente e formar filmes com espessura em torno de 200 micrometros (μm).

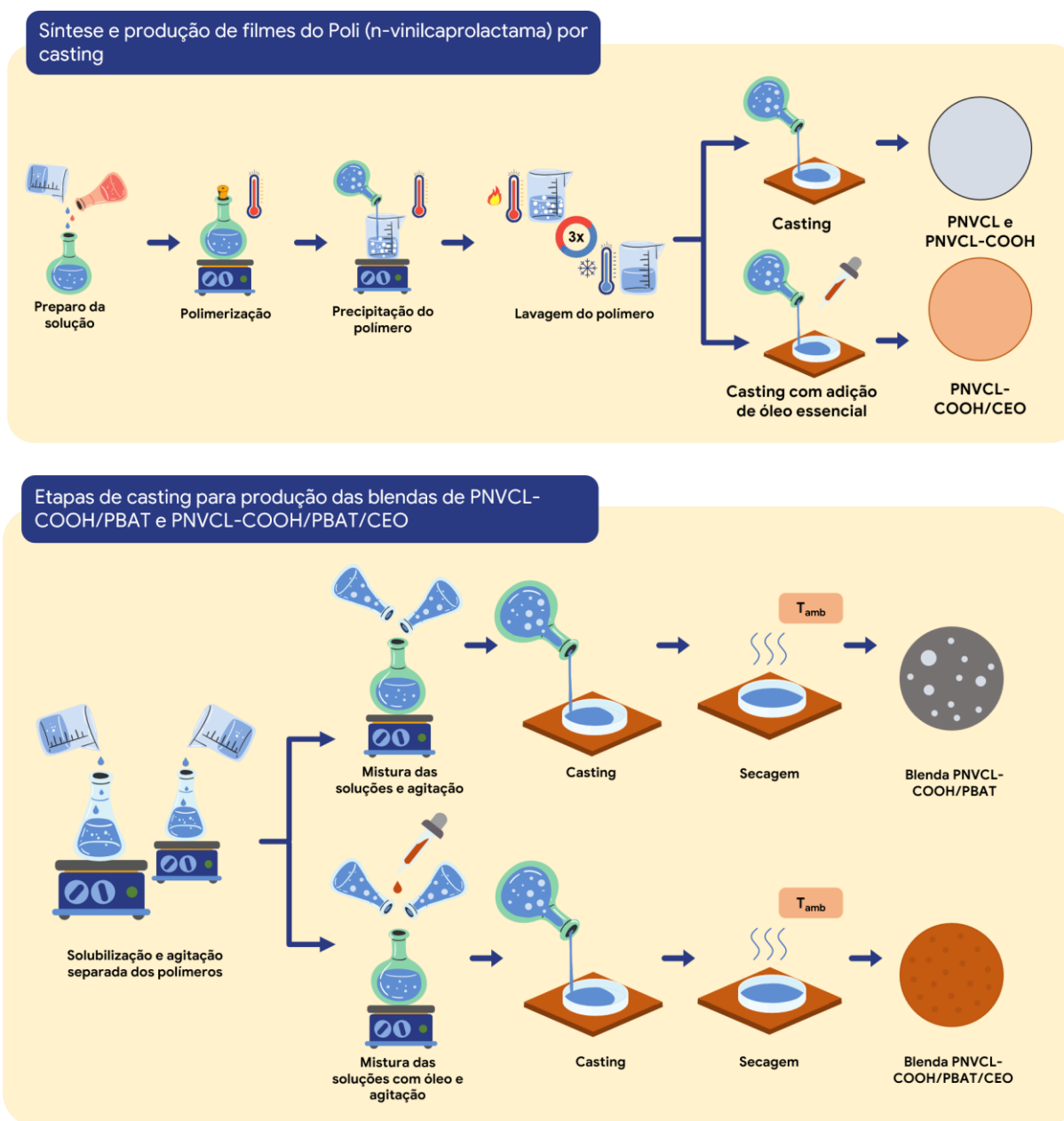
4.2.4 Casting dos filmes poliméricos com adição de óleo essencial de canela

Os filmes poliméricos com o aditivo antimicrobiano também foram produzidos por meio da técnica de casting. Para o filme de poli (N-vinilcaprolactama) com óleo essencial de canela (PNVCL-COOH/CEO), 7% m/v (0,35 g) de PNVCL-COOH foi solubilizado em álcool etílico (5 mL), junto com 10% m/m em relação ao polímero (0,035 g) de óleo essencial. Os componentes foram agitados por 2 horas a 24 °C com agitação magnética. Em seguida, a solução foi despejada em um molde de PTFE de 5 cm de diâmetro para secar à temperatura ambiente e formar filmes com espessura em torno de 200 micrometros (μm).

Para a produção da blenda com óleo essencial, inicialmente, os polímeros foram solubilizados separadamente em clorofórmio por 2 horas a 25 °C com um agitador magnético, da mesma forma da metodologia descrita no tópico 4.2.3. Após completa diluição dos polímeros, as misturas foram vertidas em um único frasco com finalidade de formar uma solução com concentração final de 5% m/v (0,250 g) de PNVCL-COOH/PBAT, e foi adicionado 10% m/m em relação aos polímeros (0,025 g) de óleo essencial da casca de canela neste momento. Agitou-se por mais 2 horas para completa homogeneização dos componentes e a solução foi despejada em um molde de PTFE de 5 cm de diâmetro para secar em temperatura ambiente e formar filmes com espessura em torno de 200 micrometros (μm).

A Figura 15 ilustra um fluxograma descrevendo as etapas de síntese e produção dos filmes de poli (N-vinilcaprolactama) e das blends produzidas.

Figura 15 - Etapas de síntese do poli (N-vinilcaprolactama) e produção de filmes poliméricos por meio da técnica de casting.



Fonte: o autor (2023).

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 *Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)*

O monômero, o ácido 3-mercaptopropiônico, os polímeros e blendas produzidos por casting foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR). A análise foi realizada em um espectrômetro Spectrum 400 (Perkin Elmer). As medidas espectrais foram realizadas em triplicata, na região de $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, utilizando 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . A análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis (LAC) do LITPEG/UFPE.

4.3.2 *Ressonância magnética nuclear (RMN)*

Para confirmar a polimerização e identificar as características das estruturas das moléculas, foi realizada a ressonância magnética nuclear (RMN) do monômero NVCL e dos polímeros sintetizados (PNVCL e PNVCL-COOH). Os espectros de ^1H e ^{13}C RMN foram obtidos em um espectrômetro Agilent 400 MHz, operando em temperaturas de $22\text{-}28^\circ\text{C}$, com frequências de ressonância de 399,75 MHz para ^1H e 100,51 MHz para ^{13}C . Os experimentos foram conduzidos em clorofórmio deuterado utilizando tubos de RMN de 5 mm. A análise foi realizada no Departamento de Química Fundamental (DQF/UFPE).

4.3.3 *Fluorescência de raio-X (FRX) e energia dispersiva de raio-X (EDS)*

Para contribuir para a caracterização das moléculas de PNVCL-COOH e avaliar a presença de átomos de enxofre do agente de transferência de cadeia MPA usado em síntese, foram realizadas as técnicas de fluorescência de raio-X (FRX) e energia dispersiva de raio-X (EDS).

O FRX foi executado em um espectrômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo EDX 8000, localizado no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural - Biocorrosão e Corrosão (CompoLab/LITPEG/UFPE). A amostra foi colocada dentro de um recipiente de polietileno com um filme fino de Mylar (poliéster) e a análise foi realizada em atmosfera ambiente. O EDS foi realizado no PNVCL-COOH por um acessório analisador de raios-X acoplado ao microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo MIRA 3,

com filamento FEG e detector de elétrons secundários. O EDS foi realizado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM/UFPE).

4.3.4 Viscosimetria

As massas molares viscosimétricas médias (M_v) do PNVCL e PNVCL-COOH foram determinadas por viscosimetria capilar, usando a equação (2) de Mark-Houwink-Sakurada (GUILLET J., 1985; LEIMANN et al., 2013), em soluções aquosas 2% m/v dos polímeros.

$$[\eta] = K(M_v)^\alpha \quad (2)$$

Onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, K e α são as constantes equivalentes a 0,0389 mL/g e 0,69, respectivamente, para o sistema de PNVCL dissolvido em água a 25 °C (CORTEZ-LEMUS E CASTRO-HERNÁNDEZ, 2020; URINOV et al., 1989).

A viscosidade intrínseca foi obtida a partir das viscosidades relativa (η_{rel}) e específica (η_{sp}) para sistemas poliméricos em solução diluída ($1 < \eta_{rel} < 2$), conforme a equação 3 a 5 (SILVA et al., 2021; PAMIES et al., 2008).

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (3)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (4)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}}{c} \quad (5)$$

Onde t , t_0 e C correspondem ao tempo de fluxo da solução, tempo de fluxo do solvente e concentração da solução, respectivamente. As análises foram realizadas com viscosímetro Ostwald nº 50, a $25 \pm 0,1$ °C, foram preparadas três soluções para cada polímero e realizadas

dez medições para cada solução. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, localizado no Departamento de Energia Nuclear (DEN/UFPE).

4.3.5 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As massas moleculares do PNVCL e PNVCL-COOH também foram determinadas utilizando-se a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). Foi usado o equipamento Viscotek TDA 302 e uma coluna KF 806M (Shodex) com coluna de guarda KFG 4A. Os polímeros foram solubilizados em tetrahidrofurano (THF) a uma concentração de 10 mg/mL. Foram usados filtros de PTFE (0,45µm) para filtrar as soluções antes de serem injetadas no aparelho. O volume de solução polimérica injetado foi de 10 mL, com um fluxo de 1 mL/min, com o compartimento das colunas operando a uma temperatura de 35 °C. O dn/dc para a PNVCL neste solvente e temperatura é de 0,1349 mL/g (MEDEIROS et al., 2013; MEDEIROS et al., 2010). A análise foi realizada na Central Analítica do DQF/UFPE.

4.3.6 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

As análises iniciais de DSC dos polímeros foram realizadas em um equipamento DSC 1 Stare System, da Mettler Toledo. Foram analisadas as amostras de PNVCL, PNVCL-COOH e PNVCL-COOH/CEO. Os polímeros foram submetidos a um ciclo de aquecimento/resfriamento/aquecimento, entre 25 e 300 °C, com taxa de temperatura de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL·min⁻¹. Considerando que a presença de água influencia significativamente a temperatura de transição vítrea do poli (N-vinilcaprolactama) (KIRSH et al, 1999), essa temperatura foi determinada na segunda curva de aquecimento. As análises foram realizadas no Laboratório de Petroquímica (LPQ) do LITPEG/UFPE.

Devido a uma limitação deste equipamento que opera com uma temperatura mínima de -30 °C, não seria possível avaliar a temperatura de transição vítrea do PBAT que a literatura comenta. Desta forma, as análises das amostras relacionadas a blenda foram realizadas no departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar)) em um equipamento DSC Q2000. Foram analisadas as amostras de PNVCL-COOH, PBAT, Blenda PNVCL-COOH/PBAT e Blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO. Os polímeros foram submetidos a um ciclo de aquecimento/resfriamento/aquecimento, entre 25 e

250 °C, com taxas de temperatura de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min⁻¹.

A cristalinidade do PBAT e da blenda foi calculada através da seguinte equação:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100}} * 100 \quad (6)$$

Onde ΔH_m é a entalpia do pico de fusão e ΔH_{m100} é a entalpia teórica de fusão do PBAT 100% cristalino, igual a 114 J.g⁻¹ (CHIVRAC et al., 2006).

4.3.7 *Análise termogravimétrica (TGA e DTG)*

As propriedades térmicas do óleo essencial da casca de canela e dos polímeros produzidos foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento TGA 2 Stare System (Mettler Toledo).

O óleo essencial da casca de canela foi analisado de 30 a 200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, e de 200 a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Já os filmes poliméricos produzidos foram analisados de 30 a 200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, e de 200 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Todas as amostras foram caracterizadas sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Petroquímica (LPQ) do LITPEG/UFPE.

Antes da análise, os filmes sem óleo passaram por uma etapa de secagem em estufa por 24 horas (PNVCL, PNVCL-COOH foi seco a 100 °C e a blenda PNVCL-COOH/PBAT foi seca a 60 °C para retirada de moléculas de água residuais). Não foram secos os filmes com óleo para a não volatilização do aditivo. Sendo assim, para efeito comparativo, também foram realizados o TGA do PNVCL-COOH e da blenda PNVCL-COOH/PBAT sem secar.

4.3.8 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As análises das superfícies dos filmes poliméricos produzidos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o equipamento MIRA 3 (TESCAN), com filamento FEG e detector de elétrons secundários. Os polímeros foram colocados em uma fita

de carbono dupla face fixada no porta amostra e foram metalizados, depositando uma camada de 20 nm de ouro-paládio utilizando a metalizadora SC7620 (Quorum Technologies). As análises foram realizadas no INTM/UFPE.

Com intenção de avaliar a interação dos polímeros na blenda e a formação de domínios heterogêneos, também foi realizado MEV destes materiais após passarem 24 horas imersos em água gelada (10 °C). Dessa forma, o PNVCL-COOH é solubilizado no meio quando está abaixo da sua temperatura de transição de fase e, conseqüentemente, sai da blenda, gerando poros nos filmes.

Foi usado o software Image J para avaliar os tamanhos dos domínios e poros nas amostras e também fazer a contagem deles para produzir os histogramas.

4.3.9 *Análise Dinâmico Mecânica (DMA)*

As propriedades mecânicas dos filmes de PBAT e das blends produzidas por casting foram analisadas pela Análise Dinâmico Mecânica (DMA) usando o equipamento DMA 242 E Artemis da Netzsch, localizado no INTM/UFPE. Os materiais foram cortados com bisturi e tesoura em formato retangular, nas seguintes dimensões: 20 mm X 6 mm. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera ambiente, no modo tração, em duplicata. Nesta análise, o equipamento foi operado utilizando dois métodos: método Standard e Strain-Sweep.

Para o **método Standard** do equipamento, foi possível avaliar o módulo de armazenamento variando a temperatura entre 25 a 215 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e amplitude de 5 µm, com carga máxima variável.

O **método Strain-Sweep** fixou a temperatura em 25 °C e avaliou a deformação do corpo de prova de acordo com a variação da tensão oscilante. A amplitude variou de 1 a 200 micrômetros, com frequência de 1 Hz.

4.3.10 *Análise de ponto de nuvem dos homopolímeros*

A primeira análise para determinar a temperatura de transição de fase do poli (N-vinilcaprolactama) é a análise do ponto de nuvem. Nesta técnica, observou-se visualmente o aparecimento de turbidez nas soluções com polímero. Para esta avaliação, foram previamente solubilizados 10% m/v de cada polímero em água deionizada, durante 24 h, a 10 °C. Em seguida, as soluções foram submetidas a um aumento gradual de temperatura de 20 a 45 °C,

com variação de 1 °C, utilizando um banho de aquecimento. As análises foram realizadas em quintuplicata.

4.3.11 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) com amostras intumescidas

A temperatura de transição hidrofílica/hidrofóbica do poli (N-vinilcaprolactama) foi observada na curva de aquecimento de DSC como um pico endotérmico nas amostras poliméricas intumescidas. A metodologia de preparo da amostra consistiu em pesar em torno de 1 mg de polímero no porta amostra. Em seguida foi gotejado água deionizada em que a concentração final de PNVCL fosse de 10% (m/m). O equipamento utilizado foi o DSC 1 Stare System (Mettler Toledo). As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura de 10 a 50 °C, taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min⁻¹.

4.3.12 Relaxometria

A temperatura de transição dos homopolímeros e a mobilidade da água em contato com eles foram observadas por meio da técnica de relaxometria. Inicialmente, foram solubilizados 10% m/v de cada polímero em água deionizada, durante 24 h, a 10 °C. As soluções foram colocadas em um tubo porta amostra de 10 mm de diâmetro. Medições de relaxação spin-spin transversal (T₂) foram avaliadas variando a temperatura entre 20 e 40 °C, usando o equipamento de RMN de baixo campo, da marca Bruker, modelo Minispec mq20, com campo magnético de 0,5T (19,9MHz ¹H). O decaimento de T₂ foi medido usando a sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).

Para as amostras de polímero solubilizadas em água deionizada, as medidas dos valores de T₂ foram obtidas utilizando os seguintes parâmetros: τ=1; número de varredura NV=16; número total de ecos adquiridos 5500 pontos. A inversão das curvas de decaimento foi realizada no software Originpro.

4.3.13 Teste de termorresponsividade das blendas produzidas

Para avaliar a termorresponsividade das blendas produzidas, foram testadas as amostras em contato com água em diferentes temperaturas para observar a turvação dos filmes. Para esta avaliação, amostras da blenda de PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO foram

recortadas e colocadas por 10 segundos em contato com água fria (20 °C), em seguida foram colocadas em água quente (45 °C). As análises foram realizadas em triplicata.

4.3.14 Ângulo de contato

As hidrofilicidades dos filmes poliméricos preparados por casting foram observadas avaliando-se a molhabilidade de uma gota de água (10 µL) na superfície. As análises foram realizadas com o equipamento de tensiômetro óptico Attension Theta (Biolin Scientific), localizado no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural – Biocorrosão e Corrosão (CompoLab), localizado no LITPEG/UFPE. Os ângulos de contato foram determinados em duas temperaturas, 25 °C e 50 °C, medidas com termômetro infravermelho (Minipa, MT-395A). Os ângulos de contato foram avaliados após 10 segundos de contato da gota de água em três diferentes regiões dos filmes e foi obtida uma média dos valores encontrados. Os valores foram mensurados por meio do software OneAttention.

4.3.15 Atividade antimicrobiana

Foi estudada a atividade antimicrobiana do óleo essencial da casca de canela e dos filmes produzidos casting por meio da técnica do teste de halo de inibição em diferentes temperaturas para observar o efeito da adição deste aditivo aos polímeros frente às bactérias gram-negativa *Escherichia coli* e gram-positiva *Staphylococcus Aureus* nas temperaturas de 20 e 39 °C. Dessa forma, foi avaliada a atividade antimicrobiana em diferentes temperaturas para avaliar o efeito da termorresponsividade na difusão do óleo essencial.

As amostras foram cortadas em formatos circulares com diâmetro de aproximadamente 1 cm. Cada lado da superfície dos filmes foi esterilizado previamente utilizando radiação ultravioleta UV-C por 15 minutos. Foi preparado o meio ágar nutritivo (triptona 10 g/L; extrato de levedura 5g/L; cloreto de sódio 5 g/L) inoculado com suspensão bacteriana (0,5 na escala MacFarland, correspondente a 10⁸ CFU/ mL) em placas de Petri e os filmes foram colocados em cima. Em seguida, as placas foram incubadas em estufa durante 48 horas nas temperaturas citadas acima (20 e 39 °C). Após este tempo, os halos de inibição foram registrados e medidos utilizando o software Image J.

4.3.16 Análise de citotoxicidade

Foi observada a citotoxicidade do óleo essencial da casca de canela e dos filmes poliméricos em células do tecido conjuntivo (fibroblastos) para possível aplicação como biomaterial. As células obtidas comercialmente foram semeadas sobre os filmes em placas de cultivo de 24 poços em meio DMEM (Life Technology ®) e 10% de soro fetal bovino (Gibco®).

Cada lado da superfície dos filmes foi esterilizado previamente utilizando radiação ultravioleta por 15 minutos. As culturas foram mantidas a 37°C e 5% CO₂ por 1, 3 e 5 dias. Após os períodos de cultivo celular, o meio de cultura foi removido e os poços lavados por três vezes com PBS. Em seguida, as células cultivadas junto aos biomateriais foram incubadas em solução de MTT (brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il] -2,5-difeniltetrazólio - 0,05 mg/mL, Life Technologies®) por 4 horas a 37°C e 5% CO₂. Após a remoção da solução, os poços com as amostras foram lavados por três vezes usando PBS e em seguida receberam 500µL de isopropanol ácido (100 mL de isopropanol: 134µL de ácido hidrocloreídrico). Por fim, 100 µL de cada poço foram transferidos em triplicata para uma placa de 96 poços e a leitura foi realizada em absorbância de 595nm (ELX800, BioTek®).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em 3 seções distintas: síntese e caracterização do poli (N-vinilcaprolactama), produção de blenda com finalidade de melhorar as propriedades mecânicas do poli (N-vinilcaprolactama) e adição de aditivo aos materiais produzidos para produção de materiais poliméricos termorresponsivos com propriedades antimicrobianas.

5.1 Seção - Síntese e caracterização do poli (n-vinilcaprolactama)

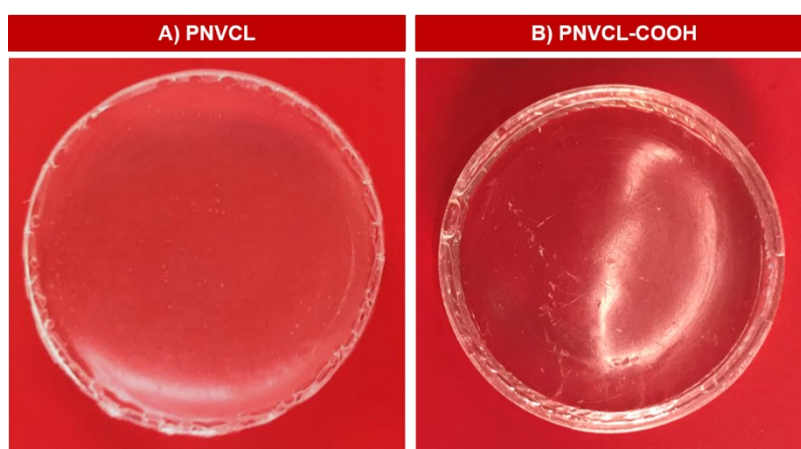
Nesta seção serão abordados os resultados e discussão da síntese de PNVCL, produzido sem e com o MPA.

5.1.1 Caracterização dos polímeros sintetizados

5.1.1.1 Imagens dos filmes obtidos pelo processamento de Casting

Foram obtidos filmes contínuos das amostras de PNVCL (Figura 16A) e PNVCL-COOH (Figura 16B). Os materiais obtidos pela técnica de casting evidenciam o sucesso das etapas de sínteses do poli (N-vinilcaprolactama) descrito na metodologia, podendo observar que os filmes apresentaram uniformidade e transparência.

Figura 16 - Fotografias dos filmes produzidos por casting dos polímeros sintetizados (diâmetro de 5 cm): A) PNVCL; B) PNVCL-COOH.

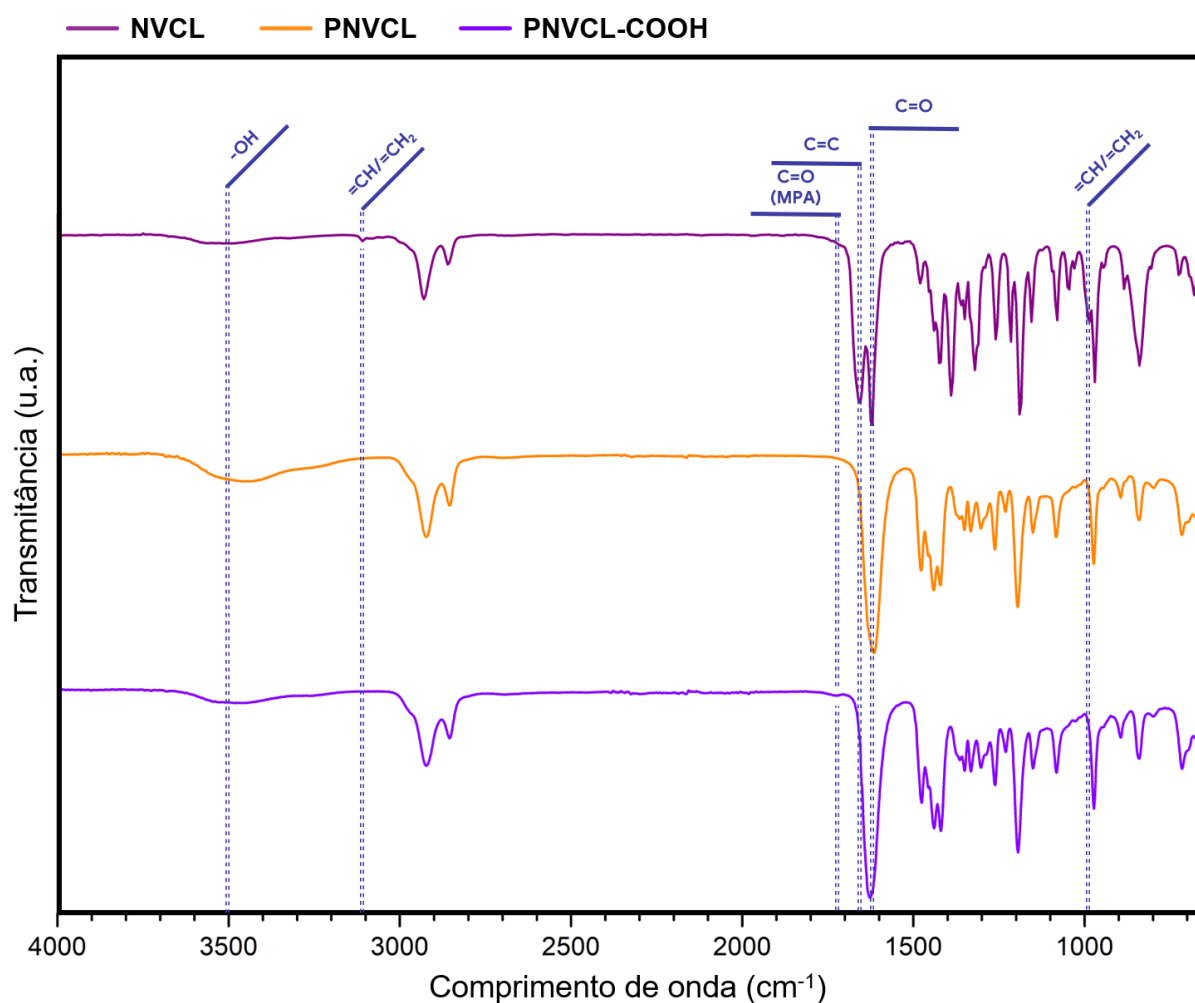


Fonte: o autor (2023).

5.1.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A análise de FTIR-ATR (Figura 17 e Tabela 1) comprova a polimerização do monômero N-vinilcaprolactama, devido ao desaparecimento dos picos de vinil C=C relacionado ao monômero NVCL em 3110 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} e 985 cm^{-1} nos espectros dos polímeros (DURKUT e ELÇIN, 2017; KOZANOGLU, OZDEMIR e USANMAZ, 2011). Os picos relacionados ao anel caprolactama, que permanece no polímero, são vistos em todos os espectros: alongamento simétrico e assimétrico C-H em 2855 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} , respectivamente; alongamento C-N a 1480 cm^{-1} ; C=O da amida em 1622 cm^{-1} .

Figura 17 - Espectros FTIR de monômero e polímeros PNVCL e PNVCL-COOH.



Fonte: o autor (2023).

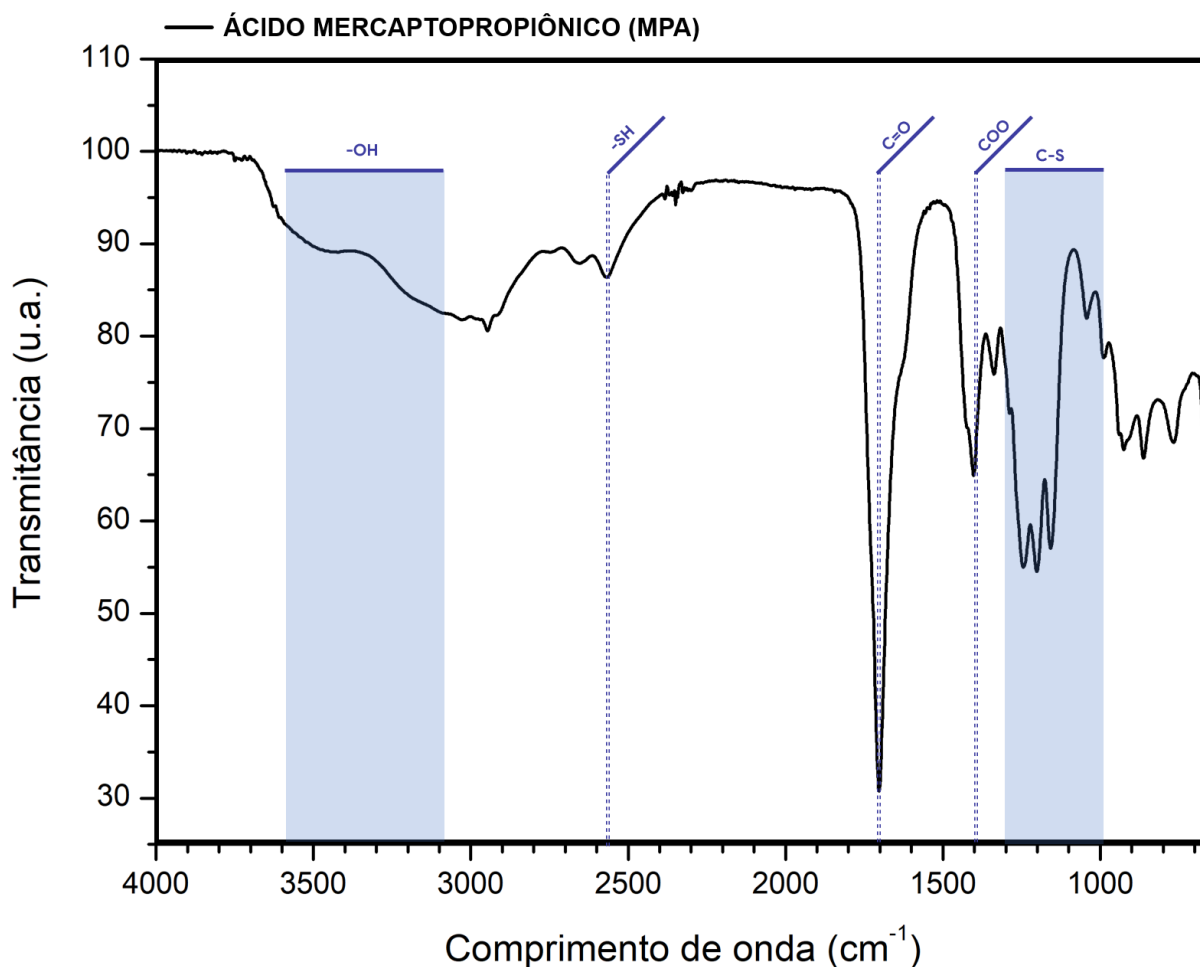
Tabela 1 - Bandas FTIR para NVCL e polímeros.

Grupo Funcional	Comprimento de onda (cm ⁻¹)		
	NVCL	PNVCL	PNVCL-COOH
C-H alifático	2930; 2860	2925; 2855	2925; 2855
C=O	1620	1615	1615
C=O (MPA)	-	-	1725
C-N	1480	1478	1478
-CH ₂	1440	1441	1441
C=C	1655	-	-
=CH e CH ₂	3110; 985	-	-
O-H	-	3457	3460

Fonte: o autor (2023).

Foi realizado o FTIR-ATR do ácido 3-mercaptopropiônico para entender seus picos característicos. A Figura 18 mostra o resultado para o MPA utilizado na síntese do PNVCL-COOH. É possível observar uma larga banda entre 3600-3000 cm⁻¹ que corresponde a movimentação da ligação -OH e 1705 cm⁻¹ do C=O, ambos do grupo funcional ácido carboxílico; o pico em 2565 cm⁻¹ está relacionado a ligação -SH; e os picos em 2945, 1420 e 1250 cm⁻¹ estão relacionados aos estiramentos do grupo -CH₂ (JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ ET AL., 2016). Beckert et al. (2012) cita que bandas que aparecem entre 1300 e 1000 cm⁻¹ indicam a ligação C-S.

Figura 18 - Espectro de FTIR-ATR do ácido mercaptopropiônico (MPA).

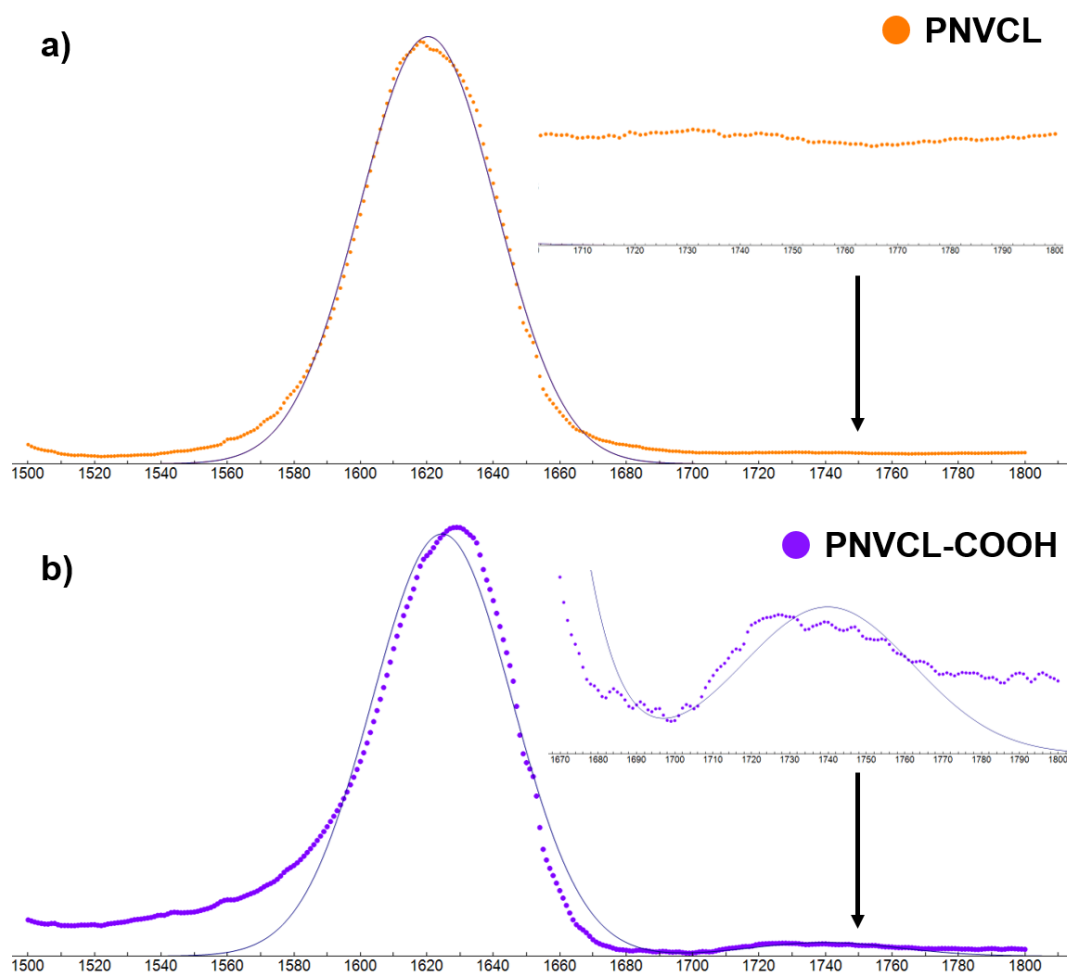


Fonte: o autor (2023).

No espectro da amostra PNVCL-COOH (Figura 17), no qual foi usado MPA na reação, o pico correspondente a ligação -SH do MPA desaparece, evidenciando que o reagente perde seu hidrogênio ligado ao enxofre durante a síntese. Em contrapartida, outros picos resultantes da reação com MPA aparecem no polímero, indicando a presença do ácido mercaptopropiônico, como: ácido carboxílico, a 3460 cm^{-1} (-OH, estiramento) e 1725 cm^{-1} (C=O estiramento) (BURKS et al., 2014). A intensidade do pico em 1725 cm^{-1} é baixa devido a alguns fatores, como a pequena quantidade desse composto usado em reação e por estar localizado apenas nas extremidades das cadeias poliméricas sintetizadas. Há também a sobreposição de picos entre o polímero e o CTA. Dessa forma, utilizando o *software Fityk* para análise dos dados de FTIR na região entre $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, foram comparados espectros de PNVCL e PNVCL-COOH

(Figura 19) e observou-se que, pelo modelo gaussiano, no polímero sintetizado com MPA apareceu um pico característico da ligação C=O de ácido carboxílico em 1725 cm^{-1} .

Figura 19 - Espectro de FTIR-ATR do PNVCL (A) e PNVCL-COOH (B) na região entre $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$



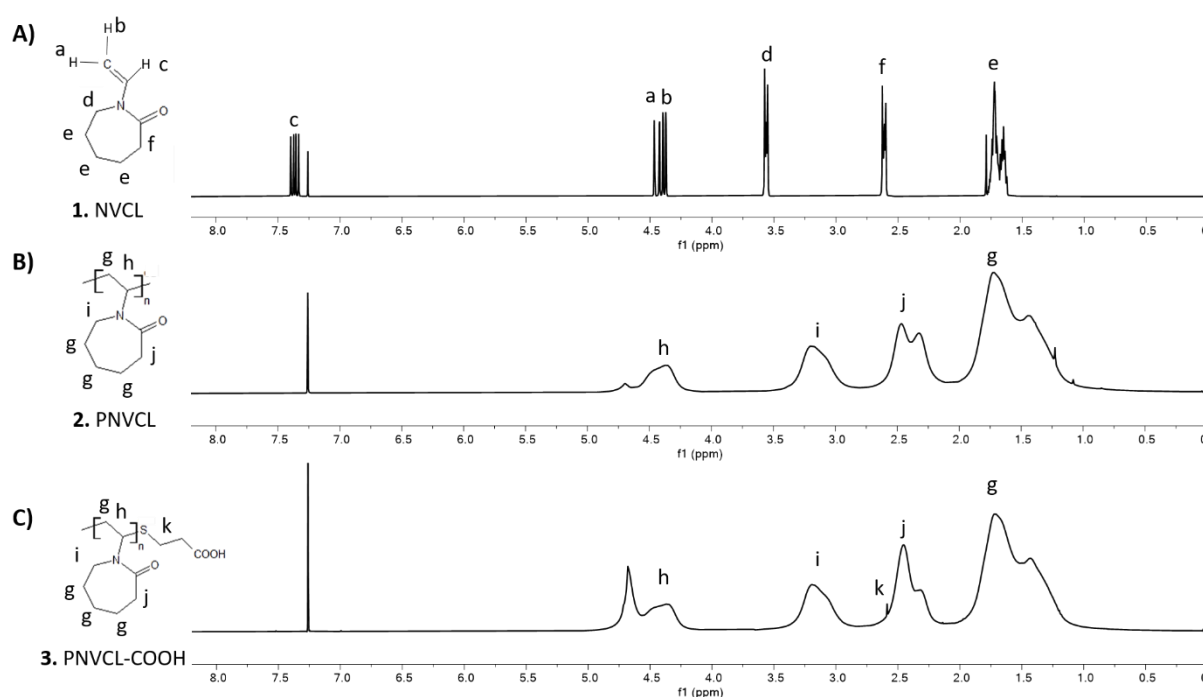
Fonte: o autor (2023).

Esses picos também foram observados pela análise de infravermelho no trabalho de Marsili et al. (2021). Além disso, o pico largo em 3400 cm^{-1} que aparece em ambos os polímeros está associado a -OH , indicando também à presença de água no polímero devido a sua hidrofiliicidade (HALLIGAN et al., 2017; KOZANOGLU, OZDEMIR e USANMAZ, 2011; USANMAZ, ÖZDEMIR e POLAT, 2009). No PNVCL-COOH, tal banda pode indicar tanto a presença do MPA quanto a presença de água.

5.1.1.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os resultados de RMN para os polímeros PNVCL e PNVCL-COOH foram semelhantes aos encontrados por Kozanoglu, Ozdemir e Usanmaz (2011); Durkut e Elçin (2017); Durkut (2018) e Marsili et al (2021); Prabakaran et al. (2008). Os espectros de ^1H RMN do monômero e do polímero são mostrados na Figura 20 e as atribuições dos sinais são detalhadas nas Tabelas 2 e 3.

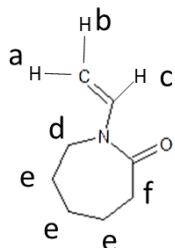
Figura 20 - Espectros de ^1H RMN do NVCL (A), PNVCL (B) e PNVCL-COOH (C).



Fonte: o autor (2023).

Nos espectros do monômero (Tabela 2), os deslocamentos químicos em 7,28; 4,3; 4,2 ppm correspondem aos prótons do grupo vinílico ($\text{C}=\text{C}$) da N-vinilcaprolactama. O próton H_d aparece em 3,5 ppm, e corresponde aos grupos $-\text{CH}_2-\text{N}$. Os picos entre 1,3-1,8 ppm (H_e) estão relacionados aos seis hidrogênios dos grupos metileno do anel caprolactama ($-\text{CH}_2-$). Em 2,4 ppm aparece o pico referente ao próton H_f , equivalente aos grupos $-\text{CH}_2-\text{CO}-$.

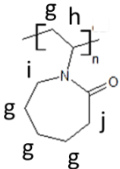
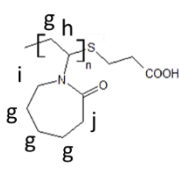
Tabela 2 - Picos do espectro de ^1H -RMN do NVCL.

	Próton	Deslocamento químico(ppm)	Grupo
 1. NVCL	H _a	4,3	Etileno
	H _b	4,2	Etileno
	H _c	7,28	Etileno
	H _d	3,5	Metileno
	H _e	1,3-1,8	Metileno
	H _f	2,4	Metileno
	CDCl ₃	7,26	-

Fonte: o autor (2023).

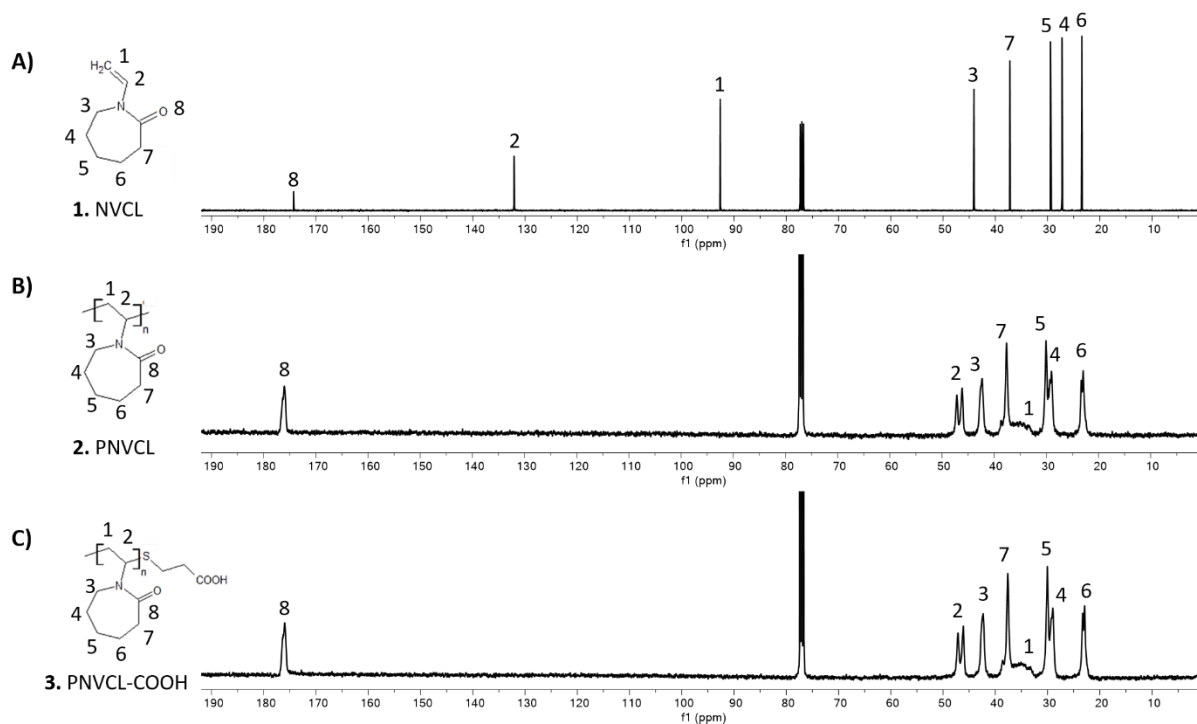
Os espectros de ^1H RMN de amostras de PNVCL e PNVCL-COOH (Figura 20b e 20c, respectivamente) comprovam a eficiência da polimerização com o desaparecimento completo dos sinais de monômeros e a formação de picos mais largos. O deslocamento químico para cada grupo de prótons dos polímeros está listado na Tabela 3. O próton H_b localizado a 4,41 ppm para PNVCL e a 4,37 ppm para PNVCL-COOH corresponde aos grupos $-\text{CH}_2\text{-N-}$. O próton H_g referente ao pico de 1,71 ppm para ambos os polímeros corresponde aos seis hidrogênios dos grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) do anel caprolactama e ao hidrogênio da cadeia polimérica principal. O próton H_i, em 3,15 ppm para PNVCL e a 3,16 ppm para PNVCL-COOH, corresponde a grupos $-\text{CH}_2\text{-N-}$ do anel caprolactama. O próton H_j, equivalente aos grupos $-\text{CH}_2\text{-CO-}$, aparece em 2,47 ppm em PNVCL e 2,46 ppm em PNVCL-COOH. No PNVCL-COOH, ainda possui um pico fino com deslocamento de 2,6 ppm, possivelmente este sinal esteja relacionado aos hidrogênios ligados ao carbono próximo ao enxofre do agente de transferência de cadeia ($\text{S-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), como relatado nos trabalhos de Durkut e Elçin (2017); Durkut (2018) e Marsili et al (2021); Prabakaran et al. (2008).

Tabela 3 - Picos do espectro de ^1H -RMN do PNVCL e PNVCL-COOH.

	Próton	Deslocamento químico (ppm)		Próton	Deslocamento químico (ppm)
	H _h	4,41		H _h	4,37
	H _g	1,71		H _g	1,71
	H _i	3,16		H _i	3,15
	H _j	2,47		H _j	2,46
	H _k	-		H _k	2,6
	CDCl ₃	7,26		CDCl ₃	7,26

Fonte: o autor (2023).

O espectro ^{13}C NMR de NVCL, exibido na Figura 21a, mostra os picos relacionados aos carbonos presentes no monômero. As atribuições de sinal de pico são detalhadas na Tabela 4. Os picos de 23,3 ppm, 29,29 ppm e 30,13 ppm estão relacionados aos átomos de carbono dos grupos metileno (CH_2) do anel caprolactama. O pico a 37,50 ppm corresponde aos grupos $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$. Em 44,04 ppm aparece o pico relacionado aos grupos CH_2-N . Os vinílicos foram observados em 92,42 ppm e 132,01 ppm. Em 176,01 ppm pode ser observado o pico referente ao carbono do anel caprolactama ligado ao oxigênio.

Figura 21 - Espectros de ^{13}C RMN do NVCL (A), PNVCL (B) e PNVCL-COOH (C).

Fonte: o autor (2023).

Tabela 4 - Picos do espectro de ^{13}C -RMN do NVCL.

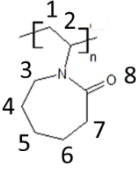
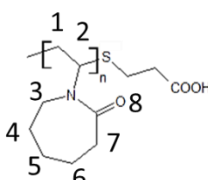
Próton	Deslocamento químico (ppm)	Grupo
C ₁	92,42	etileno
C ₂	132,01	etileno
C ₃	44,04	metileno
C ₄	29,29	metileno
C ₅	30,13	metileno
C ₆	23,3	metileno
C ₇	37,50	metileno

C ₈	176,01	amida
CDCl ₃	77,16	-

Fonte: o autor (2023).

Os espectros PNVCL e PNVCL-COOH analisados por ¹³C NMR (Figura 21b e 21c, respectivamente) e as atribuições de sinal de picos de cada polímero detalhadas na Tabela 5, são praticamente idênticos. A reação de polimerização foi confirmada pelo desaparecimento dos picos referentes ao grupo C=C do NVCL. Picos em 22,94 ppm; 29,09 ppm; 29,84 ppm na amostra de PNVCL estão relacionados aos átomos de carbono dos grupos metileno (CH₂) do anel caprolactama (C₄, C₅ e C₆). Em aproximadamente 35 ppm aparece um pico muito amplo correspondente ao grupo CH₂ da cadeia principal (C₁), enquanto o pico agudo em 37,54 corresponde ao grupo α-carbonila metileno (C₇). O pico a 42,39 ppm corresponde ao grupo caprolactama α-nitrogênio metileno (C₃). Em 46,13 e 47,14 ppm, podem ser encontrados dois picos para os átomos de C₂ α-nitrogênio. Finalmente, em 176,00 ppm aparece o pico referente aos grupos C=O (C₈). Deslocamentos químicos idênticos são observados na amostra PNCVL-COOH. Os espectros foram atribuídos com base nos espectros ¹³C-¹H HSQC relatados por Marsili et al. (2021).

Tabela 5 - Picos do espectro de ¹³C-RMN do PNVCL e PNVCL-COOH.

	Próton	Deslocamento químico (ppm)		Próton	Deslocamento químico (ppm)
 2. PNVCL	C ₁	~35		C ₁	~35
	C ₂	46,13; 47,14		C ₂	46,13; 47,14
	C ₃	40-45		C ₃	40-45
	C ₄	29,09		C ₄	29,09
	C ₅	29,84		C ₅	29,84
	C ₆	22,94		C ₆	22,94

C ₇	37,54	C ₇	37,54
C ₈	176,00	C ₈	176,00
CDCl ₃	77,16	CDCl ₃	77,16

Fonte: o autor (2023).

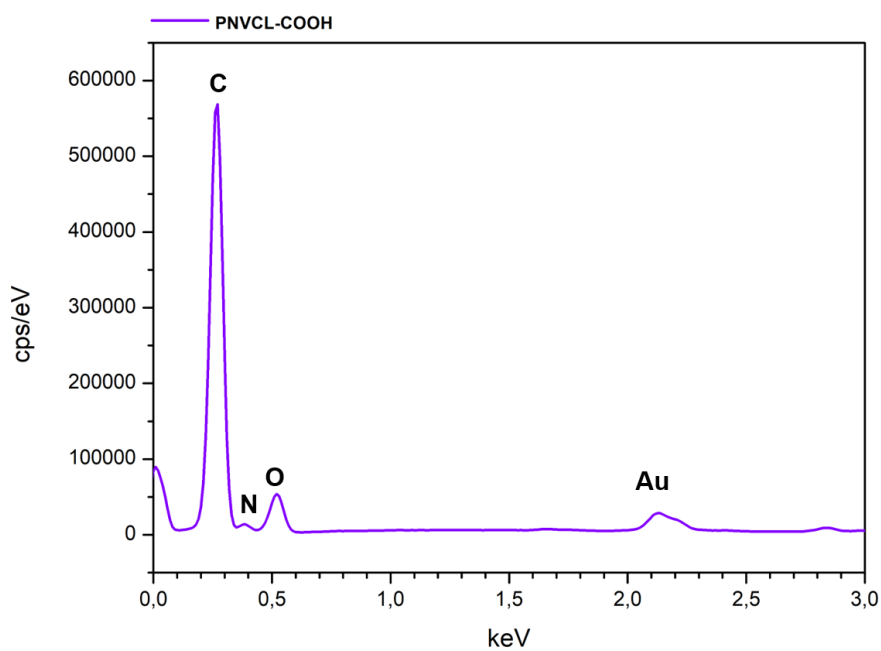
Nas análises de ^{13}C -RMN não foi possível observar os picos referentes ao grupo funcional carboxila do ácido mercaptopropiônico nas cadeias PNVCL-COOH, provavelmente relacionado à baixa concentração do MPA usado na reação além da estar atribuído a menor abundância do isótopo de carbono sensível a técnica de ^{13}C -RMN.

5.1.1.4 Identificação do agente de transferência de cadeia no polímero PNVCL-COOH por meio da fluorescência de raio-X e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X

Para contribuir na identificação do agente de transferência de cadeia MPA no polímero PNVCL-COOH, foram realizadas as técnicas de fluorescência de raio-X (FRX) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) para observar a presença do elemento enxofre (S) na amostra.

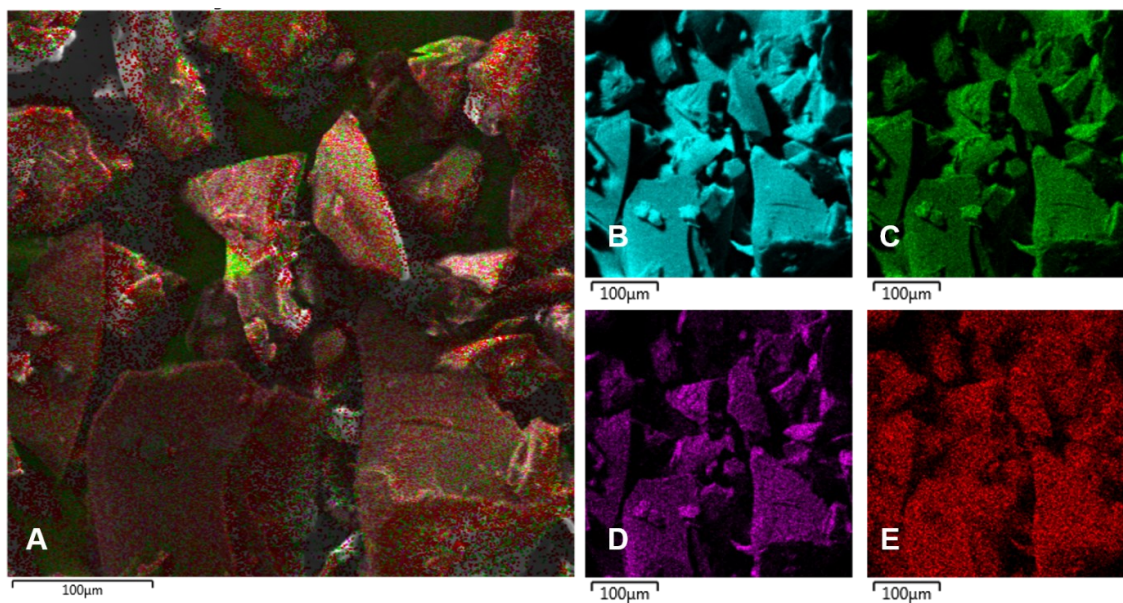
A análise de FRX mostrou que a amostra era constituída por 99,4% de polímero e indicou a presença de 0,3% de enxofre, advindo do MPA. Na análise EDS não foi possível quantificar o enxofre na amostra e identificar seu pico no espectro com $K\alpha$ próximo a 2,31 keV, conforme visto por Robinson et al. (2009) (Figura 22). O EDS é uma técnica que se restringe a analisar apenas a superfície da amostra, por esse motivo é considerada uma análise química qualitativa e semiquantitativa (PIROZZI, KUIPERS, GIEPMANS (2021); VIEIRA et al. (2021)). Dessa forma, o equipamento não teve sensibilidade para detectar a pequena quantidade de enxofre do MPA presente na amostra. Em adição pode ter havido sobreposição do pico do enxofre com o do ouro usado para metalização da amostra (em 2,12 keV). Mas foi possível identificar, pelas imagens EDS (Figura 23), pontos (em vermelho, Figura 23E) que mostram a presença de átomos de enxofre por todo material.

Figura 22 - Espectro do PNVCL-COOH obtido pela análise EDS.



Fonte: o autor (2023).

Figura 23 - EDS da amostra de PNVCL-COOH. A Figura 23a, mostra os grãos de PNVCL-COOH com a detecção dos elementos presentes nas cadeias. Os elementos são: carbono (23b), oxigênio (23c), nitrogênio (23d) e enxofre (23e).



Fonte: o autor (2023).

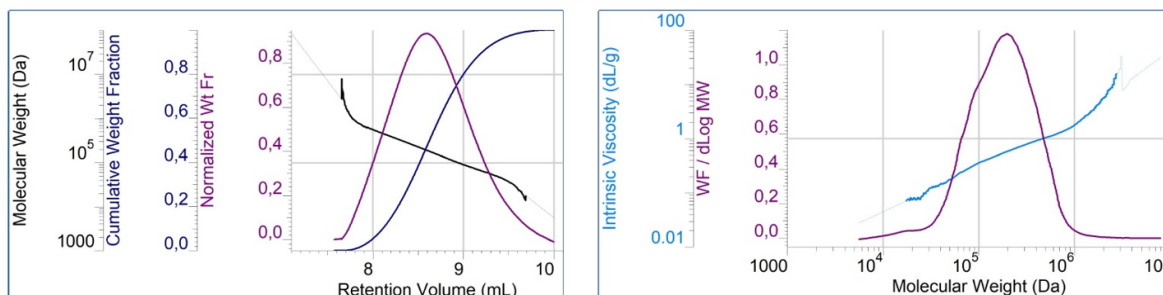
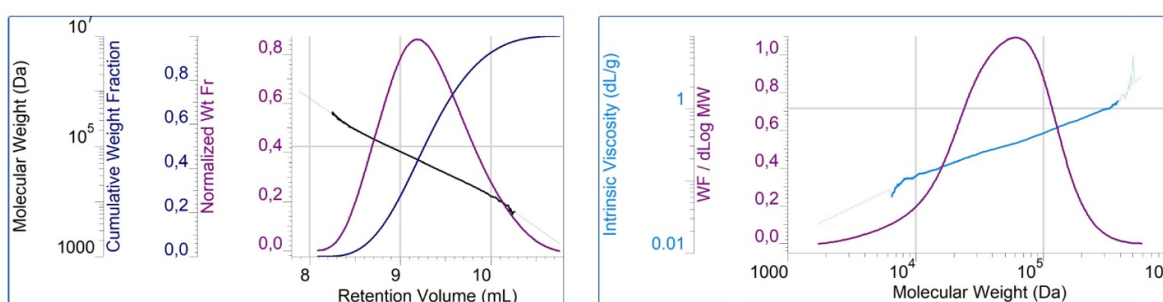
Por fim, as diferentes técnicas utilizadas mostram a presença do ácido mercaptopropiônico no PNVCL-COOH. O grupo ácido carboxílico (-COOH) foi detectado pela análise de FTIR, os hidrogênios ligados ao carbono da ligação C-S foram observados por ^1H -RMN (rever Figura 20) e o elemento enxofre foi avaliado pelas técnicas de FRX e EDS.

5.1.1.5 Viscosimetria

As massas molares médias de viscosidade (Mv) dos polímeros sintetizados foram determinadas por meio de análise de viscosimetria. O PNVCL produzido sem o agente de transferência de cadeia apresentou Mv igual a $170.000 \pm 18.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Já o PNVCL-COOH, sintetizado com MPA, apresentou um Mv significativamente menor, igual a $73.000 \pm 8.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Os resultados confirmam o sucesso do procedimento de síntese e o papel do agente de transferência de cadeia no controle do tamanho das cadeias poliméricas, conforme esperado. Além disso, a síntese com MPA introduz ácidos carboxílicos nas extremidades das cadeias, que podem ser utilizados em reações adicionais, como comprovado nas análises apresentadas anteriormente (WAN, PU e YANG, 2008; LEE et al., 2018; BECKER et al., 2012; KORTHALS et al., 2010).

5.1.1.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A Figura 24 mostra os cromatogramas para análise de GPC para os polímeros sintetizados PNVCL e PNVCL-COOH. Os valores obtidos da massa molar numérica média (Mn) e da massa molar ponderal média (Mw) encontram-se na tabela 6.

Figura 24 - Cromatogramas de GPC das amostras de PNVCL e PNVCL-COOH.**PNVCL****PNVCL-COOH**

Fonte: o autor (2023).

Tabela 6 - Valores de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e polidispersividade do PNVCL e PNVCL-COOH.

Amostra	M_n ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w/M_n
PNVCL	122.865	226.028	1,840
PNVCL-COOH	30.905	63.922	2,068

Fonte: o autor (2023).

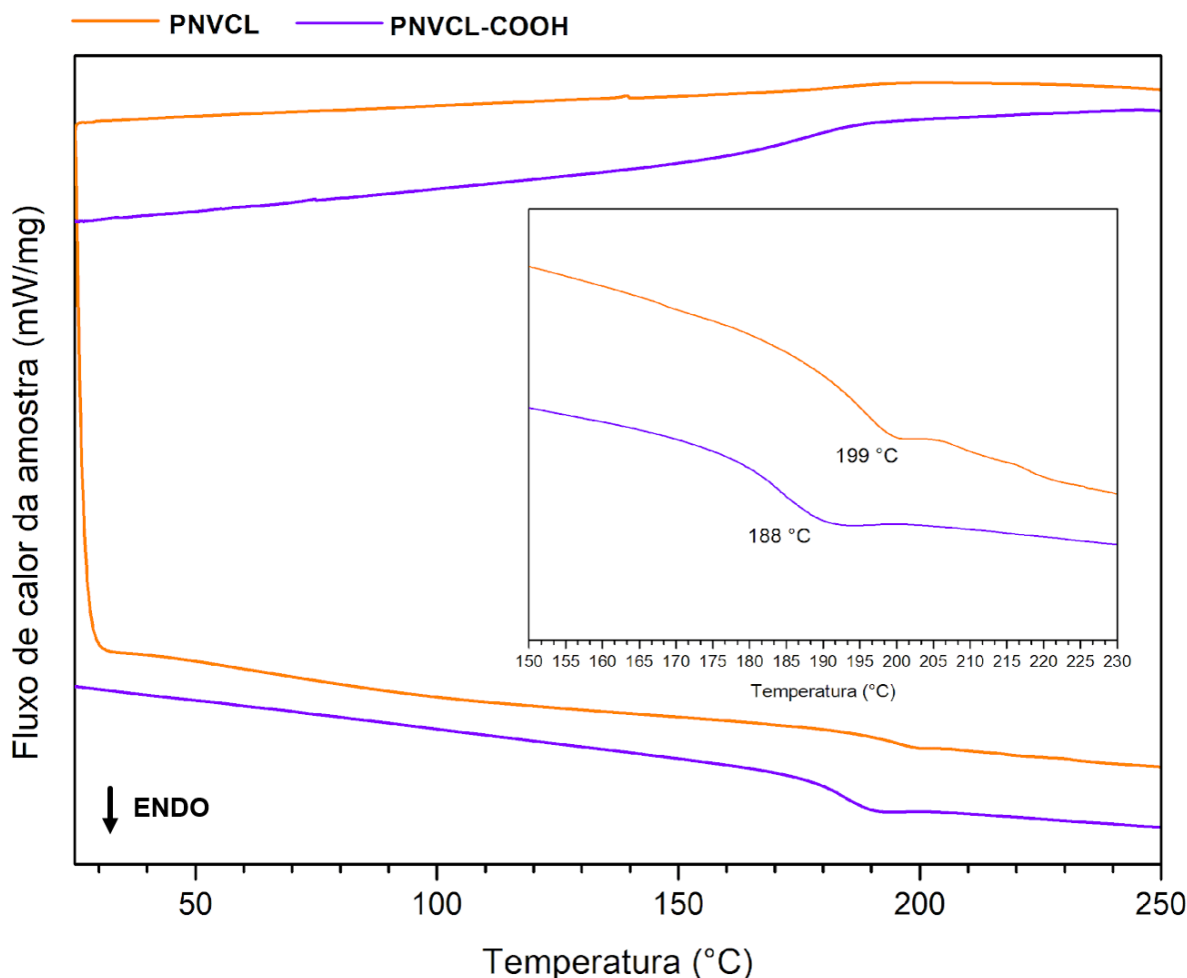
Os resultados obtidos apresentam que o polímero sintetizado com a presença do ácido mercaptopropiônico apresenta uma menor massa molar, confirmando que a presença dessa molécula tem efeito de redução das cadeias poliméricas, como já detectado pela análise de viscosimetria. Entretanto, foi visto pela análise de GPC que o PNVCL-COOH apresentou uma maior dispersividade. Medeiros (2013) fez a polimerização do poli (N-vinilcaprolactama) em etanol com diferentes concentrações de MPA. A autora percebeu que maiores concentrações do agente de transferência de cadeia reduziram ainda mais o tamanho das cadeias poliméricas e também aumentaram a polidispersividade do polímero.

5.1.1.7 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

A Figura 25 mostra a análise de calorimetria exploratória diferencial do PNVCL e PNVCL-COOH. Devido à alta hidrofiliabilidade do poli (N-vinilcaprolactama) e o efeito plastificante da água neste material, foi utilizada a segunda curva de aquecimento para determinar a temperatura de transição vítrea (Tg) dos polímeros, como relata o trabalho de Sala (2018). Em termos termodinâmicos, a presença de moléculas de água no PNVCL interfere no ganho da sua capacidade calorífica específica. As interações que prevalecem no sistema de poli (N-vinilcaprolactama) e água são ligações do tipo dipolo-dipolo entre os grupos polares de amida das cadeias poliméricas e/ou interações de ligações de hidrogênio do grupo funcional C=O com moléculas de água. Como consequência, a concentração de moléculas de água interfere na energia do sistema e na relaxação das cadeias, diminuindo significativamente a Tg do polímero (SALA, 2018; KIRSH et al., 1999).

A análise mostra que ambos os polímeros são amorfos, sem picos de fusão e cristalização. O PNVCL apresenta uma Tg de 199 °C e o PNVCL-COOH uma Tg de 188 °C, respectivamente. As temperaturas encontradas são próximas aos materiais produzidos por Sala (2018); Ribeiro et al. (2022). A maior Tg do PNVCL sem o agente de transferência de cadeia é decorrente de sua maior massa molar, que dificulta a mobilidade entre cadeias poliméricas (CALLISTER, 2016).

Figura 25 - Análise DSC de PNVCL e PNVCL-COOH. As temperaturas de transição vítrea dos polímeros foram observadas durante a segunda curva de aquecimento.



Fonte: o autor (2023).

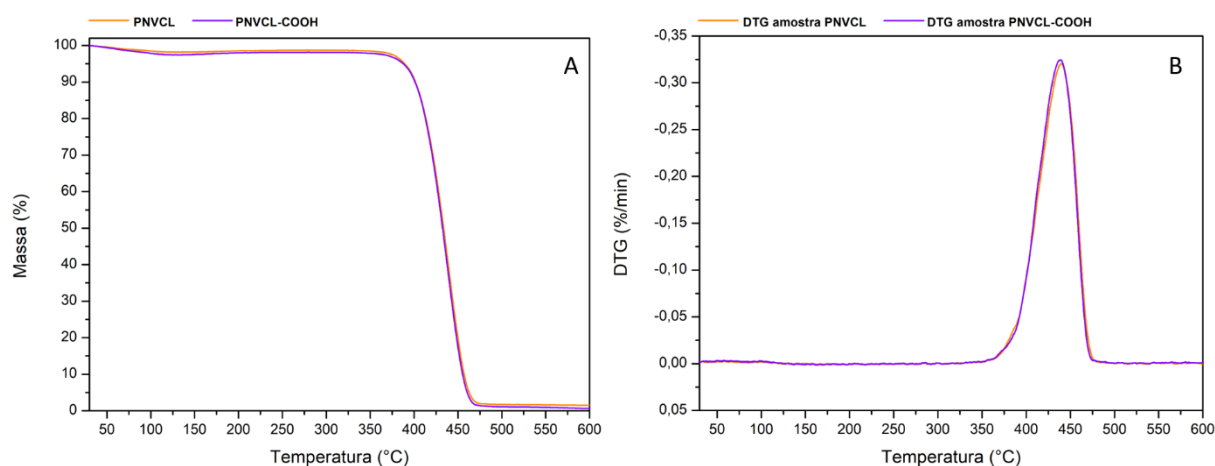
Fatores como massa molar e presença de água no material afetam as temperaturas de transições vítreas encontradas na literatura. KIRSH et al. (1999) mostraram uma variação de T_g entre 147 a -17 °C dependendo da quantidade de água presente no sistema. Kozanoglu et al. (2011) relataram uma T_g de 1,8 °C; Halligan et al. (2017) mostraram que seu polímero apresenta uma T_g de 110,7 °C; o poli (N-vinilcaprolactama) produzido por Lebedev et al. (2002) teve uma T_g de 147 °C; Meeussen et al. (2000) apresentaram um valor de T_g de 145 °C.

5.1.1.8 Análise termogravimétrica (TGA)

Ambos os polímeros sintetizados tiveram comportamento térmico semelhante, conforme demonstrado por suas curvas termogravimétricas e suas derivadas (DTG) (Figura 26).

O início da degradação do polímero foi em aproximadamente 380 °C (Figura 26a) e a temperatura de máxima taxa de degradação, dada pelo pico DTG, ocorreu em 435 °C (Figura 26b). Os resultados obtidos mostram uma similaridade de propriedades térmicas com o PNVCL sintetizado através de metodologias diferentes por outros autores (USANMAZ, ÖZDEMİR e POLAT, 2009; KOZANOĞLU, ÖZDEMİR e USANMAZ, 2011).

Figura 26 - Curvas Termogravimétricas (A) e suas derivadas (B) para o PNVCL e PNVCL-COOH



Fonte: o autor (2023).

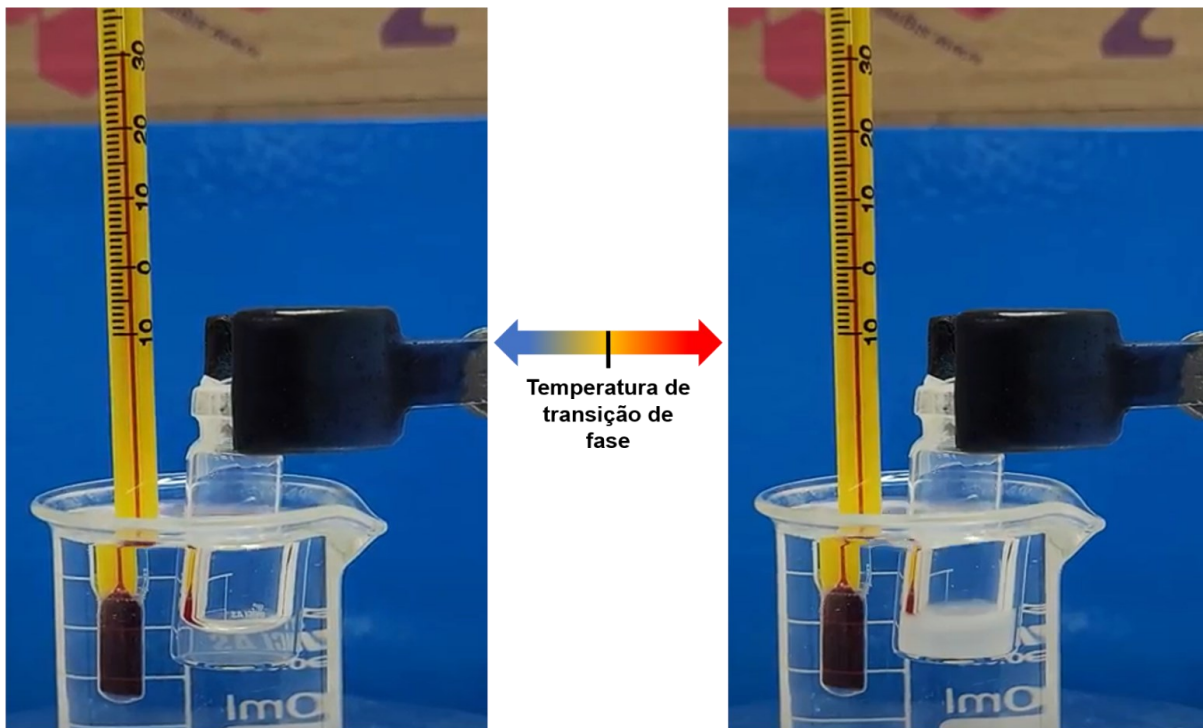
5.1.2 Avaliação da termorresponsividade dos polímeros sintetizados

5.1.2.1 Ponto de nuvem do PNVCL e PNVCL-COOH

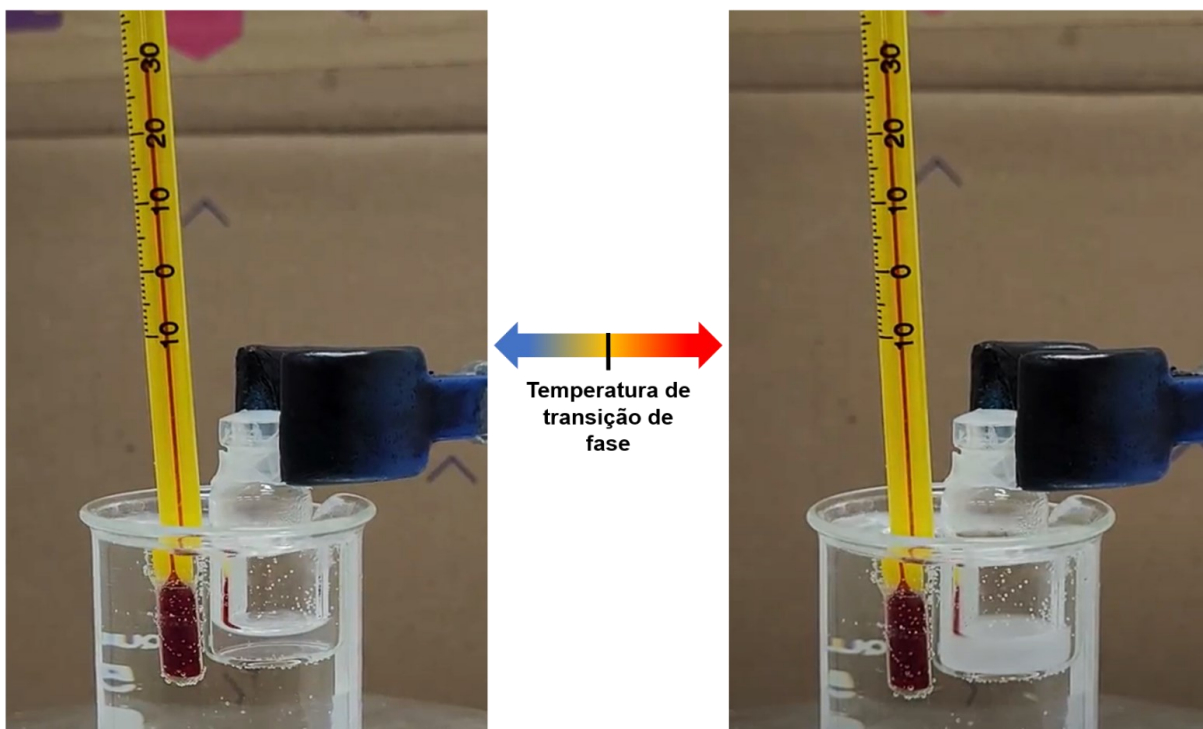
A análise do ponto de nuvem mostrou a turvação dos polímeros em solução aquosa à medida que a temperatura do sistema aumentava. A transição de hidrofílico para hidrofóbico foi dada pelo início da turbidez. Para o PNVCL, ocorreu a mudança de comportamento em média a 31°C (Figura 27a). Já para o PNVCL-COOH (Figura 27b), a turbidez começou a uma temperatura média de 32 °C.

Figura 27 - Análise de ponto de nuvem para a solução com 10% de PNVCL (a) e a solução com 10% de PNVCL-COOH (b).

A) PNVCL



B) PNVCL-COOH



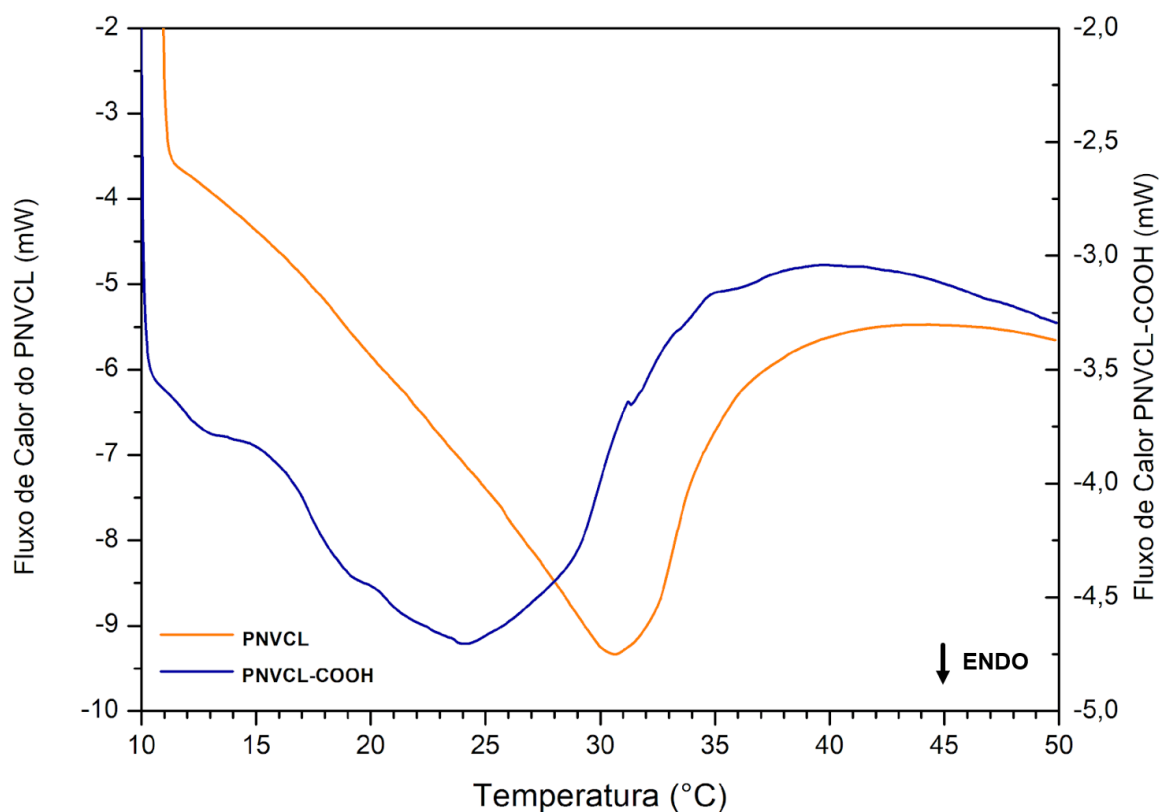
Fonte: o autor (2023).

Este resultado está de acordo com o que foi esperado, pois a precipitação do polímero de maior massa molar (PNVCL sintetizado sem MPA) é facilitada, tendendo a ocorrer em temperaturas mais baixas, devido a maior tendência à aglutinação de moléculas. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Halligan et al. (2017), que também obtiveram mudanças nas temperaturas de transição de fase de apenas 1 °C para polímeros com massas molares muito diferentes.

5.1.2.2 DSC das amostras intumescidas

A análise DSC com amostras intumescidas foi usada para estimar as temperaturas de transição de fase, relacionadas ao aparecimento de um pico endotérmico referente à expulsão de água devido à passagem do polímero do estado hidrofílico para o hidrofóbico. A Figura 28 mostra ambos os picos observados para as amostras PNVCL-COOH e PNVCL, com valores de 24°C e 30,5°C, respectivamente.

Figura 28 - Análise de DSC intumescido de PNVCL e PNVCL-COOH.



Fonte: o autor (2023).

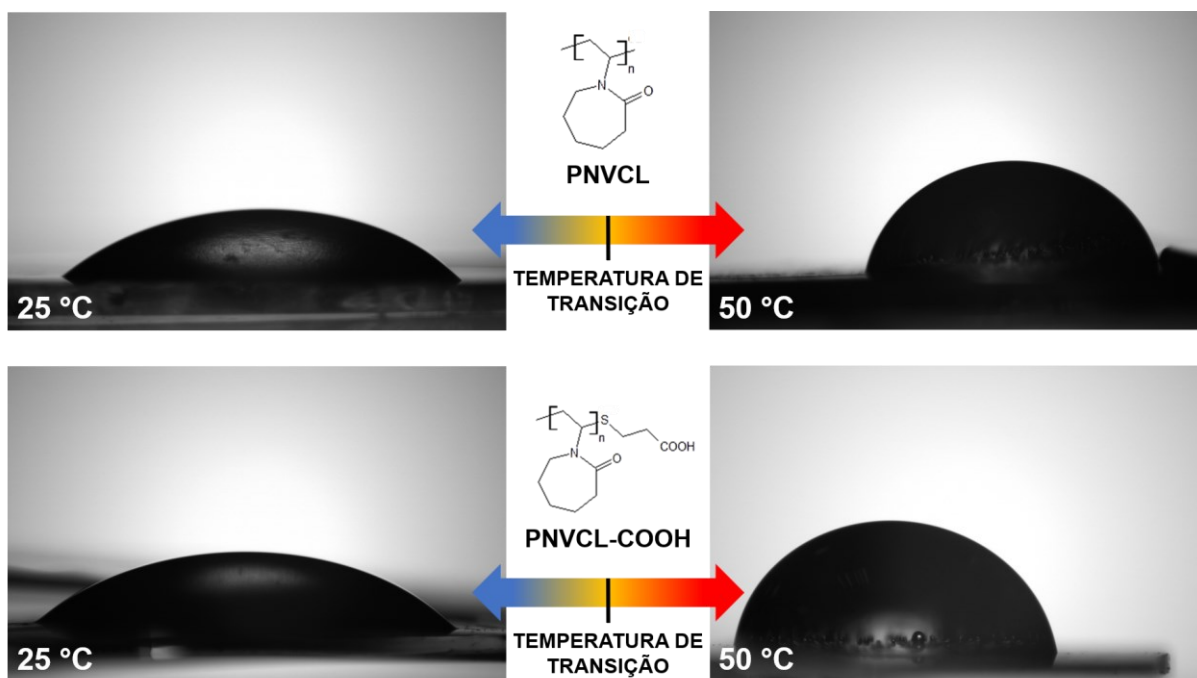
Diferentemente do que era esperado e observado na análise de ponto de nuvem, a menor temperatura foi encontrada para o polímero com menor massa molar. Isso provavelmente está associado à metodologia de análise, em que as amostras são apenas umedecidas com uma gota de água, enquanto na análise do ponto de nuvem os polímeros são completamente solubilizados.

A temperatura termorresponsiva do PNVCL é dependente da concentração de água, conforme já comentado. Portanto, é possível que nesta análise de DSC, seja visualizado o efeito da difusão na água no polímero ao invés da termorresponsividade. É coerente que a água seja menos aprisionada pelas cadeias poliméricas de menor massa molar e, como consequência, a liberação de água ocorre em temperaturas mais baixas. Sendo assim, esta técnica, apenas gotejando água na superfície do polímero, não se mostrou adequada para avaliar corretamente a variação das transições de fase com a variação da massa molar dos polímeros. No entanto, confirma a existência de comportamento termorresponsivo em ambos os polímeros.

5.1.2.3 Ângulo de contato

A análise do ângulo de contato mostrou as mudanças na hidrofilicidade do poli (vinil caprolactama) em temperaturas antes e depois da transição de fase hidrofílica/hidrofóbica. A Figura 29 apresenta as fotografias de gotas de água nas superfícies dos filmes de PNVCL (a) e PNVCL-COOH (b), a 25 e 50 °C. É possível observar maior molhabilidade e espalhamento das gotas a uma temperatura de 25 °C, abaixo da temperatura de transição de fase, como esperado, devido ao comportamento hidrofílico do polímero. A 50 °C, houve menor molhabilidade na superfície dos filmes poliméricos, com um aumento significativo no valor do ângulo de contato medido (Tabela 7), indicando uma diminuição na hidrofilicidade dos polímeros.

Figura 29 - Fotografias das medidas do ângulo de contato do PNVCL e PNVCL-COOH.



Fonte: o autor (2023).

Tabela 7 - Valores dos ângulos de contato para o PNVCL e PNVCL-COOH em temperaturas abaixo e acima da temperatura de transição.

Amostra	25 °C	50 °C
PNVCL	45,4 ± 2,1	82,4 ± 5,6
PNVCL-COOH	46,1 ± 1,9	73,6 ± 6,7

Fonte: o autor (2023).

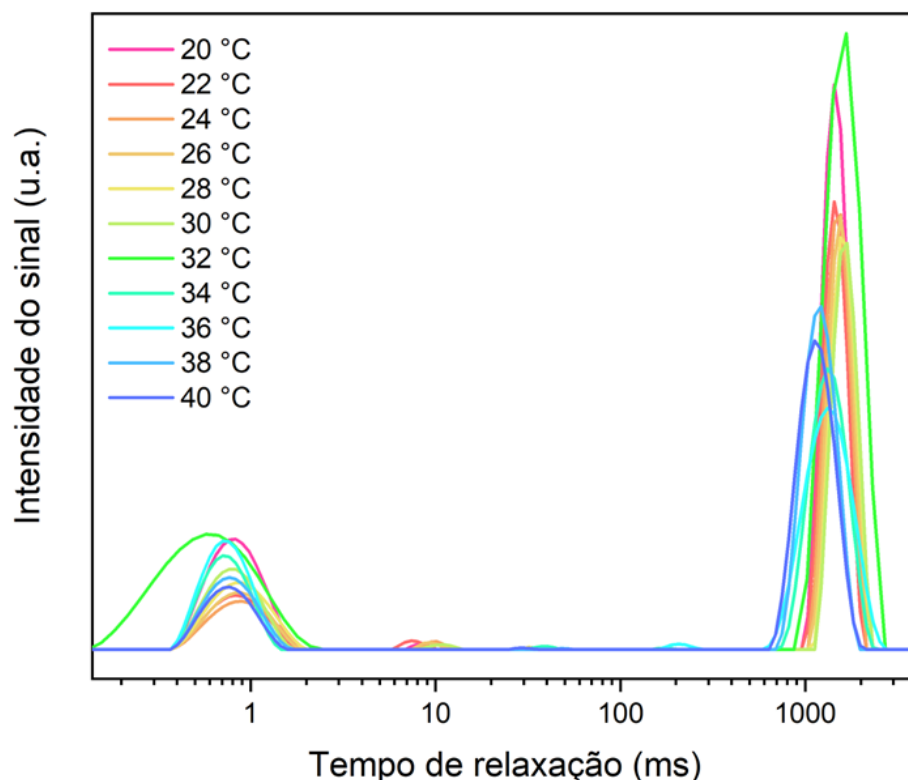
5.1.2.4 Relaxometria

O tempo de relaxação transversal T_2 medido pela relaxometria reflete o ambiente químico dos prótons de hidrogênio na amostra (SUN et al., 2019). A análise dos polímeros solubilizados em água deionizada com concentração de 10% (m/v) permitiu acompanhar a mobilidade do sistema e os tempos de relaxação da água com a variação da temperatura. A água deionizada foi usada na análise para observar o comportamento dos hidrogênios da molécula que estava em maior concentração na solução. Embora os estudos deste polímero com a técnica de RMN de campo baixo sejam novos, os resultados obtidos deram uma elucidação das possibilidades de transformações de fase do PNVCL sintetizados de formas diferentes e também do comportamento das moléculas de água no sistema. A ideia é observar uma possível mudança no T_2 da água com um polímero termorresponsivo.

Estudos anteriores feitos por Bastrop et al. (2011) mostraram que a água deionizada pura, onde todas as moléculas estariam livres, tem um tempo de relaxação de 2,84 s a 25 °C e o pico é ampliado e deslocado para maiores T_2 quando a temperatura aumenta.

A Figura 30 mostra um gráfico dos tempos de relaxação T_2 em variando a temperatura entre 20 e 40 °C, com uma variação de 2 °C. Embora a análise tenha sido realizada entre 20-50 °C e com variação de 1 °C (como mostra a Figura 31), foi plotado o gráfico dessa forma para melhor visualização do comportamento da água à medida que a temperatura é aquecida.

Figura 30 - Curvas de tempos de relaxação (T2) para o PNVCL em diferentes temperaturas.



Fonte: o autor (2023).

Abaixo da temperatura de transição de fase do PNVCL, é possível observar que os valores de água ligada ao polímero (entre 0,1 e 10 ms) e água livre (entre 1000 e 10000 ms) são mais intensos quando comparados com os espectros das temperaturas acima da transição de fase que foi observada nas outras análises (entre 31° C pelo ponto de nuvem). Os valores observados no dar um indicativo PNVCL expulsou a água do seu interior, semelhante aos resultados obtidos para o polímero pH-sensível do trabalho Sun et al. (2020).

Pela redução da intensidade e da área dos picos localizados entre 0,1 e 10 ms, é indicativo de uma diminuição de moléculas de água que estão interagindo por meio de ligações de hidrogênio com o material (água ligada). Além disso, é observado uma redução da intensidade da água livre. Sun et al. (2019;2020) falam que uma diminuição nos valores de água livre é indicativa de desidratação do material.

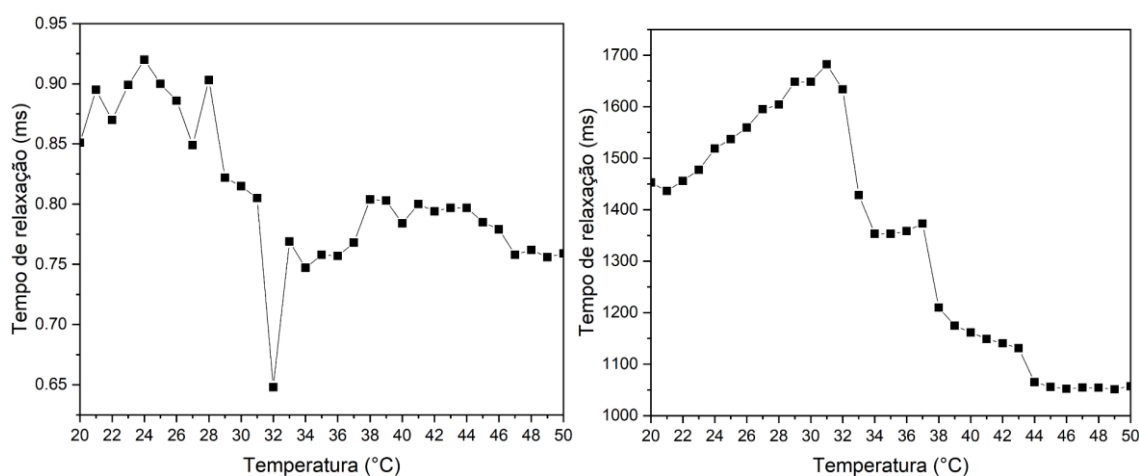
É visto que, em 32 °C, houve um aumento de área e intensidade do pico de água ligada. Nesta temperatura, muito próxima à temperatura de transição de fase vista pelo ponto de nuvem, pode indicar que, no momento de transição de fase, a redução do volume e o momento de

transição do formato bobina para glóbulo do PNVCL tenha favorecido um aumento do contato do polímero com água e forçando sua interação. Sun et al. (2019) e Xu et al. (2017) mostram resultados semelhantes quando utilizaram a relaxometria para avaliar alimentos após secagem. Os autores observaram que houve uma redução do grau de liberdade da água e que parte dela foi ligada mais intimamente com as macromoléculas. Além disso, nesta temperatura, é visto uma maior intensidade do pico de água livre. Isto pode indicar que, a redução do volume livre de dentro do PNVCL faz com que uma quantidade de água interaja com ele, mas também ocorra uma rápida expulsão da molécula para fora.

Os gráficos da Figura 31 mostram os tempos de relaxação relacionados a água ligada e água livre com a variação da temperatura. Para o PNVCL, é observado uma queda no T_2 da água ligada com o aumento da temperatura (Figura 31, esquerda), tal valor indica uma redução na mobilidade das moléculas de água que estão em contato com o polímero. Há uma queda drástica do valor de T_2 em 32 °C. Este resultado, somado ao resultado discutido anteriormente, indica que moléculas de água que estão ligadas ao polímero têm uma redução significativa na mobilidade nesta temperatura.

Em relação ao gráfico de água livre (Figura 31, direita), é mostrado uma queda nos valores de mobilidade da água acima de 32 °C, quando o polímero muda de fase e fica mais rígido. Esse resultado, somado com o anterior, indica que há uma desidratação do polímero em altas temperaturas e uma redução na mobilidade de água livre no sistema. Há um leve aumento de T_2 em 36 e 43 °C. É possível que tenha ocorrido uma transição de fase de pequenas moléculas de PNVCL nesta temperatura. O polímero sintetizado possui uma polidispersividade, como visto na análise de GPC. Como a temperatura de transição de fase deste polímero é dependente da massa molar, moléculas menores podem ter mudado de fase nestas temperaturas.

Figura 31 - Tempos de relaxação (T_2) em diferentes temperaturas da água ligada (esquerda) e água livre (direita) para o PNVCL.

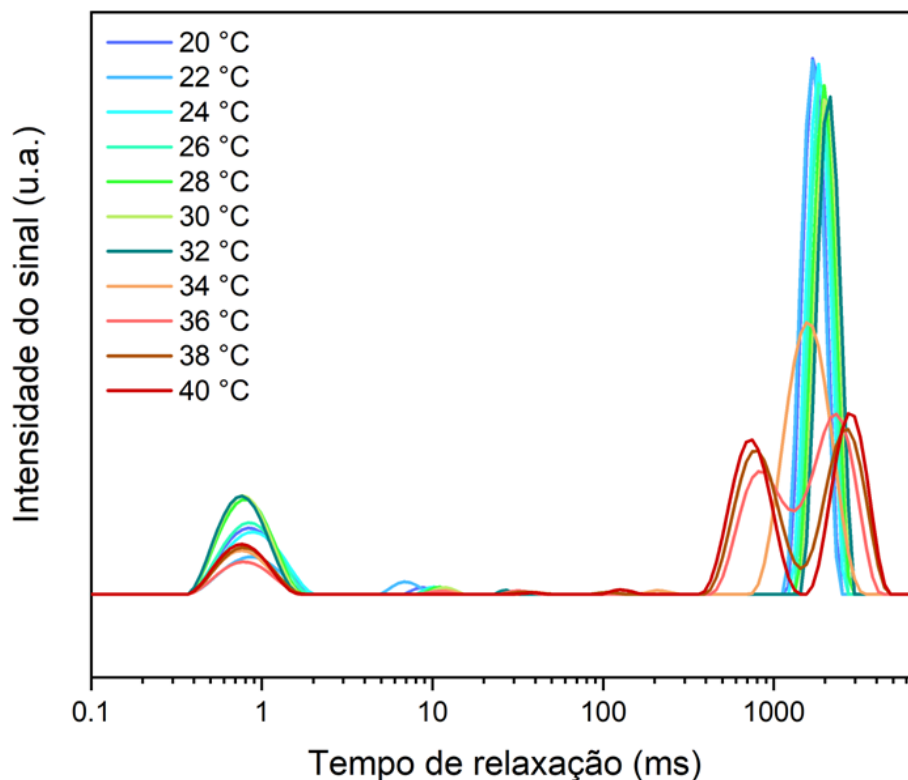


Fonte: o autor (2023).

A Figura 32 mostra os tempos de relaxação T_2 em variando a temperatura entre 20 e 40 °C, com uma variação de 2 °C para o PNVCL-COOH. Neste gráfico é possível observar uma redução de área e intensidade dos valores de água ligada e água livre com o aumento de temperatura, semelhante ao PNVCL sem CTA. No espectro, é possível visualizar uma redução da intensidade de água livre em 34 °C, indicativo que o PNVCL-COOH sofre desidratação nessa temperatura. Os valores comprovam que o polímero de menor massa molar sofreu uma transformação de fase em temperaturas maiores quando comparado com o PNVCL.

Além disso, é possível observar o surgimento de água semi-ligada (entre 10-1000 ms) acima dessa temperatura de transição de fase. Este resultado pode estar associado a presença das terminações -COOH nas extremidades das macromoléculas que ainda fazem interações de ligações de hidrogênio com a água. Esta presença de água semi-ligada também pode estar associada a uma tendência de contração do polímero (HUANG et al., 2017; SUN et al., 2020).

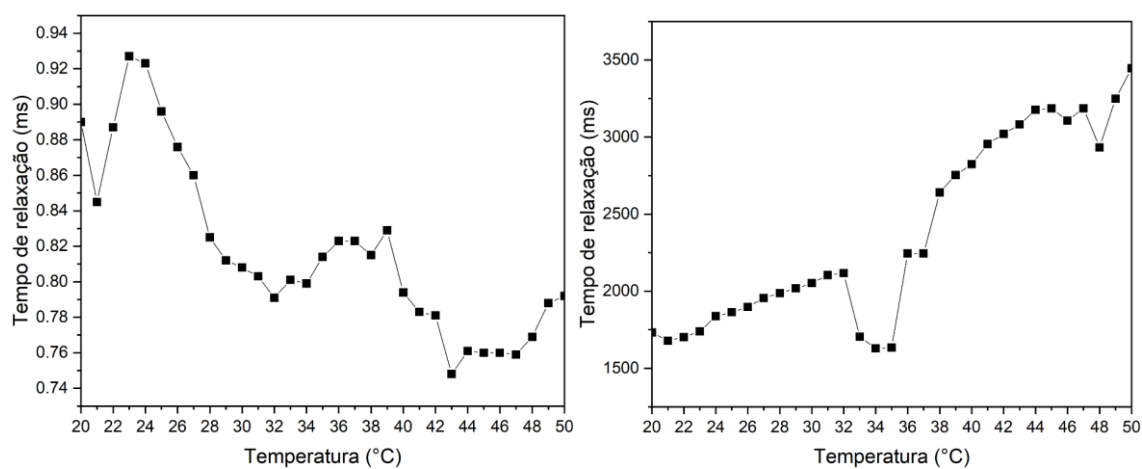
Figura 32 - Curvas de tempos de relaxação (T_2) para o PNVCL-COOH em diferentes temperaturas.



Fonte: o autor (2023).

A Figura 33 mostra os gráficos de T_2 da água ligada (esquerda) e livre (direita) versus temperatura. Para a água ligada, há uma redução na mobilidade desta molécula com o aumento de temperatura, semelhante ao PNVCL sem CTA. Em relação a água livre, é visto uma queda da mobilidade das moléculas entre 32-35 °C, indicativo que nesta faixa de temperatura o polímero muda de comportamento de hidrofílico para hidrofóbico e expulsa a água para o meio. Todavia, os valores de T_2 água livre para o PNVCL-COOH se comportaram de forma inversa ao PNVCL, onde após a transição de fase as moléculas de água livre tiveram maior mobilidade. É possível que este resultado esteja relacionado à massa molar dos polímeros e a dificuldade de mobilidade destas moléculas em polímeros com maiores massas molares.

Figura 33 - Tempos de relaxação (T2) em diferentes temperaturas da água ligada (esquerda) e água livre (direita) para o PNVCL-COOH.



Fonte: o autor (2023).

Por fim, os resultados obtidos são promissores quanto ao comportamento termorresponsivo do polímero e o efeito da massa molar sobre esta propriedade. Pelos estudos lidos, é a primeira vez que realiza a técnica de RMN de campo baixo para avaliar a termorresponsividade do poli (N-vinilcaprolactama). Dessa forma, para melhores contribuições, posteriormente, é necessário reproduzir novamente a técnica para retirar quaisquer erros possíveis de análise.

5.2 Seção - Produção de blenda com finalidade de melhorar as propriedades mecânicas do poli (n-vinilcaprolactama)

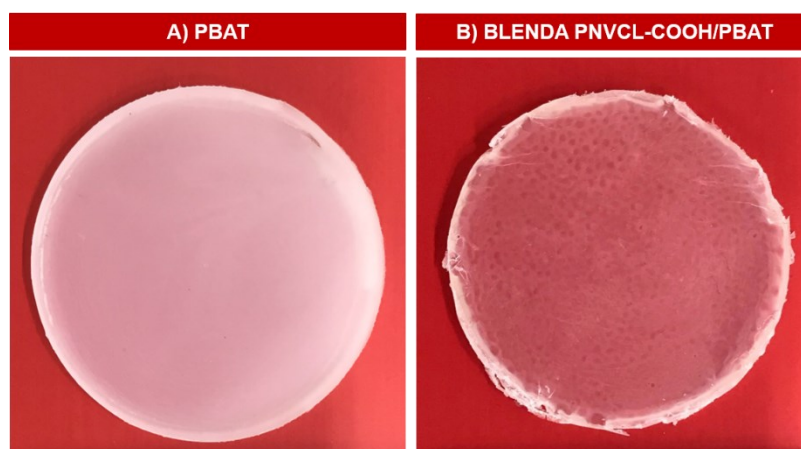
Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações das blendas de PNVCL produzidas com PBAT. Como comentado anteriormente, a mistura com o PBAT, que é um polímero flexível, objetivou a diminuição da fragilidade do PNVCL, visando ampliar sua gama de possíveis aplicações. Foi selecionado o PNVCL-COOH para dar andamento a pesquisa de blendas termorresponsivas e materiais com propriedades antimicrobianas pelo motivo que o uso do ácido 3-mercaptopropiônico como agente de transferência de cadeia tem como função reduzir o tamanho das cadeias poliméricas. Sabe-se que maiores massas molares favorecem a rigidez e a consequente fragilidade do material (FEDERICO et al., 2018).

5.2.1 *Imagens dos filmes obtidos pelo processamento de Casting*

O poli (N-vinilcaprolactama) é um polímero rígido e quebradiço, o que dificulta sua aplicação sozinho. Dessa forma, a fim de melhorar as propriedades mecânicas do PNVCL-COOH, foi produzido uma blenda para verificar se o material possui boas propriedades mecânicas sem perder sua termorresponsividade, conforme relatado acima.

A Figura 34 mostra as fotografias dos filmes produzidos pela técnica de casting para o PBAT e a blenda de PNVCL-COOH/PBAT. É possível observar que o filme de PBAT apresenta uma opacidade por ser semicristalino (SOUSA et al., 2019), diferente do PNVCL-COOH que é um polímero amorfo. A blenda formada pelos dois materiais apresenta uma heterogeneidade na superfície, o que pode indicar que os polímeros não conseguem ter uma boa miscibilidade. É possível dizer que tal dificuldade de mistura se deve pelo fato de que o poli (N-vinilcaprolactama) tem baixa afinidade com o clorofórmio (solvente apolar) em temperatura ambiente (abaixo da temperatura de transição de fase) o que pode fazer com que, durante a etapa secagem, as moléculas de PNVCL-COOH se afastem de moléculas de PBAT que estão solubilizadas em CHCl_3 .

Figura 34 - Fotografias dos filmes produzidos por Casting com 5 cm de diâmetro: A) PBAT; B) Blenda PNVCL-COOH/PBAT.



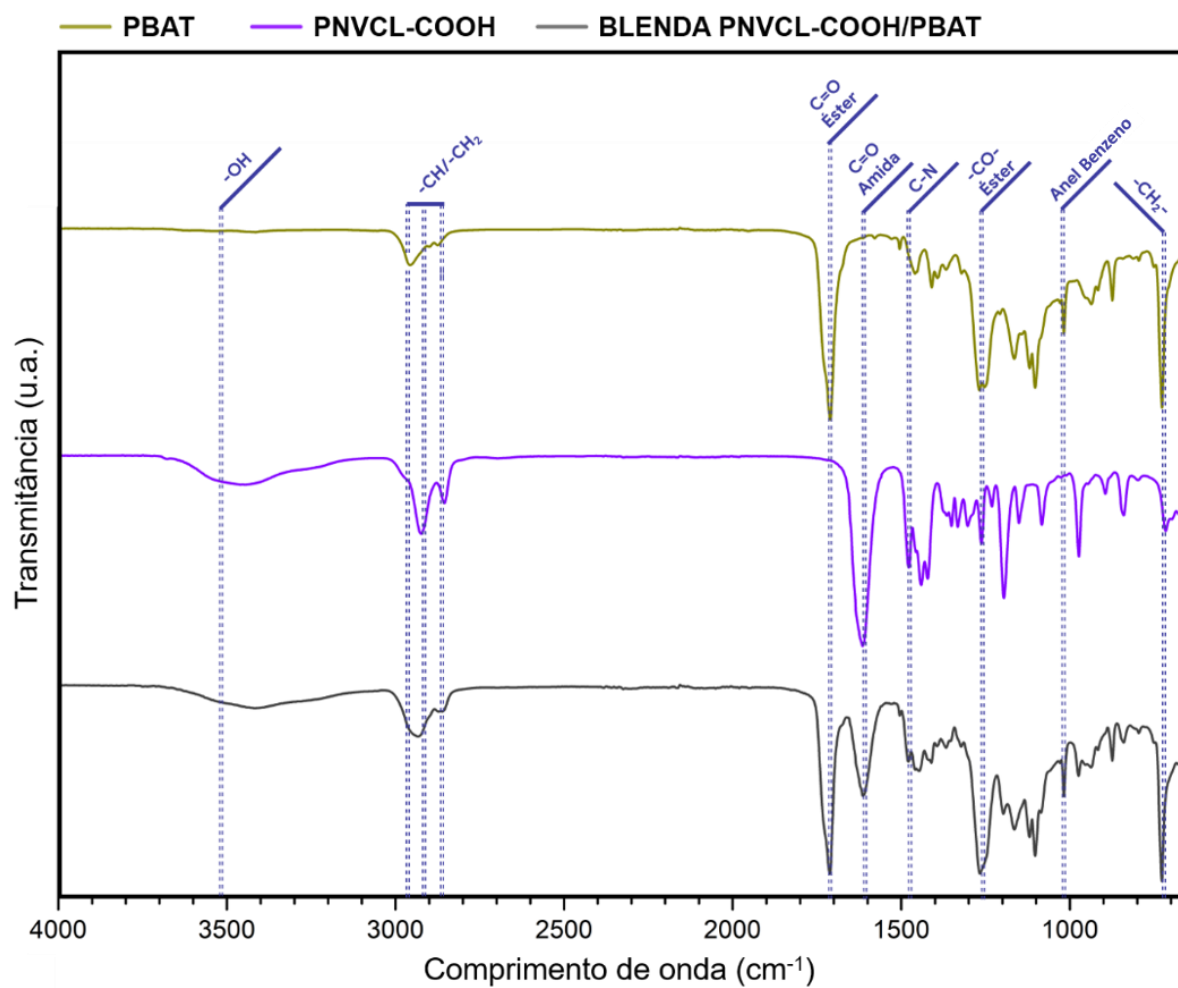
Fonte: o autor (2023).

5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A Figura 35 e a tabela 8 mostram os resultados do PBAT, PNVCL-COOH e da blenda formada com os dois polímeros. Os principais picos para o PBAT são: estiramento C-H de anéis aromáticos e alifáticos em 2950 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} ; 1710 cm^{-1} indicando carbonila (C=O) em ligação éster; 1265 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} representam a ligação C-O na ligação éster, sendo este último associado a vibração de alongamento simétrico; 1018 cm^{-1} corresponde à ligação C-H do anel fenil; um pico agudo em 727 cm^{-1} refere-se aos grupos de metileno (BONILLA et al., 2020; SHANKAR e RHIM, 2016; LI et al., 2018; HERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2019).

A blenda PNVCL-COOH/PBAT mostra em seu espectro traços do poli (N-vinilcaprolactama) e do poli (butileno adipato co-tereftalato) (Figura 35 e Tabela 8). Os principais picos são: 2935 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} referentes a C-H dos alifáticos e anéis aromáticos presentes nos polímeros; 1710 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} que indicam o grupo funcional éster do PBAT; 1615 cm^{-1} e 1478 cm^{-1} que mostram a presença da amida do PNVCL-COOH; o pico em 1100 do fenil do PBAT; o pico 727 cm^{-1} dos metilenos; e há também a presença do grupo -OH (em uma região próxima a 3500 cm^{-1}), que aponta à hidrofiliabilidade do PNVCL-COOH.

Figura 35 - Espectros FTIR do PBAT, PNVCL-COOH e Blenda PNVCL-COOH/PBAT com a descrição dos grupos que aparecem na blenda.



Fonte: o autor (2023).

Tabela 8 - Bandas FTIR para PNVCL-COOH, PBAT e BLEND PNVCL/PBAT.

Grupo Funcional	Comprimento de onda (cm ⁻¹)		
	PNVCL-COOH	PBAT	BLEND PNVCL/PBAT
C-H (alifáticos e anel aromático)	2925; 2855	2950; 2870	2935; 2870
C=O de Amida	1615	-	1614

C=O em ligação com Éster	-	1710	1712
C-N	1478	-	1478
O-H	3460	-	3460
CO de Éster	-	1265	1265
-CO-	-	1100	1100
Anel Fenil	-	1018	1018
-CH ₂ -	716	727	727

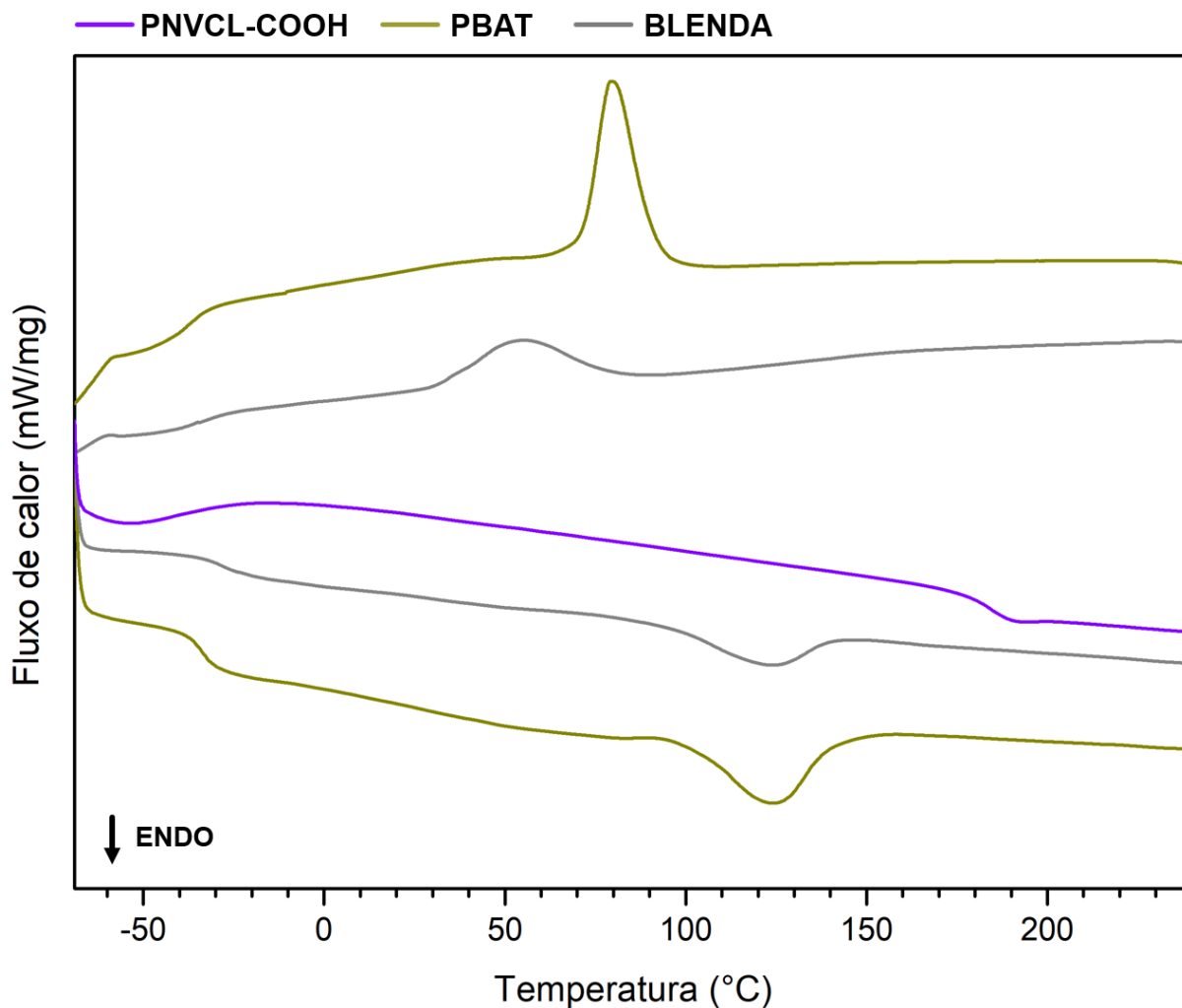
Fonte: o autor (2023).

5.2.3 *Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)*

Foi realizada a análise de DSC para verificar a miscibilidade dos polímeros que estão na blenda. A Figura 36 e a tabela 9 mostram as temperaturas de transições térmicas que ocorrem nos filmes produzidos por casting.

Como comentado anteriormente, o PNVCL-COOH é um polímero amorfo e apresenta apenas uma transição vítrea (188 °C). O PBAT é um polímero semicristalino e possui uma temperatura de transição vítrea em -29,6 °C, temperatura de fusão em 124,1 °C e uma temperatura de cristalização em 79,3 °C, com uma porcentagem de cristalinidade de 11,0 % (tabela 9). Os resultados foram obtidos pela segunda curva de aquecimento. Os valores estão em um intervalo próximo aos vistos na literatura (ZHAO ET AL., 2020; ZHONG ET AL., 2023; BARBOSA et al., 2020; ZHANG ET AL., 2020).

Figura 36 - Análise de DSC comparando as curvas de PNVCL-COOH, PBAT e Blenda PNVCL-COOH/PBAT.



Fonte: o autor (2023).

Ainda é possível observar na blenda produzida por casting uma redução na cristalinidade da amostra (7,0 %), um deslocamento da temperatura de cristalização (T_c de 54,3 °C) e o desaparecimento da temperatura de transição vítrea do PNVCL-COOH, restando apenas a temperatura de transição vítrea referente ao PBAT em torno -29,6 °C. Os valores estão dispostos na tabela 9. Com isso, pela análise de DSC, é possível observar uma miscibilidade parcial dos polímeros na blenda, de modo que a presença do PNVCL dificultou a cristalização do PBAT e este, por sua vez, reduziu a mobilidade das cadeias do PNVCL.

Tabela 9 - Propriedades térmicas e cristalinidade das amostras de PNVCL-COOH, PBAT e da blenda PNVCL-COOH/PBAT pela análise de DSC.

Amostras	T _g (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)	Cristalinidade (%)
PNVCL-COOH	188	-	-	-
PBAT	-29,6	124,1	79,3	11,0
BLENDA PNVCL-COOH/PBAT	-24,3	122,4	54,3	7,0

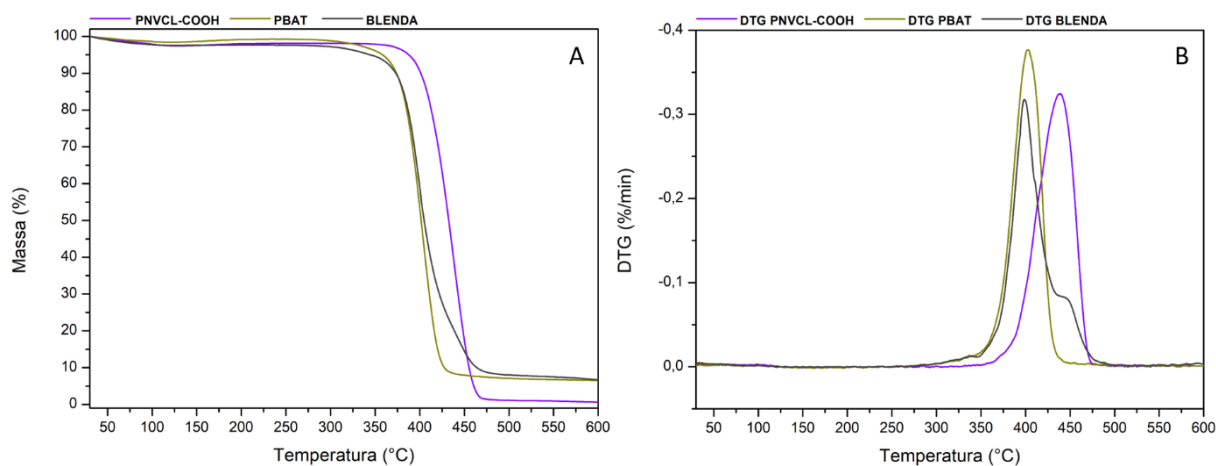
Fonte: o autor (2023).

5.2.4 *Análise termogravimétrica (TGA)*

A Figura 37 mostra as análises termogravimétricas e suas derivadas das amostras de PNVCL-COOH, PBAT e da blenda PNVCL-COOH/PBAT. Como comentado no tópico 5.1.1.8, o PNVCL-COOH tem um início da degradação do polímero em 380 °C e temperatura de máxima taxa de degradação em 435 °C. Para o PBAT, o material começa a degradar em 294 °C e sua temperatura de taxa máxima de degradação é 402 °C, temperaturas próximas aos trabalhos de Morelli et al. (2016); Mohanty e Nayak (2012); Kargarzadeh et al., (2020).

A blenda reproduziu os comportamentos térmicos dos materiais que a constituem. Sendo assim, o seu início de degradação começa em 294 °C (com temperatura de taxa máxima de degradação em 402 °C), que corresponde a degradação do PBAT. O segundo evento térmico se inicia em 380 °C (com taxa máxima de degradação em 435 °C), associado a degradação do PNVCL-COOH.

Figura 37 - Curvas da análise termogravimétrica das amostras de PNVCL-COOH, PBAT e blenda PNVCL-COOH/PBAT.

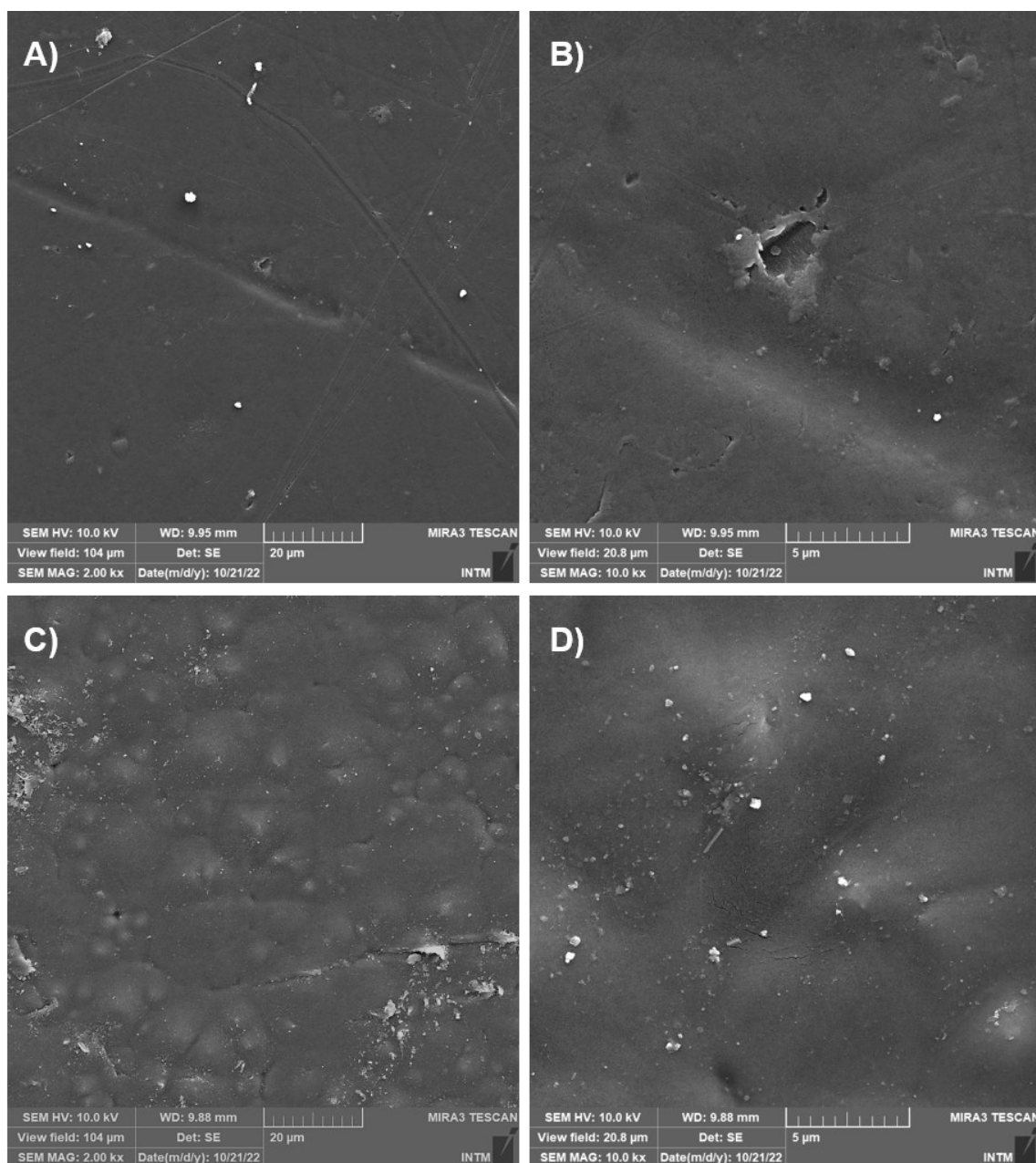


Fonte: o autor (2023).

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para entender mais sobre as blendas e sua miscibilidade, foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura nas superfícies das amostras. As Figura 38A e 38B mostraram as imagens de MEV do PNVCL-COOH em diferentes resoluções. A amostra de PBAT produzida por casting está na Figura 38 (C e D).

Figura 38 - Imagens de MEV da amostra PNVCL-COOH (A e B) e PBAT (C e D), com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).

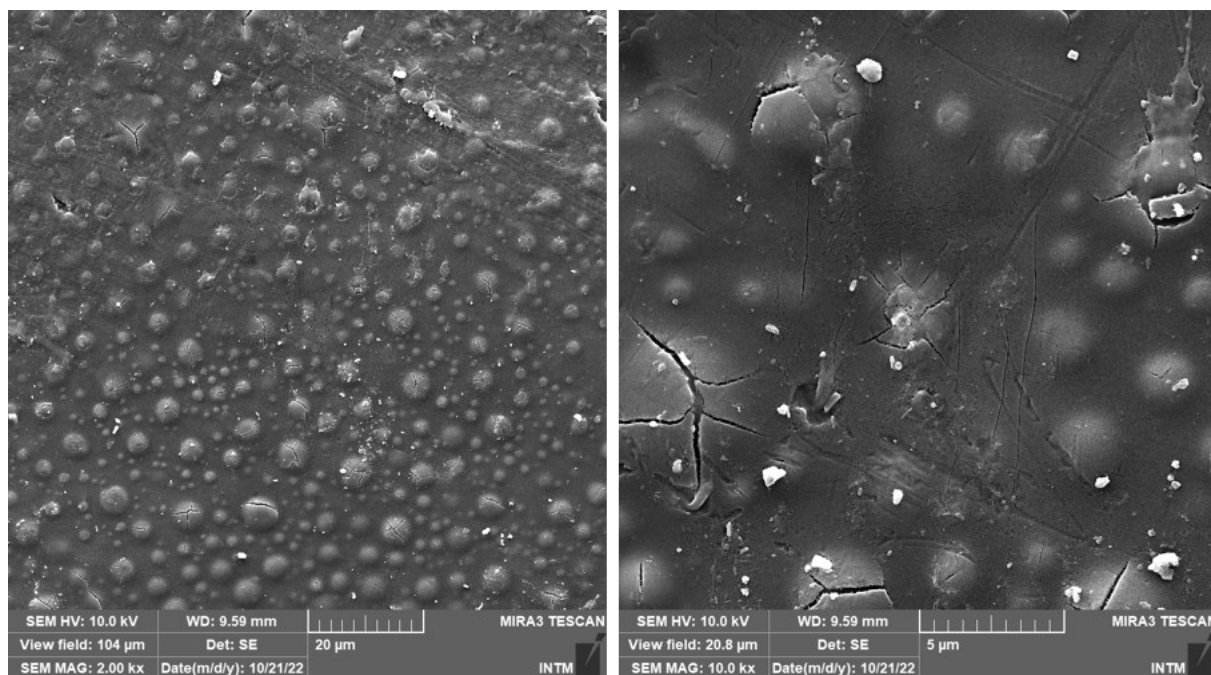


Fonte: o autor (2023).

A blenda PNVCL-COOH/PBAT mostra que a junção dos polímeros por meio do processo de casting em clorofórmio ocasionou um material com morfologia heterogênea com uma superfície com características dos polímeros que o formam. A Figura 39 mostra os domínios de poli (N-vinilcaprolactama) e poli (butileno adipato co-tereftalato) separados, evidenciando uma imiscibilidade. A Figura 40 mostra o histograma dos diâmetros das partículas

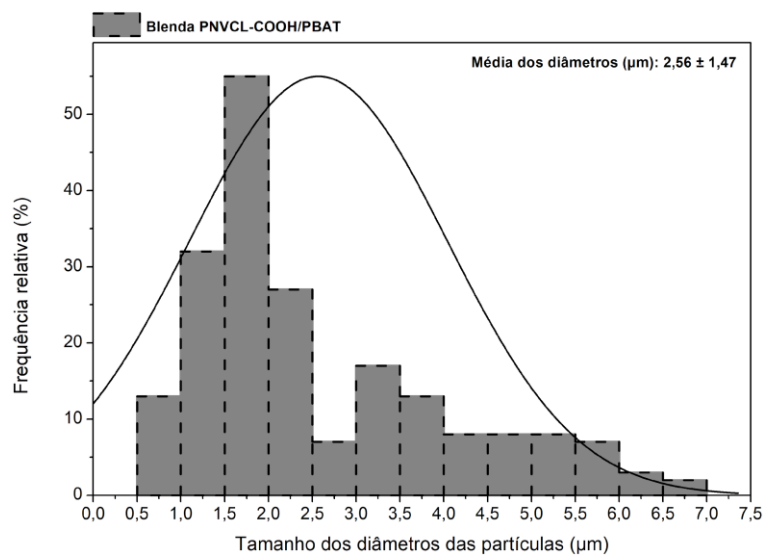
da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT. É observado que os domínios com tamanhos entre 1,5-2,0 μm prevalecem na amostra. A média dos diâmetros dos domínios é de $2,56 \pm 1,47 \mu\text{m}$.

Figura 39 - Imagens de MEV da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).



Fonte: o autor (2023).

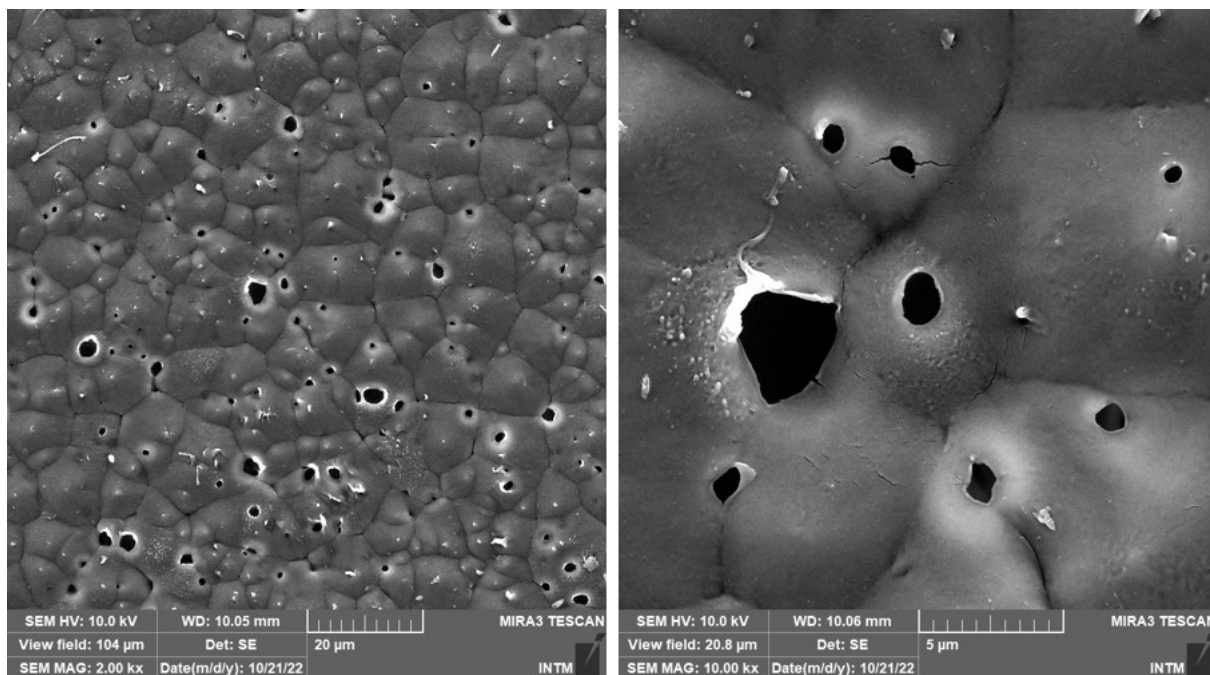
Figura 40 - Histograma dos diâmetros das partículas da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT.



Fonte: o autor (2023).

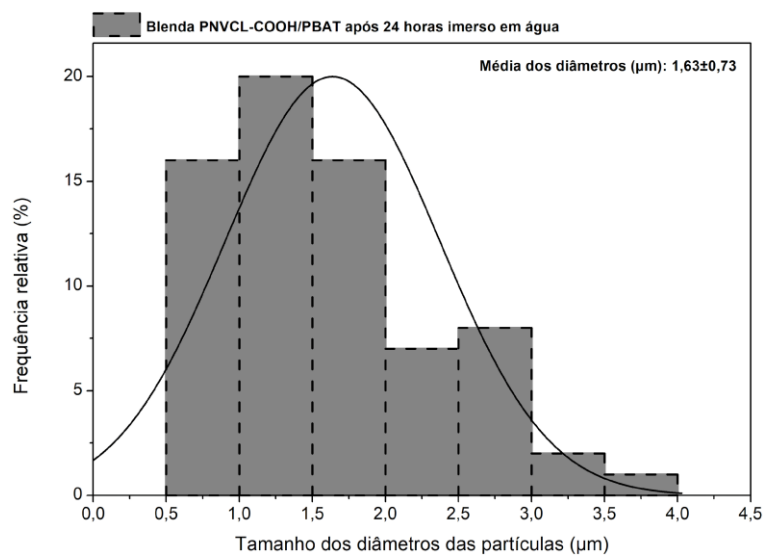
Para observar melhor onde estão localizados o PNVCL-COOH e o PBAT na blenda, também foi realizado o MEV das amostras que foram imersas em água fria durante 24 horas, visando a solubilização do PNVCL e sua remoção da blenda. A Figura 41 mostra a blenda PNVCL-COOH/PBAT após essa imersão e é possível observar espaços vazios com tamanhos variados (Figura 41, direita). A média dos diâmetros dos vazios é de $1,63 \pm 0,73 \mu\text{m}$, conforme observado no histograma da Figura 42.

Figura 41 - Imagens de MEV da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT após 24 horas em água, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).



Fonte: o autor (2023).

Figura 42 - Histograma dos diâmetros dos espaços da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT após 24 horas de imersão em água.



Fonte: o autor (2023).

É importante avaliar a morfologia da blenda, pois as propriedades deste material são influenciadas pela estrutura obtida através do processamento realizado (VUKSANOVIĆ e

HEINEMANN, 2020). A configuração que as fases que se encontram na blenda (o tamanho, formato e distribuição no sistema) é uma consequência de uma relação entre as propriedades interfaciais dos polímeros, da viscosidade, elasticidade, composição e condições de processamento (QUENTAL et al., 2010).

Analisando a morfologia da Figura 39, percebe-se que o PNVCL formou domínios de moléculas aglomeradas na blenda, que resultou em vazios após imersão em água fria. É válido ressaltar a heterogeneidade no tamanho desses domínios. O PNVCL-COOH tem dificuldade em solubilizar em solventes apolares nas temperaturas abaixo da temperatura de transição de fase, dessa forma, a separação dos polímeros possivelmente aconteceu porque estavam solubilizadas em CHCl_3 . A fase de PBAT aparentemente se apresentou de maneira mais contínua. No entanto, chama a atenção o aparecimento de “contornos” ao longo dessa fase, o que pode também indicar a presença de PNVCL melhor disperso e interagindo com o PBAT. Essa morfologia indica que existe uma certa miscibilidade entre as fases, porém não o suficiente para obtenção de uma blenda miscível e homogênea.

5.2.6 *Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA)*

Foi realizado a análise térmica mecânica dinâmica (DMA) para avaliar o comportamento mecânico dos materiais comparando as características dos filmes com os polímeros puros. Devido à alta rigidez do poli (N-vinilcaprolactama), não foi possível produzir seus corpos de prova. Sendo assim, as comparações envolvem o efeito nas propriedades mecânicas pela interferência do PNVCL-COOH no PBAT.

5.2.6.1 *Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) método Standart*

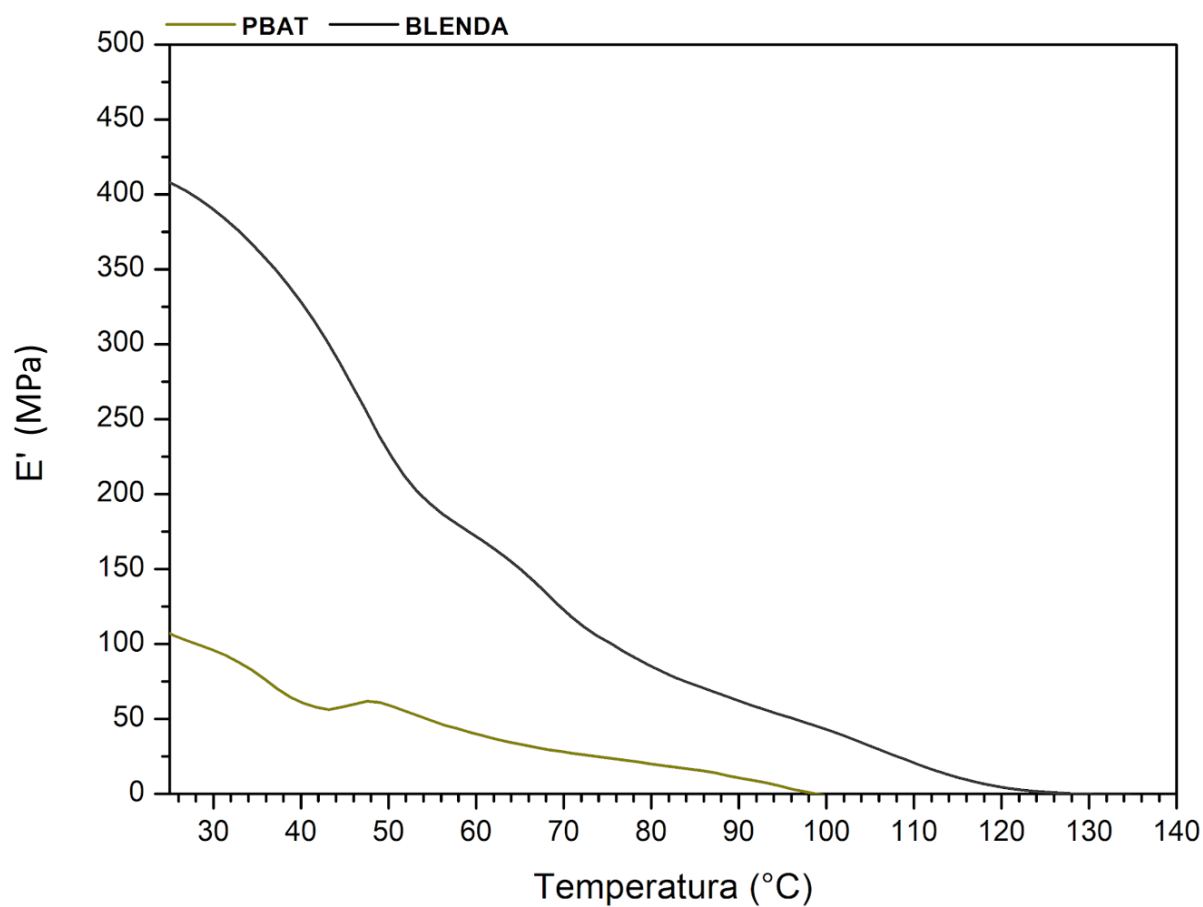
A Figura 43 mostra o gráfico de DMA Standart para as amostras de PBAT e Blenda PNVCL-COOH/PBAT. Não foi possível produzir corpos de prova para o PNVCL-COOH devido a sua fragilidade.

Na análise de DMA, é possível enxergar que o poli (butileno adipato co-tereftalato) possui duas temperaturas de transição vítrea (MORELLI, 2014). Devido a uma limitação do equipamento que opera com temperatura mínima de 25 °C, não foi possível observar a primeira transição vítrea do material que se encontra próxima a -30 °C. Entretanto, foi observada a segunda transição vítrea que ocorre neste polímero, próximo a 41 °C. A primeira Tg deste

polímero está relacionada a movimentação das unidades de butileno adipato e a segunda está relacionada a mobilidade das unidades de butileno tereftalato (MOHANTY E NAYAK., 2012). Não foi possível identificar as temperaturas de transição vítrea para a blenda de PNVCL-COOH/PBAT.

Entre as amostras, o PBAT possui o menor módulo de armazenamento e a adição do poli (N-vinilcaprolactama) contribuiu para o aumento desta propriedade. A tabela 10 mostra os valores do E' nas temperaturas de 25, 50, 75, 100 °C e pode-se observar que a amostra de PBAT já perde totalmente sua rigidez a 98°C devido ao amolecimento ($E' = 0$). A adição do PNVCL prolongou a resistência térmica do material, sustentando uma rigidez ainda de 26,9 MPa a 100°C.

Portanto, a combinação dos polímeros para formar a blenda aumentou consideravelmente os valores de E , quando comparado com o PBAT, e fez com que o novo material tivesse uma certa resistência em temperaturas mais altas, o que tende a ampliar suas possíveis aplicações.

Figura 43 - Análise de DMA no método Standart para os filmes de PBAT e Blenda de PNVCL-COOH/PBAT.

Fonte: o autor (2023).

Tabela 10 - Variação do módulo de armazenamento E' para os filmes de PBAT e Blenda PNVCL-COOH/PBAT avaliados por DMA (método Standart).

Amostras	E' (MPa)			
	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
Blenda PNVCL-COOH/PBAT	343,7 ± 87,4	189,1 ± 44,7	101,5 ± 2,3	26,9 ± 21,6
PBAT	103,9 ± 2,5	58,9 ± 0,9	25,4 ± 2,2	0

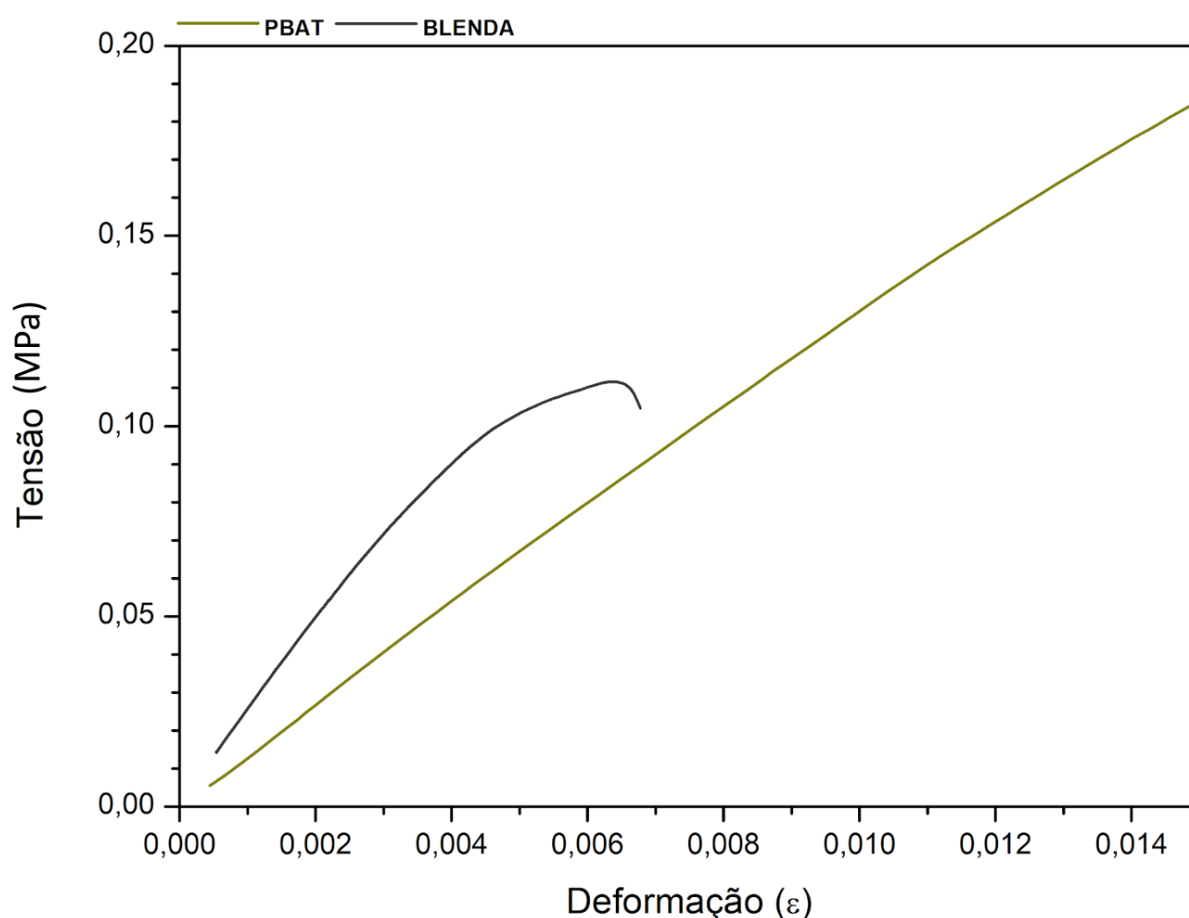
Fonte: o autor (2023).

5.2.6.2 Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) método Strain-Sweep

Para a análise de DMA com método Strain-Sweep (Figura 44) foi possível observar diferenças nas propriedades mecânicas quando comparadas com o PBAT. Durante o ensaio, os corpos de prova das amostras de blenda conseguiram romper, enquanto o poli (butileno adipato co-tereftalato) não rompeu até o fim da força limite aplicada pelo equipamento. Tal fato ocorre devido à alta tenacidade do PBAT (JIAN ET AL., 2020).

É nítido que a junção dos dois polímeros afetou as propriedades mecânicas da blenda. A junção de PBAT ao PNVCL-COOH favoreceu a formação de um filme flexível e tenaz. Simultaneamente, o PNVCL-COOH também afetou as propriedades mecânicas e deixou o filme mais frágil, sendo observado um aumento de aproximadamente 70% no módulo de elasticidade no novo material formado (Os valores estão disponíveis na tabela 11).

Figura 44 - Análise de DMA no método Strain-Sweep para os filmes de PBAT e Blenda de PNVCL-COOH/PBAT.



Fonte: o autor (2023).

Tabela 11 - Propriedades mecânicas dos filmes de PBAT e Blenda PNVCL-COOH/PBAT avaliados por DMA (método Strain-Sweep).

Amostras	E (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação de ruptura (%)
PBAT	12,53 ± 0,09	-	-
BLENDA PNVCL-COOH/PBAT	21,70 ± 0,14	0,10 ± 0,00	0,65 ± 0,03

Fonte: o autor (2023).

Os resultados apresentados acima confirmaram que a adição de PBAT para a produção de uma blenda com poli (N-vinilcaprolactama) possibilitou a produção de corpos de prova e que o objetivo de reduzir a rigidez e fragilidade do filme de PNVCL foi atingido.

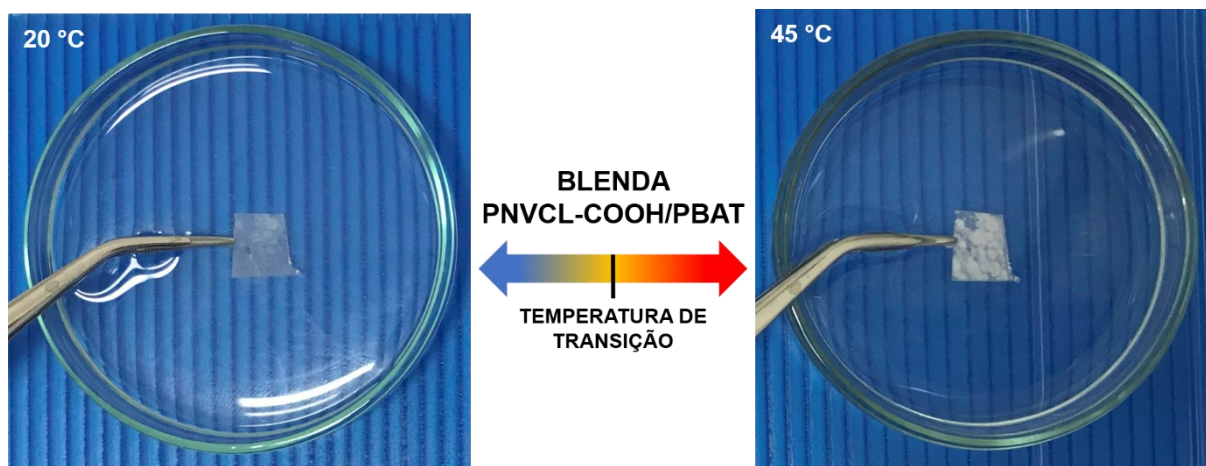
5.2.7 Avaliação da termorresponsividade das blendas produzidas

5.2.7.1 Imagens das amostras em diferentes temperaturas

Foi realizado um teste para avaliar a termorresponsividade da blenda produzida. A Figura 45 mostra imagens da blenda PNVCL-COOH/PBAT em contato com água a diferentes temperaturas. Não foi possível realizar um ensaio semelhante ao ponto de nuvem para a blenda porque as regiões de PNVCL-COOH solubilizam por completo no meio aquoso se colocadas por longo período, fazendo com que a blenda perca sua termorresponsividade.

Sendo assim, o filme foi colocado rapidamente em contato com água fria (20° C) para que as moléculas de água conseguissem se difundir entre as cadeias do PNVCL-COOH. Em seguida, a amostra foi colocada em água quente (45 °C) e foi observada uma turvação do filme sólido no momento que o polímero entra em contato com o meio. O comportamento indica a formação de uma blenda parcialmente miscível, na qual, somente as regiões de poli (n-vinilcaprolactama) turvam.

Figura 45 - Teste de turvação da blenda de PNVCL-COOH/PBAT em contato com água em diferentes temperaturas.

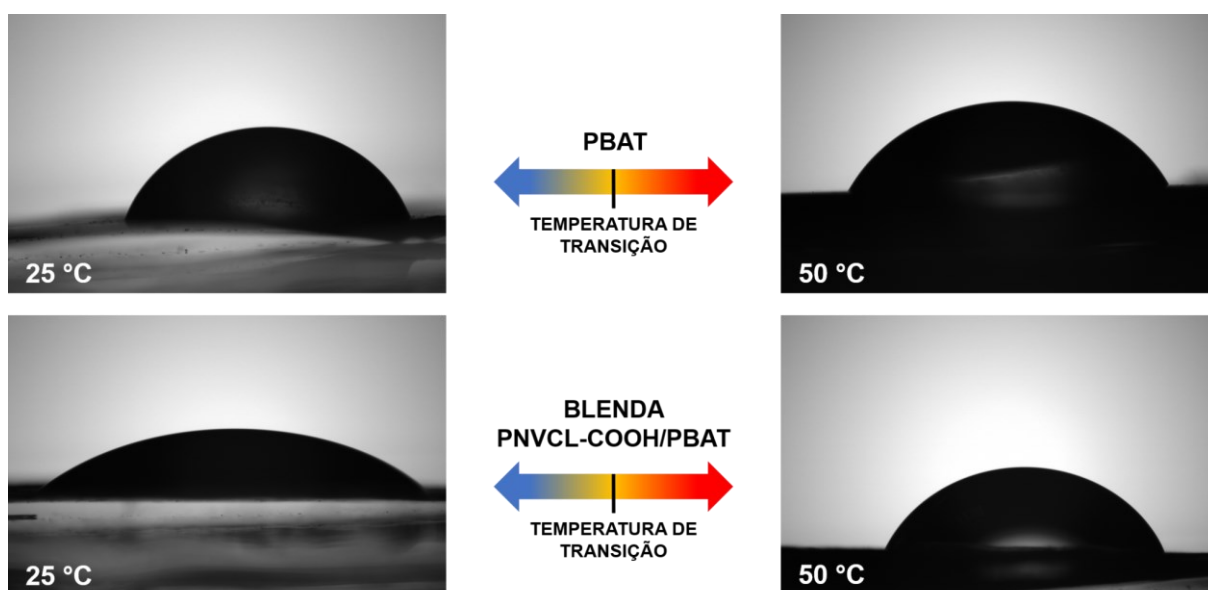


Fonte: o autor (2023).

5.2.7.2 Ângulo de contato

A Figura 46 e a tabela 12 mostram os resultados da análise de ângulo de contato para a blenda de PNVCL-COOH/PBAT e os polímeros que a formaram. A imagem de ângulo de contato para o poli (N-vinilcaprolactama) encontra-se no tópico 5.1.2.3. Foi observada a termorresponsividade do PNVCL-COOH, com uma maior molhabilidade da superfície quando o polímero está abaixo da sua temperatura de transição de fase. O PBAT apresentou-se como um material menos hidrofílico e os valores dos ângulos de contato ficaram estáveis em ambas as temperaturas analisadas, por não possuir termorresponsividade (tabela 12). O resultado do ângulo de contato da blenda foi intermediário aos valores dos polímeros PBAT e PNVCL-COOH. Além disso, a blenda apresentou comportamento termorresponsivo, com aumento do ângulo de contato a temperaturas mais altas (acima da transição de fase).

Figura 46 - Fotografias das medidas do ângulo de contato dos filmes de PBAT e da blenda de PNVCL-COOH/PBAT.



Fonte: o autor (2023).

Tabela 12 - Valores dos ângulos de contato para os filmes de PNVCL-COOH, PBAT e blenda de PNVCL-COOH/PBAT em temperaturas abaixo e acima da temperatura de transição.

Amostra	25 °C	50 °C
PBAT	$73,3 \pm 3,9$	$84,8 \pm 5,3$
PNVCL-COOH	$46,1 \pm 1,9$	$73,6 \pm 6,7$
BLEND PNVCL-COOH/PBAT	$40,1 \pm 1,1$	$67,9 \pm 0,1$

Fonte: o autor (2023).

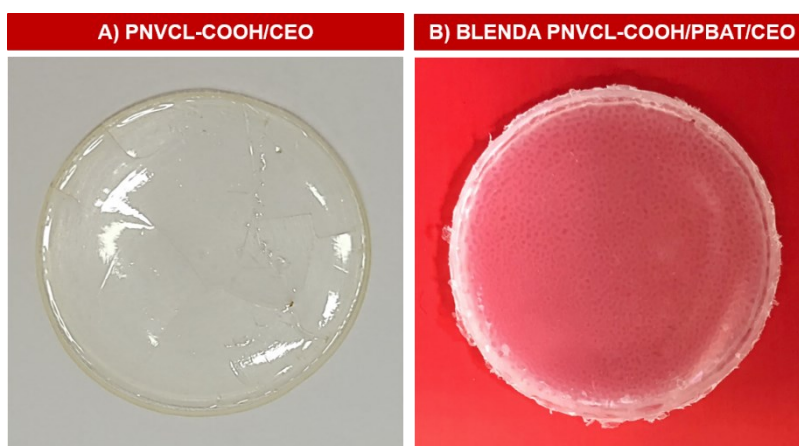
5.3 Seção - Adição de aditivo aos materiais produzidos para produção de materiais poliméricos termorresponsivos com propriedades antimicrobianas

Após a preparação e caracterização da blenda, foi feita a incorporação do óleo essencial de canela visando atribuição de propriedades antimicrobianas, cujos resultados serão apresentados nesta seção.

5.3.1 *Imagens dos filmes obtidos pelo processamento de Casting*

A Figura 47 mostra as imagens dos filmes produzidos por casting de PNVCL-COOH e da blenda com óleo essencial da casca de canela, identificados como PNVCL-COOH/CEO e PNVCL-COOH/PBAT/CEO, respectivamente.

Figura 47 - Fotografias dos filmes produzidos por Casting, com 5 cm de diâmetro: A) PNVCL-COOH/CEO; B) Blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO.



Fonte: o autor (2023).

Os filmes, que antes eram transparentes, apresentaram uma mudança visual de coloração (amarelado) devido a adição do óleo de canela. A blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO produzida por casting, assim como a blenda sem óleo, apresentou um aspecto heterogêneo, evidenciando a não completa miscibilidade entre os polímeros.

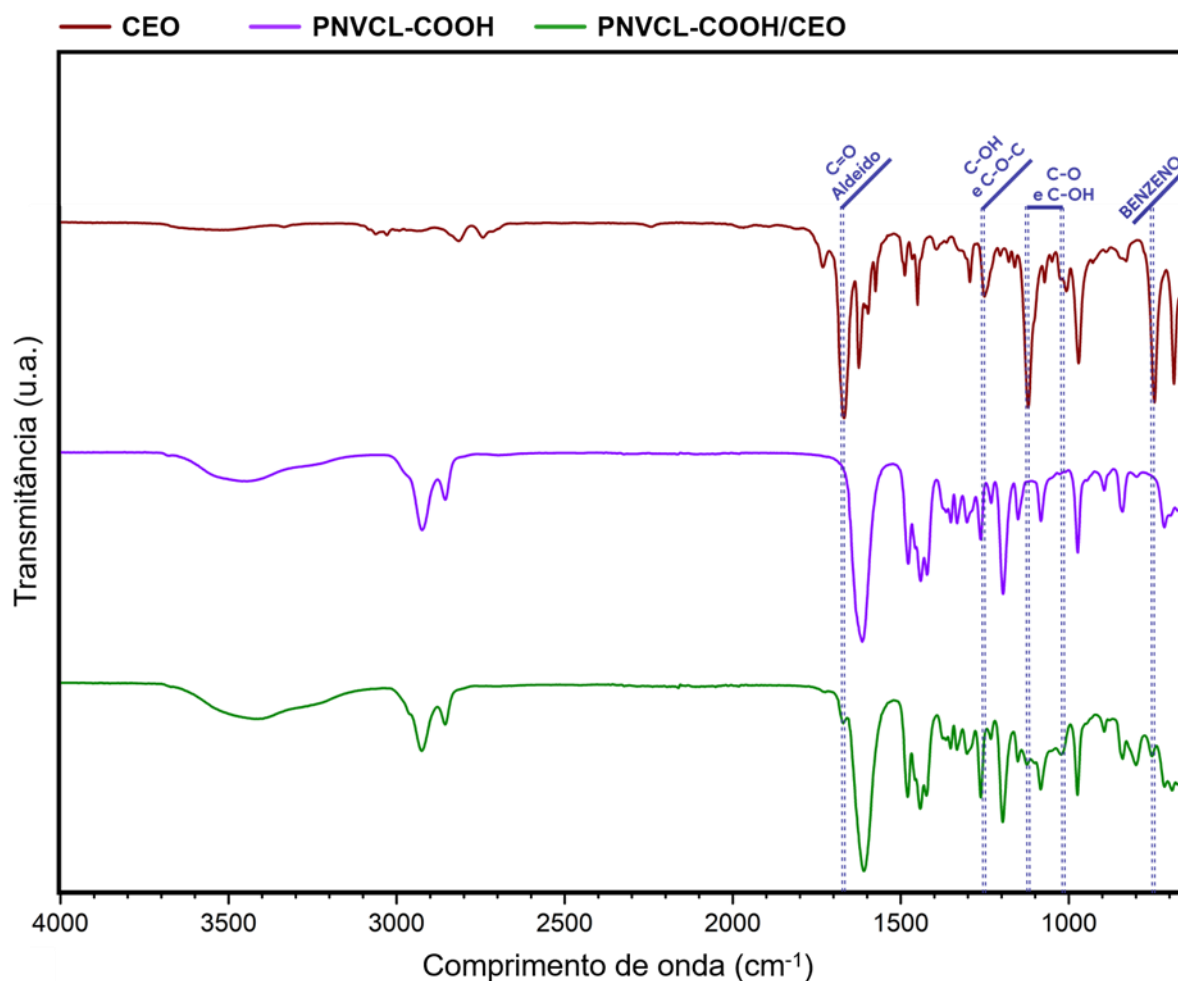
5.3.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

Na Figura 48, estão apresentados os espectros do óleo essencial de canela (CEO) e do PNVCL-COOH com óleo essencial de canela (PNVCL-COOH/CEO). Os principais constituintes do óleo essencial da casca de canela são aldeído cinâmico (89,3%), benzoato de benzila (6,8%) e α -pineno (1,2%). No anexo 1 está apresentado o resultado da cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massas (GC-MS) para o óleo de canela da marca Laszlo, conforme fornecido pela fabricante.

Os principais picos dos compostos encontrados no óleo são: 1730, 1670, 1626 cm^{-1} , que corresponde ao grupo funcional aldeído (C=O). Em 1575 cm^{-1} relacionado à vibração C=C do anel aromático. O pico em 1450 cm^{-1} está relacionado à ligação C-OH associado a vibração de flexão. O pico em 1296 cm^{-1} é atribuído tanto para os grupos funcionais dos alcanos CH_2 quanto para o anel aromático. O pico em 1250 cm^{-1} corresponde ao éster de ácido aromático (C-O-C) com alongamento simétrico e também referente a vibração dos grupos fenólicos C-OH. Os picos em 1120 cm^{-1} e 1072 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento de C-O e vibração de deformação de C-OH. O pico em 970 cm^{-1} é atribuído à vibração de flexão C-H, e o pico em 745 cm^{-1} é atribuído à vibração da ligação dupla de anéis de benzeno. Em 685 cm^{-1} corresponde à absorção de vibração dos alcenos (LI, KONG e Wu, 2013).

No espectro do PNVCL-COOH/CEO, foi possível identificar os picos dos PNVCL-COOH (Figura 48 e tabela 1) mas também os picos que mostram a presença de óleo na amostra. Tais picos são: 1670 cm^{-1} (aldeído C=O), 1261 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} (C-O e C-OH) e 750 cm^{-1} (anéis de benzeno).

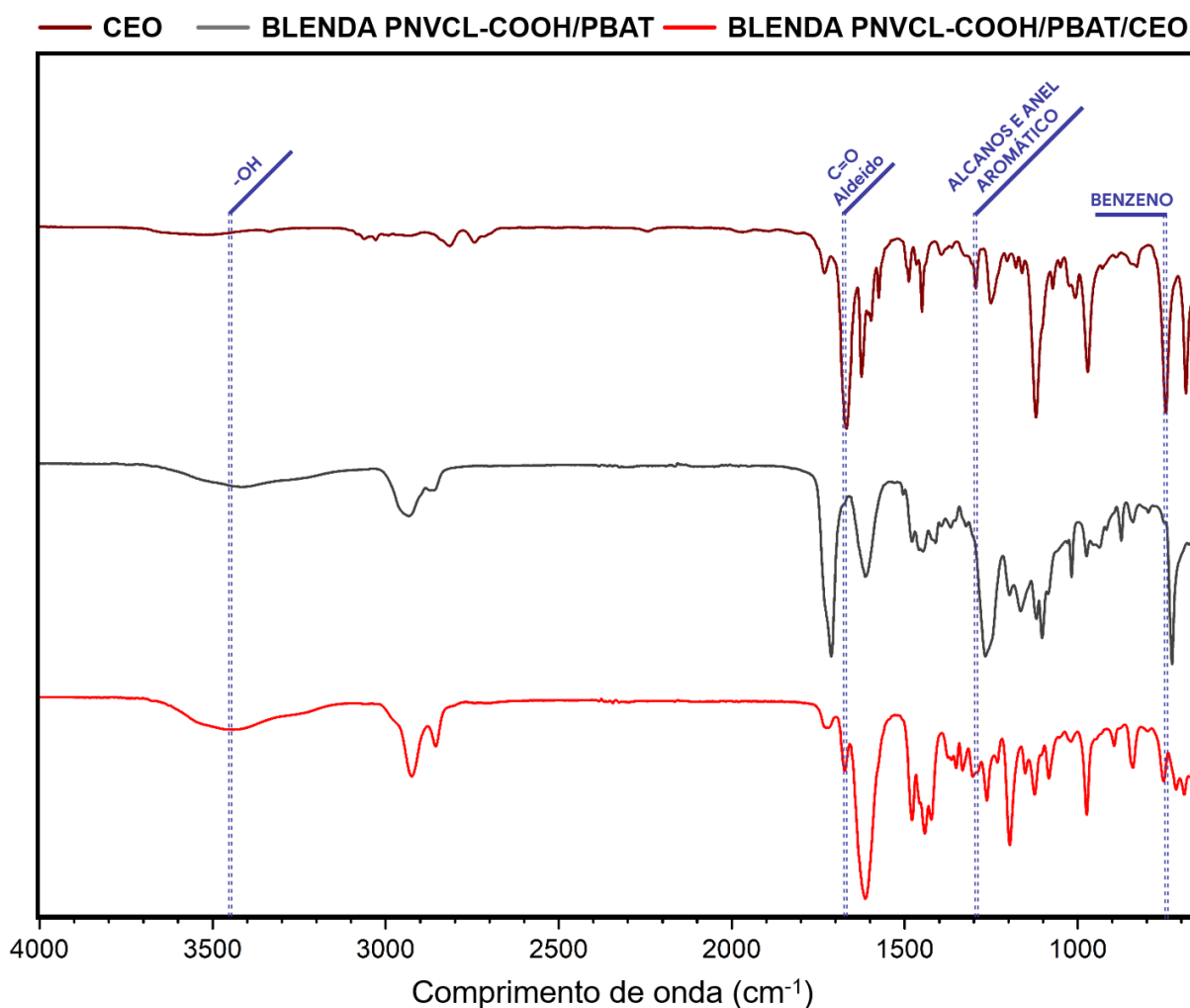
Figura 48 - Espectros FTIR do PNVCL-COOH, Óleo essencial da casca de canela (CEO) e PNVCL-COOH/CEO.



Fonte: o autor (2023).

A Figura 49 mostra uma comparação dos espectros de FTIR do óleo essencial de canela (CEO), blenda PNVCL-COOH/PBAT e blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO. É possível observar a presença de picos característicos das moléculas de PNVCL-COOH, PBAT e também de óleo essencial na amostra. Os picos mais evidentes são: 1670 cm^{-1} da carbonila de aldeído e os picos 1300 cm^{-1} e 750 cm^{-1} que indicam a presença de compostos aromáticos na blenda. Foi possível observar também a presença de um pico largo próximo 3500 cm^{-1} , que aponta à presença de -OH por causa da hidrofiliidade do PNVCL-COOH.

Figura 49 - Espectros FTIR do óleo essencial de canela (CEO), blenda PNVCL-COOH/PBAT e blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO.

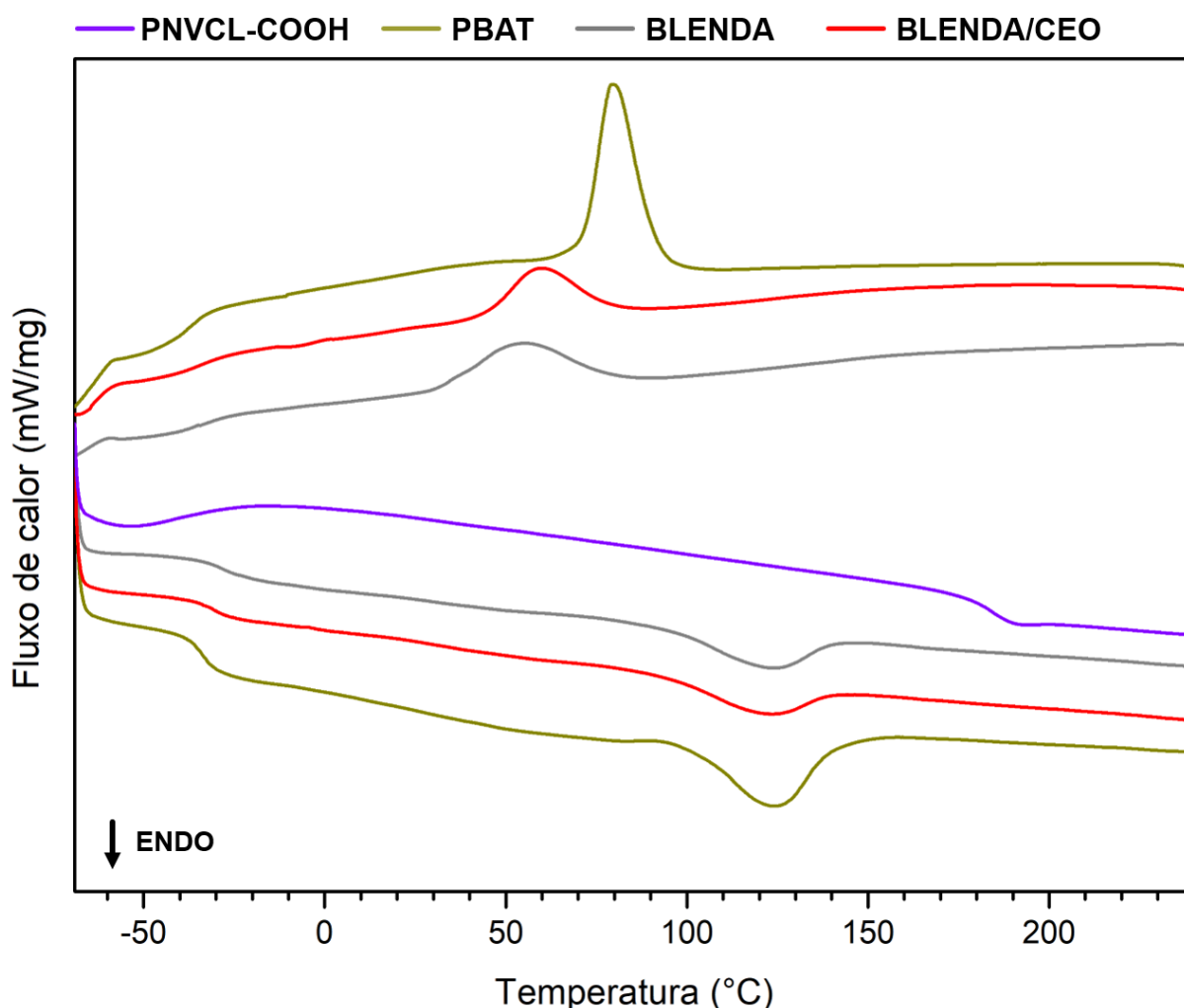


Fonte: o autor (2023).

5.3.3 *Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)*

A Figura 50 e a tabela 13 mostram uma comparação das curvas e os valores de temperatura dos eventos térmicos e cristalinidade obtidos por DSC para as amostras de PNVCL-COOH, PBAT e as blendas PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO. Foi utilizada a segunda curva de aquecimento para remover a história térmica e tornar mais evidente os eventos que ocorrem com o material.

Figura 50 - Análise de DSC comparando as curvas de PNVCL-COOH, PBAT, Blenda PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO.



Fonte: o autor (2023).

As blendas produzidas com e sem óleo essencial da casca de canela mostraram as propriedades térmicas semelhantes. A tabela 13 mostra que a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c) das blendas com e sem óleo foram muito próximas, não havendo diferenças significativas entre elas. Esses valores foram obtidos devido a observação dos resultados da análise da segunda curva de aquecimento, no qual boa parte do óleo de canela já tinha sido volatilizado durante o primeiro aquecimento. Dessa forma, não foi possível observar o efeito do aditivo nas propriedades térmicas da blenda formada.

Tabela 13 - Propriedades térmicas e cristalinidade das amostras de PNVCL-COOH, PBAT e das blendas pela análise de DSC.

Amostras	T _g (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)	Cristalinidade (%)
PNVCL-COOH	188,00	-	-	-
PBAT	-29,65	124,13	79,34	10,97
BLENDA PNVCL-COOH/PBAT	-24,35	122,43	54,31	7,03
BLENDA PNVCL-COOH/PBAT/CEO	-26,40	121,45	59,45	6,50

Fonte: o autor (2023).

5.3.4 *Análise termogravimétrica (TGA)*

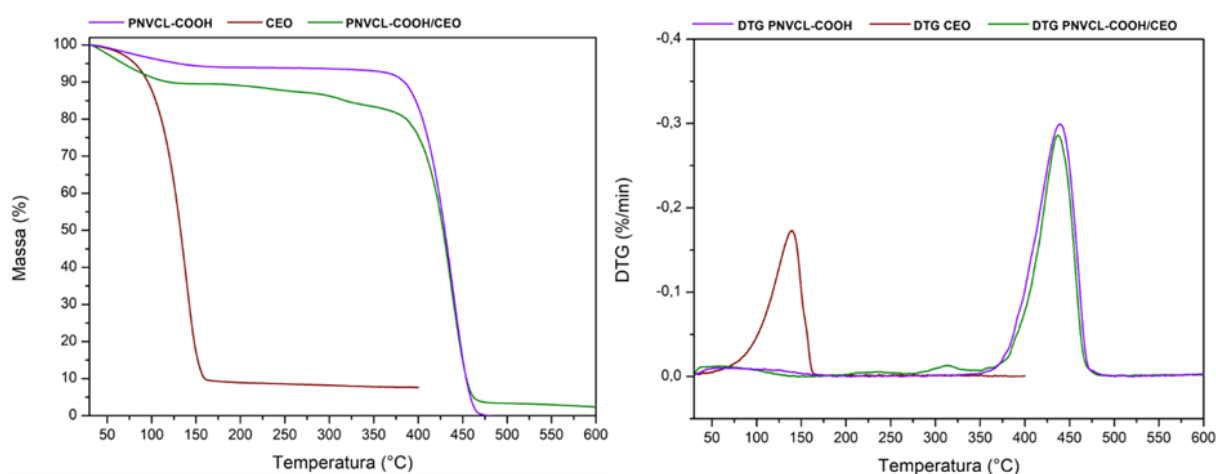
As curvas termogravimétricas (Figura 51a) e suas derivadas (Figura 51b) mostram o comportamento térmico do óleo essencial da casca de canela (CEO), PNVCL-COOH e PNVCL-COOH com óleo (PNVCL-COOH/CEO). Para análise comparativa de perda de massa, ambos os filmes não passaram por etapa de secagem.

A amostra de óleo essencial da casca de canela tem uma perda de massa contínua desde o início da análise até 160 °C devido sua composição ser formada por compostos voláteis. A temperatura de taxa máxima de perda de massa para o CEO é 139 °C, mostrada pela curva DTG (Figura 51b). A amostra de PNVCL-COOH sem secar apresenta uma queda de 6% de massa desde o início da análise até aproximadamente 170 °C, com taxa máxima de perda de massa em 60 °C (Figura 51b). Essa queda de 6% de massa está relacionada à presença de moléculas de água no filme, não aparecendo na análise térmica do PNVCL-COOH após 24 horas de secagem (tópico 5.1.1.8). Assim como ocorre para o polímero seco, após essa queda de massa inicial referente à perda de umidade, o polímero começa a degradar em aproximadamente 380 °C (temperatura de máxima taxa de degradação da curva DTG em 435 °C).

Para a análise de TGA do PNVCL-COOH/CEO (Figura 51a), o material mostra perdas de massas relacionadas à perda da água, do óleo e à degradação do polímero. O primeiro evento térmico desde o início da medição até aproximadamente 150 °C, com uma temperatura de taxa

máxima de perda de massa de 60 °C, é referente à liberação de água que estava presente na amostra que não passou pela etapa de secagem. Em seguida, acontecem mais dois eventos térmicos: entre 200-265 °C, com uma temperatura máxima de perda de massa em 230 °C, e entre 275-350 °C, com uma temperatura máxima de perda de massa em 310 °C. Esses eventos estão relacionados a volatilização e liberação de óleo na amostra de PNVCL-COOH. O valor obtido de massa de óleo, subtraindo os 6% de massa de água, está em torno de 10%, sendo compatível com o valor nominal de óleo adicionado à mistura durante o casting. Essa liberação do óleo somente após 200 °C acontece devido ao PNVCL se encontrar acima de sua temperatura de transição vítrea (em torno de 190°C) e, consequentemente, suas cadeias possuem maior mobilidade que favorecem a difusão e a volatilização de moléculas pequenas (IMRAN ET AL., 2014). A partir de 350 °C é possível observar uma queda abrupta de massa referente à degradação do PNVCL.

Figura 51 - Curvas Termogravimétricas (A) e suas derivadas (B) para o PNVCL-COOH, óleo essencial de canela (CEO) e PNVCL-COOH/CEO.

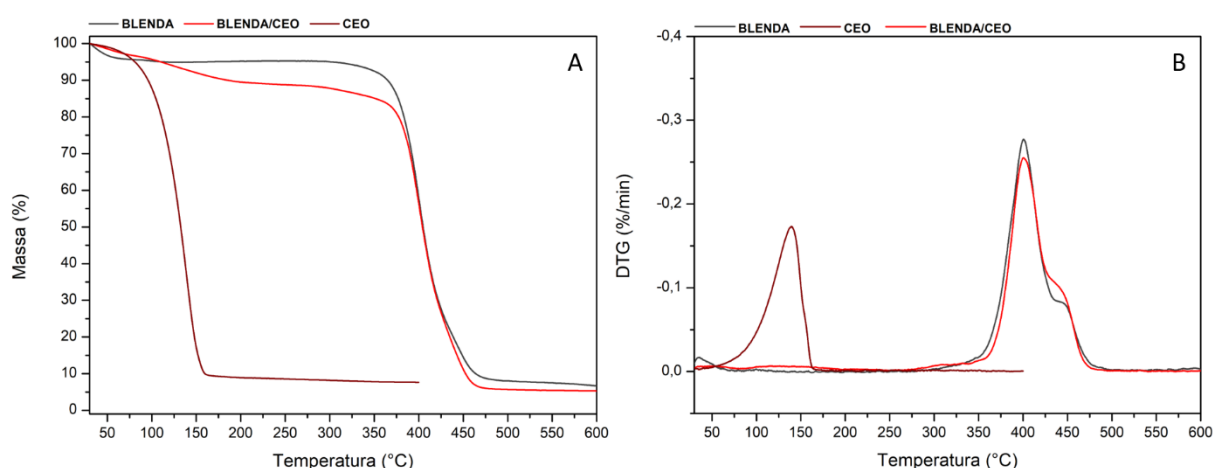


Fonte: o autor (2023).

A Figura 52 mostra as curvas termogravimétricas (Figura 52a) e suas derivadas (Figura 52b) para o óleo essencial da casca de canela (CEO) e para as blendas PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO. Para análise comparativa de perda de massa, a curva TGA são de filmes que não passaram por etapa de secagem.

A blenda com óleo (Figura 52) apresenta os mesmos eventos térmicos da blenda sem óleo, discutidos anteriormente no tópico 5.6. Para esta amostra, o primeiro evento térmico acontece entre 30 e 80 °C, com temperatura de taxa máxima de perda de massa de 50 °C. Este evento pode estar relacionado a liberação de água presente no PNVCL-COOH e também a liberação de óleo essencial de casca de canela que está nos domínios de PBAT já que este polímero encontra-se acima da sua T_g nestas temperaturas. Outros eventos acontecem entre 85 e 275 °C e estão relacionados a perda de água e óleo que estão no filme analisado. A perda de água residual da blenda está em torno de 2,5% e a quantidade de óleo perdida da amostra está em torno de 10%. Após a perda de massa relacionada a volatilização de pequenas moléculas, a blenda tem seu início de degradação em 294 °C (com temperatura de taxa máxima de degradação em 402 °C) correspondendo à degradação do PBAT. O segundo evento térmico consecutivo começa em 380 °C (com taxa máxima de degradação em 435 °C), associado a degradação do PNVCL-COOH.

Figura 52 - Curvas Termogravimétricas (A) e suas derivadas (B) para o óleo essencial de canela (CEO) e blendas PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO.



Fonte: o autor (2023).

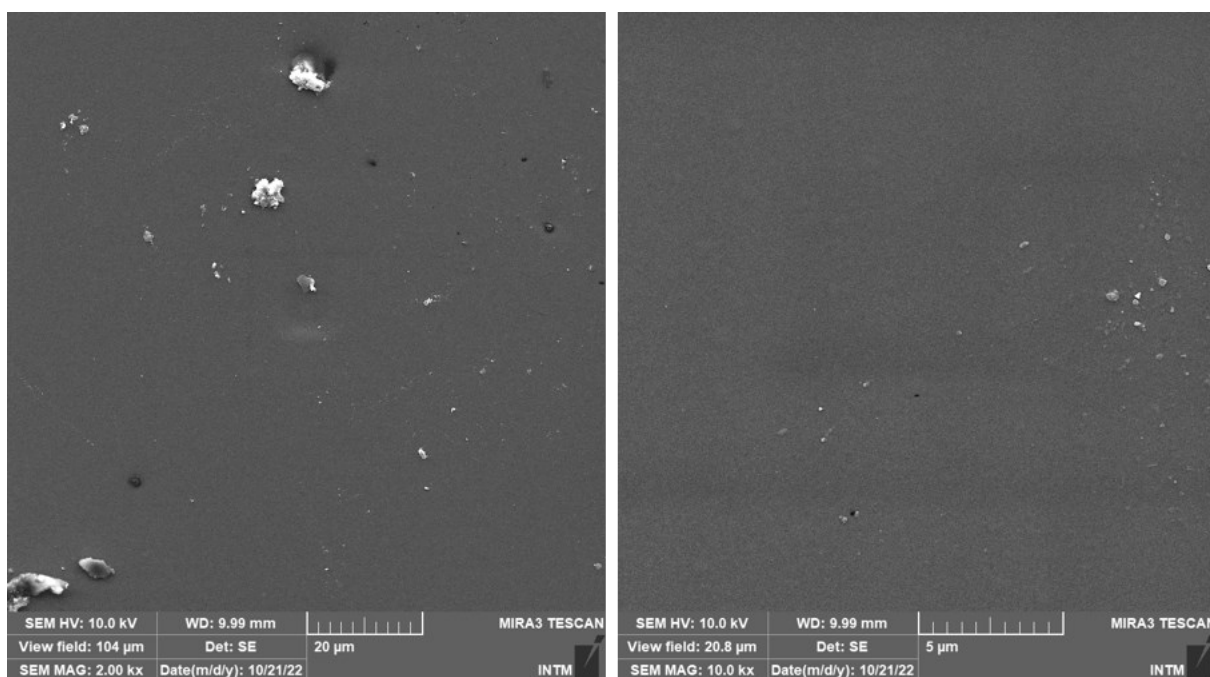
5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) do PNVCL-COOH/CEO e da blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO estão apresentadas nas Figuras 53 e 54, conjuntamente com a

imagem de suas respectivas amostras de referência, produzidas sem o óleo essencial, para comparação.

Ainda é possível ver na imagem do filme de PNVCL-COOH/CEOo (Figura 53) a presença de defeitos na superfície do material, como também observado para a amostra de PNVCL sem óleo, consequência da etapa de casting e volatilização do solvente. Brandelero et al. (2015) estudou a adição de óleos essenciais de copaíba e capim limão em uma blenda de amido-álcool poli vinílico-alginato. Os autores concluíram que filmes com óleos e produzidos por casting tendem a ter uma quantidade maior de poros e com tamanhos maiores que filmes produzidos pelo mesmo procedimento, mas sem adição do aditivo.

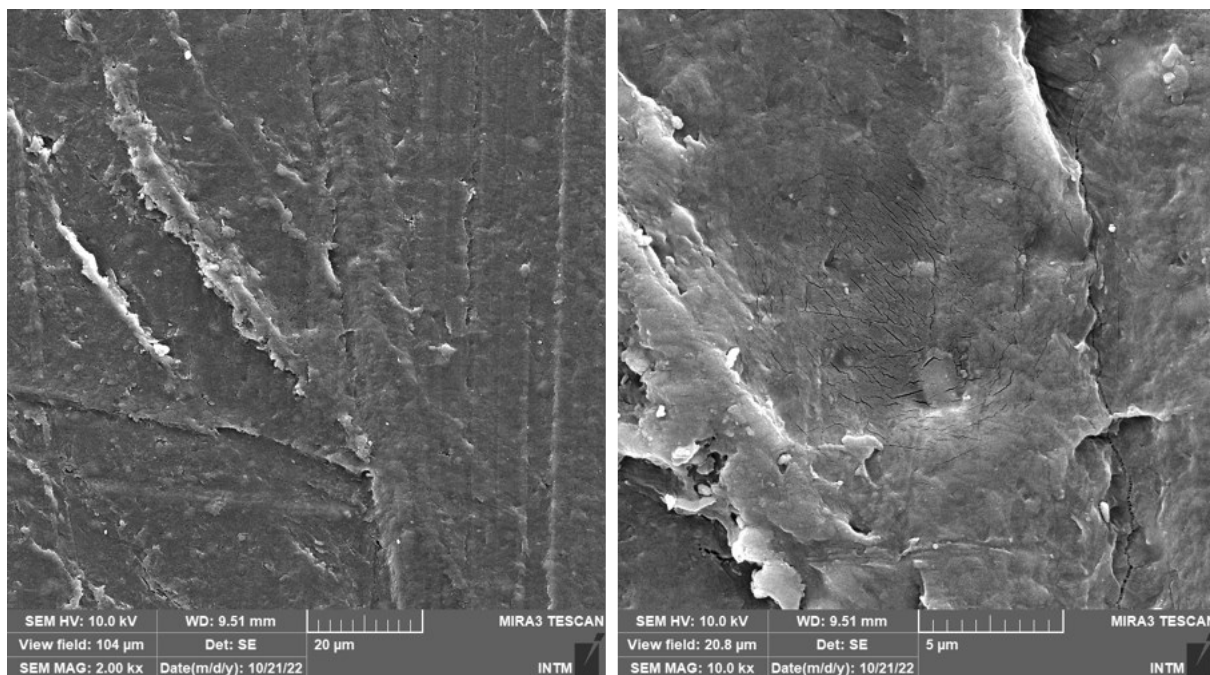
Figura 53 - Imagens de MEV da amostra PNVCL-COOH/CEO, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).



Fonte: o autor (2023).

A imagem de MEV da blenda de PNVCL-COOH/PBAT/CEO (Figura 54) mostra um material com morfologia significativamente mais homogênea em relação a blenda sem óleo, analisada no tópico 5.7. Essa mudança na morfologia indica um efeito compatibilizante que o óleo essencial da casca de canela proporcionou aos polímeros, favorecendo sua mistura (FORATO ET AL., 2013; PEREIRA ET AL., 2019; PRASEPTIANGGA ET AL., 2021).

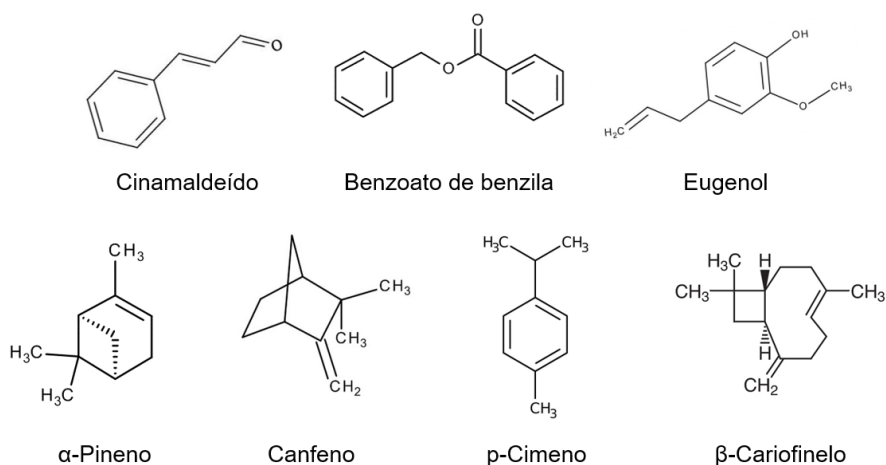
Figura 54 - Imagens de MEV da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).



Fonte: o autor (2023).

Isso pode ser justificado analisando a estrutura química dos componentes presentes. A Figura 55 mostra a estrutura molecular dos constituintes do óleo usado na pesquisa. O principal constituinte do óleo de canela é o cinamaldeído (teor de cerca de 84% segundo GC-MS fornecido pelo fabricante - Anexo 1), que tem em sua molécula o elemento eletronegativo oxigênio, capaz de efetuar ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo com moléculas do PNVCL e do PBAT. O cinamaldeído também possui uma parte apolar, com anel benzeno, que pode interagir também com a parte apolar das moléculas que constituem a blenda. Outro segundo constituinte em proporção presente no óleo de canela, o benzoato de benzila, possui, por sua vez, dois anéis aromáticos em sua estrutura. O PBAT tem inúmeros anéis benzeno em sua estrutura, que advêm de sua unidade de repetição tereftalato, que podem eventualmente interagir através de forças do tipo pi-pi com as moléculas de cinamaldeído ou de benzoato de benzila. Trabalhos anteriores comprovaram, por espectroscopia Raman, a existência de interações aromáticas supramoleculares decorrentes de ligações pi-pi entre cadeias de PBAT e moléculas de isocianato aromático enxertadas em nanocristais de celulose, o que favoreceu a compatibilização (MORELLI et al., 2016).

Figura 55 – Estrutura molecular dos componentes encontrados no óleo essencial da casca de canela.

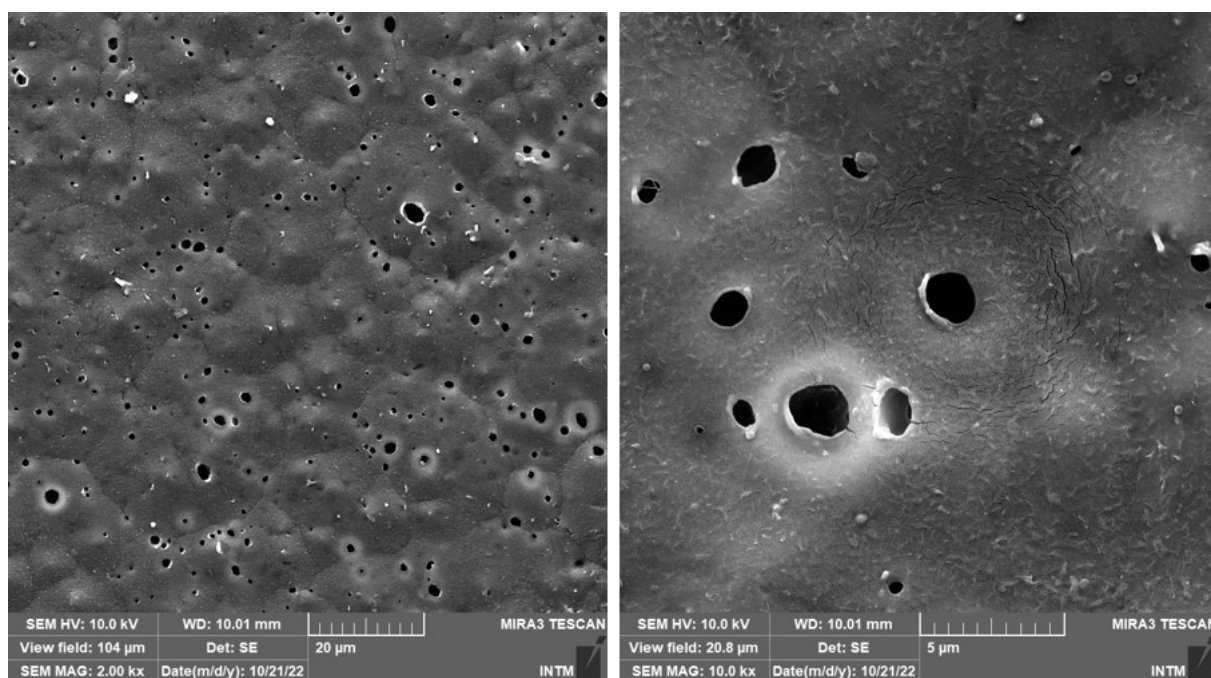


Fonte: o autor (2023).

Portanto, é plausível refletir que existe afinidade química entre o óleo essencial de canela e as moléculas de PNVCL e de PBAT, favorecendo a difusão e fixação do óleo dentro da blenda, e a compatibilização entre os dois polímeros. Os filmes de PNVCL/PBAT/CEO não apresentaram superfície oleosa, mesmo após meses de preparação, apesar do forte odor característico da canela, o que corrobora com esse raciocínio.

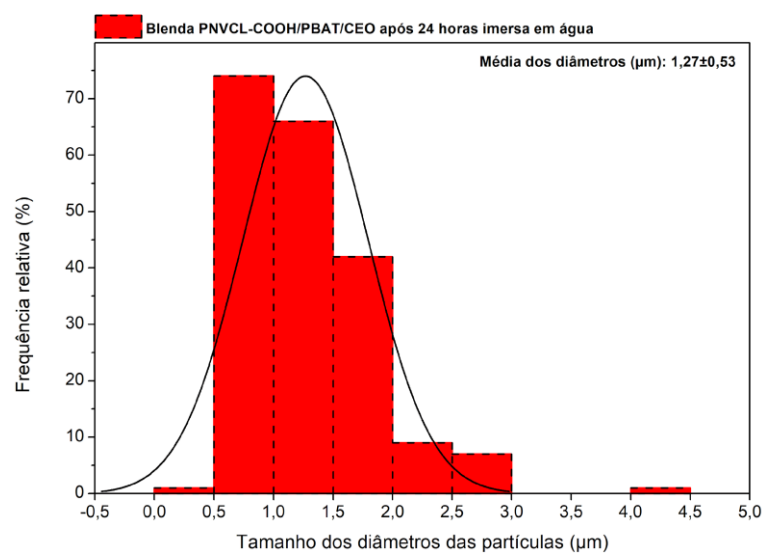
Após estar imersa por 24 horas em água, a blenda com óleo (Figura 56) apresentou espaços vazios com tamanhos menores e mais homogêneos na superfície (Figura 23, direita) em comparação da blenda sem óleo, comprovando o efeito compatibilizante do óleo essencial da casca de canela no filme ao conseguir misturar melhor o PNVCL-COOH e o PBAT. O histograma da amostra (Figura 57) mostrou os diâmetros dos poros entre 0,5 e 1,0 μm com maior frequência relativa. A média dos diâmetros foi de $1,27 \pm 0,53 \mu\text{m}$.

Figura 56 - Imagens de MEV da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO após 24 horas em água, com resoluções de 20 μm (esquerda) e 5 μm (direita).



Fonte: o autor (2023).

Figura 57 - Histograma dos diâmetros dos espaços da amostra de blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO após 24 horas imersa em água.



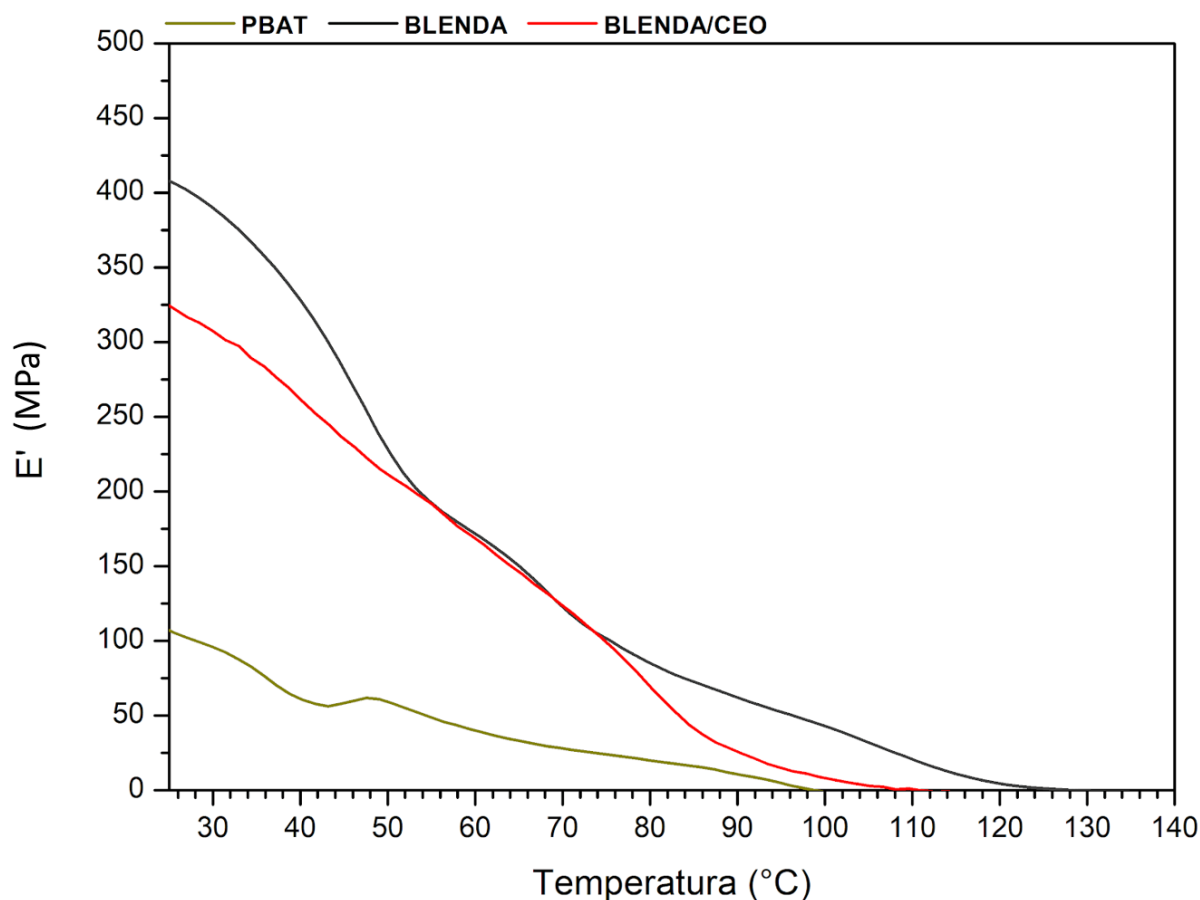
Fonte: o autor (2023).

5.3.6 Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA)

5.3.6.1 Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) método Standard

A Figura 58 mostra o gráfico da análise DMA, no método standard, comparando os filmes produzidos por casting: PBAT, blenda PNVCL-COOH/PBAT e blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO. A tabela 14 mostra a variação dos valores com o aumento de temperatura do módulo de armazenamento E' da blenda produzida com óleo. Foi possível observar que a adição de 10% de óleo essencial diminuiu aproximadamente 15 % do E' , de $343,7 \pm 87,4$ para $289,2 \pm 48,9$. Pelissari et al. (2009) relata em seu trabalho que a adição de óleo essencial tem efeito plastificante nos polímeros, causando uma redução da resistência à tração.

Figura 58 - Análise de DMA no método Standart para os filmes de PBAT e das blends de PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO.



Fonte: o autor (2023).

Ainda é possível observar, na tabela 14, que a blenda com óleo também preservou rigidez até temperaturas acima de 100°C (E' diferente de zero), podendo, portanto, ser aplicada em temperaturas mais altas do que o PBAT puro. O mesmo foi observado com a blenda PNVCL-COOH/PBAT, conforme apresentado e discutido anteriormente (valores no tópico 5.8.1).

Tabela 14 - Variação do módulo de armazenamento E' para os filmes das blendas de PNVCL-COOH/PBAT, PNVCL-COOH/PBAT/CEO e PBAT avaliados por DMA (método Standart).

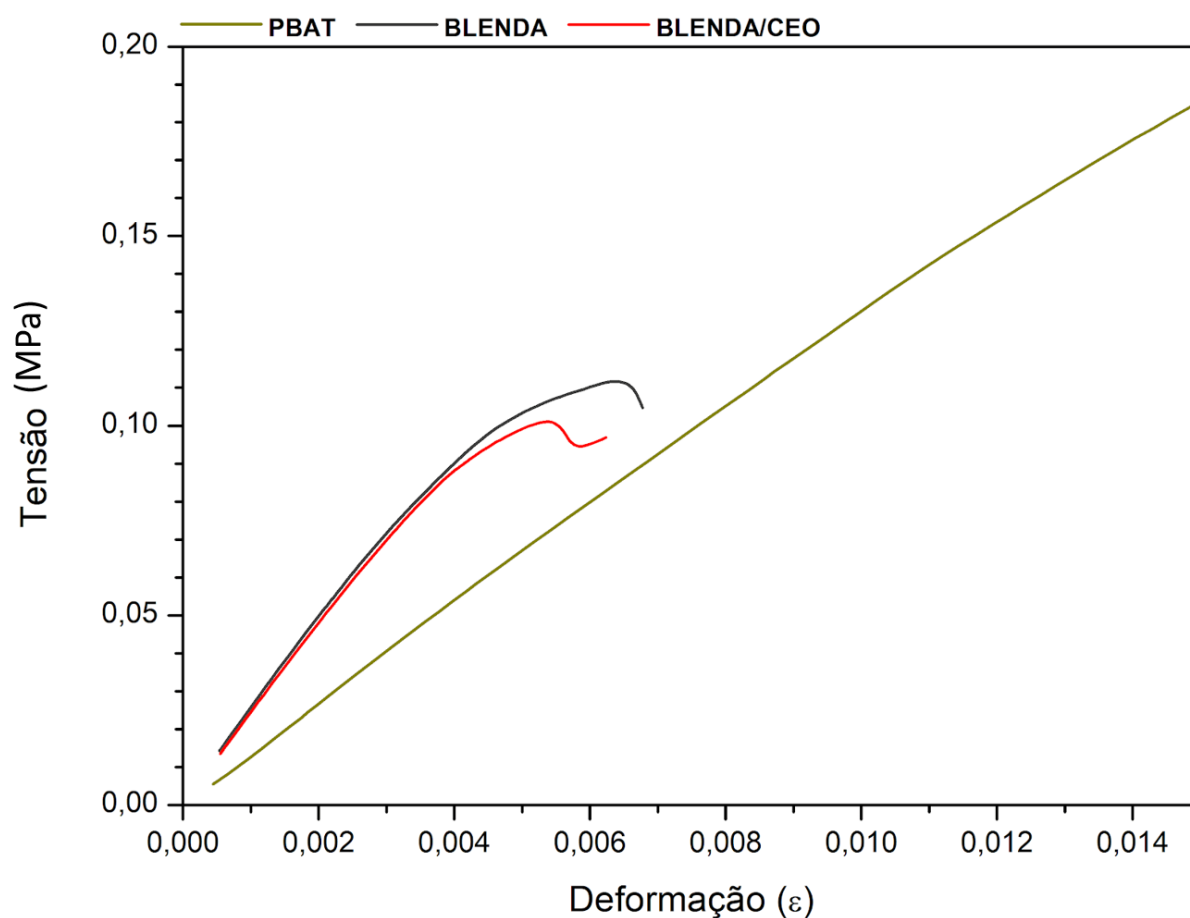
Amostras	E' (MPa)			
	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
BLENDA PNVCL-COOH/PBAT	$343,7 \pm 87,4$	$189,1 \pm 44,7$	$101,5 \pm 2,3$	$26,9 \pm 21,6$
BLENDA PNVCL-COOH/PBAT/CEO	$289,2 \pm 48,9$	$176,3 \pm 44,8$	$78,3 \pm 24,1$	$11,4 \pm 5,2$
PBAT	$103,9 \pm 2,5$	$58,9 \pm 0,9$	$25,4 \pm 2,2$	0

Fonte: o autor (2023).

5.3.6.2 *Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) método Strain-Sweep.*

Os resultados da análise de DMA pelo método Strain-Sweep estão apresentados na Figura 59 e na tabela 15. Os resultados das blendas mostram que o poli (N-vinilcaprolactama) tem um protagonismo maior nas propriedades mecânicas dos filmes produzidos. Em relação ao PBAT puro, a blenda tem características de um material mais rígido, o filme se rompe ao final do ensaio e ele possui uma tensão de ruptura de $0,06 \pm 0,00$ e deformação de ruptura de $0,57 \pm 0,05$. A adição de 10% em massa do óleo reduziu ligeiramente os valores do módulo e da tensão de ruptura da blenda devido a seu efeito plastificante.

Figura 59 - Análise de DMA no método Strain-Sweep para os filmes de PBAT e Blendas de PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO.



Fonte: o autor (2023).

Tabela 15 - Propriedades mecânicas dos filmes de PBAT e Blenda PNVCL-COOH/PBAT avaliados por DMA (método Strain-Sweep).

Amostras	E (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação de ruptura (%)
PBAT	12,53 ± 0,09	-	-
BLEND A PNVCL-COOH/PBAT	21,70 ± 0,14	0,10 ± 0,00	0,65 ± 0,03
BLEND A PNVCL-COOH/PBAT/CEO	17,76 ± 2,25	0,06 ± 0,00	0,57 ± 0,05

Fonte: o autor (2023).

Pelos resultados observados, é possível afirmar que a adição de óleo tornou o filme menos resistente quando comparado com a blenda sem óleo. Ainda assim, é visto que a presença do PNVCL é o principal regente das propriedades mecânicas da blenda, no qual ainda tem características de material rígido. Entretanto, é válido ressaltar que a adição de PBAT, um polímero tenaz, tornou possível a produção de corpos de prova para análise, e que o objetivo de reduzir a rigidez e fragilidade do filme de PNVCL foi atingido.

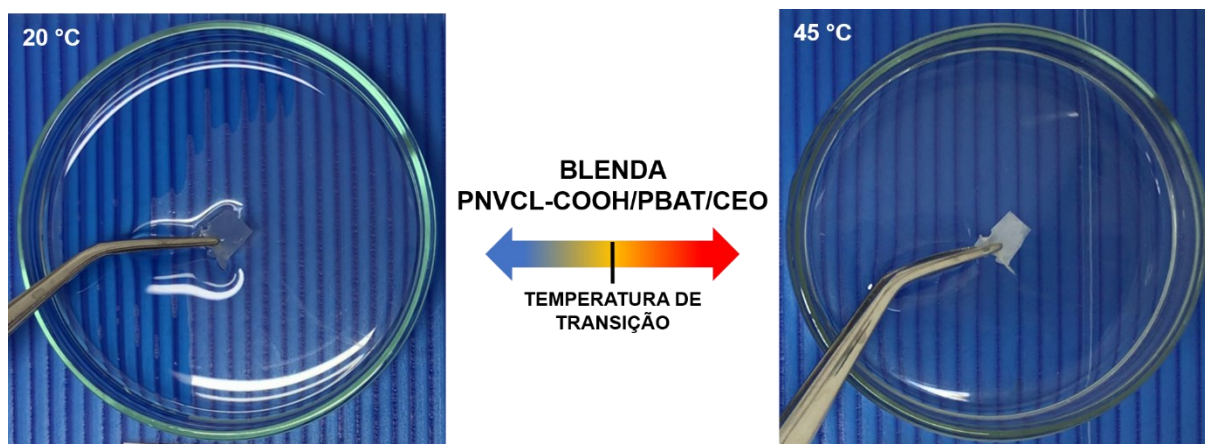
5.3.7 Avaliação da termorresponsividade das blendas produzidas

5.3.7.1 Imagens das amostras em diferentes temperaturas

Assim como na blenda PNVCL-COOH/PBAT, sem óleo, foram realizados testes para avaliar a termorresponsividade da blenda com óleo e averiguado se a presença do aditivo afetaria as propriedades inteligentes do filme. A Figura 60 mostra imagens da blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO em contato com água a diferentes temperaturas.

Não foi possível realizar um ensaio semelhante ao ponto de nuvem para a blenda porque as regiões de PNVCL-COOH solubilizam por completo no meio aquoso e a blenda perderia sua termorresponsividade. Sendo assim, o filme foi colocado rapidamente em contato com água fria (20° C) para que as moléculas de água conseguissem se difundir entre as cadeias do PNVCL-COOH. Em seguida, a amostra foi colocada em água quente (45 °C) e foi observada uma opacificação do filme no momento que o polímero entra em contato com o meio. A imagem da blenda em contato com água quente mostra uma opacificação do filme por completo, diferente da blenda sem óleo que apresentava domínios mais separados de PNVCL-COOH. Isso é um indício de que a blenda está mais homogênea, devido à maior miscibilidade entre seus componentes, favorecida pela presença do óleo de canela, como comentado anteriormente e visualizado pela morfologia do MEV.

Figura 60 - Teste de turvação da blenda de PNVCL-COOH/PBAT em contato com água em diferentes temperaturas.

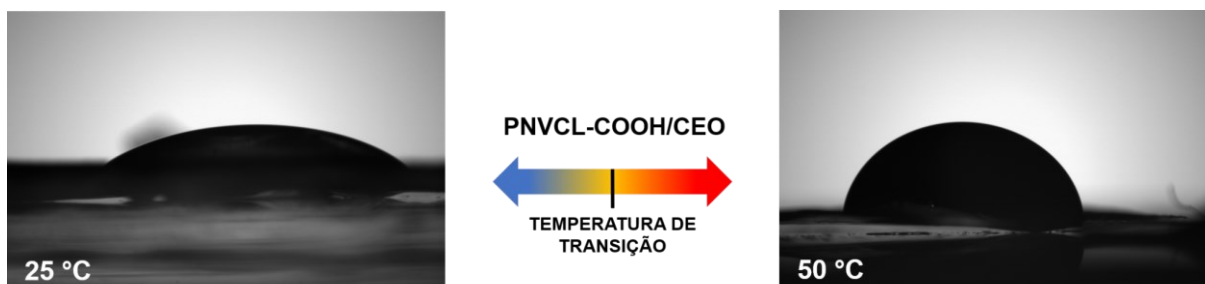


Fonte: o autor (2023).

5.3.7.2 Ângulo de contato

A Figura 61 e a tabela 16 mostram os resultados da análise de ângulo de contato do PNVCL-COOH/CEO. Foi observada a termorresponsividade do filme e os resultados mostraram que a adição de óleo reduziu ligeiramente a molhabilidade da blenda a 50 °C. O ângulo de contato é uma medida feita na superfície, de modo que esse resultado pode ser um indicativo da liberação de óleo induzido pelo aquecimento.

Figura 61 - Fotografias das medidas do ângulo de contato do filme de PNVCL-COOH/CEO.



Fonte: o autor (2023).

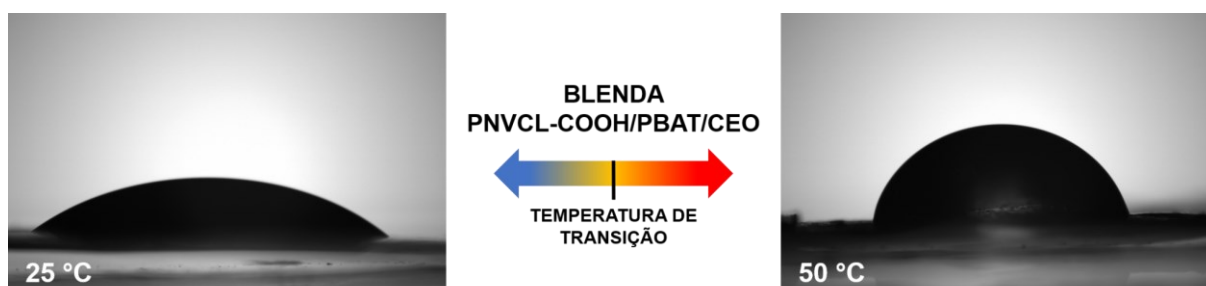
Tabela 16 - Valores dos ângulos de contato para o filme de PNVCL e blenda de PNVCL-COOH/PBAT com e sem óleo, em temperaturas abaixo e acima da temperatura de transição.

Amostra	25 °C	50 °C
PNVCL-COOH	$46,1^\circ \pm 1,9$	$73,6^\circ \pm 6,7$
PNVCL-COOH/CEO	$43,5^\circ \pm 1,9$	$78,2^\circ \pm 4,9$

Fonte: o autor (2023).

Os resultados do ângulo de contato para a blenda de PNVCL-COOH/PBAT/CEO estão na Figura 62 e a comparação com os valores da blenda sem óleo na tabela 17. Pelos valores expostos, a presença de compostos hidrofóbicos (PBAT e óleo essencial) não interferiram na termorresponsividade do poli (N-vinilcaprolactama) em 25 °C, mantendo suas características hidrofílicas em temperaturas abaixo da transição de fase. Em 50 °C, a blenda se tornou menos hidrofílica e o ângulo aumentou para $79,1^\circ \pm 4,7^\circ$. Isso se deve à provável difusão do óleo de canela para a superfície do filme, favorecida pelo afastamento das cadeias poliméricas ocasionado pelo enfraquecimento das ligações intermoleculares acima da sua Tg (41°C- Figura 43- DMA do PBAT).

Figura 62 - Fotografias das medidas do ângulo de contato para a blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO.



Fonte: o autor (2023).

Tabela 17 - Valores dos ângulos de contato para as blendas em temperaturas abaixo e acima da temperatura de transição.

Amostra	25 °C	50 °C
BLENDA PNVCL-COOH/PBAT	40,1° ± 1,1	67,9° ± 0,1
BLENDA PNVCL-COOH/PBAT/CEO	40,3° ± 1,8	79,1° ± 4,7

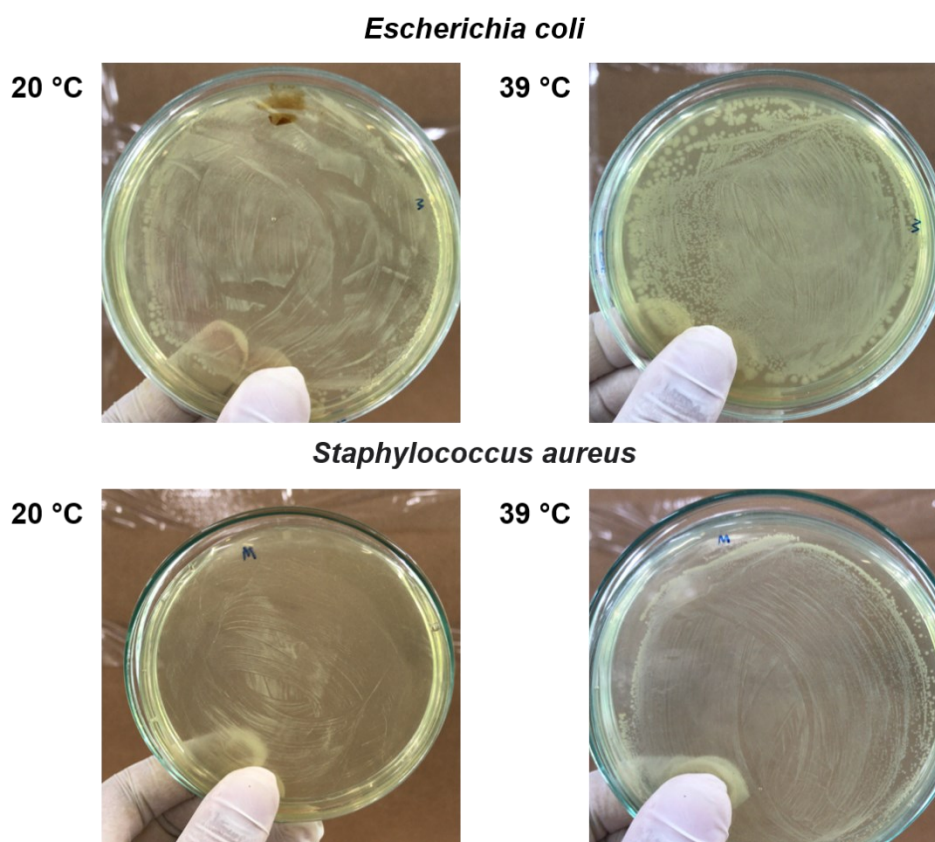
Fonte: o autor (2023).

5.3.8 Avaliação das atividades biológicas dos materiais produzidos

5.3.8.1 Ensaio antimicrobiano

A Figura 63 mostra as placas Petri padrões com as colônias de bactérias Gram-negativa *Escherichia coli* e Gram-positiva *Staphylococcus aureus*, após 48 horas de crescimento nas temperaturas de 20 e 39 °C, respectivamente. Podemos observar que o crescimento das bactérias inoculadas a 20 °C foi menor que a 39 °C. Esse fato está relacionado às ações das enzimas específicas responsáveis pelas reações catabólica e anabólicas, as quais apresentam temperatura ótima em torno de 39 °C, e consequentemente essas espécies de bactérias mesofílicas alcançaram a fase exponencial de crescimento mais rápido nessa temperatura. Esse resultado está em concordância com o trabalho realizado por Kim et al. (2011), que, ao avaliar o crescimento dessas bactérias em diferentes temperaturas (17, 25 e 37 °C), concluíram que o crescimento nas placas padrões foi inferior quando estavam em menores temperaturas.

Figura 63 - Fotografias das placas padrões das colônias de bactérias gram-negativas *Escherichia coli* e gram-positivas *Staphylococcus aureus* após 48 horas de crescimento nas temperaturas de 20 e 39 °C.



Fonte: o autor (2023).

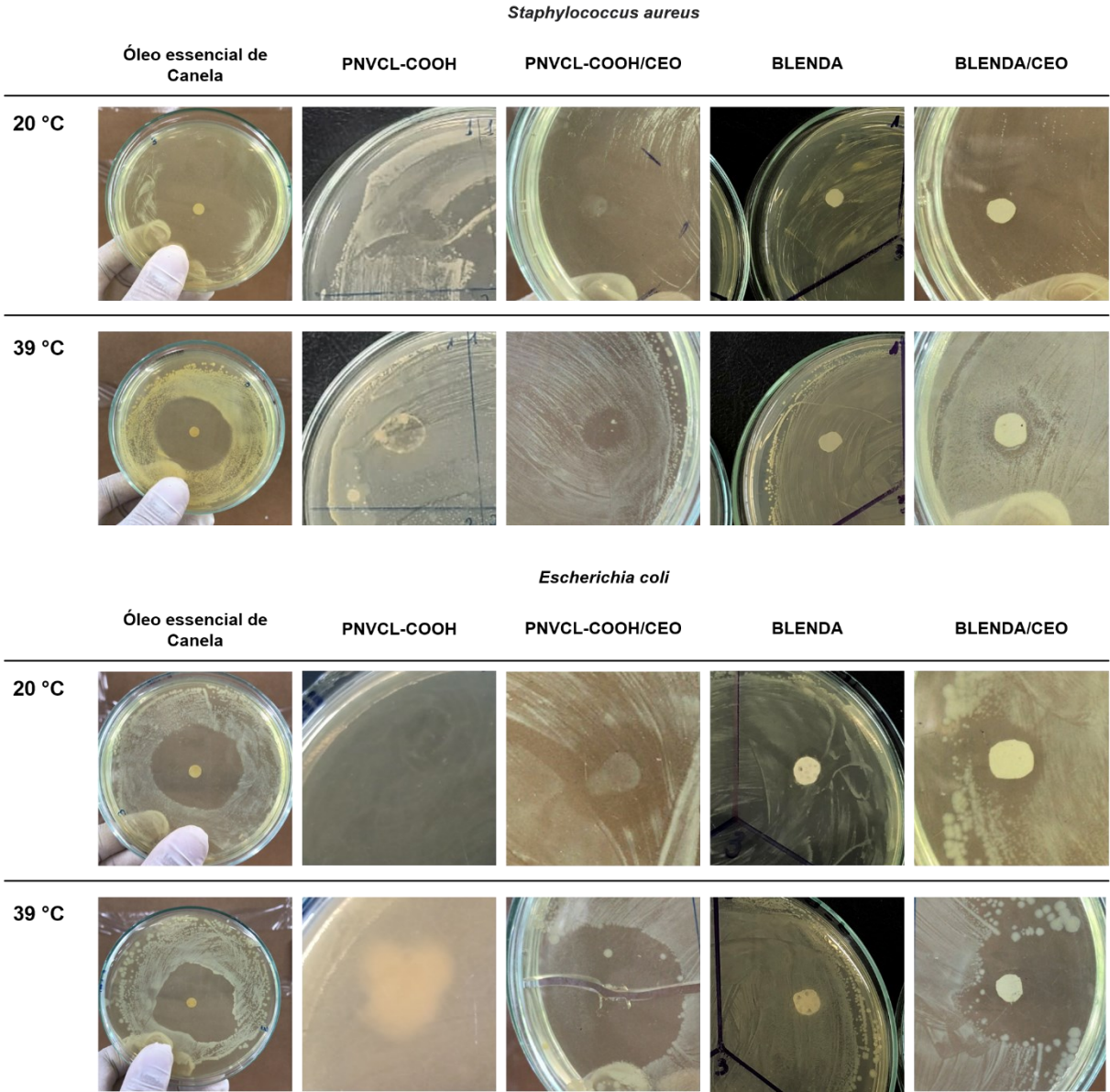
A análise antimicrobiana dos filmes sem óleo essencial (PNVCL-COOH e blenda PNVCL-COOH/PBAT) não mostraram atividade antimicrobiana para as duas bactérias, indicando que os polímeros utilizados durante a pesquisa não possuem poder antibacteriano para as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* (Figura 64).

A Figura 64 mostra os halos de inibição do óleo essencial da casca de canela e dos filmes produzidos para as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* após 48 horas de crescimento nas temperaturas de 20 e 39 °C.

Para a amostra de óleo essencial puro, houve a formação do halo de inibição para ambas as bactérias nas temperaturas testadas (Tabela 18). Ao avaliar o efeito da temperatura no crescimento das bactérias nas placas padrões, é visto que elas tiveram uma dificuldade em multiplicar em temperaturas mais baixas. Porém, os resultados obtidos para o óleo essencial da casca de canela a 39 °C mostram que os halos de inibição são maiores mesmo em uma

temperatura mais favorável para a multiplicação da bactéria. Este resultado aponta que, embora exista um favorecimento do crescimento celular, há também uma facilidade de difusão dos componentes do óleo essencial que impedem o crescimento do ser patogênico.

Figura 64 - Fotografias dos halos de inibição do óleo essencial da casca de canela e dos filmes produzidos para a bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus* e a bactéria gram-negativa *Escherichia coli* após 48 horas de crescimento nas temperaturas de 20 e 39 °C.



Fonte: o autor (2023).

Tabela 18 - Diâmetros de halos de inibição das amostras para a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* e a bactéria gram-negativa *Escherichia coli* em 20 °C e 39 °C.

<i>Staphylococcus aureus</i>		
	Amostras	Diâmetro (cm)
20 °C	ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA (CEO)	5,4 ± 0,7
	PNVCL-COOH/CEO	4,1 ± 0,1
	BLENDA PNVCL-COOH/PBAT/CEO	3,5 ± 0,1
39 °C	ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA (CEO)	6,6 ± 2,4
	PNVCL-COOH/CEO	0,8 ± 0,0
	BLENDA PNVCL-COOH/PBAT/CEO	1,0 ± 0,1
<i>Escherichia coli</i>		
	Amostras	Diâmetro (cm)
20 °C	ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA (CEO)	4,1 ± 0,2
	PNVCL-COOH/CEO	1,7 ± 0,2
	BLENDA PNVCL-COOH/PBAT/CEO	1,2 ± 0,2
39 °C	ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA (CEO)	4,9 ± 0,4
	PNVCL-COOH/CEO	3,7 ± 0,3
	BLENDA PNVCL-COOH/PBAT/CEO	2,6 ± 0,1

Fonte: o autor (2023).

Para os filmes termorresponsivos com óleo essencial, houve formação do halo de inibição para as bactérias em ambas as temperaturas testadas. Entretanto, os resultados são menores quando comparados com a atividade do óleo essencial puro. Isto acontece porque a taxa de difusão do aditivo é menor quando está aprisionado nas macromoléculas dos polímeros.

Ao analisar o efeito antimicrobiano dos filmes contra a bactéria Gram-positiva, é possível observar uma maior ação para a temperatura de 20 °C tanto para o PNVCL-

COOH/CEO quanto para a blenda PNVCL-COOH/PBAT/CEO (tabela 18). O resultado obtido se deve ao fato de que a temperatura dificultou o crescimento bacteriano. Santos et al. (2007) relatam que a temperatura ótima para crescimento das cepas de *Staphylococcus aureus* é de 37 °C. Além disso, a solubilidade do PNVCL-COOH nos filmes a 20 °C facilitou a difusão dos compostos para o meio externo, fazendo com que a ação antimicrobiana fosse maior para esta temperatura.

Em relação a bactéria gram-negativa, houve formação do halo de inibição para as temperaturas avaliadas nas amostras dos filmes de PNVCL-COOH/CEO e PNVCL-COOH/PBAT/CEO. Foi observada uma redução no tamanho do halo devido a uma menor taxa de difusão do óleo quando preso em uma rede polimérica formada pela blenda. Em uma rota oposta aos resultados obtidos para a bactéria gram-positiva, a maior atividade antimicrobiana para a *Escherichia coli* aconteceu em maiores temperaturas em ambos os filmes produzidos por casting.

A análise dos resultados obtidos é complexa pois diversos parâmetros estão envolvidos nos processos de inibição do crescimento bacteriano, como: a temperatura de ensaio, a composição química da parede celular das bactérias analisadas, a propriedade termorresponsiva do polímero, a composição do óleo essencial e a taxa de difusão do óleo da estrutura do polímero.

Ao avaliar o efeito da temperatura no crescimento das bactérias nas placas padrões, foi visto que ambas as bactérias tiveram maior dificuldade em se multiplicar em temperaturas mais baixas. Porém, os resultados obtidos para o óleo essencial da casca de canela a 39 °C mostraram que os halos de inibição foram maiores mesmo em uma temperatura mais favorável para a multiplicação da bactéria, para ambas as bactérias. Este resultado aponta que, embora exista um favorecimento do crescimento celular, há também uma facilidade de difusão dos componentes do óleo essencial através da ágar, que impedem o crescimento do ser patogênico.

Quando se faz a comparação entre as bactérias estudadas, geralmente, gram-negativas são mais resistentes ao efeito dos óleos essenciais do que as gram-positivas (TROMBETTA et al., 2005). Essa resistência pode estar ligada ao tipo de parede celular que a bactéria possui. A maior parte da parede celular de bactérias Gram-positivas consiste em peptidoglicano. Sendo assim, a estrutura da parede celular das bactérias Gram-positivas permite que moléculas hidrofóbicas penetrem facilmente nas células e alteram tanto a parede celular quanto o

citoplasma (NAZZARO et al., 2013). Isso justifica uma maior ação antimicrobiana do óleo essencial da casca de canela para a *Staphylococcus aureus*.

Entretanto, é válido pontuar que os valores dos halos de inibição do óleo essencial da casca de canela para *Escherichia coli* foram bastante significativos (tabela 18).

A parede celular das bactérias Gram-negativas é complexa porque, além de possuir uma camada mais fina de peptidoglicano, existe uma membrana externa composta por uma dupla camada de fosfolipídios. Nessa camada existem várias proteínas, dentre elas os lipopolissacarídeos (LPS) que conferem às bactérias gram-negativas uma maior resistência a atividade antimicrobiana de óleos essenciais. A membrana externa das bactérias gram-negativas permite, por meio das proteínas, a passagem de moléculas hidrofílicas. Por esta razão, esses microorganismos são mais resistentes à ação de compostos hidrofóbicos, como os óleos essenciais. Todavia, ainda é possível uma passagem de moléculas hidrofóbicas pela membrana externa (NAZZARO et al., 2013).

Os óleos essenciais são misturas complexas de substâncias voláteis e lipofílicas. Os resultados obtidos para os halos de inibição estão relacionados às interações entre os componentes que estão no óleo essencial com a parede celular das bactérias. Pela espectroscopia de massas do aditivo usado na pesquisa (anexo I) foi visto a presença de: cinamaldeído (o componente majoritário), benzoato de benzila, α -pineno, p-cimeno, eugenol, canfeno e β -cariofileno.

Na literatura poucos estudos falam sobre o potencial antimicrobiano do benzoato de benzila. Shiki (2018) mostrou em seu trabalho uma atividade antibacteriana moderada do benzoato de benzila contra *S. aureus* e nenhuma atividade antibacteriana contra *E. coli*.

Os terpenos são hidrocarbonetos formados pela combinação de várias unidades de isopreno. Os compostos α -pineno, p-cimeno e canfeno são terpenos que estão no óleo usado na pesquisa. A maioria dos terpenos não possui alta atividade antimicrobiana interessante contra bactérias (BAGAMBOULA et al. 2004; NAZZARO et al., 2013).

Dentre os compostos presentes no óleo, o cinamaldeído e o eugenol são moléculas comprovadamente ativas contra bactérias gram-positivas e gram-negativas (FRIEDMAN ET AL., 2002; DORMAN E DEANS, 2008). Os fenilpropanóides são moléculas que contêm um grupo fenol aromático e uma cauda com três carbonos, como cinamaldeído e eugenol. A maior parte da atividade antimicrobiana dessas moléculas é conferida por seus grupos hidroxila livres

(LAEKEMAN et al. 1990). O cinamaldeído é capaz de alterar o perfil lipídico da membrana celular microbiana (NAZZARO et al., 2013).

Lopes et al. (2014) avaliou o efeito do cinamaldeído em filmes de base celulósica em combate com vários microorganismos, dentre eles *S. aureus* e *E. coli*. Os autores perceberam que houve inibição do crescimento da bactéria Gram-positiva em várias concentrações de cinamaldeído. Em contrapartida, eles observaram que este aditivo não foi eficiente para a criar halos de inibição para a bactéria Gram-negativa e confirmaram maior eficiência antimicrobiana do aldeído cinâmico sobre bactérias Gram-positivas.

O eugenol exibe maior atividade contra bactérias Gram-negativas do que bactérias Gram-positivas (HYLDGAARD et al., 2012). Compostos fenólicos, como o eugenol, causam ruptura da membrana citoplasmática e coagulação do conteúdo celular. Ele consegue alterar a membrana, afetar o transporte de íons, ATP e o perfil de ácidos graxos, além de interferir na atividade de diferentes enzimas bacterianas. Tanto o cinamaldeído quanto o eugenol inibem a produção de enzimas essenciais nas bactérias e/ou causam danos às paredes celulares (SANLAEAD et al., 2011; HELANDER ET AL., 1998).

Dessa forma, a atividade antimicrobiana das amostras é resultado de uma ação sinérgica dos compostos do aditivo utilizado. É importante pontuar que a composição dos óleos essenciais pode ser afetada pelo local de origem, o processo de produção e nível de pureza. É provável que esses fatores levem à variabilidade nas atividades antimicrobianas (WANG et al., 2011). O óleo essencial da casca de canela utilizado na pesquisa tem componentes capazes de inibir o crescimento de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

Ao avaliar a contribuição da termorresponsividade dos polímeros na atividade antimicrobiana, é visto que a característica do poli (N-vinilcaprolactama) do PNVCL-COOH/CEO e PNVCL-COOH/PBAT/CEO mediante a temperatura do sistema acaba interferindo na difusão de compostos para o meio.

Khosravani et al. (2022) realizaram um estudo de uma rede polimérica bidimensional termossensível feita com o poli (N -isopropilacrilamida) (pNIPAM) com uma superfície de poliglicerol com fármacos para incapacitação de bactérias. Os autores perceberam que, quando o polímero termorresponsível está abaixo da sua temperatura de transição de fase, as cadeias estão no estado hidrofílico e os medicamentos entram nos poros da plataforma bidimensional. Acima da temperatura de transição de fase, o pNIPAM encontra-se no estado hidrofóbico e

colapsa dentro dos poros de poliglicerol, expulsando os medicamentos, principalmente aqueles com caráter hidrofílico, para fora.

Sendo assim, a atividade antimicrobiana dos filmes termorresponsivos com óleo contra a bactéria *Staphylococcus aureus* foi maior a 20 °C pelos motivos: solubilidade do filme que favorece a liberação dos componentes; presença do cinamaldeído na composição do óleo da casca de canela que possui alto poder antimicrobiano para *S. aureus*; temperatura que minimiza o crescimento celular; uma interação eficiente entre os componentes antimicrobianos com a estrutura química da parede celular.

A 39 °C, a ação contra a bactéria Gram-positiva acaba sendo menor porque o polímero encontra-se no estado sólido, havendo uma barreira física à liberação do óleo; além de ser esta a temperatura de maior favorecimento da proliferação bacteriana. Como o cinamaldeído também tem caráter hidrofóbico (YUAN et al., 2018), é provável que sua liberação para o meio acabe sendo retardada pela interação entre esta molécula com as cadeias poliméricas.

Para a bactéria Gram-negativa, os halos de inibição a 20 °C foram menores, quando comparados a *S.aureus*, devido à composição de sua parede celular. Além disso, é provável que também haja uma competição entre o tempo de difusão dos compostos do óleo para o meio *versus* a velocidade de crescimento dos microrganismos, onde este último acaba vencendo.

Em 39 °C, houve um maior halo de inibição para a bactéria *Escherichia coli*. Este resultado possivelmente acontece porque nesta temperatura o PNVCL-COOH encontra-se no estado hidrofóbico. Nesta configuração, as cadeias poliméricas dificultam a liberação do cinamaldeído para o ágar. Em contrapartida, é possível que haja uma difusão mais facilitada do eugenol para fora do filme e assim o material consiga ter uma ação antimicrobiana para *E.coli* nesta temperatura. O eugenol é ligeiramente solúvel em água e facilmente solúvel em solventes orgânicos (NURDJANNAH e BERMAWIE, 2012), e possivelmente este caráter anfifílico facilita sua saída do poli (N-vinilcaprolactama). Outro fator que contribuiu para o resultado é a maior temperatura que permitiu maior difusão deste componente, impedindo as reações metabólicas responsáveis pela viabilidade celular.

A atividade do eugenol isolado contra a *E. coli*. é bastante eficiente. Estudos mostraram a ação antimicrobiana de compostos que compõem o óleo essencial da casca de canela de forma isolada (KIM ET AL., (2014); KIM et al., 2016). Foram utilizados o próprio óleo essencial, o cinamaldeído e eugenol como agentes antimicrobianos. Todas as amostras inibiram a formação de filme da bactéria gram-negativa. Entretanto, o eugenol foi o componente mais efetivo entre

os estudados contra a *E.coli* e que uma pequena concentração dele já teve uma ação efetiva (0,005% e 0,01% diminuíram a formação em 87% e 90% do filme de bactéria, respectivamente). Como complementação dos resultados, foram feitos testes do agente antimicrobiano em polímeros e os autores perceberam que os filmes com o aditivo eugenol mostravam uma boa ação antibacteriana contra *E.coli*.

Por fim, é difícil avaliar a interação dos microrganismos apenas com base nesta propriedade, uma vez que muitos parâmetros estão envolvidos. A temperatura do ensaio, a taxa de liberação dos compostos do óleo essencial da casca de canela e a mudança de hidrofilicidade do polímero afetam o crescimento bacteriano. Todavia, independente dos fatores citados, o ensaio antimicrobiano em diferentes temperaturas mostrou a capacidade da produção de um material termorresponsivo com propriedades antimicrobianas.

A liberação controlada de moléculas juntamente com a termorresponsividade torna esses materiais como possíveis candidatos para diversas aplicações dentro da área biomédica e de alimentos, desde a liberação de fármacos, a engenharia de tecidos e atividade antibacteriana de embalagens inteligentes.

5.3.8.2 Ensaio de citotoxicidade

Foi realizada análise de citotoxicidade com células fibroblastos com as amostras de óleo essencial da casca de canela e todos os filmes produzidos por casting para avaliar a possibilidade de aplicação como biomaterial.

Para a análise do óleo essencial da casca de canela, foi visto que o aditivo nas concentrações usadas para produzir o filme (10% em massa) possui atividade citotóxica e, consequentemente, ocasionou a morte das células.

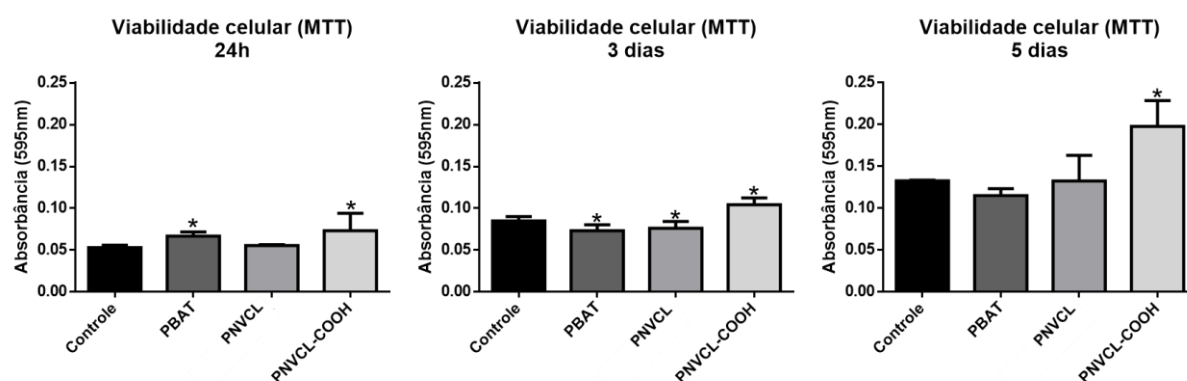
As amostras dos polímeros sintetizados por diferentes rotas mostraram que o poli (vinilcaprolactama) possui boa viabilidade celular, o que dá indícios de uma baixa citotoxicidade (Figura 65), como já reportado por estudos anteriores (MARSILI et al., 2021; VIHOLA et al., 2005). Diferente do polímero termorresponsivo poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), o PNVCL é resistente à hidrólise e não produz subprodutos tóxicos de amida (CORTEZ-LEMUS e LICEA-CLAVERIE, 2016; VIHOLA et al., 2005).

A massa molecular pode afetar a citotoxicidade dos polímeros (PATENAUDE e HOARE, 2012; SALA, 2018). Polímeros de cadeias mais curtas podem penetrar na membrana

e alterar as atividades das células. Em contrapartida, polímeros de massa molecular muito alta podem funcionar como barreiras que impedem a passagem de nutrientes e gás oxigênio para as células, ocasionando a morte delas (Mellati et al., 2016; SALA, 2018)

Ambos os polímeros sintetizados mostraram o crescimento das células de fibroblastos. A avaliação de viabilidade celular por MTT demonstrou em todos os períodos estudados (1, 3 e 5 dias de avaliação) maior viabilidade para o grupo PNVCL-COOH quando comparado com o grupo controle. Monnery et al. (2017), Cai et al. (2012); Fischeri et al. (1999) e Wu et al. (2020) relatam que polímeros com maior massa molecular possuem menor viabilidade celular, por isso, é possível que o PNVCL sintetizado sem o agente de transferência de cadeia tenha dado menor viabilidade celular quando comparado com o PNVCL-COOH.

Figura 65 - Análise de viabilidade celular por MTT dos polímeros: PBAT, PNVCL e PNVCL-COOH.



Fonte: o autor (2023).

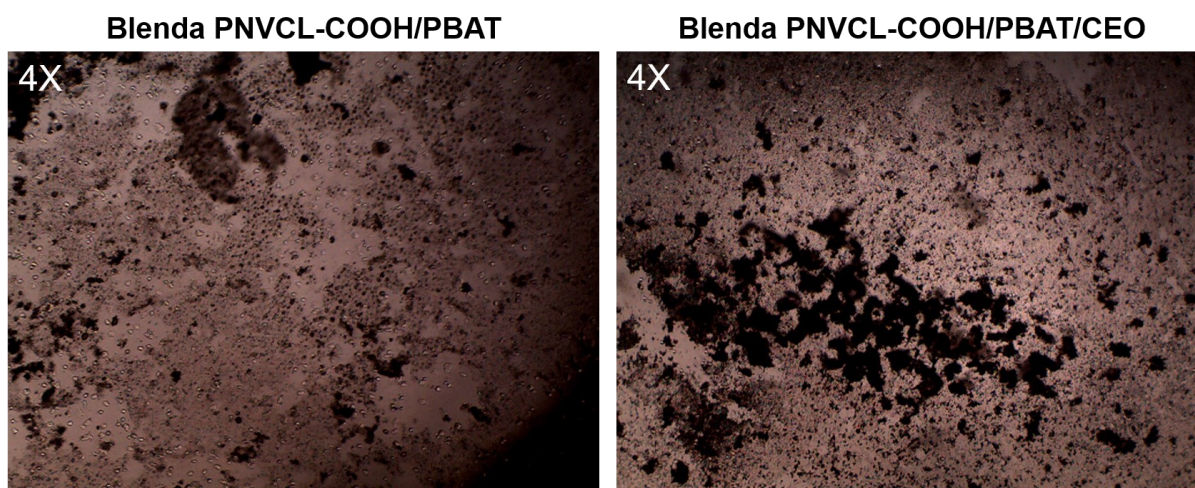
Na análise por MTT, o PBAT também apresentou viabilidade celular, principalmente para o primeiro dia de teste (Figura 65). No terceiro dia, o grupo apresentou menor viabilidade celular quando comparado com o PNVCL e o PNVCL-COOH. Em 5 dias, não foi observado uma diferença estatística quando comparado com o grupo controle. Estudos anteriores relacionados à biocompatibilidade de materiais produzidos com PBAT mostraram uma boa viabilidade celular deste material (WANG e XING, 2022; BHEEMANENI et al., 2018; FUKUSHIMA e YANG, 2013).

Não foi possível avaliar o filme PNVCL-COOH com óleo essencial da casca de canela (PNVCL-COOH/CEO) pois o material apresentou contaminação fúngica (com presença de

leveduras e bolores) durante os testes. É necessário refazer os testes para avaliar a viabilidade celular do material. Entretanto, pelos resultados obtidos para o óleo essencial, é possível que o polímero com aditivo possa dar atividade citotóxica. Estudos futuros seriam necessários para concluir a viabilidade celular.

A análise de citotoxicidade das blendas levou à morte de 100% das células após 24 horas (Figura 66). As blendas de PNVCL-COOH/PBAT e PNVCL-COOH/PBAT/CEO se fragmentaram no meio de cultura em todos os ensaios realizados. Isso ocorreu possivelmente devido à baixa interação entre os dois polímeros que levou a liberação de macromoléculas no meio aquoso. Dessa forma, pode ter impedido as células de receberem os nutrientes necessários para sua sobrevivência. Na blenda com o óleo essencial, a temperatura de ensaio de 37°C favoreceu possivelmente a exsudação do óleo de canela para o meio como já discutido na análise do ângulo de contato anteriormente, devido a: proximidade com a Tg do PBAT e aglutinação das cadeias de PNVCL em seu estado hidrofóbico expulsando o óleo. Como já comentado, o teor do óleo utilizado mostrou-se citotóxico para as células de fibroblastos. Portanto, faz-se necessário como complementação do trabalho um estudo da citotoxicidade do material com a incorporação de menores teores de óleo essencial de canela.

Figura 66 - Imagens de fibroblastos, em resoluções 4x, das blendas produzidas por casting.



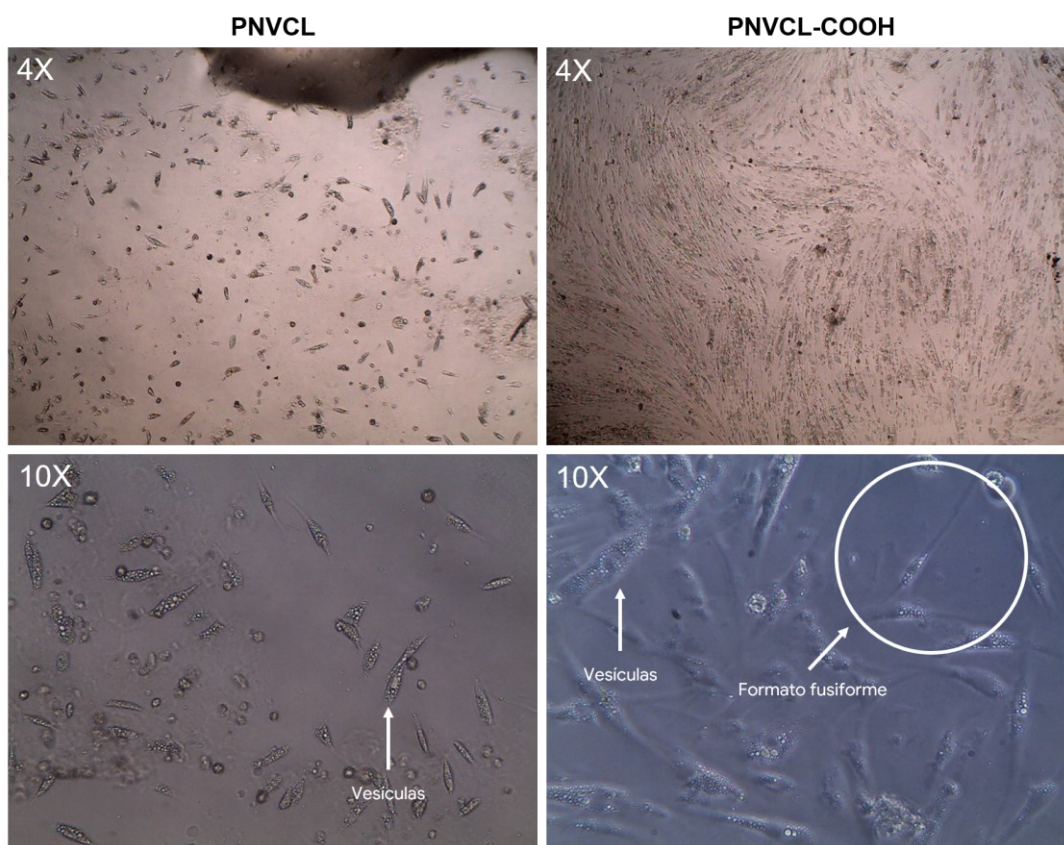
Fonte: o autor (2023).

Ao analisar as microscopias dos filmes de PNVCL, PNVCL-COOH e PBAT submetidos ao ensaio de citotoxicidade, foram observadas algumas características relacionadas aos aspectos morfológicos das células de fibroblastos. Foi observado nas amostras após 5 dias

de teste, que as células que estavam em contato com o PNVCL apresentavam menor quantidade de citoplasma e menor aspecto fusiforme. Enquanto as células que estavam em contato com o PNVCL-COOH tinham o formato fusiforme (Figura 67, na resolução de 4x) característico e com uma maior quantidade de citoplasma.

Também foi vista uma maior quantidade de vesículas no interior das células em todos os períodos estudados (1, 3 e 5 dias) quando crescidas em meio contendo os filmes de poli (N-vinilcaprolactama) sintetizados com e sem CTA. É sugestivo que as vesículas correspondam a fagocitose das partículas dos filmes ensaiados.

Figura 67 - Imagens de fibroblastos, em resoluções 4x e 10x, na amostra de PNVCL e PNVCL-COOH.



Fonte: o autor (2023).

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram produzidos e caracterizados filmes poliméricos termorresponsivos e com propriedades antimicrobianas. Para tanto, foi utilizado o polímero termorresponsivo poli (N-vinilcaprolactama).

O polímero foi obtido com sucesso através das duas rotas de síntese utilizadas. O uso do agente de transferência de cadeia, o ácido mercaptopropiônico, foi capaz de reduzir o tamanho da massa molar do polímero, característica essencial da macromolécula que interfere nos valores da temperatura de transição de fase.

As temperaturas de transição de fase dos polímeros foram avaliadas por diferentes técnicas (ponto de nuvem, DSC com amostra intumescida, ângulo de contato e relaxometria). As análises comprovaram que os polímeros apresentaram termorresponsividade, podendo observar que os valores medidos pelas diferentes caracterizações são semelhantes. Para o PNVCL, houve uma transição de fase entre 31-32 °C, avaliadas por DSC, ponto de nuvem e relaxometria. Já o PNVCL-COOH, a transição de fase ocorreu de 24; 32 e 34 °C quando avaliadas por DSC, ponto de nuvem e relaxometria, respectivamente.

Foi possível produzir os filmes de PNVCL, PNVCL-COOH e das blendas por meio do processo de casting. As blendas apresentaram uma característica de material heterogêneo e as caracterizações mostraram ser um material parcialmente miscível. Todavia, o novo material mostrou ter propriedades termorresponsivas e mecânicas interessantes quando comparadas com PBAT puro.

Ao adicionar óleo essencial da casca de canela (*Cinnamomum cassia*) aos filmes produzidos de poli (N-vinilcaprolactama) e na blenda PNVCL-COOH/PBAT, percebeu-se que os materiais tiveram ótimas propriedades antimicrobianas perante as bactérias Gram-positiva *Staphylococcus aureus* e Gram-negativa *Escherichia coli*. Esta característica mostra que os polímeros com óleo são bons materiais contra seres patogênicos e podem ser utilizados em diversas aplicações (como na área médica ou indústria alimentícia). Além disso, foi possível observar uma mudança na morfologia da blenda com a adição de óleo, no qual houve uma maior homogeneidade na estrutura, indicando que o aditivo usado para dar propriedades antimicrobianas também teve capacidade de ser compatibilizante entre os polímeros usados.

Em perspectivas de continuidade e abrangência desse estudo, propõe-se realizar a produção de blendas de PNVCL-COOH/PBAT por casting utilizando outros parâmetros de

processamento: como mudança de solvente, adição de um agente compatibilizante, mudança de temperatura da secagem, entre outros.

Além disso, pode-se explorar mais da técnica de relaxometria para avaliar a transição de fase do poli (N-vinilcaprolactama) em diferentes águas (deuterada e deionizada) e também estimar a difusividade dos compostos do óleo no polímero para entender o comportamento antimicrobiano dos filmes em diferentes temperaturas.

Por fim, a presente pesquisa contribuiu para a disseminação do conhecimento sobre o polímero termorresponsivo e a produção de materiais inteligentes com propriedades antimicrobianas, tendo potenciais aplicações na liberação controlada de moléculas, para produção de embalagens inteligentes, curativos, entre outros.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, R. A. Polímeros inteligentes em dispositivos biomédicos e bio-separação. **Química**. 2012. 2 (126), 33-41. doi: 10.52590/M3.P657.A30001778.
- AJITHA A.R., & THOMAS, S. Introduction: Polymer blends, thermodynamics, miscibility, phase separation, and compatibilization. **Compatibilization of Polymer Blends**, 1–29. 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-816006-0.00001-3.
- AL-JUMAILI, A., KUMAR, A., BAZAKA, K., & JACOB, M. Plant Secondary Metabolite-Derived Polymers: A Potential Approach to Develop Antimicrobial Films. **Polymers**. 2018. 10(5), 515. doi: 10.3390/polym10050515.
- ARFA, A. B., COMBES, S., PREZIOSI-BELLOY, L., GONTARD, N., CHALIER, P. Antimicrobial activity of carvacrol related to its chemical structure. **Letters in Applied Microbiology**. 2006. 43(2), 149–154. doi: 10.1111/j.1472-765X.2006.01938.x.
- ASSIS, J. F. **Desenvolvimento de mantas eletrofiadas de nanocompósitos de blendas de poli (N-vinilcaprolactama)/poli (n-vinilpirrolidona) com nanopartículas de hidroxiapatita**. 2021. 77 f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Jataí, Goiás. Disponível em: <http://bdtd.ufj.edu.br:8080/handle/tede/28>. Acesso em: 13 de Julho de 2022.
- AVERSA, C., BARLETTA, M., CAPPIELLO, G., GISARIO, A. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/poly (lactic acid) PLA blends: A state-of-art review. **European Polymer Journal**. 2022. 173, 111304. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111304.
- AYADI, F., MAMZED, S., PORTELLA, C. Synthesis of bis (pyrrolidone-4-carboxylic acid)-based polyamides derived from renewable itaconic acid—application as a compatibilizer in biopolymer blends. **Polymer Journal**. 2013. 45, 766–774. doi: 10.1038/pj.2012.206.
- BABONI, S. F. M. G. **Síntese e caracterização do copolímero poli (N-vinilcaprolactama-co-ácido acrílico) quanto à temperatura crítica inferior de solubilização (LCST) tendo em vista sua utilização na encapsulação de princípios ativos**. 2006. 113 f. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/antigas/2006/EQD06001.pdf>. Acesso em: 01 de agosto de 2022.

- BAGAMBOULA, C., UYTENDAELE, M., DEBEVERE, J. Inhibitory effect of thyme and basil essential oils, carvacrol, thymol, estragol, linalool and p-cymene towards *Shigella sonnei* and *S. flexneri*. **Food Microbiology**. 2004, 21(1), 33–42. doi:10.1016/s0740-0020(03)00046-7.
- BAHL, S., NAGAR, H., SINGH, I., & SEHGAL, S. Smart materials types, properties and applications: A review. **Materials Today: Proceedings**. 2020. doi:10.1016/j.matpr.2020.04.505
- BARBOSA, R. F. S., SOUZA, A. G., & ROSA, D. S. Acetylated cellulose nanostructures as reinforcement materials for PBAT nanocomposites. **Polymer Composites**. 2020. doi:10.1002/pc.25580.
- BASSOLÉ, I. H. N., & JULIANI, H. R. Essential Oils in Combination and Their Antimicrobial Properties. **Molecules**. 2012. 17(4), 3989–4006. doi: 10.3390/molecules17043989.
- BASTROP, M., MEISTER, A., METZ, H., DRESCHER, S., DOBNER, B., MÄDER, K., & BLUME, A. Water Dynamics in Bolaamphiphile Hydrogels Investigated by ¹H NMR Relaxometry and Diffusometry. **The Journal of Physical Chemistry B**. 2011, 115(1), 14–22. doi:10.1021/jp107755k.
- BECKERT, F., FRIEDRICH, C., THOMANN, R., & MÜLHAUPT, R. Sulfur-Functionalized Graphenes as Macro-Chain-Transfer and RAFT Agents for Producing Graphene Polymer Brushes and Polystyrene Nanocomposites. **Macromolecules**. 2012, 45(17), 7083–7090. doi:10.1021/ma301379z.
- BEDOYA, D. A., FIGUEROA, F. N., MACCHIONE, M. A., STRUMIA, M. C. Stimuli-Responsive Polymeric Systems for Smart Drug Delivery. **Advanced in Material Research and Technology**. 2020. 115–134. doi: 10.1007/978-3-030-46923-8_5.
- BHEEMANENI, G., SARAVANA, S., & KANDASWAMY, R. Processing and Characterization of Poly (butylene adipate-co-terephthalate) / Wollastonite Biocomposites for Medical Applications. **Materials Today: Proceedings**. 2018, 5(1), 1807–1816. doi:10.1016/j.matpr.2017.11.279.
- BOGUE, R. Smart materials: a review of capabilities and applications. **Assembly Automation**. 2014. 34(1), 16–22. doi: 10.1108/aa-10-2013-094.

- BONILLA, J., PAIANO, R. B., LOURENÇO, R. V., BITTANTE, A. M. Q. B., & SOBRAL, P. J. A. Biodegradability in aquatic system of thin materials based on chitosan, PBAT and HDPE polymers: Respirometric and physical-chemical analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**. 2020, 164, 1399–1412. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.07.30.
- BOYER, C., BULMUS, V., DAVIS, T. P., LADMIRAL, V., LIU, J., & PERRIER, S. ChemInform Abstract: Bioapplications of RAFT Polymerization. **ChemInform**. 2010. 41(11). doi:10.1002/chin.201011280
- BRISOLLA, R. Lua de garrafa. In: Brisolla, Rubel. **As palavras, vol. 1 e 2**. Rio de Janeiro: Dorileo, 2023. Volume 2. Faixa 2
- BURKS, T., AVILA, M., AKHTAR, F., GÖTHELID, M., LANSÅKER, P. C., TOPRAK, M. S., MUHAMMAD, M., UHEIDA, A. Studies on the adsorption of chromium(VI) onto 3-Mercaptopropionic acid coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2014, 425, 36–43. doi:10.1016/j.jcis.2014.03.025.
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. **International Journal of Food Microbiology**. 2004. 94(3), 223–253. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2004.03.022.
- CAI, J., YUE, Y., RUI, D., ZHANG, Y., LIU, S., & WU, C. Effect of Chain Length on Cytotoxicity and Endocytosis of Cationic Polymers. **Macromolecules**. 2011, 44(7), 2050–2057. doi:10.1021/ma102498g.
- CALLISTER JR, W.D., RETHWISCH, D.G. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CANIÇA, M., MANAGEIRO, V., ABRIOUEL, H., MORAN-GILAD, J., & FRANZ, C. M. A. P. Antibiotic resistance in foodborne bacteria. **Trends in Food Science & Technology**. 2018 doi: 10.1016/j.tifs.2018.08.001.
- CAPEK, I. Solution radical polymerization. **Nanocomposite Structures and Dispersions**. 2019. 95–174. doi:10.1016/b978-0-444-63748-2.00002-x
- ČERNOCH, P., ČERNOCHOVÁ, Z., KUČKA, J., HRUBÝ, M., PETROVA, S., & ŠTĚPÁNEK, P. Thermoresponsive polymer system based on poly(N-vinylcaprolactam) intended for local radiotherapy applications. **Applied Radiation and Isotopes**. 2015. 98, 7–12. doi:10.1016/j.apradiso.2015.01.005

- CERQUEIRA, G. R. **Filmes de poliuretano inteligentes modificados com poli (n-vinilcaprolactama)**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022. Acesso em: 2022-11-25.
- CHEN, T., FANG, Q., ZHONG, Q., CHEN, Y., WANG, J. Synthesis and Thermosensitive Behavior of Polyacrylamide Copolymers and Their Applications in Smart Textiles. **Polymers**. 2015, 7(5), 909-920; <https://doi.org/10.3390/polym7050909>
- CHENG, S., FENG, W., PASHIKIN, I., YUAN, L., DENG, H., & ZHOU, Y. Radiation polymerization of thermo-sensitive poly (N-vinylcaprolactam). **Radiation Physics and Chemistry**. 2002. 63(3-6), 517–519. doi:10.1016/s0969-806x(01)00638-7
- CHIVRAC, F., KADLECOVÁ, Z., POLLET, E. et al. Aromatic Copolyester-based Nano-biocomposites: Elaboration, Structural Characterization and Properties. **Journal of Polymers and the Environment**. 2006. 14, 393–401. doi: 10.1007/s10924-006-0033-4.
- CHO, Y., SAGLE, L., IIMURA, S., ZHANG, Y., KHERB, J., CHILKOTI, A., SCHOLTZ, J., CREMER, P. Hydrogen Bonding of β -Turn Structure Is Stabilized in D₂O. **Journal of the American Chemical Society**. 2009. 131(42), 15188–15193. doi:10.1021/ja9040785
- COLE, M. A., VOELCKER, N. H., THISSEN, H., GRIESSER, H. J. Stimuli-responsive interfaces and systems for the control of protein-surface and cell-surface interactions. **Biomaterials**. 2009. 30, 1827-1850. doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.12.026.
- CORTEZ-LEMUS, N. A., & LICEA-CLAVERIE, A. Poly (N -vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular. **Progress in Polymer Science**. 2016, 53, 1–51. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.0.
- CORTEZ-LEMUS, N. A., CASTRO-HERNÁNDEZ, A. Intrinsic viscosity of poly (N-vinylcaprolactam) with varying the architecture. **Journal Polymer Research**. 2020. 27(8), 1–12. doi: 10.1007/S10965-020-02220-3.
- COX, S. D., MANN, C. M., & MARKHAM, J. L. Interactions between components of the essential oil of *Melaleuca alternifolia*. **Journal of Applied Microbiology**. 2001. 91(3), 492–497. doi: 10.1046/j.1365-2672.2001.01406.x.

DORMAN, H. J. D., & DEANS, S. G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. **Journal of Applied Microbiology**. 2000, 88(2), 308–316. doi:10.1046/j.1365-2672.2000.00969.x.

DOUAKI, A., TRAN, T. N., SUARATO, G., BERTOLACCI, L., PETTI, L., LUGLI, P., PAPADOPOULOU, E. L., ATHANASSIOU, A. Thermo-responsive nanofibers for on-demand biocompound delivery platform. **Chemical Engineering Journal**. 2022. 445, 136744. doi: 10.1016/j.cej.2022.136744.

DURKUT, S. & ELÇİN, YM. Synthesis and characterization of thermosensitive poly(N-vinylcaprolactam)-g-collagen. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, 2017, 45:8, 1665-1674. doi: 10.1080/21691401.2016.1276925.

DURKUT, S. Thermoresponsive poly (N-vinylcaprolactam)-g-galactosylated chitosan hydrogel: synthesis, characterization, and controlled release properties. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2018. 1–14. doi: 10.1080/00914037.2018.1525546.

ENDO, K., SAWADA, T. Control of polymer structure by a chain-transfer reaction in the radical polymerization of acrylamide by β -mercaptopropionic acid and 1,2,6-hexanetriol trithioglycolate. **Colloid and Polymer Science**. 2001. 279(11), 1058–1063. doi: 10.1007/S003960100496.

FEDERICO, C. E., BOUVARD, J. L., COMBEAUD, C., & BILLON, N. Large strain/time dependent mechanical behaviour of PMMAs of different chain architectures. Application of time-temperature superposition principle. **Polymer**. 2018, 139, 177–187. doi:10.1016/j.polymer.2018.02.021.

FELDSTEIN, M. M., BOVALDINOVA, K. A., BERMESHEVA, E. V., MOSCALETS, A. P., DORMIDONTOVA, E. E., GRINBERG, V. Y., & KHOKHLOV, A. R. Thermo-Switchable Pressure-Sensitive Adhesives Based on Poly(N-vinyl caprolactam) Non-Covalently Cross-Linked by Poly(ethylene glycol). **Macromolecules**. 2014. 47(16), 5759–5767. doi:10.1021/ma501191k

FENG, S., WU, D., LIU, H., CHEN, C., LIU, J., YAO, Z., ... ZHANG, M. Crystallization and creep of the graphite nanosheets based poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. **Thermochimica Acta**. 2014. 587, 72–80. doi: 10.1016/j.tca.2014.04.020.

FERNANDES, F., LONA, L. **Introdução à modelagem de sistemas de polimerização**. 1 ed. São Paulo:Booklink, 2004.

FIGUEIREDO, A. C., BARROSO, J. G., PEDRO, L. G., SALGUEIRO, L., MIGUEL, M. G., FALEIRO, M. L. Portuguese thymra and thymus species volatiles: chemical composition and biological activities. **Current Pharmaceutical Design**. 2008. 14(29), 3120–3140. doi: 10.2174/138161208786404218.

FINK, J. K. Compatibilization. **Reactive Polymers: Fundamentals and Applications**. 2018. 497–546. doi: 10.1016/b978-0-12-814509-8.00016-6

FISCHER, D., BIEBER, T., LI, Y., ELSÄSSER, H., & KISSEL, T. **Pharmaceutical Research**. 1999, 16(8), 1273–1279. doi:10.1023/a:1014861900478.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros**. 2008. 18, 100. doi: 10.1590/S0104-14282008000200006.

FORATO, L. A., BRITTO, D., SCRAMIN, J. A., COLNAGO, L. A., ASSIS, O. B. G. Propriedades mecânicas e molhabilidade de filmes de zeínas extraídas de glúten de milho. **Polímeros**. 2013, 23 (1). doi: 10.1590/S0104-14282012005000075.

FRANCO, I. C. **Modelagem matemática da polimerização via radical livre controlada usando mecanismo raft (transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação)**. 2007. 144f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

FREITAG, R., & FISCHER, F. Microwave-Induced Chain Transfer Polymerization of a Stimuli-Responsive Polymer and Determination of Its Critical Solution Temperature. **Journal of Chemical Education**. 2006. 83(3), 447. doi:10.1021/ed083p447

FRIEDMAN, M., HENIKA, P. R., LEVIN, C. E., & MANDRELL, R. E. Antibacterial Activities of Plant Essential Oils and Their Components against Escherichia coli O157:H7 and Salmonella enterica in Apple Juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 2004. 52(19), 6042–6048. doi: 10.1021/jf0495340.

FRIEDMAN, M., HENIKA, P. R., MANDRELL, R. E. Bactericidal Activities of Plant Essential Oils and Some of Their Isolated Constituents against *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, and *Salmonella enterica*. **Journal of Food Protection**. 2002, 65(10), 1545–1560. doi:10.4315/0362-028x-65.10.1545.

FUKUSHIMA, K., RASYIDA, A., & YANG, M.C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. **Applied Clay Science**. 2013, 80-81, 291–298. doi:10.1016/j.clay.2013.04.015.

FURUNCUOĞLU, T., UĞUR, I., DEGIRMENCI, I., AVIYENTE, V. Role of chain transfer agents in free radical polymerization kinetics. **Macromolecules**. 2010. 43(4), 1823-1835. doi: 10.1021/MA902803P.

GALIANO, F., MANCUSO, R., GUZZO, M. G., LUCENTE, F., GUKELBERGER, E., LOSSO, M. A., ... GABRIELE, B. New Polymeric Films with Antibacterial Activity Obtained by UV-induced Copolymerization of Acryloyloxyalkyltriethylammonium Salts with 2-Hydroxyethyl Methacrylate. **International Journal of Molecular Sciences**. 2019. 20(11), 2696. doi: 10.3390/ijms20112696.

GANDHI, A., PAUL, A., SEN, S. O., & SEN, K. K. Studies on thermoresponsive polymers: Phase behaviour, drug delivery and biomedical applications. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**. 2015. 10(2), 99–107. doi:10.1016/j.ajps.2014.08.010

GAO, D., LI, G., QU, X., LI, X., XU, X., LI, Y., ZHOU, Z. Thermo-responsive hydrogel with tunable transition temperature for effective drug release. **Materials Letters**. 2022. 321, 132367. doi: 10.1016/j.matlet.2022.132367.

GEEVER, L. M., DEVINE, D. M., NUGENT, M. J. D., KENNEDY, J. E., LYONS, J. G., HANLEY, A., & HIGGINBOTHAM, C. L. Lower critical solution temperature control and swelling behaviour of physically crosslinked thermosensitive copolymers based on N-isopropylacrylamide. **European Polymer Journal**. 2006. 42(10), 2540–2548. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.06.002

GIL, E., HUDSON, S. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. **Progress in Polymer Science**. 2004. 29(12), 1173–1222. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.08.003

GUILLET, J. Polymer photophysics and photochemistry. New York: Cambridge University Press; 1985.

GUNAWARDENE, O. H. P., GUNATHILAKE, C., AMARAWEEERA, S. M., FERNANDO, N. M. L., WANNINAYAKA, D. B., MANAMPERI, A., KULATUNGA, A. K., RAJAPAKSHA, S. M., DASSANAYAKE, R. S., FERNANDO, C. A. N., MANIPURA, A. Compatibilization of Starch/Synthetic Biodegradable Polymer Blends for Packaging Applications: A Review. **Journal of Composites Science**. 2021. 5(11), 300. doi: 10.3390/jcs5110300.

HALLIGAN, S. C., DALTON, M. B., MURRAY, K. A., DONG, Y., WANG, W., LYONS, J. G., & GEEVER, L. M. Synthesis, characterisation and phase transition behaviour of temperature-responsive physically crosslinked poly (N -vinylcaprolactam) based polymers for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**. 2017, 79, 130–139. doi:10.1016/j.msec.2017.03.241.

HASHEMI RH, BRADLEY WG JR, LISANTI CJ. MRI - The basics. Philadelphia, PA: Lippincott Williams & Wilkins; 2010.

HAZRATI, S., BEIDAGHI, P., KASHKOOL, A. B., HOSSEINI, S. J., NICOLA, S. Effect of harvesting time variations on essential oil yield and composition of sage (*Salvia officinalis*). **Horticulturae**. 2022. 8(2), 149. doi: 10.3390/horticulturae8020149.

HELANDER, I. M., ALAKOMI, H.-L., LATVA-KALA, K., MATTILA-SANDHOLM, T., POL, I., SMID, E. J., GORIS, L. G. M., VON WRIGHT, A. Characterization of the Action of Selected Essential Oil Components on Gram-Negative Bacteria. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 1998, 46(9), 3590–3595. doi:10.1021/jf980154m.

HUANG, K., YANG, C., HUANG, S., CHEN, C., LU, Y., & LIN, Y. Recent Advances in Antimicrobial Polymers: A Mini-Review. **International Journal of Molecular Sciences**. 2016. 17(9), 1578. doi: 10.3390/ijms17091578.

HUANG, L., SONG, Y., KAMAL, T., LI, Y., XIA, K., LIN, Z., QI, L., CHENG, S., ZHU, BW., TAN, M. A non-invasive method based on low-field NMR to analyze the quality changes in caviar from hybrid sturgeon (*Huso dauricus*, *Acipenser schrenckii*). **Journal of Food Processing and Preservation**. 2011, 41(6), e13256. doi:10.1111/jfpp.13256.

HYLDGAARD, M., MYGIND, T., & MEYER, R. L. Essential Oils in Food Preservation: Mode of Action, Synergies, and Interactions with Food Matrix Components. **Frontiers in Microbiology**. 2012, 3. doi:10.3389/fmicb.2012.00012.

IGNACIO, C., GOMES, I. A. S., ORÉFICE, R. L. Polyurethane membranes with tunable surface properties for biomedical applications. **Journal Applied Polymer Science**. 2011. 121(6), 3501–3508. doi: 10.1002/app.34134.

IMRAN, M., KLOUJ, A., REVOL-JUNELLES, A.-M., & DESOBRY, S. Controlled release of nisin from HPMC, sodium caseinate, poly-lactic acid and chitosan for active packaging applications. **Journal of Food Engineering**. 2014, 143, 178–185. doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.06.04.

JAYANARAYANAN, K., THOMAS, S., JOSEPH, K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. 2008. 39(2), 164-175. doi: 10.1016/j.compositesa.2007.11.008.

JEONG, B., GUTOWSKA, A. Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications. **Trends in Biotechnology**. 2002. 20(7), 305–311. doi: 10.1016/S0167-7799(02)01962-5.

JIAN, J., XIANGBIN, Z., & XIANBO, H. An Overview on Synthesis, Properties and Applications of Poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**. 2020. doi:10.1016/j.aiepr.2020.01.001.

JIANG, X., LU, G., FENG, C., LI, Y., & HUANG, X. Poly(acrylic acid)-graft-poly(N-vinylcaprolactam): a novel pH and thermo dual-stimuli responsive system. **Polymer Chemistry**. 2013. 4(13), 3876. doi:10.1039/c3py00415e

JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ, L., ESTÉVEZ-HERNÁNDEZ, O., HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, M., DÍAZ, J. A., FARÍAS- SÁNCHEZ, M., & REGUERA, E. 3-mercaptopropionic acid surface modification of Cu-doped ZnO nanoparticles: Their properties and peroxidase conjugation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 2016, 489, 351–359. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.11.01.

JIMÉNEZ-MORALES, RAMOS-BALLESTEROS, A., BUCIO, E. Synthesis of Temperature- and pH-Sensitive Graft Copolymer Containing 2-(Diethylamino)ethyl Methacrylate and N-Vinylcaprolactam onto Silicone Rubber. **Open Journal of Polymer Chemistry**. 2016. 6 (3). doi:10.1016/j.jece.2020.103737

KAMAL, M. R., UTRACKI, L. A., & MIRZADEH, A. Rheology of Polymer Alloys and Blends. **Polymer Blends Handbook**. 2014. 725–873. doi: 10.1007/978-94-007-6064-6_9.

KARGARZADEH, H., GALESKI, A., & PAWLAK, A. PBAT green composites: Effects of kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties. **Polymer**. 2020, 122748. doi:10.1016/j.polymer.2020.122748.

KARIMI, M., SAHANDI ZANGABAD, P., GHASEMI, A., AMIRI, M., BAHRAMI, M., MALEKZAD, H., ASL, H., MAHDIEH, Z., BOZORGOMID, M., GHASEMI, A., BOYUK, M., HAMBLIN, M. Temperature-Responsive Smart Nanocarriers for Delivery Of Therapeutic Agents: Applications and Recent Advances. **ACS Applied Materials & Interfaces**. 2016. 8(33), 21107–21133. doi:10.1021/acsami.6b00371

KASKATEPE, B., KIYMACI, M. E., SUZUK, S., ERDEM, S. A., CESUR, S., & YILDIZ, S. Antibacterial effects of cinnamon oil against carbapenem resistant nosocomial *Acinetobacter baumannii* and *Pseudomonas aeruginosa* isolates. **Industrial Crops and Products**. 81, 191–194. doi: 10.1016/j.indcrop.2015.11.058.

KHANEGHAH, A. M., HASHEMI, S. M. B., & LIMBO, S. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. **Food and Bioproducts Processing**. 2018. 111, 1–19. doi: 10.1016/j.fbp.2018.05.001.

KHOSRAVANI, N., AHMADI, V., KAKANEJADIFARD, A. ADELI, M. Thermoresponsive and antibacterial two-dimensional polyglycerol-interlocked-polynipam for targeted drug delivery. **J. Nanostruct. Chem.** 2022. doi:10.1007/s40097-022-00514-0.

KIM, J., LEE, J. C., & KIM, G. Study on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch composites with polymeric methylenediphenyl diisocyanate. **Journal of Applied Polymer Science**. 2015. 132(16). doi: 10.1002/app.41884.

- KIM, SH., HYEONG-SEON, L., DEOK-SEON, R., SOO-JAE, C., DONG-SEOK, L. Antibacterial Activity of Silver-nanoparticles Against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. **Korean J. Microbiol. Biotechnol.** 2011, v.39, n.1, 77–85.
- KIM, Y., LEE, J., KIM, S., BAEK, K., & LEE, J. Cinnamon bark oil and its components inhibit biofilm formation and toxin production. **International Journal of Food Microbiology**. 2015. 195, 30–39. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2014.11.028.
- KIM, Y.-G., LEE, J.-H., GWON, G., KIM, S.-I., PARK, J. G., & LEE, J. Essential Oils and Eugenols Inhibit Biofilm Formation and the Virulence of *Escherichia coli* O157:H7. **Scientific Reports**. 2016, 6(1). doi:10.1038/srep36377.
- KIM, Y.-G., LEE, J.-H., KIM, S.-I., BAEK, K.-H., LEE, J. Cinnamon bark oil and its components inhibit biofilm formation and toxin production. **International Journal of Food Microbiology**. 2015, 195, 30–39. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2014.11.
- KIRSH, Y. E., YANUL, N. A., KALNINSH, K. K. Structural transformations and water associate interactions in poly-N-vinylcaprolactam–water system. **European Polymer Journal**. 1999. 35(2), 305–316. doi: 10.1016/S0014-3057(98)00114-1.
- KORTHALS, B., MORANT-MIÑANA, M. C., SCHMID, M., & MECKING, S. Functionalization of Polymer Nanoparticles by Thiol–Ene Addition. **Macromolecules**. 2010, 43(19), 8071–8078. doi:10.1021/ma100966w.
- KOUŘILOVÁ, H., SPĚVÁČEK, J., & HANYKOVÁ, L. ¹H NMR study of temperature-induced phase transitions in aqueous solutions of poly(N-isopropylmethacrylamide)/poly(N-vinylcaprolactam) mixtures. **Polymer Bulletin**. 2012. 70(1), 221–235. doi:10.1007/s00289-012-0831-x
- KOUŘILOVÁ, H., ŠŤASTNÁ, J., HANYKOVÁ, L., SEDLÁKOVÁ, Z., SPĚVÁČEK, J. ¹H NMR study of temperature-induced phase separation in solutions of poly(N-isopropylmethacrylamide-co-acrylamide) copolymers. **European Polymer Journal**. (2010). 46(6), 1299–1306. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.03.006
- KOZANOĞLU, S., ÖZDEMİR, T., USANMAZ, A. Polymerization of N-Vinylcaprolactam and Characterization of Poly(N-Vinylcaprolactam). **Journal Macromolecular Science**. 2011. 48(6), 467–477. doi: 10.1080/10601325.2011.573350.

KRISHNAIAH, D., ANISUZZAMAN, S. M., SHI, S. F., BONO, A. Effect of 3-Mercaptopropionic Acid on Polymerization of Thermo-Responsive Poly(N-Isopropylacrylamide). **Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology**. 2013. 365–370. doi:10.1007/978-1-4614-6208-8_43

KUJAWA, P., & WINNIK, F. M. Volumetric Studies of Aqueous Polymer Solutions Using Pressure Perturbation Calorimetry: A New Look at the Temperature-Induced Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) in Water and D₂O. **Macromolecules**. 2001. 34(12), 4130–4135. doi:10.1021/ma002082h

LAEKEMAN, G. M., VAN HOOFF, L., HAEMERS, A., BERGHE, D. A. V., HERMAN, A. G., & VLIETINCK, A. J. Eugenol a valuable compound for in vitro experimental research and worthwhile for further in vivo investigation. **Phytotherapy Research**. 1990, 4(3), 90–96. doi:10.1002/ptr.2650040304.

LAUKKANEN, A., VALTOLA, L., WINNIK, F. M., TENHU, H. Thermosensitive graft copolymers of an amphiphilic macromonomer and N-vinylcaprolactam: synthesis and solution properties in dilute aqueous solutions below and above the LCST. **Polymer**. 2005. 46(18), 7055–7065. doi:10.1016/j.polymer.2005.05.100.

LEBEDEV, V. T., TÖRÖK, G., CSER, L., KÁLI, G., & SIBILEV, A. I. (2002). Molecular dynamics of poly(N-vinylcaprolactam) hydrate. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(0), s478–s480. doi:10.1007/s003390101111.

LEE, H., AN, S., KIM, S., JEON, B., KIM, M., KIM, I. S. Readily Functionalizable and Stabilizable Polymeric Particles with Controlled Size and Morphology by Electrospray. **Sci Rep** 8. 2018, 15725. doi:10.1038/s41598-018-34124-0.

LEIMANN, F. V., FILHO, L. C., SAYER, C., ARAÚJO, P. H. H. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanoparticles prepared by a miniemulsion/solvent evaporation technique> effect of phbv molar mass and concentration. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. 2013. 30(2). doi: 10.1590/S0104-66322013000200014.

LI, R., JAY, J. A., & STENSTROM, M. K. Fate of antibiotic resistance genes and antibiotic-resistant bacteria in water resource recovery facilities. **Water Environment Research**. 2019. 91(1), 5–20. doi: 10.1002/wer.1008.

- LI, T., TANG, H., WU, P. Remarkable distinctions in the heat-induced phase transition processes of two poly(2-isopropyl-2-oxazoline)-based mixed aqueous solutions. **Soft Matter**. 2015. 11(15), 3046–3055. doi:10.1039/c5sm00186b.
- LI, X., LIU, W., YE, G., ZHANG, B., ZHU, D., YAO, LIU, Z., SHENG, X. Thermosensitive N-isopropylacrylamide–N-propylacrylamide-vinyl pyrrolidone terpolymers: Synthesis, characterization and preliminary application as embolic agents. **Biomaterials**. 2005. 26(34), 7002–7011. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.05.094
- LI, X., TAN, D., XIE, L., SUN, H., SUN, S., ZHONG, G., & REN, P. Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT. **Applied Clay Science**. 2018, 157, 218–226. doi:10.1016/j.clay.2018.02.005.
- LI, Y., KONG, D., & WU, H. Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC–MS and FTIR spectroscopy. **Industrial Crops and Products**. 2013, 41, 269–278. doi:10.1016/j.indcrop.2012.04.056.
- LIEN, Y., WU, T. Preparation and characterization of thermosensitive polymers grafted onto silica-coated iron oxide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2008. 326(2), 517–521. doi: 10.1016/j.jcis.2008.06.020.
- LOCHHEAD, R. Y. The Role of Polymers in Cosmetics: Recent Trends. **Cosmetic Nanotechnology**. 2007. 3–56. doi:10.1021/bk-2007-0961.ch001
- LOPES, F. A., SOARES, N. F. F., LOPES, C. C. P., SILVA, W. A. Desenvolvimento e caracterização de filmes de base celulósica incorporados com aldeído cinâmico. **Braz. J. Food Technol**. 2014, 17 (1). doi: 10.1590/bjft.2014.006.
- LOZINSKY, V. I., SIMENEL, I. A., KURSKAYA, E. A., KULAKOVA, V. K., GALAEV, I. Y., MATTIASSON, B., GRINBERGC, V.YA., GRINBERGC, N.V., KHOKHLOV, A. R. Synthesis of N-vinylcaprolactam polymers in water-containing media. **Polymer**. 2000 41(17), 6507–6518. doi:10.1016/s0032-3861(99)00844-7
- LUO, Z.-X., FOX, L., CUMMINGS, M., LOWERY, T. J., & DAVISO, E. New frontiers in in vitro medical diagnostics by low field T2 magnetic resonance relaxometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. 2016. 83, 94–102. doi:10.1016/j.trac.2016.02.025

MACCHIONE, M. A., GUERRERO-BELTRÁN, C., ROSSO, A. P., EUTI, E. M., MARTINELLI, M., STRUMIA, M. C., & MUÑOZ-FERNÁNDEZ, M. Á. Poly(N-vinylcaprolactam) Nanogels with Antiviral Behavior against HIV-1 Infection. **Scientific Reports**. 2019. 9(1). doi:10.1038/s41598-019-42150-9

MACEDO, T. C. P. **Processamento e caracterização da blenda poli (metacrilato de metila) (PMMA) com partículas elastoméricas e policarbonato (PC)**. 2017. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/23381>. Acesso em 10 de julho de 2023.

MACHADO, A. C. S. D. V. **Síntese e caracterização de oligômeros termossensíveis com grupos terminais reativos via polimerização radicalar controlada**. 2012. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte,

MAKHAEVA, E. E., TENHU, H., & KHOKHLOV, A. R. Conformational Changes of Poly(vinylcaprolactam) Macromolecules and Their Complexes with Ionic Surfactants in Aqueous Solution. **Macromolecules**. 1998. 31(18), 6112–6118. doi:10.1021/ma980158s

MALOW, M., WEHRSTEDT, K.-D., & MANOLOV, M. Thermal decomposition of AIBN Part A: Decomposition in real scale packages and SADT determination. **Thermochimica Acta**. 2015. 621, 1–5. doi:10.1016/j.tca.2015.06.013

MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. rev. e aum. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MARSILI, L.; DAL BO, M.; EISELE, G.; DONATI, I.; BERTI, F.; TOFFOLI, G. Characterization of Thermoresponsive Poly-N-Vinylcaprolactam Polymers for Biological Applications. **Polymers**. 2021, 13, 2639. doi: 10.3390/polym13162639.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of Radical Polymerization**. New York. John Wiley & Sons, 2002.

MCCABE, J., YAN, Z., AL NAIMI, O., MAHMOUD, G., & ROLLAND, S. Smart materials in dentistry. **Australian Dental Journal**. 2011. 56, 3–10. doi:10.1111/j.1834-7819.2010.01291.x

MEDEIROS, S. F., BARBOZA, J. C. S., GIUDICI, R., & SANTOS, A. M. Thermally-sensitive and Biocompatible Poly(N-vinylcaprolactam): A Kinetic Study of Free Radical Polymerization in Ethanol. **Journal of Macromolecular Science, Part A**. 2013. 50(7), 763–773. doi: 10.1080/10601325.2013.792662.

MEDEIROS, S. F., BARBOZA, J. C. S., RÉ, M. I., GIUDICI, R., SANTOS, A. M. Solution polymerization of N-vinylcaprolactam in 1,4-dioxane. Kinetic dependence on temperature, monomer, and initiator concentrations. **Journal Applied Polymer Science**. 2010. 118(1), 229–240. doi: 10.1002/APP.32204.

MEDEIROS, S. F. **Obtenção de nanopartículas magnéticas sensíveis a estímulos para aplicações biomédicas**. 2010. Tese (Doutorado em Materiais Aplicados ao Meio Ambiente) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010. doi:10.11606/T.97.2010.tde-20082013-150509. Acesso em: 2023-07-18.

MEEUSSEN, F., NIES, E., BERGHMANS, H., VERBRUGGHE, S., GOETHALS, E., PREZ, F. D. Phase behaviour of poly(N-vinyl caprolactam) in water. **Polymer**. 2000. 41(24), 8597-8602. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00255-X.

MELLATI, A., VALIZADEH KIAMAHALLEH, M., DAI, S., BI, J., JIN, B., & ZHANG, H. Influence of polymer molecular weight on the in vitro cytotoxicity of poly (N-isopropylacrylamide). **Materials Science and Engineering: C**. 2016, 59, 509–513. doi:10.1016/j.msec.2015.10.043.

MILLEZI, A. F., COSTA, K. A. D., OLIVEIRA, J. M., LOPES, S. P., PEREIRA, M. O., & PICCOLI, R. H. Antibacterial and anti-biofilm activity of cinnamon essential oil and eugenol. **Ciência Rural**, 49(1). doi: 10.1590/0103-8478cr20180314.

MITTAL, V. **Functional polymer blends: synthesis, properties, and performance**. CRC Press Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway, 2012, 344 p.

MOAD, G. Radical Polymerization. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. 2012. 59–118. doi:10.1016/b978-0-444-53349-4.00063-7

MOHAMMED, M. N., YUSOH, K. B., SHARIFFUDDIN, J. H. B. H. Poly(N-vinyl caprolactam) thermoresponsive polymer in novel drug delivery systems: A review. **Materials Express**. 2018. 8(1), 21–34. doi:10.1166/MEX.2018.1406.

MOHANTY, S., & NAYAK, S. K. Biodegradable Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and Organically Modified Layered Silicates. **Journal of Polymers and the Environment**. 2012, 20(1), 195–207. doi:10.1007/s10924-011-0408-z.

MONNERY, B. D., WRIGHT, M., CAVILL, R., HOOGENBOOM, R., SHAUNAK, S., STEINKE, J. H. G., & THANOU, M. Cytotoxicity of polycations: Relationship of molecular weight and the hydrolytic theory of the mechanism of toxicity. **International Journal of Pharmaceutics**. 2017, 521(1-2), 249–258. doi:10.1016/j.ijpharm.2017.02.048.

MORELLI, C. L., BELGACEM, M. N., BRANCIFORTI, M. C., C. B. SALON, M., BRAS, J., & BRETAS, R. E. S. Nanocomposites of PBAT and cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization and melt extrusion. **Polymer Engineering & Science**. 2016, 56(12), 1339–1348. doi:10.1002/pen.24367.

MORELLI, C.L. **Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis**. 2014. 226 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014. Acessado em 2023/02/25.

NAGASE, K., YAMATO, M., KANAZAWA, H., OKANO, T. Poly(N -isopropylacrylamide)-based thermoresponsive surfaces provide new types of biomedical applications. **Biomaterials**. 2018. 153, 27–48. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.10.026>

NAZZARO, F., FRATIANNI, F., DE MARTINO, L., COPPOLA, R., DE FEO, V. Effect of Essential Oils on Pathogenic Bacteria. **Pharmaceutics**. 2013, 6(12), 1451–1474. doi:10.3390/ph6121451.

NURDJANNAH, N., & BERMAWIE, N. Cloves. **Handbook of Herbs and Spices**. 2012., 197–215. doi:10.1533/9780857095671.197.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. 4th ed. New York. John Wiley & Sons, 2004.

OZEL, B., UGUZ, S. S., KILERCIOGLU, M., GRUNIN, L., & OZTOP, M. H. Effect of different polysaccharides on swelling of composite whey protein hydrogels: A low field (LF) NMR relaxometry study. **Journal of Food Process Engineering**. 2016. 40(3), e12465. doi:10.1111/jfpe.12465

PAMIES, R., CIFRE, J. G. H., MARTÍNEZ, M. C. L., TORRE, J. C. Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures. **Colloid and Polymer Science**. 2008. 286(11), 1223–1231. doi: 10.1007/S00396-008-1902-2.

PASPARAKIS, G., & TSITSILIANIS, C. LCST Polymers: Thermoresponsive Nanostructured Assemblies towards Bioapplications. **Polymer**. 2020. 123146. doi: 10.1016/j.polymer.2020.123146.

PATENAUDE, M., & HOARE, T. Injectable, Degradable Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels. **ACS Macro Letters**. 2012, 1(3), 409–413. doi:10.1021/mz200121k.

PELISSARI, F. M., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F., & PINEDA, E. A. G. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch–Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 2009, 57(16), 7499–7504. doi:10.1021/jf9002363.

PEREIRA, L. A. S., SILVA, P. C., PAGNOSSA, J. P., MIRANDA, K. W. E., MEDEIROS, E. S., PICCOLI, R. H., OLIVEIRA, J. E. Antimicrobial zein coatings plasticized with garlic and thyme essential oils. **Braz. J. Food Technol**. 2019, 22. doi: 10.1590/1981-6723.13518.

PINTO, G.P. **Reações de carbociclicação radicalar de orto e meta-iodobenzamidas derivadas de d-glicose visando à obtenção de macrolactamas, potenciais agentes bioativos**. 2008. 170f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

PIROZZI, N. M., KUIPERS, J., GIEPMANS, B. N. G. Sample preparation for energy dispersive X-ray imaging of biological tissues. **Methods in Cell Biology**. 2021, 162, p.89-114. doi:10.1016/bs.mcb.2020.10.023.

PONCE-VARGAS, S.M., CORTEZ-LEMUS, N. A., LICEA-CLAVERIE, A. Preparation of poly(N-vinylcaprolactam) (NVCL) and statistical copolymers of NVCL with variable cloud point temperature by using a tritiocarbonate RAFT agent. **Macromolecular Symposia**. 2013. 325-326 (1), 56–70. doi: 10.1002/masy.201200045.

PRABAHARAN, M., GRAILER, J. J., STEEBER, D. A., GONG, S. Stimuli-responsive chitosan-graft-poly(n-vinylcaprolactam) as a promising material for controlled hydrophobic drug delivery. **Macromolecular Bioscience**. 2008. 8(9), 843–851. doi: 10.1002/MABI.200800010.

PRASEPTIANGGA, D., RAHMAWATI, A., MANUHARA, G. J., KHASANAH, L. U., UTAMI, R. Effects of Plasticizer and Cinnamon Essential Oil Incorporation on Mechanical and Water Barrier Properties of Semirefined Iota-Carrageenan-based Edible Film. **Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.** 2021, 828 012034. doi: 10.1088/1755-1315/828/1/012034.

QADER, I.N., KOK, M., DAGDELEN, F., AYDOGDU, Y. A review of smart materials: researches and applications. **El-Cezeri**. 2019. 6(3), 755–788. doi: 10.31202/ECJSE.562177.

QUENTAL, A. C., CARVALHO, F. P. DE, TADA, E. DOS S., & FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**. 2010, 33(2), 438–446. doi:10.1590/s0100-40422010000200035.

RAO, K. M., RAO, K. S. V. K., SUDHAKAR, P., RAO, K. C., SUBHA, M. C. S. Synthesis and Characterization of biodegradable Poly (Vinyl caprolactam) grafted on to sodium alginate and its microgels for controlled release studies of an anticancer drug. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, 2013. 3 (6), 61-69. doi: 10.7324/JAPS.2013.3609.

REDAELLI, F., SORBONA, M., & ROSSI, F. Synthesis and processing of hydrogels for medical applications. **Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications**. 2017. 205–228. doi:10.1016/b978-0-08-100262-9.00010-0

RIBEIRO, L. S., SALA, R. L., DE JESUS, L. A. O., CRUZ, S. A., & CAMARGO, E. R. Analyzing the Effects of Silica Nanospheres on the Sol–Gel Transition Profile of Thermosensitive Hydrogels. **Langmuir**. 2021. 37(24), 7373–7379. doi:10.1021/acs.langmuir.1c00723

ROBINSON, J. M., BARRETT, S. R., NHOY, K., PANDEY, R. K., PHILLIPS, J., RAMIREZ, O. M., & RODRIGUEZ, R. I. Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Sulfur in Biomass. **Energy & Fuels**. 2009, 23(4), 2235–2241. doi:10.1021/ef800920y.

RUAN, R. R., HAN, J., CHEN, P. L., & MARTINEZ, B. C. Pulse NMR study of structural characteristics of temperature-sensitive hydrogel **Biotechnology Techniques**. 1997. 11(4), 257–260. doi:10.1023/a:1018442622707

SALA, R. L., VENÂNCIO, T., CAMARGO, E. R. Probing the Structural Dynamics of the Coil–Globule Transition of Thermosensitive Nanocomposite Hydrogels. **Langmuir**. 2021, 37, 4, 1531–1541. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03079>

SALA, R. L. **Hidrogéis Nanocompósitos Termossensíveis Aplicados no Crescimento de Células–tronco Mesenquimais e Condrócitos para a Engenharia Tecidual**. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

SALA, R. L., GONÇALVES, R. H., CAMARGO, E. R., LEITE, E. R. Thermosensitive poly(N-vinylcaprolactam) as a transmission light regulator in smart windows. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**. 2018. 86, 266–272. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.06.037>.

SALA, R. L., KWON, M. Y., KIM, M., GULLBRAND, S. E., HENNING, E. A., MAUCK, R. L., CAMARGO, E. R., BURDICK, J. A. Thermosensitive poly(n-vinylcaprolactam) injectable hydrogels for cartilage tissue engineering. **Tissue engineering Part A**. 2017. 23 (17–18). doi: 10.1089/ten.tea.2016.0464.

SANLA-EAD, N., JANGCHUD, A., CHONHENCHOB, V., & SUPPAKUL, P. Antimicrobial Activity of Cinnamaldehyde and Eugenol and Their Activity after Incorporation into Cellulose-based Packaging Films. **Packaging Technology and Science**. 2011, 25(1), 7–17. doi:10.1002/pts.952.

SANTOS, A. L. DOS, SANTOS, D. O., FREITAS, C. C. DE, FERREIRA, B. L. A., AFONSO, I. F., RODRIGUES, C. R., & CASTRO, H. C. Staphylococcus aureus: visitando uma cepa de importância hospitalar. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**. 2007, 43(6), 413–423. doi:10.1590/s1676-24442007000600005.

SCHATTLING, P., JOCHUM, F. D., THEATO, P. Multi-stimuli responsive polymers – the all-in-one talents. **Polym. Chem**. 2014. 5(1), 25–36. doi:10.1039/c3py00880k.

SCHILD, H. G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application. **Progress in Polymer Science**. 1992. 17(2), 163–249. doi:10.1016/0079-6700(92)90023-r

SCHMALJOHANN, D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**. 2006. 58(15), 1655–1670. doi:10.1016/j.addr.2006.09.020.

SEO, S. D., PAIK, H. J., LIM, D. H., LEE, J. D. Effects of poly(n-vinylcaprolactam) molecular weight and molecular weight distribution on methane hydrate formation. **Energy Fuels**. 2017. 31 (6), 6358-6363. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00318.

SHANKAR, S., & RHIM, J.-W. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT - Food Science and Technology**. 2016, 72, 149–156. doi:10.1016/j.lwt.2016.04.054.

SHAO, L., HU, M., CHEN, L., XU, L., BI, Y. RAFT polymerization of Nvinylcaprolactam and effects of end group on the thermal response of poly(N-vinylcaprolactam). **Reactive and Functional Polymers**. 2012. 72(6), 407–4130. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.002.

SHAPIRO, Y. E. Structure and dynamics of hydrogels and organogels: An NMR spectroscopy approach. *Progress in Polymer Science*. 2011. 36(9), 1184-1253. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.04.002.

SHI, X. Q., ITO, H., & KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**. 2005. 46(25), 11442–11450. doi: 10.1016/j.polymer.2005.10.065.

SHIKI, P. S. **Produção De Benzoato De Benzila Por Rota Enzimática Em Meio Orgânico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

SI, X., GUO, L. WANG, Y., LAU, K. Preparation and study of polypropylene/polyethylene terephthalate composite fibres. **Composites Science and Technology**. 2008. 68(14), 2943-2947. doi: 10.1016/j.compscitech.2007.11.008.

SIDDIQUE, A. B., MIZANUR RAHMAN, S. M., & HOSSAIN, M. A. Chemical composition of essential oil by different extraction methods and fatty acid analysis of the leaves of *Stevia Rebaudiana* Bertoni. **Arabian Journal of Chemistry**. 2016. 9, S1185–S1189. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.01.004.

SILVA, E. A. J., SILVA, V. P., ALVES, C. C. F., ALVES, J. M., SOUCHIE, E. L., BARBOSA, L. C. A. Harvest time on the content and chemical composition of essential from leaves of guava. **Ciência Rural**. 2016. 46(10), doi: 10.1590/0103-8478cr20150947.

SILVA, I. D. L., ANDRADE, M. F., CAETANO, V. F., HALLWAS, F., BRITO, A. M. S. S., VINHAS, G. M. Development of active PHB/PEG antimicrobial films incorporating clove essential oil. **Polímeros**. 2020. 30(2). doi: 10.1590/0104-1428.09319.

SILVA, P. P. O., ARAUJO, P. L. B., LIMA, T. B. S., ARAUJO, E. S. The Influence of Environmental Stress Cracking (ESC) and Gamma Irradiation on the Mechanical Properties of Polycarbonate: Study of Synergistic Effects. **Materials Research**. 2022. 25. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2021-0342.

SIMMONS, DAVID SAMUEL. **Phase and conformational behavior of LCST-driven stimuli responsive polymers**. 2009. 195 f. Dissertação (mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Texas, Austin. Disponível em: <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/18155?show=full>. Acesso em: 01 de Julho de 2023.

SONG, K., YANG, Y., WU, S., ZHANG, Y., FENG, S., WANG, H., LIU, T. In vitro culture and harvest of BMMSCs on the surface of a novel thermosensitive glass microcarrier. **Materials Science and Engineering: C**. 2016. 58, 324–330. DOI: 10.1016/j.msec.2015.08.033.

SOUSA, J. C., ARRUDA, S. A., LIMA, J. C., WELLEN, R. M. R., CANEDO, E. L., ALMEIDA, Y. M. B. Crystallization kinetics of poly (butylene adipate terephthalate) in biocomposite with coconut fiber. *Matéria (Rio J.)*. 2019, 24 (3). doi: 10.1590/S1517-707620190003.0734.

SPĚVÁČEK, J., DYBAL, J., STAROVOYTOVA, L., ZHIGUNOV, A., & SEDLÁKOVÁ, Z. Temperature-induced phase separation and hydration in poly(N-vinylcaprolactam) aqueous solutions: a study by NMR and IR spectroscopy, SAXS, and quantum-chemical calculations. **Soft Matter**. 2012. 8(22), 6110. doi:10.1039/c2sm25432h

SPONCHIONI, M., PALMIERO, C. U., MOSCATELLI, D. Thermo-responsive polymers: Applications of smart materials in drug delivery and tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**. 2019. 102, 589–605. DOI: 10.1016/J.MSEC.2019.04.069.

SUN, N., JI, R., ZHANG, F., SONG, X., XIE, A., LIU, J., ... ZHANG, S. Structural evolution in poly(acrylic-co-acrylamide) pH-responsive hydrogels by low-field NMR. **Materials Today Communications**. 2019. 100748. doi:10.1016/j.mtcomm.2019.100748

SUN, Y., ZHANG, M., BHANDARI, B., & YANG, P. Intelligent detection of flavor changes in ginger during microwave vacuum drying based on LF-NMR. **Food Research International**. 2019. 119, 417–425. doi:10.1016/j.foodres.2019.02.019

TAVARES, L. B.; ITO, N. M.; SALVADORI, M. C.; DOS SANTOS, D. J.; ROSA, D. S. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, v. 67, p. 169-176, 2018.

TEOTIA, A. K., SAMI, H. KUMAR, A. Thermo-responsive polymers: structure and design of smart materials. **Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications**. 2015. 3–43. doi: 10.1016/B978-0-85709-713-2.00001-8.

TROMBETTA, D., CASTELLI, F., SARPIETRO, M. G., VENUTI, V., CRISTANI, M., DANIELE, C., SAIJA, A., MAZZANTI, G., BISIGNANO, G. Mechanisms of Antibacterial Action of Three Monoterpenes. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**. 2005, 49(6), 2474–2478. doi:10.1128/aac.49.6.2474-2478.2005.

URINOV, E., KIRGIZBAYEVA, M. Y., KOSIMOV, A. S., RASHIDOVA, S. S. Some conformational parameters of poly(vinylpyrrolidone), poly(vinylcaprolactam) and their copolymers in dilute solutions. **Polymer Science U.S.S.R.** 1989. 31(3), 666–672. doi: 10.1016/0032-3950(89)90249-9.

USANMAZ, A., ÖZDEMİR, T., & POLAT, Ö. Solid State Polymerization of N-vinylcaprolactam via Gamma Irradiation and Characterization. **Journal of Macromolecular Science, Part A**. 2009, 46(6), 597–606. doi:10.1080/10601320902851868.

UTRACKI, L. A. Compatibilization of Polymer Blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. 2008. 80(6), 1008–1016. doi:10.1002/cjce.5450800601

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2002.

VANCOILLIE, G., FRANK, D., & HOOGENBOOM, R. Thermoresponsive poly(oligo ethylene glycol acrylates). **Progress in Polymer Science**. 2014. 39(6), 1074–1095. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.02.005.

VASCONCELOS, N. G., CRODA, J., & SIMIONATTO, S. Antibacterial mechanisms of cinnamon and its constituents: A review. **Microbial Pathogenesis**. 2018. 120, 198–203. doi: 10.1016/j.micpath.2018.04.036.

VIEIRA, M. E. M.; SILVA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. C.; PERRONE, I. T.; STEPHANI, R. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) coupled with scanning electron microscope (SEM): fundamentals and applications in dairy products. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 10, p. e262101018622, 2021. doi: 10.33448/rsd-v10i10.18622.

VIHOLA, H., LAUKKANEN, A., VALTOLA, L., TENHU, H., & HIRVONEN, J. Cytotoxicity of thermosensitive polymers poly(N-isopropylacrylamide), poly(N-vinylcaprolactam) and amphiphilically modified poly(N-vinylcaprolactam). **Biomaterials**. 2005. 26(16), 3055–3064. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.09.008

VUKSANOVIĆ, M. M., HEINEMANN, R. J. Chapter 10 - Micro and nanoscale morphology characterization of compatibilized polymers blends by microscopy. **Compatibilization of Polymer Blends**. 2020. 299-330. doi:10.1016/B978-0-12-816006-0.00010-4.

WAN, D., PU, H., & YANG, G. Highly efficient condensation of hydroxyl-terminated polyethylene oxide with 3-mercaptopropionic acid catalyzed by hafnium salt. **Reactive and Functional Polymers**. 2008, 68(2), 431–435. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.11.006.

WANG, D., LI, D., KELLAND, M., CAI, H., WANG, J., XU, Y., LU, P., DONG, J. Unraveling Amphiphilic Poly(N-vinylcaprolactam)/Water Interface by Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry: Control of Clathrate Hydrate Formation Kinetics. **Langmuir**. 2022, 38, 15, 4774–4784. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00472>

WANG, L., LIU, F., JIANG, Y., CHAI, Z. LI, P., CHENG, Y., JING, H. LENG, X. Synergistic antimicrobial activities of natural essential oils with chitosan films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 2011. 59(23), 12411-12419. doi: 10.1021/jf203165k.

WANG, S., XING, Q. Preparation and in vitro biocompatibility of PBAT and chitosan composites for novel biodegradable cardiac occluders. **e-Polymers**. 2022, v.22, n.1, p. 705-718. doi:10.1515/epoly-2022-0064.

WANG, Y., HUAN, L., LIANG, H., DING, X., MI, J. Foaming biocompatible and biodegradable PBAT/PLGA as fallopian tube stent using supercritical carbon dioxide. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. 2022. 47, 245-253. doi: 10.1016/j.cjche.2021.04.028.

WARD, M. A., & GEORGIU, T. K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. **Polymers**. 2011. 3(3), 1215–1242. doi:10.3390/polym3031215

WU, X.-R., ZHANG, J., ZHANG, J.-H., XIAO, Y.-P., HE, X., LIU, Y.-H., & YU, X.-Q. Amino Acid-Linked Low Molecular Weight Polyethylenimine for Improved Gene Delivery and Biocompatibility. **Molecules**. 2020, 25(4), 975. doi:10.3390/molecules25040975.

XU, F., JIN, X., ZHANG, L., & CHEN, X. D. Investigation on water status and distribution in broccoli and the effects of drying on water status using NMR and MRI methods. **Food Research International**. 2017, 96, 191–197. doi:10.1016/j.foodres.2017.03.041.

YUAN, K., SONG, T., WANG, D., ZHANG, X., GAO, X., ZOU, Y., HU, W. Effective and Selective Catalysts for Cinnamaldehyde Hydrogenation: Hydrophobic Hybrids of Metal-Organic Frameworks, Metal Nanoparticles, and Micro- and Mesoporous Polymers. **Angewandte Chemie International Edition**. 2018, 57(20), 5708–5713. doi:10.1002/anie.201801289.

ZEHETMEYER, G. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de PBAT com incorporação de nisina**. 2016. 200 f. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/143867/000996944.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 18 de julho de 2023.

ZEHETMEYER, G.; MEIRA, S. M. M.; SCHEIBEL, J. M.; DE OLIVEIRA, R. V. B.; BRANDELLI, A.; SOARES, S. M. D. Influence of melt processing on biodegradable nisinPBAT films intended for active food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43212-43221, 2016.

ZHANG, Q., HOOGENBOOM, R. Polymers with upper critical solution temperature behavior in alcohol/water solvent mixtures. **Progress in Polymer Science**. 2015. 48, 122–142. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.02.003

ZHANG, Q., JIANG, M., WANG, G., & ZHOU, G. A Novel Biobased High Toughness PBAT/PEF Blends: Morphology, Thermal Properties, Crystal Structure and Mechanical Properties. **New Journal of Chemistry**. 2020. doi:10.1039/c9nj04861h.

ZHANG, Q., WEBER, C., SCHUBERT, U. S., & HOOGENBOOM, R. Thermoresponsive polymers with lower critical solution temperature: from fundamental aspects and measuring techniques to recommended turbidimetry conditions. **Materials Horizons**. 2017. 4(2), 109–116. doi:10.1039/c7mh00016b

ZHONG, B., TANG, Y., CHEN, Y., LUO, Y., JIA, Z., JIA, D. Improvement of UV aging resistance of PBAT composites with silica-immobilized UV absorber prepared by a facile method. **Polymer Degradation and Stability**. 2023, 211. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110337

ZHU, H., DU, M., FOX, L., & ZHU, M. Bactericidal effects of Cinnamon cassia oil against bovine mastitis bacterial pathogens. **Food Control**. 2016. 66, 291–299. doi:10.1016/j.foodcont.2016.02.013.

ANEXO A – ANÁLISE DE GC-MS DO ÓLEO ESSENCIAL DA CASCA DE CANELA DA MARCA LASZLO



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química / Colegiado de Extensão
Telefax : (31) 3409-5724 – e-mail: núcleo@qui.ufmg.br

UFMG

CERTIFICADO DE ANÁLISE QUÍMICA

Solicitante: LASZLO AROMATERAPIA LTDA. CNPJ: 07.997.093/0001-10

ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA

Nome comercial: Canela da China.

Lote: cassia01

Nomenclatura botânica: Cinnamomum cassia.

Extração: Destilação por arraste a vapor.

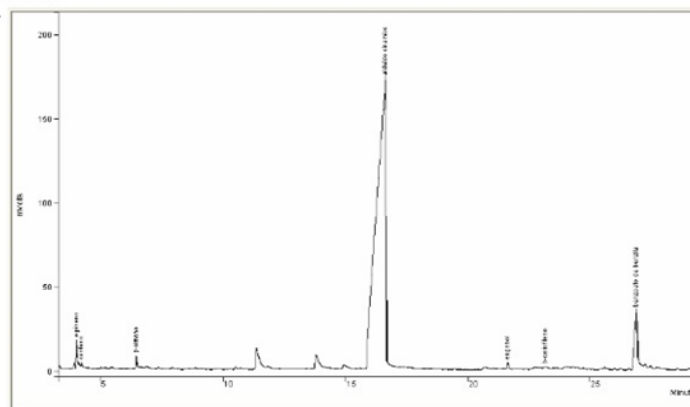
Método de cultivo: convencional.

Parte da planta: casca.

Origem: China.

Composição Química:

Pico	Constituinte ID	%
1	α -pineno	1,2
2	canfeno	0,4
3	p-cimeno	0,5
10	aldeído cinâmico	83,9
12	eugenol	0,4
14	β -cariofileno	0,2
16	benzoato de benzila	6,8



Método de análise:

Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
Coluna: HP1 25m x 0,25mm (HP). Temperaturas: Coluna: 40°C (3min), 3°C/min, até 150°C.
Injetor: 250°C Split: 1/200. Detector FID: 250°C. V. volume de injeção: 1 µl (conc 0,5% em hexano)

Obs: Picos menores que 0,1% foram excluídos

Dra. Vany Ferraz
Laboratório de Cromatografia
Departamento de Química – UFMG
vanyferraz@ufmg.br
Belo Horizonte, 06/10/2008