



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

CECILÂNE REGINA DIOCLECIA DA SILVA RIBEIRO DE ASSIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI(N-VINILCAPROLACTAMA)
COPOLIMERIZADO COM POLI (BUTILENO SUCCINATO) POR VIA QUÍMICA**

Recife

2024

CECILÂNE REGINA DIOCLECIA DA SILVA RIBEIRO DE ASSIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI(N-VINILCAPROLACTAMA)
COPOLIMERIZADO COM POLI (BUTILENO SUCCINATO) POR VIA QUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciências de Materiais
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para obtenção do
título de mestre em Ciências de
Materiais

Área de concentração: Materiais não
metálicos.

Orientador (a): Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Coorientador (a): Profa. Dra. Carolina Lipparelli Morelli

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Assis, Cecilâne Regina Dioclecia da Silva Ribeiro de.

Síntese e caracterização de poli(N-vinilcaprolactama) copolimerizado com poli (butileno succinato) por via química / Cecilâne Regina Dioclecia da Silva Ribeiro de Assis. - Recife, 2025.

77f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, 2024.

Orientação: Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Coorientação: Carolina Lipparelli Morelli.

Inclui referências.

1. Síntese; 2. Copolímero; 3. Termorresponsividade; 4. Poli(N-vinylcaprolactama); 5. Poli(butileno succinato). I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. II. Morelli, Carolina Lipparelli. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CECILÂNE REGINA DIOCLECIA DA SILVA RIBEIRO DE ASSIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI(N-VINILCAPROLACTAMA) COPOLIMERIZADO COM POLI(BUTILENO SUCCINATO) POR VIA QUÍMICA

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 Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29/07/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª. Dr^ª. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

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

AGRADECIMENTOS

Sou infinitamente agradecida ao meu Deus (Yahweh), pelo seu cuidado nos mínimos detalhes, providenciando tudo que foi necessário. Proporcionou-me vida, saúde e continua suprimindo as minhas necessidades ao longo dessa jornada.

Meu amoroso marido Guilherme de Assis, agradeço a compreensão, incentivo e apoio. Você é maravilhoso! Não poderia ir tão longe se não fosse você ao meu lado.

Sou muito feliz pelo privilégio de ter as professoras Yêda e Carolina (Carol) como minhas orientadoras. Vocês são pessoas incríveis! Sou imensamente agradecida pelos ensinamentos, orientação cuidadosa, presente e atenciosa. Pela paciência, oportunidade e credibilidade ao depositar em mim confiança, e permitir trabalhar em seu grupo de pesquisa. E pelo ótimo convívio ao longo desses anos de trabalho. Com certeza vocês contribuíram para o meu desenvolvimento enquanto pesquisadora, mas principalmente colaboraram para eu ser uma pessoa melhor.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa que foram e são imprescindíveis, Grazielle Cerqueira (Grazi), Djalma Oliveira, Rhodivam Feitosa, Cristiane Ramos, Alessandra Sousa, Michele Andrade e Mariana Alves muito obrigada pelas palavras de incentivo, disponibilidade em ajudar, paciência em ensinar e sanar muitas de minhas dúvidas. Principalmente você Grazi, sem a sua ajuda não seria possível chegar até aqui.

Aos meus amigos de turma, Daniella Andrade, Maria Alice, Johanny Dark, Bruno Teti, João Avellar e Nélia Lima, vocês estiveram comigo em quase todas as disciplinas. Muito obrigada pela amizade, apoio e parceria.

Agradeço a Universidade Federal de Pernambuco pelo ambiente de estudo e desenvolvimento da pesquisa. Não seria possível sem a estrutura disposta pela universidade.

Agradeço ao Laboratório de Polímeros e Nanocompósitos no Departamento de Energia Nuclear, por disponibilizar o laboratório e equipamentos para realização das análises, e a Central Analítica da UFPE por realizar algumas análises do material.

Agradeço ao Centro multiusuário de pesquisa e caracterização de materiais, na Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade de Santo Agostinho pela disponibilidade e prontidão em ajudar na caracterização dos materiais.

Agradeço ao laboratório de Mesomagnetismo (MESOMAG) pela gentileza de realizar análises específicas em conjunto com o laboratório do Programa de Pós-graduação em Ciências de Materiais (PPGMTr), especialmente a Adriana Carvalho pela disponibilidade em ajudar.

Agradeço a todo o corpo docente e coordenação do PPGMTr pela colaboração no meu

desenvolvimento enquanto discente e pesquisadora.

A FACEPE pelo apoio financeiro (ibpg-1095-3.03/22), viabilizando a efetivação desse projeto e desenvolvimento da ciência, como também ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais (PGMTR) da UFPE.

Enfim, a todos que me auxiliaram de alguma forma, direta ou indiretamente, sou muito agradecida.

“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada. Caminhando e
semeando, no fim, terás o que colher.”

Cora Coralina

RESUMO

Os polímeros inteligentes, que respondem a estímulos externos, oferecem propriedades físico-químicas adaptáveis, o que os tornam versáteis em diversas áreas de aplicação, sendo amplamente estudados pelas indústrias alimentícia, farmacêutica e biomédica. Uma classe notável desses polímeros são os termorresponsivos, como o poli(N-vinilcaprolactama) (PNVCL). O PNVCL exibe uma transição de fase próxima à temperatura corporal, apresentando caráter anfifílico com a variação de temperatura, além de ser biocompatível e ter baixa toxicidade. Suas propriedades e processabilidade podem ser alteradas através da combinação com outros polímeros, como no caso da copolimerização. O presente trabalho objetivou o estudo e o desenvolvimento do copolímero poli(N-vinilcaprolactama)-co- poli(butileno succinato), PNVCL-co-PBS, por meio de síntese orgânica. O poli (butileno succinato), (PBS) foi escolhido por ser um polímero biocompatível, biodegradável e facilmente processável no estado fundido, com aplicabilidade em diversos setores, embora sua aplicação na área biomédica ainda seja pouco explorada. Os precursores do copolímero foram sintetizados em laboratório e, após caracterização, foram utilizados na síntese do copolímero PNVCL-co-PBS (rendimento 85%). As características físicas e químicas dos materiais desenvolvidos foram avaliadas por meio de técnicas como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR), cromatografia de permeação em gel (GPC) e, viscosimetria, termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Além disso, a termorresponsividade dos materiais foi analisada através dos ensaios de ponto de nuvem e medição do ângulo de contato. Os resultados de FTIR confirmaram a formação dos homopolímeros de PNVCL-COOH (rendimento 10%-59%) e PBS (rendimento 85%). Os termogramas (TGA) e suas derivadas (DTG) indicaram estabilidade térmica do copolímero indicando que não sofreu alteração significativa quando comparado aos homopolímeros precursores. A avaliação do LCST pelo ponto de nuvem revelou que o PNVCL-COOH obtido apresentou mudança de comportamento em 32° C. Para o PBS não houve alteração de fase. As medidas do ângulo de contato do homopolímero PNVCL-COOH confirmaram a maior hidrofiliabilidade do polímero abaixo da sua LCST e menor molhabilidade da água acima da LCST, para o PBS não houve alteração significativa, e para o copolímero foi possível perceber pouca variação no ângulo de contato, tendo comportamento semelhante ao PBS.

Palavras-chave: Síntese, copolímero, Termorresponsividade; poli(*N*-vinylcaprolactama); poli (butileno succinato).

ABSTRACT

Smart polymers, which respond to external stimuli, offer adaptable physicochemical properties, which make them versatile in several application areas, being widely studied by the food, pharmaceutical and biomedical industries. A notable class of these polymers are the thermoresponsive ones, such as poly(N-vinylcaprolactam) (PNVCL). PNVCL exhibits a phase transition close to body temperature, presenting an amphiphilic character with temperature variation, in addition to being biocompatible and having low toxicity. Its properties and processability can be altered through combination with other polymers, as in the case of copolymerization. The present work aimed to study and develop the copolymer poly(N-vinylcaprolactam)-co-poly(butylene succinate), PNVCL-co-PBS, by means of organic synthesis. Poly(butylene succinate) (PBS) was chosen because it is a biocompatible, biodegradable and easily processable polymer in the molten state, with applicability in several sectors, although its application in the biomedical area is still little explored. The precursors of the copolymer were synthesized in the laboratory and, after characterization, were used in the synthesis of the PNVCL-co-PBS copolymer (85% yield). The physical and chemical characteristics of the developed materials were evaluated by techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection (FTIR-ATR), gel permeation chromatography (GPC) and viscometry, thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). In addition, the thermoresponsivity of the materials was analyzed through cloud point tests and contact angle measurement. The FTIR results confirmed the formation of PNVCL-COOH (10%-59% yield) and PBS (85% yield) homopolymers. The thermograms (TGA) and their derivatives (DTG) indicated thermal stability of the copolymer, indicating that it did not undergo significant changes when compared to the precursor homopolymers. The evaluation of the LCST by the cloud point revealed that the PNVCL-COOH obtained presented a change in behavior at 32° C. For PBS, there was no phase change. The contact angle measurements of the PNVCL-COOH homopolymer confirmed the greater hydrophilicity of the polymer below its LCST and lower water wettability above the LCST. For PBS, there was no significant change, and for the copolymer, it was possible to perceive little variation in the contact angle, with a behavior similar to PBS.

Keywords: Synthesis, copolymer, Thermoresponsiveness; poly(N-vinylcaprolactam);

poly(butylene succinate).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática dos principais tipos de estímulos de polímeros inteligentes.	12
Figura 2. Algumas aplicações de materiais termorresponsivos.	13
Figura 3. Uma representação esquemática do comportamento de fase de soluções poliméricas para USCT (a) e LCST (b)	14
Figura 4. Representação esquemática das aplicações do PNVCL.	16
Figura 5. Estrutura química do Poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL).	17
Figura 6. Estruturas químicas do monômero NVCL.	18
Figura 7. Representação do mecanismo de reação simples de esterificação de Steglich.	19
Figura 8. Mecanismo de obtenção do intermediário O-acil-ureia.	20
Figura 9. Mecanismo de Formação do éster e eliminação do DHU.	20
Figura 10. Estrutura química do DMAP	20
Figura 11. Mecanismo de ação do DMAP.	21
Figura 12. Esquema do mecanismo de acoplamento de ácidos carboxílicos com álcoois, utilizando como ativador a DCC (2) e como catalisador a o DMAP (7)	22
Figura 13. Sistema reacional empregado para a obtenção de PNVCL-b-mPEG.	23
Figura 14. Estrutura química do PNVCL-b-PEG.	24
Figura 15. Poli (N-vinilcaprolactama-co-glicidil metacrilato)	25
Figura 16. Etapas da reação para obtenção do PNVCL-b-PCL.	26
Figura 17. Etapas da reação para obtenção do PNVCL-b-PLA.	27
Figura 18. Fluxograma de síntese do PBS.	28
Figura 19. Estrutura química do Poli (butileno Succinato) (PBS).	29
Figura 20. Fluxograma da metodologia do trabalho de pesquisa	31
Figura 21. Esquema para purificação do monômero N-Vinilcaprolactama (NVCL)	32
Figura 22. Esquema de polimerização de PNVCL em solução com MPA.	33
Figura 23. Experimento da polimerização de PNVCL em solução com MPA.	33
Figura 24. Esquema reacional da polimerização do PBS.	34
Figura 25. Sistema reacional da síntese do PBS.	34
Figura 26. Esquema reacional para a síntese do copolímero de PNVCL-co-PBS	35
Figura 27. Mecanismo reacional do DMAP e DCC na reação de obtenção do	36

PNVCL-co-PBS.

Figura 28. Imagem fotográfica do filme de PNVCL-COOH obtido por <i>casting</i> .	42
Figura 29. Espectros de FTIR-ATR do MPA e das amostras de PNVCL-COOH.	44
Figura 30. Cromatogramas de GPC das amostras de PNVCL-COOH das sínteses S1, S2 e S3.	45
Figura 31. Curva TG e DTG do MPA e das amostras de PNVCL-COOH.	47
Figura 32. Análise de ponto de nuvem para a solução com 10% de PNVCL-COOH.	48
Figura 33. Aspecto visual do PBS apresentado após a síntese.	49
Figura 34. Espectro de FTIR-ATR do PBS e seus picos característicos	50
Figura 35. Curva TG e DTG do PBS.	51
Figura 36. Aspecto visual do PNVCL-co-PBS R1 (a) e R2 antes da lavagem (b) e após a lavagem (c)	52
Figura 37. Espectros de FTIR-ATR das amostras de PNVCL-COOH, PBS e do PNVCL-co-PBS.	53
Figura 38. Ampliação do espectro de FTIR-ATR do copolímero PNVCL-co-PBS na faixa de 1800 a 1550 cm ⁻¹ .	54
Figura 39. Espectros de TGA e DTG da amostra de PNVCL-co-PBS.	55
Figura 40. Espectros de TGA e DTG da amostra do DMAP.	56
Figura 41. Curva de DSC do PNVCL-COOH, PBS e PNVCL-co-PBS	57
Figura 42. Imagens e medidas do ângulo de contato para as amostras de PNVCL-COOH, PBS e PNVCL-co-PBS.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de polímeros sensíveis à temperatura e seus respectivos valores de LCST, para soluções a 1gL^{-1} .	14
Tabela 2. Condições de síntese do PNVCL-COOH.	33
Tabela 3. Condições reacionais utilizadas nas sínteses dos copolímeros PNVCL-co-PBS por reação de acoplamento.	38
Tabela 4. Dados obtidos da cromatografia de GPC e de rendimento das sínteses de PNVCL-COOH.	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	POLÍMEROS INTELIGENTES	12
3.1.1	Polímeros Termorresponsivos	13
3.1.2	Poli(<i>N</i> -vinilcaprolactama) (PNVCL)	15
3.2	COPOLÍMEROS	18
3.2.1	Copolímeros em bloco	19
3.2.2	Copolímeros com PNVCL	21
3.3	POLI (BUTILENO SUCCINATO) (PBS)	29
3.3.1	Copolímeros de PBS	31
4	METODOLOGIA	32
4.1	MATERIAIS	32
4.2	SÍNTESE DOS POLÍMEROS	33
4.2.1	Purificação do monômero <i>N</i> -Vinilcaprolactama (NVCL)	33
4.2.2	Síntese do PNVCL-COOH	33
4.2.3	Síntese do PBS	35
4.2.4	Síntese do PNVCL-co-PBS	36
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	39
4.3.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	39
4.3.2	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	40
4.3.3	Viscosimetria	40
4.3.4	Análise termogravimétrica	41
4.3.5	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	41
4.3.6	Análise de ponto de nuvem	41
4.3.7	Ângulo de contato	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	SÍNTESE DO PNVCL-COOH	43
5.1.1	Aspectos macroscópicos	43
5.1.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	43

5.1.3 Cromatografia de permeação em gel (GPC)	45
5.1.4 Viscosimetria	47
5.1.5 Curva termogravimétrica	47
5.1.6 Análise de ponto de nuvem	48
5.2 SÍNTESE DO PBS	49
5.2.1 Aspectos visuais	49
5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	50
5.2.3 Viscosidade	51
5.2.4 Curva termogravimétrica	51
5.3 SÍNTESE DO PNVCL-<i>co</i>-PBS	53
5.3.1 Aspectos visuais	53
5.3.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	54
5.3.3 Curva termogravimétrica	56
5.3.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	57
5.3.5 Ângulo de contato	59
6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	61
7 REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Polímeros inteligentes são materiais com capacidade de resposta a estímulos externos, e são conhecidos por suas propriedades físico-químicas que podem ser alteradas reversivelmente em resposta a mudanças de fatores ambientais específicos, como temperatura, pH, força iônica, campo elétrico, por exemplo (AGUILAR *et al.*, 2007). A capacidade de adaptação desses polímeros às condições do ambiente torna-os altamente versáteis e com aplicações promissoras em diversos campos, desde a engenharia até a medicina (ALVEZ, 2016; CHEN *et al.*, 2021; CUI *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2022).

Os polímeros inteligentes com resposta à temperatura, são chamados de termorresponsivos. Essa classe de material muda seu aspecto físico mediante a variação de temperatura em uma temperatura denominada de Temperatura Crítica de Solubilidade (LCST). Quando a temperatura que o polímero está exposto é menor que a LCST, ele se mantém solúvel em solução aquosa, enquanto em temperaturas acima da LCST o polímero fica insolúvel e precipita (CAMARA *et al.*, 2021).

O Poli(ácido acrílico) (PAA) (SZABÓ *et al.*, 2017), a poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) e o poli(N-vinilcaprolactama) (PNVCL) são exemplos de polímeros inteligentes sensíveis à temperatura, cuja LCST é próxima à temperatura fisiológica (WARD *et al.*, 2011). O PNVCL é um polímero inteligente termorresponsivo conhecido por seu comportamento de transição de fase de um estado hidrofílico (atração pela água) para um estado hidrofóbico (repelência à água) em uma temperatura próxima à temperatura corporal (CERQUEIRA, 2022). Além da termorresponsividade, o PNVCL é um polímero biocompatível com baixa toxicidade, fazendo com que o interesse da indústria farmacêutica por esse material cresça a cada ano (NAHRA *et al.*, 2022).

Por outro lado, o PNVCL é um material rígido, quebradiço, com difícil processabilidade no estado fundido. Essas propriedades, assim como a temperatura de transição de fase do PNVCL, podem ser alteradas pela sua combinação com outros polímeros através, por exemplo, a copolimerização, ampliando a gama de aplicações do PNVCL (SALA, 2018; CERQUEIRA, 2022). No presente trabalho objetivou-se estudar a copolimerização do PNVCL com o poli (butileno succinato) (PBS) devido às propriedades deste polímero (RAFIQAH, 2021).

O PBS é um polímero biocompatível, biodegradável, processável no estado fundido, podendo ser substituto dos polímeros convencionais de origem petrolífera, possuindo

propriedades similares ao polietileno (PE) (ADAMOPOULOU, 2012). Sua aplicação acontece em diversos setores como agricultura, embalagens, construção civil, utensílios domésticos, transporte, circuitos eletrônicos e mecânicos (ALIOTTA, *et al.*, 2022), mas é pouco mencionado em aplicações na área biomédica. Esse material é obtido por meio da esterificação entre o álcool 1,4-butanodiol e o ácido succínico. Seus precursores podem ser obtidos por rota de síntese verde ou não, fazendo com que o custo da obtenção desse polímero possa ser baixo mediante a escolha de sua rota de obtenção (XU e GUO, 2010). Pelos fatores apresentados anteriormente, a motivação em realizar a combinação do PNVCL e do PBS é melhorar a processabilidade do PNVCL no estado fundido, preparar um material suscetível a biodegradabilidade, podendo ser um material com promissora aplicação na área médico-hospitalar.

Portanto, o presente trabalho consistiu em sintetizar um copolímero do PNVCL e o PBS (PNVCL-*co*-PBS) por via química. A caracterização do material foi realizada por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR), cromatografia de permeação em gel (GPC), viscosimetria, termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Em adição, a análise da termorresponsividade foi realizada pela determinação do ângulo de contato e do ponto de nuvem.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar o copolímero de poli(N-vinilcaprolactama) e poli (butileno succinato) (PNVCL-*co*-PBS), por meio da reação de esterificação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

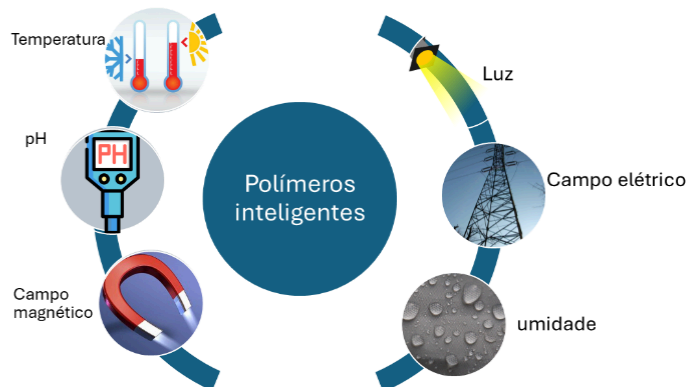
- Sintetizar o poli(*N*-vinilcaprolactama) com terminação ácida (PNVCL-COOH) utilizando o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA);
- Sintetizar o Poli (butileno succinato) (PBS) empregando a esterificação de Steglich;
- Determinar por meio de GPC e Viscosimetria a massa molar dos polímeros PNVCL-COOH e PBS e calcular as proporções do equivalente molar para a reação de copolimerização;
- Realizar a copolimerização entre o PNVCL-COOH e PBS por meio da esterificação de Steglich;
- Efetuar a caracterização físico-química do copolímero e dos polímeros precursores com FTIR-ATR, GPC, viscosimetria, TGA, DSC, ponto de nuvem, ângulo de contato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS INTELIGENTES

Polímeros inteligentes, também conhecidos como polímeros responsivos, são caracterizados pela alteração de comportamento de suas cadeias quando exposto a estímulos externos, tais como mudanças de temperatura, pH, exposição à luz, campos elétricos, intensidade da luz, campo magnético, umidade, deformação mecânica ou pressão, estímulos biológicos, entre outros (AGUILAR *et al.*, 2007, BARKER *et al.*, 2003), conforme destacado na Figura 1. São materiais sintéticos que possuem uma ou mais propriedades que podem ser alteradas de maneira controlada quando submetidos a estímulos externos. Essa capacidade de resposta permite que mudem de forma, tamanho, rigidez ou permeabilidade dependendo do estímulo recebido, de forma reversível ou permanente (HOFFMAN, 1995; MUKHERJI E KREMER, 2023).

Figura 1. Representação esquemática dos principais tipos de estímulos de polímeros inteligentes.

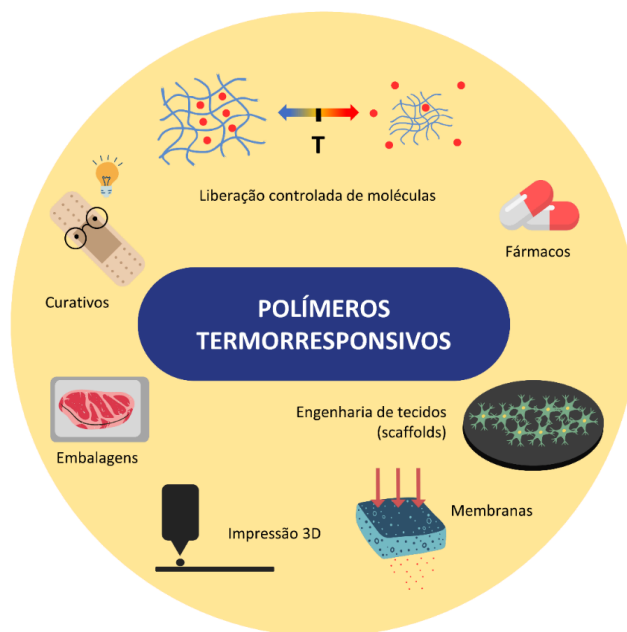


Fonte: A autora (2024).

A procura por materiais inteligentes está em ascensão devido à sua característica dinâmica e ajustável, que permite uma resposta imediata. Isso é válido tanto no âmbito acadêmico quanto na indústria. Devido a essa característica de adaptação ao meio, as aplicações desses materiais permeiam por diversos segmentos como medicina, odontologia, robótica, engenharia, indústria têxtil e a lista aumenta a cada dia. Na Figura 2, são apresentadas algumas das aplicações desses materiais, tais como os materiais com memória de forma, os materiais autorregenerativos, os tecidos inteligentes, a pele robótica, o armazenamento de dados, entre outros (NASSERI, *et al.*, 2020; CERQUEIRA, 2023). Nessa

classificação, o foco do trabalho é voltado para os polímeros termorresponsivos.

Figura 2. Algumas aplicações de materiais termorresponsivo.

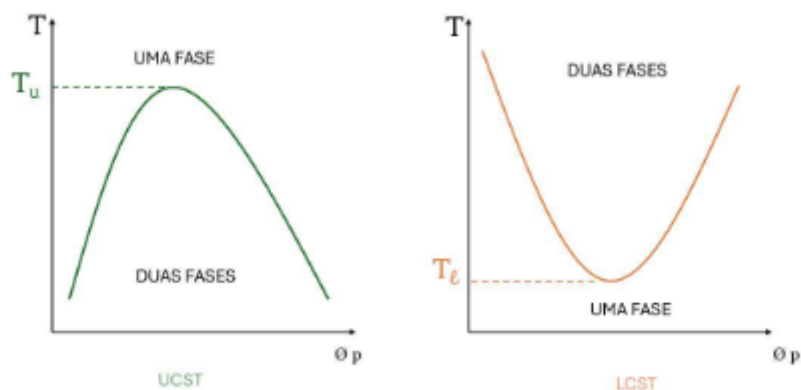


Fonte: Feitosa (2023).

3.1.1 Polímeros Termorresponsivos

Uma das classes de polímero inteligente são os que apresentam termorresponsividade em que ocorre uma mudança instantânea de conformação em resposta a variação de temperatura. Existem duas classificações para a temperatura crítica que leva a tais mudanças: LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) denominada de temperatura de solução crítica inferior e UCST (*Upper Critical Solution Temperature*), temperatura de solução crítica superior, como mostrado na Figura 3 (CERQUEIRA, 2023; WARD e GEORGIOU, 2011). UCST e LCST são as temperaturas críticas acima e abaixo das quais, respectivamente, o polímero e o solvente são miscíveis (WARD e GEORGIOU, 2011).

Figura 3. Uma representação esquemática do comportamento de fase de soluções poliméricas para USCT (a) e LCST (b).



Fonte: Adaptado de Zhang e Hoogenboom (2015).

A Tabela 1 exibe diversos polímeros termorresponsivos do tipo LCST (LIU; FRAYLICH; SAUNDERS, 2009).

Tabela 1. Exemplos de polímeros sensíveis à temperatura e seus respectivos valores de LCST, para soluções a 1gL^{-1} .

Abreviação	Polímero	LCST (°C)
PNIPAAm	Poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida)	32-36
PNVCL	Poli(<i>N</i> -vinilcaprolactama)	32-38
PEG	Poli (etileno glicol)	100-180
PPO	Poli (óxido de propileno)	10-20
MC	Metil celulose	50
EHEC	Etil (hidroxietil) celulose	65
PDMA	Poli(2-dimetilamino) etil metacrilato	50
PEOZ	Poli(2-etil-2-oxazolina)	~62

PIPOZ	Poli(2-isopropil-2-oxazolina)	~36
PEA	Poli(<i>N</i> -etilacrilamida)	82
PEMA	Poli (<i>N</i> , <i>N</i> -etil-metilacrilamida)	70
PNPAm	Poli (<i>N</i> , <i>N</i> -propilacrilamida)	25
PBMEAm	Poli (<i>N</i> , <i>N</i> -bis (2-metoxietil) acrilamida)	49
PMPAm	Poli(<i>N</i> -(3-metoxipropil) acrilamida)	>60
PEPA	Poli (etoxi propilacrilamida)	~32
HPC	Hidroxipropilcelulose	42

Fonte: Adaptado de Liu; Fraylich; Saunders (2009).

Os polímeros PNIPAAm e PNVCL apresentam comportamento similar quanto a LCST, compatível com a temperatura fisiológica, contudo o primeiro apresenta limitação de aplicação devido a toxicidade, por liberar subproduto não biocompatível quando hidrolisado. Na literatura, a maioria dos trabalhos descreve seu uso apenas para aplicação *in vitro*, uma vez que a perda de grupos amidas no meio aquoso resultante da hidrólise limita o uso do PNIPAAm, não sendo utilizado para *in vivo* (CERQUEIRA, 2022; CERQUEIRA *et al.*, 2024; VIHOLA *et al.*, 2005; MEDEIROS *et al.*, 2010). Poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL), tem a faixa de temperatura de transição similar ao PNIPAAm com a diferença singular de não liberar subprodutos tóxicos, sendo biocompatível (DURKUT e EUÇIN, 2019).

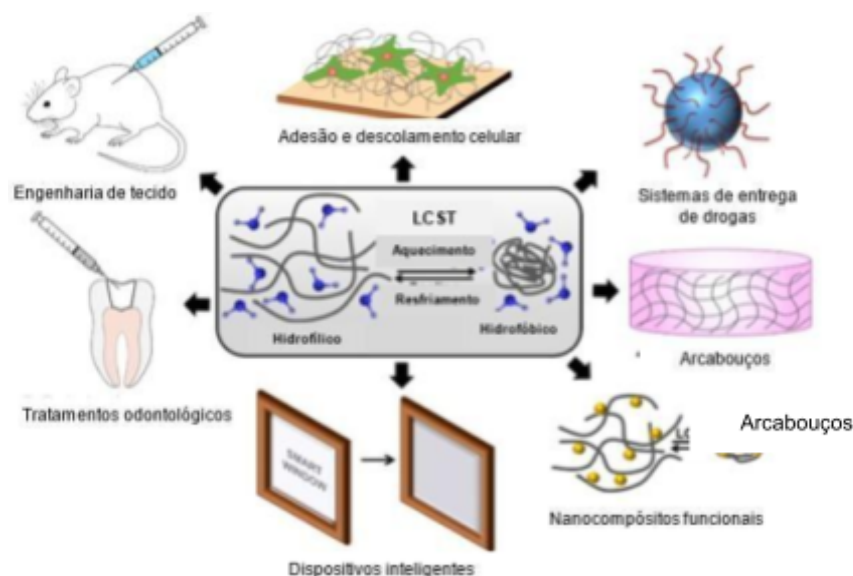
3.1.2 Poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL)

O Poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL) é um polímero termorresponsivo amplamente estudado devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em diversas áreas, como biomédica e ambiental. Este polímero apresenta um comportamento de transição de fase reversível do tipo LCST em torno de 30-32 °C em água, o que significa que ele passa de um estado hidrofílico para hidrofóbico nessa faixa de temperatura (LEMUS e CLAVERIE, 2016).

Além disso, o PNVCL tem sido explorado em diversas aplicações, como na preparação de nanogéis para administração controlada de fármacos, sistemas de liberação de drogas,

sensores e modificação de superfícies, como mostra a Figura 4. Sua capacidade de resposta às mudanças de temperatura permite ajustar propriedades como permeabilidade e hidrofobicidade, tornando-o útil em técnicas como cromatografia de membrana e fracionamento de proteínas (ARIOLI, 2022).

Figura 4. Representação esquemática das aplicações do PNVCL.

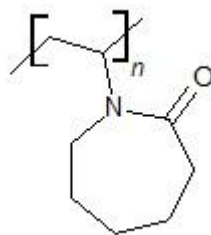


Fonte: Adaptado de DE CAMARGO (2018)

Apesar de ter sido menos popular que o PNIPAAm no passado devido a desafios na polimerização controlada, o PNVCL vem ganhando destaque devido às suas propriedades únicas e potencialidades em diversas aplicações. Sua biocompatibilidade, juntamente com sua capacidade termorresponsiva, o torna um material promissor para o desenvolvimento de novas tecnologias e terapias na área biomédica e ambiental (MARQUES, 2012; SALA, 2018).

O poli (N-vinilcaprolactama) é composto por um anel hexagonal, com seis carbonos e um nitrogênio, constituindo uma amida cíclica, estando o nitrogênio do grupo amida diretamente ligado ao esqueleto do polímero hidrofóbico (Figura 5). Dessa forma, por conta de sua estrutura, este polímero não produz moléculas de aminas tóxicas de baixa massa molecular quando degradado.

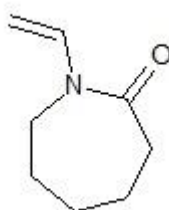
Figura 5. Estrutura química do Poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL).



Fonte: A autora (2024).

O PNVCL é obtido a partir do seu monômero N-vinilcaprolactama (NVCL), representado na Figura 6. Souza, 2016, Sala, 2017, Oliveira, 2023, Feitosa, 2023, Cerqueira *et al.*, 2024, e outros trabalhos descreveram a sua síntese, que geralmente é feita por polimerização radicalar. Os solventes usados podem ser polares ou apolares, próticos e apróticos (SUN e WU, 2011). O PNVCL é sintetizado via polimerização radicalar livre (MOHAMMED *et al.*, 2018), em que a promoção do radical ativo pode ser dada pela presença de um iniciador ou pelo emprego de uma fonte de energia (FEITOSA, 2023). A polimerização via radical livre do PNVCL tende a levar a obtenção de altas massas molares e alta dispersão de massas molares, visto que as reações acontecem rapidamente e sem controle. O uso de agentes de transferência de cadeia (CTA) na síntese pode reduzir e controlar a massa molar e sua polidispersão (CORTEZ-LEMUS *et al.*, 2016). Com isso, a utilização de CTA pode adicionar grupos terminais específicos no PNVCL, possibilitando sínteses de copolímeros, por exemplo (MARSILI *et al.*, 2021). Concentração específicas de CTA são relatadas no trabalho de Souza (2016), onde é utilizado concentração de 7% de CTA em relação ao NVCL.

Figura 6. Estruturas químicas do monômero NVCL.



Fonte: A autora (2024).

Embora a termorresponsividade do PNVCL o torne atrativo para inúmeras aplicações, ele é um polímero muito rígido e frágil no estado sólido, além de ser difícil de ser processado no estado fundido. Uma das estratégias de alterar propriedades é através da combinação com outros meros, formando copolímeros.

3.2 COPOLÍMEROS

Os copolímeros são a junção de dois ou mais monômeros, formando ligações químicas do tipo covalente entre si. Na literatura é possível encontrar diversos materiais produzidos com a combinação de dois ou mais monômeros com o objetivo de produzir um material com melhores propriedades (SALA, 2017).

Os copolímeros desempenham um papel essencial em diversas aplicações devido às suas propriedades únicas e versatilidade. Os copolímeros possuem propriedades ajustáveis devido à combinação de diferentes monômeros, permitindo customizar suas características físicas, químicas e mecânicas, como flexibilidade, dureza, resistência térmica e solubilidade, além de controlar a hidrofobicidade e hidrofiliabilidade. Eles também oferecem melhor desempenho, como maior resistência mecânica e durabilidade em comparação com homopolímeros, e estabilidade térmica aprimorada pela introdução de monômeros específicos (HÄNTZSCHEL *et al.*, 2007).

Assim, os copolímeros termossensíveis têm um potencial significativo para o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações biomédicas, graças à sua capacidade de autoorganização e resposta a estímulos externos. Isso ressalta a importância desses materiais na ciência dos materiais e na nanotecnologia (WU *et al.*, 2013, WU *et al.*, 2015).

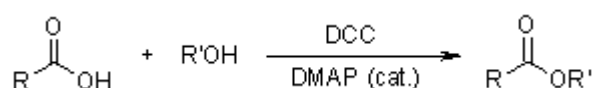
3.2.1 Copolímeros em bloco

Os copolímeros apresentam diversas estruturas, sendo os copolímeros em bloco amplamente estudados em termos de suas aplicações e métodos de síntese. Os copolímeros em bloco são macromoléculas compostas por segmentos de diferentes monômeros, que podem ter distintas propriedades físicas e químicas. Nesse sentido, cada bloco polimérico pode ter diferentes características de solubilidade, dependendo do tipo de monômero que o compõe. Quando os copolímeros contêm dois monômeros diferentes (AB), podem ter várias

arquiteturas, como lineares, dibloco (AB), tribloco (ABA) e enxertados, entre outras (TAUER *et al.*, 2009; SOUZA, 2008; OPSTEEN *et al.*, 2005).

A copolimerização por acoplamento é um método eficiente para sintetizar copolímeros, e uma das estratégias utilizadas envolve o uso de reagentes como a DCC (diciclohexilcarbodiimida) e DMAP (4-dimetilaminopiridina). Este mecanismo é bem descrito no contexto da esterificação de Steglich, que é frequentemente empregada em sínteses orgânicas para formar ligações éster. A Figura 7 apresenta a equação simplificada da reação de acoplamento que o DCC e DMAP participam, conforme descrito por Souza (2016).

Figura 7. Representação do mecanismo de reação simples de esterificação de Steglich.

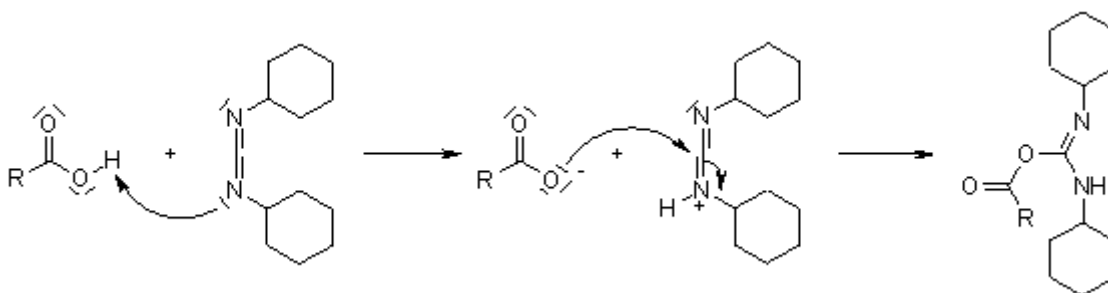


Fonte: Steglich (1978)

A Esterificação de Steglich é uma reação que possibilita a conversão de substratos com alta exigência estérica e ácidos fracos em ésteres. Este é um dos métodos mais convenientes para a síntese de ésteres terc-butilicos quando comparado a Esterificação de Fischer, já que o t-BuOH tende a formar carbocátions e isobuteno após uma eliminação subsequente nas condições empregadas na Esterificação de Fischer.

No Mecanismo da Esterificação Steglich a DCC (diciclohexilcarbodiimida) e o ácido carboxílico podem formar um intermediário O-acil-ureia (Figura 8), que possui reatividade semelhante à do anidrido de ácido carboxílico correspondente.

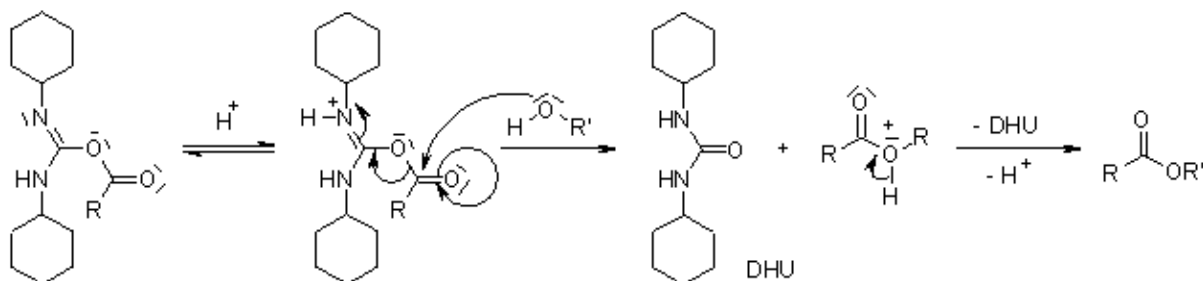
Figura 8. Mecanismo de obtenção do intermediário O-acil-ureia.



Fonte: Steglich (1978)

O álcool pode então ser adicionado ao ácido carboxílico ativado, resultando na formação de dicitlohexilureia estável (DHU) e do éster desejado (Figura 9):

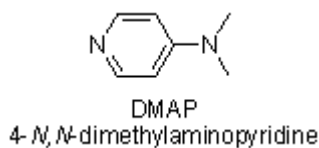
Figura 9. Mecanismo de Formação do éster e eliminação do DHU.



Fonte: Steglich (1978)

Embora essa reação seja propícia a acontecer, na prática, é necessário a adição de pelo menos 5% de DMAP (Figura 10) à reação para que a formação de ésteres seja eficaz.

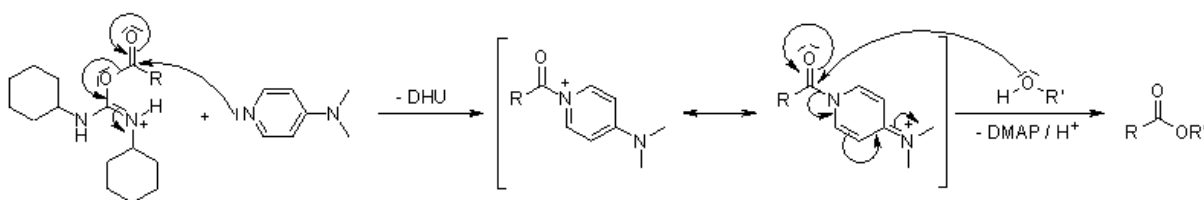
Figura 10. Estrutura química do DMAP.



Fonte: Steglich (1978)

Essa aceleração proporcionada pelo DMAP é comumente interpretada concluindo que ele age como um nucleófilo mais forte que o álcool, sendo que o DMAP reage com a O-acilisourea, formando uma amida reativa conhecida como "éster ativo" (Figura 11). Este intermediário reage rapidamente com álcoois. Assim, o DMAP nessa reação atua como um catalisador facilitando a transferência de acila, e a reação subsequente com o álcool resulta na formação do éster desejado.

Figura 11. Mecanismo de ação do DMAP.



Fonte: Steglich (1978)

A forma mais usual e eficiente para a obtenção de éster é utilizando as mesmas condições reacionais, considerando quantidade de equivalente molar (eq.) proporcional entre o álcool e o ácido. Os solventes utilizados na reação são o diclorometano (DCM) ou dimetilformamida (DMF). A quantidade de DCC é de 1.1 eq. em relação ao ácido e, do DMAP é utilizado em torno de 3 a 10% em massa relacionado ao ácido. Quando se mistura a DCC e o DMAP o sistema reacional precisa estar em banho de gelo a 0°C por 5 min e em seguida colocado à temperatura ambiente em agitação magnética por 3 horas.

3.2.2 Copolímeros com PNVCL

Para aprimorar as propriedades do PNVCL e adicionar funcionalidades ao combiná-lo com outros polímeros são sintetizados copolímeros.

Erothu *et al.* (2013) sintetizaram copolímeros em bloco por meio de reações de esterificação, obtendo copolímeros para a liberação controlada de cetoprofeno. A principal dificuldade na síntese de copolímeros em bloco via reações de acoplamento tem a necessidade de uma etapa de purificação para remover os homopolímeros residuais, o que geralmente não é uma tarefa simples.

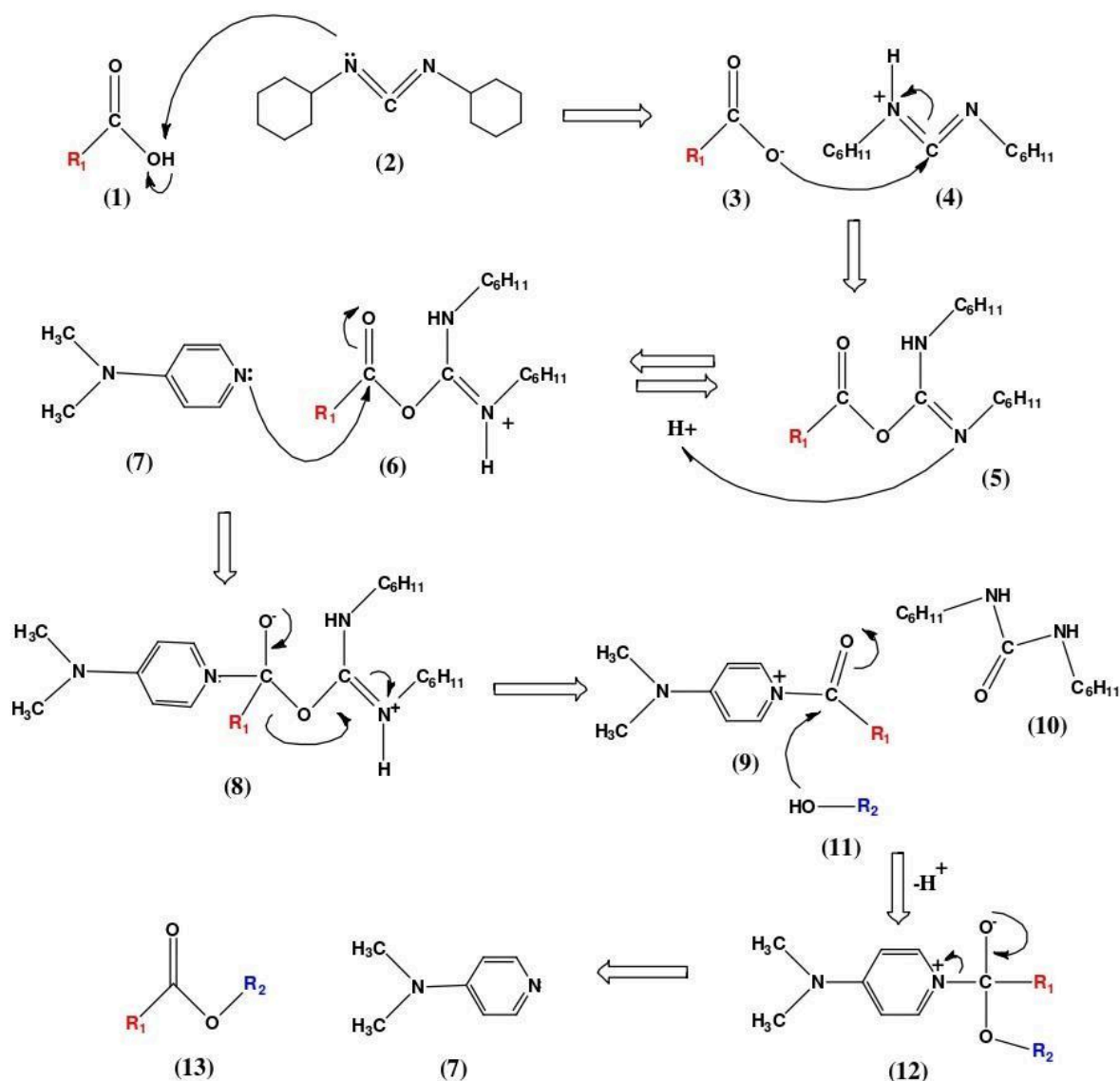
Souza (2016) relatou a síntese de copolímeros em bloco anfífilos entre poli(N-vinilcaprolactama) e poli(etileno glicol) (PNVCL-b-PEG) por meio de reações de acoplamento entre PNVCL e PEG, utilizando diferentes catalisadores e agentes de acoplamento. Nesse estudo, ele explorou diversos mecanismos de reação, incluindo o acoplamento de grupos funcionais nas extremidades das cadeias poliméricas, como o grupo ácido ligado ao PNVCL e o grupo álcool na extremidade do PEG comercial.

A reação de acoplamento entre os grupos carboxílicos do PNVCL e as hidroxilas do PEG foi realizada na presença de N, N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP), atuando respectivamente como ativador da carbonila do ácido carboxílico (agente dessecante) e catalisador. O sistema DCC/DMAP mostrou-se mais eficiente em comparação com outros agentes de acoplamento estudados (SOUZA, 2016).

Na Figura 12 é possível visualizar o mecanismo geral apresentado por Souza (2016), como possível mecanismo de ação entre os reagentes envolvidos na esterificação.

Figura 12. Esquema do mecanismo de acoplamento de ácidos carboxílicos com álcoois,

utilizando como ativador a DCC (2) e como catalisador a o DMAP (7).



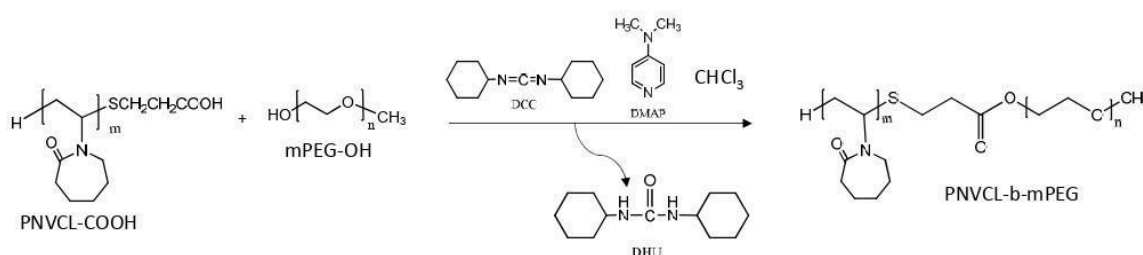
Fonte: Souza, 2016

Souza (2016) explica que a primeira etapa do processo envolve a desprotonação do ácido carboxílico (1) por um dos nitrogênios do DCC (2), formando um intermediário carboxilato (3). Nessa etapa, o DCC essencialmente aumenta a eletrofilicidade da carbonila do ácido carboxílico. Em seguida, este intermediário (3) ataca o carbono eletrofílico do DCC, que está diretamente ligado a um nitrogênio com carga positiva (4), resultando na formação do composto O-acil-iso-ureia (5). Após isso, o intermediário é protonado, possivelmente por um hidrogênio da carboxila de outro ácido (1). Posteriormente, o DMAP substitui o grupo

O-acil-ureia como grupo abandonador, formando uma nova espécie acilante (9) e o subproduto diciclohexil-ureia (DHU) (característico da conversão do DCC) (10). Por fim, este intermediário (9) sofre um ataque nucleofílico do álcool (11), gerando o éster desejado e liberando o catalisador (7).

Os resultados relatados por Souza (2016) mostraram que o copolímero de PNVCL-PEG apresentou caráter termorresponsivo, e que por ter utilizado homopolímeros de PNVCL com massa molar menor ou igual a 6492 g/mol, obtiveram copolímeros de estrutura amorfa, enquanto a reação com o homopolímero de maior massa molar 7871 g/mol, produziu copolímeros com características semicristalinas. Na Figura 13 é apresentado o esquema reacional utilizado por Souza e colaboradores (2016).

Figura 13. Sistema reacional empregado para a obtenção de PNVCL-b-mPEG.



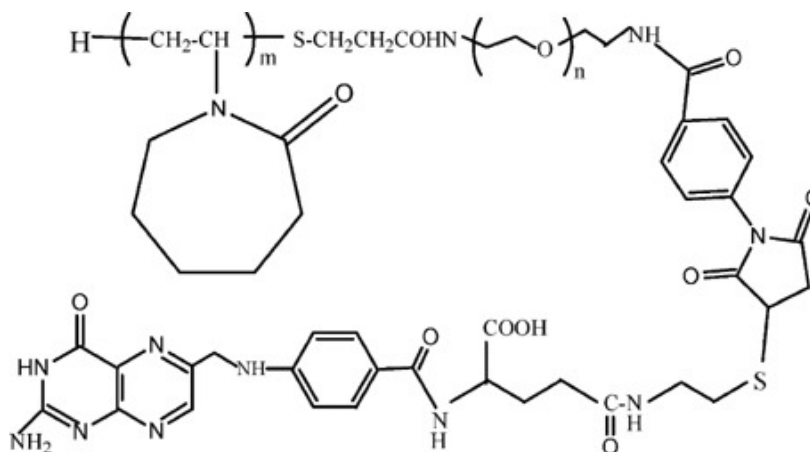
Fonte: Souza (2016).

Prabaharan e colaboradores (2009) conseguiram sintetizar o copolímero em bloco PNVCL-b-PEG (Figura 14) através da reação de acoplamento entre o pré-polímero de PNVCL com terminação carboxila (PNVCL-COOH), derivado do uso do agente de transferência de cadeia ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), e um pré-polímero de PEG funcionalizado com amina (H₂N-PEG-NH₂), resultando em um copolímero com função amida. A copolimerização foi realizada na presença dos agentes de acoplamento N-hidroxissuccinimida (NHS) e N, N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC).

As principais propriedades reportadas para o copolímero PNVCL-b-PEG-FA incluem a transição de fase ocorrendo a 33°C em ambiente fisiológico, ligeiramente superior à do PNVCL puro, indicando a presença de segmentos hidrofílicos de PEG-FA, o que é crucial para a formação de micelas estáveis em soluções aquosas e para a entrega controlada de

medicamentos. A formação de micelas poliméricas foi confirmada por estudos de espectroscopia de fluorescência, com aumento da intensidade de fluorescência conforme aumenta a concentração de PNVCL-b-PEG-FA, indicando micelas auto-organizadas em solução. A concentração micelar crítica do copolímero foi determinada por espectroscopia de fluorescência, confirmando a formação de micelas em solução aquosa, um parâmetro essencial para a estabilidade e eficácia das micelas na entrega de medicamentos. Os resultados indicaram que o copolímero PNVCL-b-PEG-FA tendem a formar micelas estáveis, com propriedades termodinâmicas adequadas para a entrega controlada de medicamentos, especialmente em aplicações direcionadas ao tratamento de tumores (PRABAHARAM *et al.*, 2009).

Figura 14. Estrutura química do PNVCL-b-PEG.



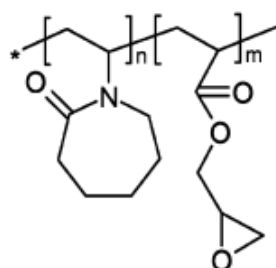
Fonte: Prabakaran *et al.* (2009).

Häntzschel e colaboradores (2007) descreveram a síntese do copolímero poli (N-vinilcaprolactama-co-glicidil metacrilato), Figura 15, através de uma reação de acoplamento. Na síntese os monômeros glicidil metacrilato (GMA) e N-vinilcaprolactama (NVCL), juntamente com 3 mol% de N, N'-metilenobisacrilamida (BIS), foram dissolvidos em uma quantidade específica de água deionizada (163,3 mL). Esta solução foi transferida para um reator de vidro com parede dupla, equipado com um sistema de agitação, e submetida a purgação com argônio por 1 hora a uma temperatura de 70 °C. Após esse período, a polimerização foi iniciada pela adição de uma solução iniciadora composta por 25,5 mg de

hidrocloridrato dissolvidos em 5 mL de água deionizada, mantendo uma agitação constante de 250 rpm. O processo de reação durou 8 horas. Os microgéis obtidos apresentavam um conteúdo sólido de 1% em peso.

O copolímero PVCL/PGMA revelou uma estrutura de microgel com um núcleo rico em GMA e uma casca rica em VCL, e os autores atribuíram esse resultado às condições de reação em batelada e da diferença nos parâmetros de copolimerização. O aumento do conteúdo de GMA levou a uma diminuição no tamanho do microgel, uma menor magnitude na resposta térmica e uma maior velocidade de sedimentação. Todos os microgéis sintetizados mostraram sensibilidade à temperatura e uma ampla transição de fase de volume. A presença de grupos epóxi permite reações subsequentes, como a ligação covalente de proteínas e reações de enxerto e reticulação, ampliando as aplicações dos microgéis em sistemas biológicos e pesquisas biomédicas (HÄNTZSCHEL *et al.*, 2007).

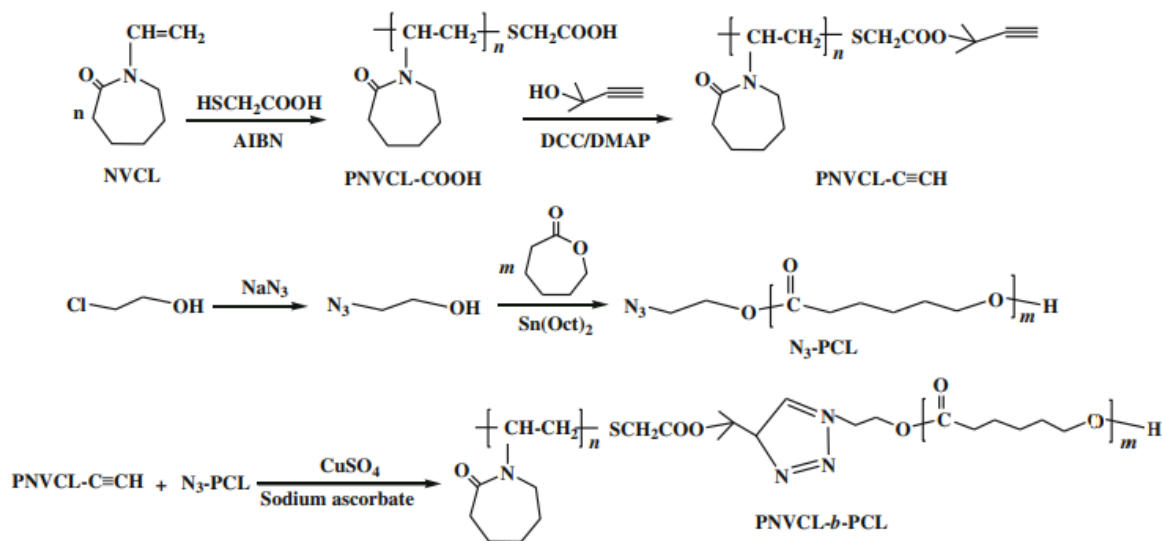
Figura 15. Poli (N-vinilcaprolactama-co-glicidil metacrilato)



Fonte: Häntzschel *et al.* (2007).

Wu *et al.* (2013) apresentaram a síntese e automontagem de novos copolímeros anfífilicos termossensíveis, poli(N-vinilcaprolactama) /poli(ε-caprolactona) (PNVCL-b-PCL). Esses homopolímeros foram preparados utilizando uma combinação de polimerização por abertura de anel e química click, essa última ocorre entre uma alcino terminal e uma azida terminal, combinando PNVCL-C e N3-PCL em proporções equimolares, configurando uma forma de reação de acoplamento. A Figura 16 esboça o mecanismo reacional da síntese. Esses novos materiais têm a capacidade de se auto montar em micelas em soluções aquosas e exibem um comportamento termossensível, com uma temperatura crítica de solução inferior (LCST) que pode ser ajustada pela composição dos blocos.

Figura 16. Etapas da reação para obtenção do PNVCL-b-PCL.



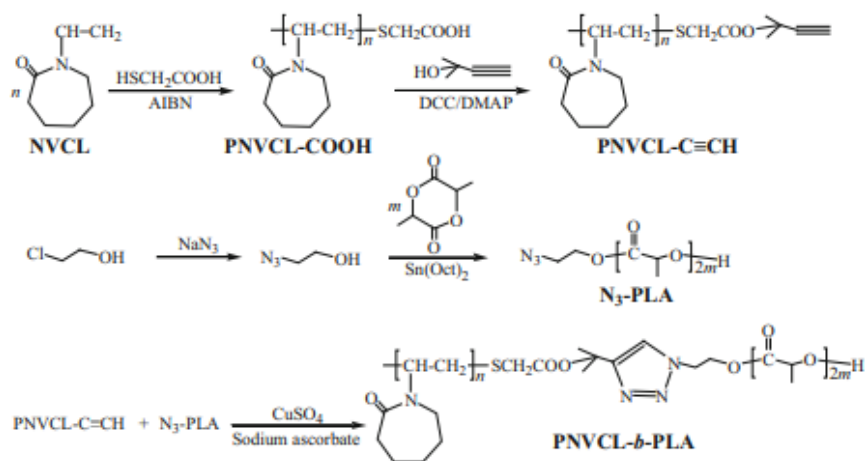
Fonte: Wu *et al.* (2013).

O copolímero PNVCL-b-PCL apresentou a capacidade de formar micelas em soluções aquosas, com isso foi possível a determinação da concentração micelar crítica, o tamanho e a distribuição das micelas, bem como sua morfologia. A termorresponsividade deste copolímero foi investigada e constatada, a transição de fase em resposta a mudanças de temperatura revelou ter comportamento reversível. Consequentemente, a capacidade de ajustar a temperatura crítica de solução inferior (LCST) dos copolímeros pela composição dos blocos hidrofílicos e hidrofóbicos mostrou potencial para aplicações em sistemas de liberação de medicamentos e engenharia de tecidos, tornando o PNVCL-b-PCL um material promissor e altamente adaptável para diversas aplicações biomédicas (WU *et al.*, 2013).

Posteriormente Wu *et al.* (2015) realizaram a síntese de copolímero entre o PNVCL e o PLA. Para a síntese dos copolímeros em bloco PNVCL-b-PLA, a técnica de química "click", foi novamente empregada. As quantidades apropriadas de PNVCL-C, N₃-PLA e tolueno foram colocadas em um frasco de fundo redondo de 50 mL. Após seis ciclos de evacuação e purga com nitrogênio purificado, a polimerização foi conduzida em um banho de óleo a 120 °C, sendo finalizada após 48 horas de agitação contínua. A mistura foi então resfriada à temperatura ambiente e o tolueno foi removido sob pressão reduzida. O polímero formado foi dissolvido em 15 mL de diclorometano anidro e precipitado três vezes em 150 mL de éter etílico. O precipitado foi seco a vácuo a 30 °C por 48 horas, obtendo-se assim os copolímeros

em bloco PNVCL-b-PLA como um sólido branco. O rendimento do processo foi de aproximadamente 60% e as etapas da reação estão apresentadas na Figura 17.

Figura 17. Etapas da reação para obtenção do PNVCL-b-PLA.



Fonte: Wu *et al.* (2015).

Os copolímeros de PNVCL-PLA apresentaram a capacidade de se auto montarem em micelas em solução aquosa, com tamanhos controlados, essenciais para aplicações em nanomedicina e liberação controlada de fármacos, e exibiram comportamento termorresponsivo por causa da transição de fase térmica, do tipo LCST. Tal característica favorece o emprego do material em sistemas de liberação de medicamentos sensíveis à temperatura e outras áreas da biotecnologia (WU *et al.*, 2015).

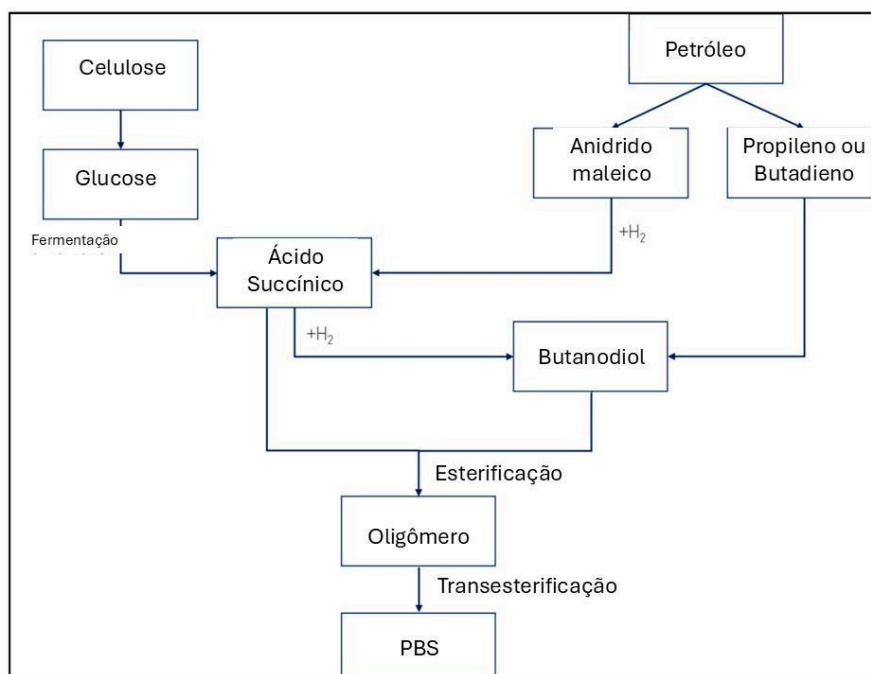
Pode-se perceber que o DCC e o DMAP foram utilizados na etapa de alquilação do PNVCL-COOH, para auxiliar na modificação da função terminal, saindo de uma terminação ácida, para a terminação de alcino. O estudo mostrou que com a adição do PLA ao PNVCL, sua LCST sofreu alteração, quando a massa molar do PLA foi menor, promoveu a maior quantidade de copolímero, diminuindo a LCST, quando a massa molar do PLA foi maior, promoveu menor massa molar do copolímero, aumentando a sua LCST, afetando assim o comportamento do material final (WU *et al.*, 2015).

Considerando as propriedades de flexibilidade, biocompatível, biodegradabilidade e processabilidade no estado fundido, além do caráter inovador, o Poli(butileno succinato) (PBS) foi escolhido para copolimerização com o PNVCL e estudo das propriedades resultantes.

3.3 POLI (BUTILENO SUCCINATO) (PBS)

O poli (butileno succinato) (PBS) foi criado pela primeira vez no início da década de 1990, no Japão, pela empresa Showa Denko (PHUA *et al.*, 2012). Pertencente à família dos poliésteres alifáticos, pode ser produzido a partir de fontes petroquímicas ou totalmente renováveis pela fermentação de carboidratos como sacarose, glicose, frutose e maltose (CAETANO *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2014). A Figura 18 apresenta um fluxograma detalhado da síntese do PBS.

Figura 18. Fluxograma de síntese do PBS.



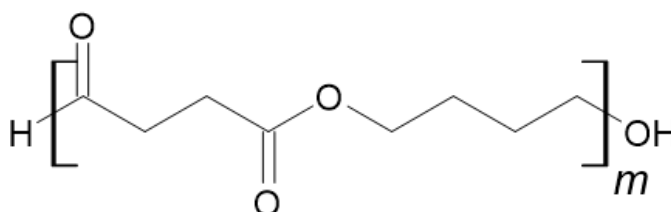
Fonte: Adaptada de Xu e Guo (2010).

Sendo um tipo de poliéster, a obtenção do PBS é por meio da policondensação, ou esterificação, reação que ocorre entre ácido e álcool para obter um éster, nessa primeira etapa obtém-se os oligômeros. E em seguida ocorre a segunda etapa, que é a transesterificação, onde acontece a formação de um novo éster a partir de um éster precursor na presença de um catalisador organometálico, essa segunda etapa ocorre para aumentar o tamanho da cadeia da molécula, sendo utilizado em reações de polimerização onde se almeja obter um polímero

com uma massa acima de 10^7 .

O PBS, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 19, pode ser sintetizado quimicamente através da policondensação de 1,4-butanodiol com ácido succínico, tendo um custo de produção mais baixo em comparação com produtos similares derivados do petróleo (FERREIRA *et al.*, 2014). Quanto à biodegradação, microrganismos capazes de degradar o PBS estão amplamente presentes no ambiente, permitindo que ele se decomponha naturalmente em água e dióxido de carbono (CO_2) (XU e GUO, 2010).

Figura 19. Estrutura química do Poli (butileno Succinato) (PBS).



Polibutileno Succinato (PBS)

Fonte: A Autora (2024).

O PBS apresenta boa resistência térmica, estabilidade a solventes e outros produtos químicos, além de fácil processamento, biodegradabilidade e baixo custo de produção (CAETANO *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2014). O PBS possui boa flexibilidade, transparência, é biocompatível e com isso atrai considerável interesse de pesquisadores acadêmicos e da indústria têxtil, alimentícia (para produção de embalagem), biomédica, agricultura (para produção de filmes *mulching*) entre outros setores; devido às suas propriedades únicas e à sua capacidade de degradação ambientalmente amigável (ADAMOPOULOU, 2012; ANANKAPHONG *et al.*, 2015; SALAZAR-SÁNCHEZ *et al.*, 2020).

Mussi e colaboradores (2021) manipularam o PBS para realizar a liberação de rifampicina, um dos medicamentos usados no tratamento da tuberculose, foi incorporada devido à biocompatibilidade do polímero PBS, permitindo a liberação gradual do fármaco hidrofóbico. Para isso, foi desenvolvido um sistema de microencapsulamento de rifampicina em PBS utilizando o método de evaporação do solvente. Esse processo resultou em microesferas com diâmetro médio de 23,3 μm , apresentando uma morfologia esférica e uma

superfície porosa, embora com algumas rupturas. A síntese do PBS se deu em duas fases, na primeira fase, as condições estabelecidas incluíam uma proporção entre monômeros de 1:1, temperatura de 150 °C e um tempo de reação de 5 horas, sob agitação constante em atmosfera de nitrogênio inerte. Na segunda fase, as condições foram modificadas para incluir a adição de três gotas de catalisador tetrabutóxido de titânio, com a temperatura ajustada para 200 °C e um tempo de reação de 8 horas, sob agitação contínua a vácuo (MUSSI *et al.*, 2021).

3.3.1 Copolímeros de PBS

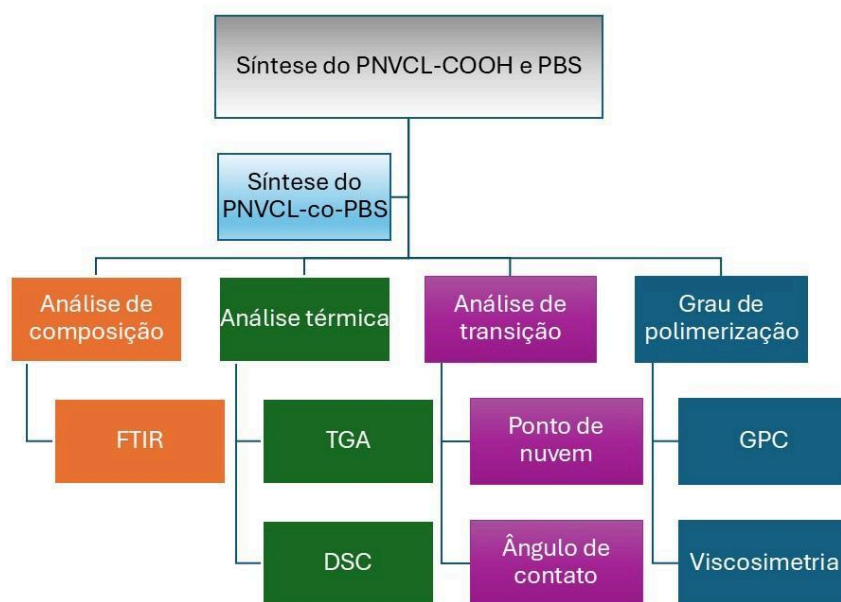
O PBS e seus copolímeros representam uma classe de polímeros, caracterizados por sua biodegradabilidade, capacidade de processamento e propriedades mecânicas relevantes. A variedade das propriedades físicas e a taxa de biodegradação dos materiais PBS podem ser amplamente ajustadas por meio da copolimerização com diferentes tipos e proporções variáveis de monômeros. Além disso, o PBS apresenta uma ampla faixa de temperatura adequada para a fabricação de termoplásticos, o que o torna uma resina versátil para processos como extrusão, moldagem por injeção, termoformagem e produção de filmes (XU e GUO, 2010).

Soares e colaboradores (2017) desenvolveram um copolímero entre o PBS e o PEG, a síntese do copolímero PBS-PEG 6000 foi realizada por esterificação para a criação de novos materiais. A reação ocorreu a 130 °C sob agitação magnética, em duas etapas, a primeira para promover a interação eficiente entre os reagentes, formando oligômeros de PBS, utilizando ácido succínico e 1,4-butanodiol como reagentes principais, e ácido fosfórico como catalisador; na segunda etapa houve a adição de PEG 6000, a reação seguiu por mais 4 horas sob vácuo (SOARES *et al.*, 2017).

4 METODOLOGIA

Nesta seção são descritos os materiais, procedimentos e caracterizações que foram realizados durante a pesquisa. A Figura 20 exibe o fluxograma da metodologia desenvolvida no presente trabalho, a ser detalhada a seguir.

Figura 20. Fluxograma da metodologia do trabalho de pesquisa



Fonte: A Autora (2024).

4.1 MATERIAIS

Os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos comercialmente: N-vinilcaprolactama (NVCL, Sigma-Aldrich/Brasil); 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN, 0,2M em solução de tolueno, Sigma-Aldrich/Brasil); ácido 3-mercaptopropiônico (MPA, Sigma-Aldrich/Brasil); álcool 1,4 butanodiol (DBO, grau de pureza 99% Sigma-Aldrich/Brasil); ácido succínico (AS, grau de pureza 99% Sigma-Aldrich/Brasil); 4-(dimetilamino)piridina (DMAP, grau de pureza 98% Sigma-Aldrich/Brasil); N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC, grau de pureza 99% Sigma-Aldrich/Brasil); dimetilsulfóxido P.A. (DMSO, Dynamics/Brasil); diclorometano (DCM, 99,5% Moderna/Brasil); N,N dimetilformamida (DMF, 99,8%); tetrabutóxido de titânio (grau de pureza 97% Sigma-Aldrich/Brasil); hexano P.A. (C₆H₁₄, Dynamics/Brasil); água deionizada. Q, Elga).

4.2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS

4.2.1 Purificação do monômero N-Vinilcaprolactama (NVCL)

O monômero NVCL foi purificado a partir da recristalização em hexano visando a eliminação do inibidor, com base na metodologia já estabelecida em laboratório por Cerqueira (2022) e Feitosa (2023), conforme apresentado na Figura 21. 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 permaneceu na capela por três dias para evaporação de solvente residual.

Figura 21. Esquema para purificação do monômero N-Vinilcaprolactama (NVCL)



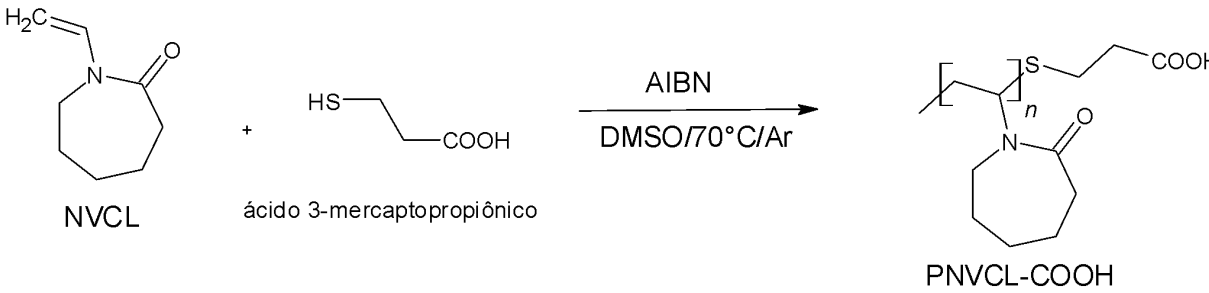
Fonte: A autora (2024).

4.2.2 Síntese do PNVCL-COOH

A síntese do PNVCL com terminação ácida do MPA (PNVCL-COOH) foi efetuada variando a concentração de MPA e o tempo de reação, conforme condições apresentadas na Tabela 2. As Figuras 22 e 23 mostram a equação reacional de PNVCL-COOH e o esquema utilizado para a realização experimental do material, respectivamente. Uma solução homogênea com 20 % de m/v NVCL em DMSO foi preparada sob agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado à reação o MPA e o iniciador AIBN (utilizando a concentração deste em 1 % em relação ao NVCL). O sistema foi purgado com argônio e a reação foi mantida em agitação magnética a 70 °C. Após o tempo de reação estipulado (Tabela 2), o polímero obtido passou pelas etapas de precipitação, purificação e

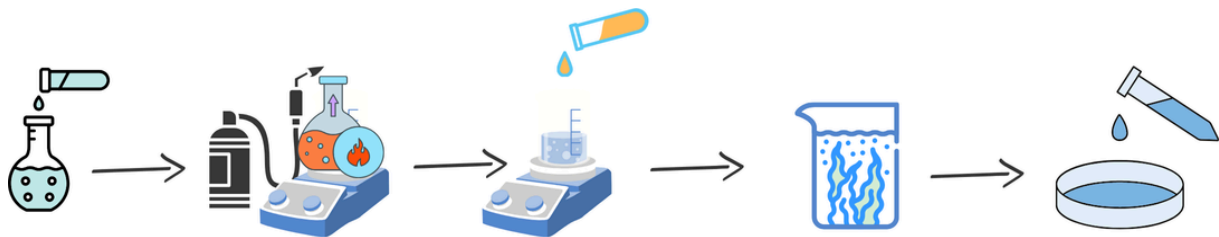
ressolubilização. A solução polimérica foi vertida em uma placa de politetrafluoretileno (PTFE) e submetida à secagem à temperatura ambiente, visando a evaporação do solvente e obtenção de filmes poliméricos.

Figura 22. Esquema de polimerização de PNVCL em solução com MPA.



Fonte: A Autora (2024).

Figura 23. Experimento da polimerização de PNVCL em solução com MPA.



Fonte: A Autora (2024).

Tabela 2. Condições de síntese do PNVCL-COOH.

Síntese	Concentração de MPA* (%)	Tempo de reação (horas)
S1	7	5
S2	7	8
S3	14	5

*Concentração em relação a massa de NVCL.

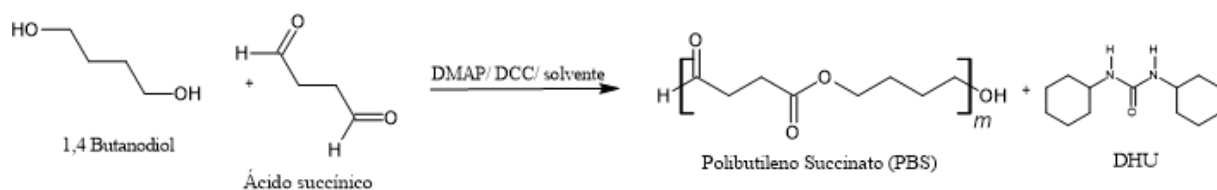
O grau de conversão da reação, relacionado ao rendimento da reação, foi determinado seguindo o cálculo gravimétrico da Equação 1 (KOZANOGLU *et al.*, 2011). Esse cálculo foi realizado para verificar a eficácia das reações de polimerização em todas as etapas.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Massa do polímero}}{\text{Massa do monômero}} \times 100 \tag{1}$$

4.2.3 Síntese do PBS

A metodologia empregada na síntese do PBS foi realizada levando em consideração a reação de esterificação de Steglich, com base nos trabalhos Neises, Steglich. (1978), Erothu e colaboradores (2013) e Souza (2016), utilizando o DMAP, DCC e o DMF, como catalisador, agente ativador e solvente, respectivamente (NEISES, STEGLICH, 1978, EROTHU *et al*, 2013, SOUZA, 2016). Podendo ser observado o esquema da reação na Figura 24.

Figura 24. Esquema reacional da polimerização do PBS.

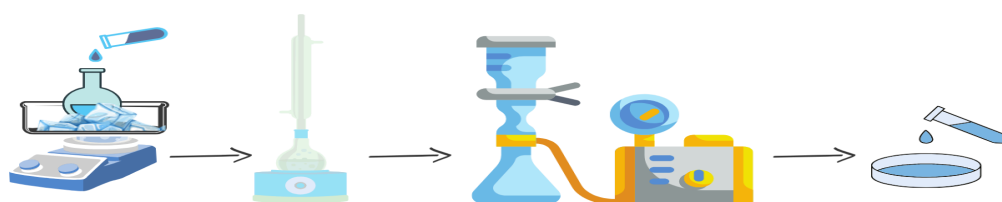


Fonte: A Autora (2024).

Em um balão de uma boca adicionou 5g de ácido succínico e que foram solubilizadas em 25 mL de DCM, à temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados 5,6 mL do álcool 1,4 butanodiol e 0,516 g de DMAP. A solução foi conduzida para o banho de gelo até atingir aproximadamente 0 °C. Em seguida, acrescentaram-se à solução 13,10 g de DCC. Após 10 minutos de agitação a solução foi retirada do banho de gelo e submetida a refluxo, e permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 5 h. O sistema reacional está apresentado na Figura 25.

Transcorrido o tempo de reação, a reação foi purificada. A mistura reacional foi solubilizada em acetona e filtrada à vácuo para remoção do DHU, que é um subproduto da reação do DMAP com o DCC (forma um precipitado branco na reação). Esse processo foi repetido três vezes. A solução foi vertida na placa de PTFE.

Figura 25. Sistema reacional da síntese do PBS.

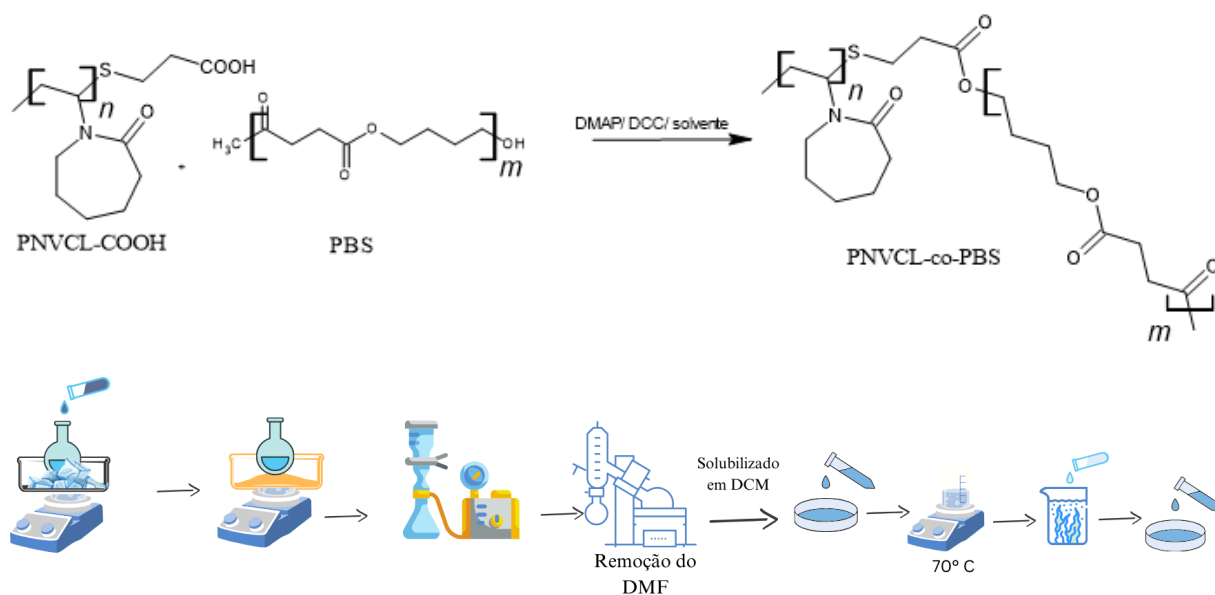


Fonte: A Autora (2024).

4.2.4 Síntese do PNVCL-co-PBS

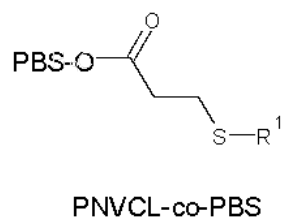
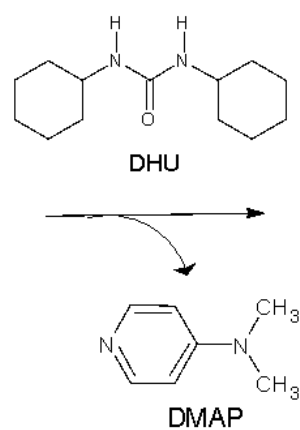
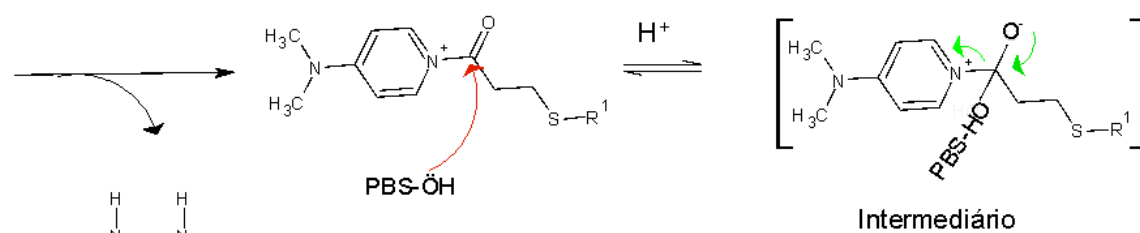
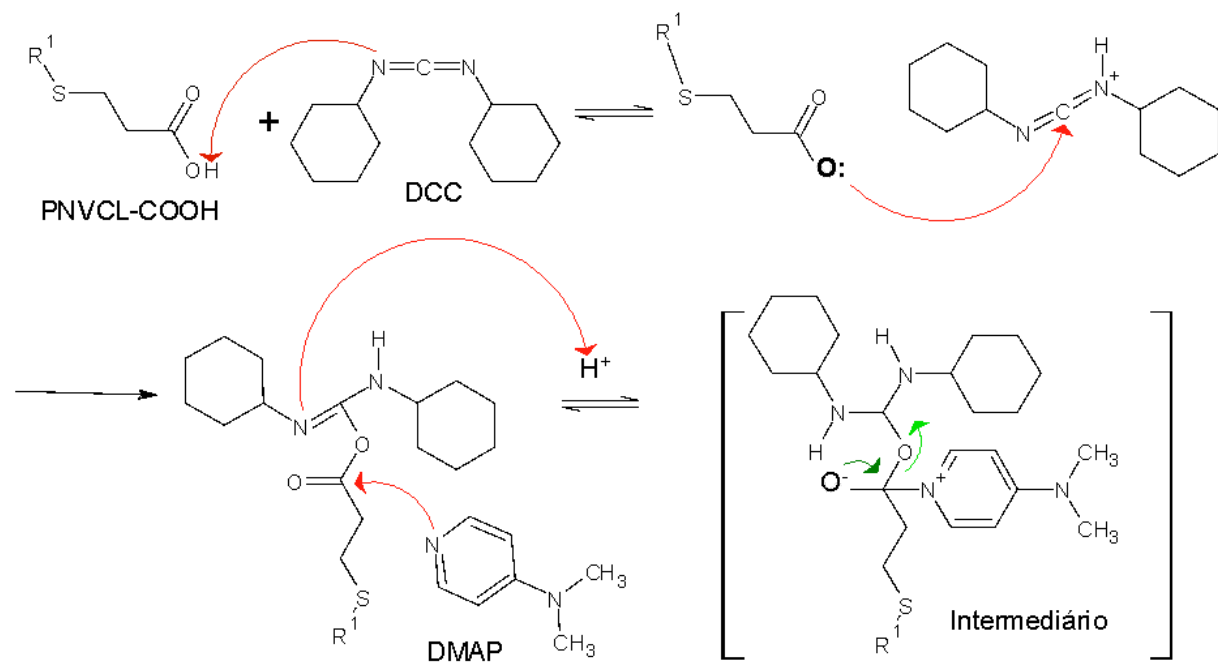
Duas metodologias para síntese do copolímero PNVCL-co-PBS foram realizadas via reações de acoplamento por esterificação pela combinação dos homopolímeros de PNVCL-COOH e PBS empregando diferentes solventes, tendo apenas o sistema reacional da síntese S2 representado, conforme observado na Figura 26.

Figura 26. Esquema reacional para a síntese do copolímero de PNVCL-co-PBS



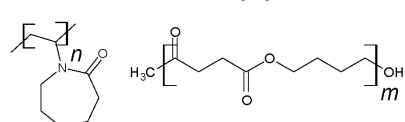
Fonte: A Autora (2024).

Figura 27. Mecanismo reacional do DMAP e DCC na reação de obtenção do PNVCL-co-PBS.

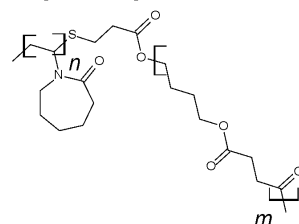


R1= PNVCL

PBS-OH



PNVCL-co-PBS



Fonte: A Autora (2024).

Pelo que se investigou na literatura, baseado na reação de esterificação de Steglich (NEISES, STEGLICH, 1978), o mecanismo de reação para essa metodologia pode ser representado pela Figura 27, inspirado no mecanismo que Souza (2016) também sugeriu.

A primeira síntese (R1) foi conduzida utilizando DMSO como solvente, por este ser um solvente de baixa toxicidade, para isso em um balão de 100 mL de 3 bocas, onde foi adicionado PBS e solubilizado em 20 mL de DMSO. Em seguida foi adicionado o DMAP, mantendo em agitação magnética até a completa solubilização. A continuação da reação procedeu em banho de gelo, devido a mistura entre o DMAP e o DCC ser exergônica, adicionando em seguida o PNVCL-COOH e o DCC. Após 10 min de agitação, o sistema reacional foi submetido ao banho de óleo à temperatura de 50 °C, sob atmosfera ambiente por 48 h. As condições reacionais estão descritas na Tabela 3.

Após o término da reação era esperado que o dicitclohexilureia (DHU), subproduto da reação, precipitasse, mas não precipitou. Sendo assim, foram realizadas três tentativas de purificação com uma alíquota da solução reacional (10 mL). A primeira em DMF, mas não houve precipitação do DHU, a segunda foi em etanol gelado para recrystalizar, mas não houve mudança, e a terceira foi em água quente (50 °C), e precipitou o material. Como o DHU é solúvel em água, efetuou-se a purificação conforme a terceira tentativa. A reação foi submetida a lavagem em água quente, para precipitação do material e solubilizada em água gelada, semelhante ao PNVCL-COOH. Esse procedimento foi repetido três vezes.

A segunda metodologia (R2) foi realizada utilizando o DMF como solvente. Em um balão de uma boca foi adicionado o PBS previamente solubilizado em 0,5 mL de DCM, foram adicionados 5 mL de DMF, e o DMAP, e submeteu a agitação. Após a solubilização dos reagentes, a mistura reacional foi submetida ao banho de gelo, adicionando em seguida o PNVCL-COOH e o DCC. A reação ficou em agitação no banho de gelo por 10 min, e em seguida foi levada ao banho de óleo a uma temperatura de 50 °C em atmosfera ambiente durante 48 h.

Após 48 h a reação foi interrompida e purificada. A purificação consistiu na filtração a vácuo para remoção do DHU sobrenadante. A solução reacional foi levada ao evaporador rotatório com banho, a uma temperatura de 80 °C, 120 rpm, para remoção do DMF. Em seguida, o produto foi solubilizado em DCM e a solução foi vertida em placa de PTFE para formação do filme por casting.

Posteriormente o filme foi lavado com água quente com o intuito de retirar o DMAP, que se mostrou muito solúvel em água quente. Em uma chapa de aquecimento um béquer com água deionizada foi submetido a aquecimento, quando a água atingiu 70 °C, foi vertida no béquer que o material estava. O polímero amoleceu, mas manteve sua forma, em seguida a água foi descartada, esse processo foi feito 3 vezes. Posteriormente o material foi solubilizado em água gelada, e precipitado em água quente. O material precipitado foi solubilizado em DCM e vertido numa placa de PTFE para casting. A Tabela 3 exibe as condições reacionais.

Tabela 3. Condições reacionais utilizadas nas sínteses dos copolímeros PNVCL-co-PBS por reação de acoplamento.

Reação	Quantidade (g)				Relação [COOH]:[OH] :[DCC]:[DMAP] (mol)	Solvente	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)
	PNVCL -COOH	PBS	DMAP	DCC				
R1	1,7000	0,3949	0,1700	2,5387	1:1:2:0,2	DMSO	48	50
R2	1,1360	0,2639	0,1136	0,690	1:1:2:0,2	DMF	48	50

Fonte: A Autora (2024).

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a identificação dos grupos funcionais presentes nas estruturas estudadas foi empregada a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR) realizada em um espectrômetro Spectrum 400 (Perkin Elmer) do Laboratório de Combustíveis (LAC) situado no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE e pelo laboratório da Central Analítica da UFPE, visando a análise dos grupos funcionais presentes nos materiais poliméricos preparados (PNVCL-COOH, PBS, PNVCL-co-PBS), assim como nos materiais precursores (DBO, ácido succínico e NVCL), o DMAP e DHU também foram identificados para manter a comparação dos picos. Os espectros foram obtidos com transmitância na região de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹, 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

4.3.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As massas molares do PNVCL-COOH obtidas nas condições de síntese citadas no item 4.3.1 foram determinadas pela técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). Foi usado o equipamento Viscotek TODA 302 e uma coluna KF 806M (Shodex) com coluna de guarda KFG 4A da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental DQF/UFPE. O preparo das amostras consistiu na dissolução dos polímeros em THF a uma concentração de 10 mg. mL⁻¹, onde as soluções foram filtradas em filtros de PTFE de 0,45 µm, injetadas em um volume de 10 mL na coluna a um fluxo de 1 mL.min⁻¹, para a temperatura de operação de 35 °C. O dn/dC para o PNVCL nestas condições é de 0,1349 mL.g⁻¹ (MEDEIROS *et al.*, 2010).

4.3.3 Viscosimetria

A determinação da massa molar viscosimétrica média (M_v) dos homopolímeros foi realizada pela técnica de viscosimetria capilar, através da mensuração da viscosidade intrínseca (η) das soluções aquosas dos homopolímeros para o PNVCL-COOH, e para o PBS solubilizado em clorofórmio. Para tanto, foram preparadas soluções nas concentrações de 0.25 %, 0,50 % e 1 % wt do PNVCL-COOH e do PBS em água e clorofórmio, respectivamente, sendo as soluções agitadas por agitação magnética por 2 horas em banho frio a 20 °C. A medição dos valores dos tempos de efluxo das soluções poliméricas e dos respectivos solventes foram efetuados em um viscosímetro tipo Ostwald (nº 50) em banho termostático na temperatura de 25 °C $\pm$ 0,1 °C, em triplicata, sendo realizadas ao menos dez medidas para cada solução. Pelo efluxo médio das amostras foram determinados a viscosidade relativa (η_{rel}), viscosidade específica (η_{sp}) e viscosidade intrínseca (η) conforme descrito nas Equações 1, 2 e 3 onde t e t_0 são os tempos de escoamento da solução e do solvente, respectivamente, e C a concentração da solução.

$$\eta_{rel} = t / t_0 \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2)$$

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})} / C \quad (3)$$

As equações 1 a 3 têm validade para soluções poliméricas diluídas, de modo que a viscosidade relativa é maior que um e menor que dois ($1 < \eta_{rel} < 2$) (SILVA *et al.*, 2022). Com isso, a massa molar viscosimétrica média (M_v) dos homopolímeros foi determinada

através da equação de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K(Mv)^\alpha \quad (4)$$

onde as constantes K e α equivalem a $0,0389 \text{ mL.g}^{-1}$ e $0,69$, respectivamente, para o sistema de PNVCL dissolvido na água a 25°C , e $0,000275 \text{ mL.g}^{-1}$ e $0,75$, respectivamente (CORTEZ LEMOS E CASTRO-HERNÁNDEZ, 2020; URINOV *et al.*, 1989), para o sistema de PBS dissolvido em clorofórmio a 25°C (CHARLIER *et al.*, 2015).

4.3.4 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) no equipamento TGA 2 Stare System (Mettler Toledo) do Laboratório de Petroquímica (LPQ) no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da UFPE. As varreduras foram realizadas na faixa de temperatura entre 30 e 600°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min^{-1} . As amostras com massa de aproximadamente 6 mg foram colocadas em cadinhos de alumina e submetidas ao programa de aquecimento.

4.3.5 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As propriedades térmicas dos homopolímeros e do copolímero foram analisadas por calorimetria diferencial exploratória (DSC), utilizando um calorímetro DSC25 (TA Instrumentos, série *discovery*) localizado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho. As análises foram efetuadas sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL.min^{-1}), com as seguintes programações experimentais: i) aquecimento de 30°C até 200°C ; ii) resfriamento de 200°C até 30°C e iii) aquecimento de 30°C até 200°C . Em todas as varreduras foi empregada taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. As amostras com massa de aproximadamente 5 mg foram colocadas em cadinhos de alumínio e em seguida foram tampadas para análise.

4.3.6 Análise de ponto de nuvem

A análise do ponto de nuvem é um dos primeiros indícios para comprovar a termorresponsividade polimérica. Sendo assim, a técnica foi utilizada para determinar a temperatura de transição de fase apenas do poli(N-vinilcaprolactama) PNVCL. Nesse método, a turbidez nas soluções de polímero é observada visualmente. Para a análise, o

PNVCL-COOH foi dissolvido em água deionizada a uma concentração de 10% m/v, e mantido a 10 °C por 24 horas. Em seguida, a solução foi gradualmente aquecida de 20 a 45 °C, com variações de 1 °C, em um banho térmico. Cada análise foi realizada três vezes para garantir a precisão dos resultados.

4.3.7 Ângulo de contato

A hidrofilicidade do copolímero PNVCL-*co*-PBS e materiais de referências foi avaliada pelo grau de molhabilidade mensurado através da medição do ângulo de contato formado a partir da deposição de uma microgota (8 µL) de água destilada na superfície dos filmes. As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um tensiômetro óptico Attension Theta (Biolin Scientific) do Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural – Biocorrosão e Corrosão (CompoLab-LBC) do I-Litpeg/UFPE e tratadas pelo software OneAttention. As medidas foram efetuadas em condições abaixo e acima da temperatura de transição de fase (T_{TF}) (a aproximadamente 25 °C e 50 °C, respectivamente medidas com termômetro de infravermelho) após 10 segundos de deposição da microgota, obtendo uma média aritmética dos valores adquiridos em três regiões distintas da superfície dos filmes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

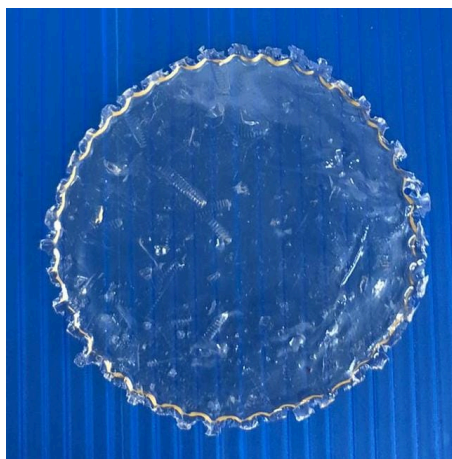
5.1 SÍNTESE DO PNVCL-COOH

5.1.1 Aspectos macroscópicos

Os homopolímeros de PNVCL-COOH, foram sintetizados em três diferentes condições (S1, S2 e S3), conforme descrito na metodologia e apresentado na Tabela 2. Conforme apresentado, as sínteses ocorreram pelo mecanismo de polimerização via radicais livres, utilizando duas razões de $[CTA]/[NVCL]$ e diferentes tempos de reação, com o objetivo de avaliar a influência desses parâmetros na massa molar do polímero.

Após cada síntese, os polímeros obtidos em solução foram vertidos em placas de PTFE. Após evaporação do solvente, foi possível obter filmes poliméricos homogêneos nas três condições de síntese utilizadas, conforme apresentado na Figura 28, que exibe a imagem do filme de PNVCL-COOH sintetizado na condição S2, uma vez que os demais filmes estavam similares. Analisando os aspectos macroscópicos da amostra observa-se que o filme de PNVCL-COOH é transparente, como esperado por se tratar de um polímero amorfo (HALLIGAN, 2020). Em relação às propriedades mecânicas, pelo manuseio observa-se que o filme de PNVCL-COOH se apresentou frágil e quebradiço.

Figura 28. Imagem fotográfica do filme de PNVCL-COOH obtido por *casting*.



Fonte: A Autora (2024).

5.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As sínteses de PNVCL-COOH podem ser confirmadas pelos resultados de FTIR-ATR. A Figura 29 exibe os espectros de FTIR-ATR do MPA, do monômero NVCL e dos polímeros

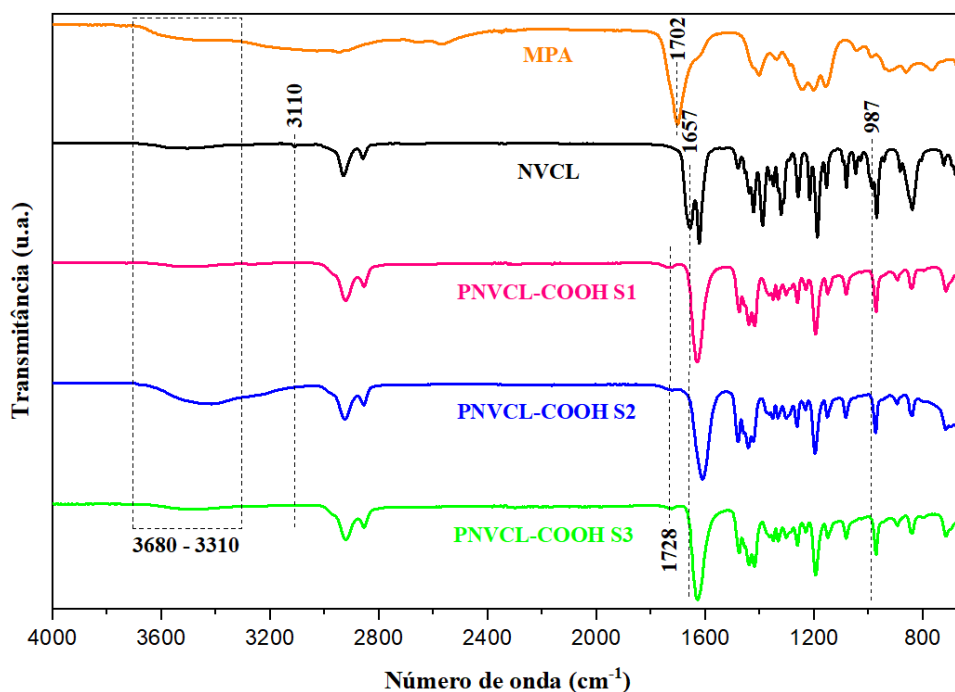
produzidos na presença do MPA, com terminação carboxílica (PNVCL-COOH). Através dos espectros é possível perceber que as reações de polimerização para produção do PNVCL-COOH S1, S2 e S3 foram bem-sucedidas. Nos polímeros é possível notar o desaparecimento dos picos característicos do NVCL atribuídos ao estiramento do grupo vinil ($=CH$, $=CH_2$) em 3110 cm^{-1} , 1657 cm^{-1} e 987 cm^{-1} (DURKUT *et al.*, 2018; KOZANOGLU *et al.*, 2011).

A identificação dos principais picos relacionados a estrutura do poli(*N*-vinil caprolactama) nas sínteses de PNVCL-COOH S1, S2 e S3 são notados nos comprimentos de onda de: 2926 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , associadas às vibrações simétricas e assimétricas da ligação C-H; em 1609 cm^{-1} referente à ligação carbono-dupla-oxigênio (C=O) da amida; em 1475 cm^{-1} relacionado ao alongamento da ligação C-N (HALLIGAN *et al.*, 2023;; FLORES-ROJAS *et al.*, 2020; KOZANOGLU *et al.*, 2011).

Pelo espectro do MPA fica evidenciada a presença de algumas bandas características do ácido mercaptopropiônico, como: banda larga entre $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ referente à ligação -OH do grupo carboxila; banda em 1702 cm^{-1} atribuída à ligação C=O, banda em 2566 cm^{-1} referente à ligação -SH e as bandas em 2945 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} referentes aos estiramentos do grupo $-CH_2$ (JIMÉNEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2016). A confirmação da reação dos polímeros PNVCL-COOH S1, S2 e S3 com o MPA e inserção da terminação de cadeia carboxílica foi identificada pela banda de baixa intensidade em 1728 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação carbono-dupla-oxigênio (C=O) do grupo ácido (FEITOSA, 2023; BURKS *et al.*, 2014).

Devido a sua hidrofiliidade, os polímeros apresentam alargamento na banda em $3680\text{--}3310\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento do grupo O-H, sendo possível visualizar com maior destaque na amostra PNVCL-COOH S2. A presença da hidroxila nos polímeros pode estar associada ao grupo carboxila (COOH) advindo da reação com o MPA e proveniente de umidade (HALLIGAN *et al.*, 2023; FEITOSA, 2023).

Figura 29. Espectros de FTIR-ATR do MPA e das amostras de PNVCL-COOH.

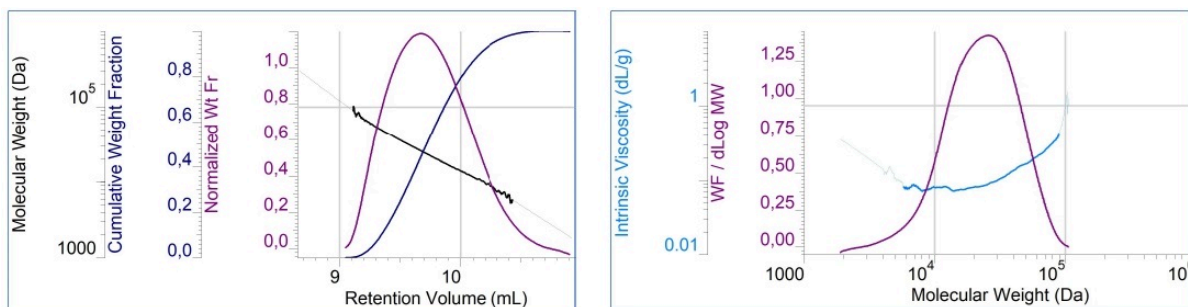


Fonte: A Autora (2024).

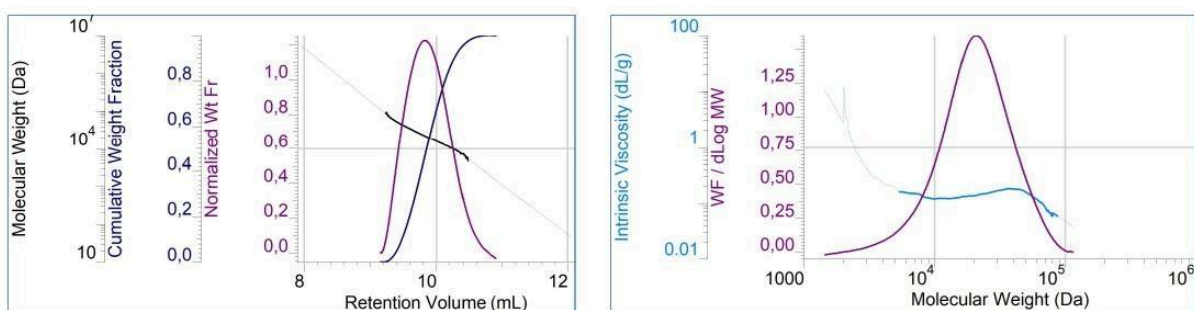
5.1.3 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As sínteses de PNVCL-COOH variando as concentrações de MPA e o tempo de reação visou obter polímeros de diferentes massas molares para a reação subsequente de copolimerização com o PBS. A Figura 30 apresenta o gráfico das curvas das massas molares e a Tabela 4 exhibe os dados obtidos dos cromatogramas de GPC dos PNVCL-COOH sintetizados e seus respectivos rendimentos.

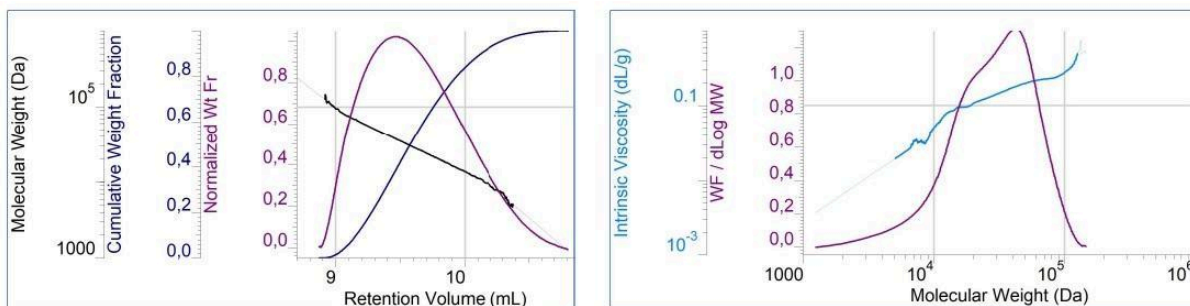
Figura 30. Cromatogramas de GPC das amostras de PNVCL-COOH das sínteses S1, S2 e S3.



Síntese S₁



Síntese S₂



Síntese S₃

Fonte: A Autora (2024).

Ao analisar os resultados de GPC das sínteses PNVCL-COOH S1 e PNVCL-COOH S2, observou-se que o aumento do tempo de reação de 5 para 8 horas, mantendo uma concentração de 7% de MPA, resultou em um aumento das massas molares M_n e M_w , bem como na polidispersidade. O maior aumento em M_w sugere que cadeias de maior massa molar foram formadas com o tempo de reação prolongado. Além disso, os efeitos da presença de MPA nas sínteses de PNVCL-COOH mostram que aumentar a concentração do agente de transferência de cadeia de 7% na síntese S1 para 14% na síntese S3 leva a uma redução nas massas molares M_n e M_w , mantendo a dispersividade constante. De acordo com Baboni

(2006) e Medeiros (2010), a adição de CTA influencia a velocidade de reação, requerendo mais tempo para alcançar maior conversão. A diminuição de M_n do PNVCL com o aumento da concentração de CTA também foi observada por Medeiros (2013) na polimerização do NVCL em etanol, variando a concentração de MPA.

Tabela 4. Dados obtidos da cromatografia de GPC e de rendimento das sínteses de PNVCL-COOH.

Síntese	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	$M_w. M_n^{-1}$	Rendimento (%)
S1	19353	27233	1.4	20
S2	20335	34892	1.7	59
S3	16897	24292	1.4	10

Fonte: A Autora (2024).

Os resultados de rendimento de polimerização revelam que a síntese S2 (7 % de MPA e 8 horas de reação) resultou em melhor rendimento de polimerização, próximo a 60 %, enquanto a síntese S1 (7 % de MPA e 5 horas de reação) e a síntese S3 (14 % de MPA e 5 horas de reação) apresentaram um rendimento de conversão inferior a 20 %. Devido à diferença significativa nos rendimentos da reação, optou-se por prosseguir o trabalho utilizando o PNVCL sintetizado na condição S2.

5.1.4 Viscosimetria

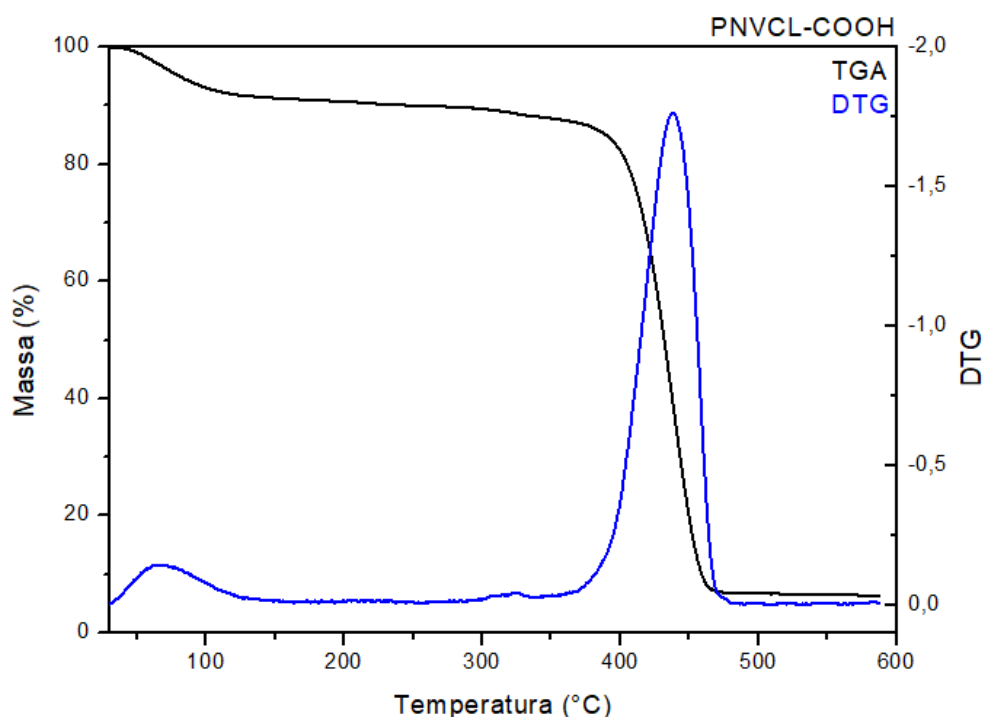
Como caracterização adicional, foi determinada também a massa molar viscosimétrica do PNVCL selecionado, sintetizado na condição S2, tendo sido encontrado o valor de $73554 \pm 41047 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.1.5 Curva termogravimétrica

A Figura 31 exibe a curva termogravimétrica do PNVCL-COOH S2, homopolímero obtido com maior rendimento. O TGA do PNVCL-COOH S2 apresenta inicialmente uma perda de massa de 8,1 %, até cerca de 120° C, relacionada à eliminação de umidade,

corroborando com a análise de FTIR-ATR. A principal etapa de degradação do PNVCL-COOH S2 mostra uma perda de massa de 87,38 %, com temperatura de início de queda de massa T_{onset} em 374 °C (curva TGA, Figura 31) e temperatura de máxima perda de massa $T_{\text{máx}}$ em 469 °C (curva DTG, Figura 31), sendo referente a despolimerização (KOZANOGLU *et al.*, 2011).

Figura 31. Curva TG e DTG do MPA e das amostras de PNVCL-COOH.



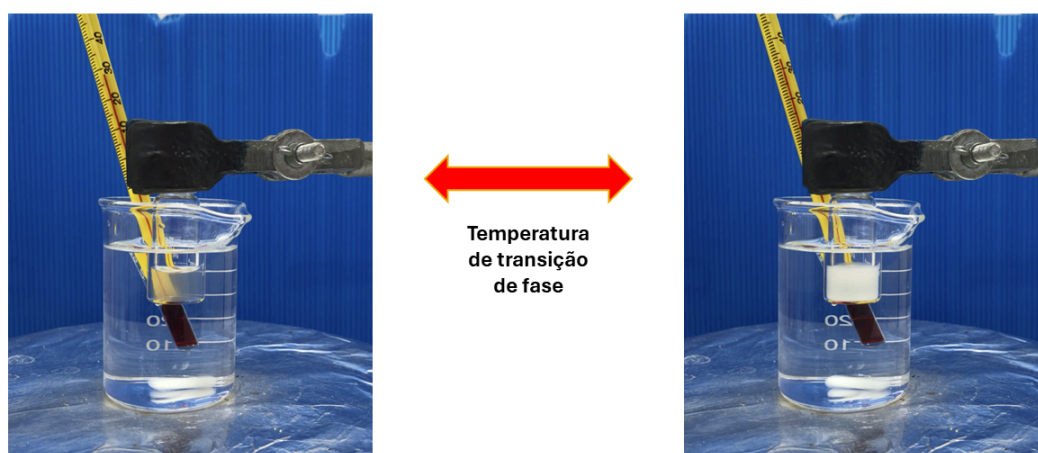
Fonte: A Autora (2024).

5.1.6 Análise de ponto de nuvem

A análise do ponto de nuvem confirmou a termorresponsividade do polímero sintetizado, revelando a formação de turbidez nas soluções aquosas do PNVCL-COOH conforme a temperatura do sistema aumentava. A transição de hidrofílico para hidrofóbico foi indicada pelo início da turvação. Para o PNVCL-COOH da síntese S2, essa mudança de comportamento ocorreu a 32 °C (Figura 32). O valor obtido é coerente com o encontrado na

literatura (PRABAHARAM *et al.*, 2008, DURKUT, ELÇIN, 2019). Sabe-se que a temperatura de transição de fase do PNVCL pode ser alterada por diversos fatores, alguns deles são a massa molar, a composição dos blocos hidrofóbicos e hidrofílicos, o comprimento dos segmentos de polímero, a concentração da solução polimérica e as interações polímero-solvente (WU *et al.*, 2015).

Figura 32. Análise de ponto de nuvem para a solução com 10% de PNVCL-COOH.



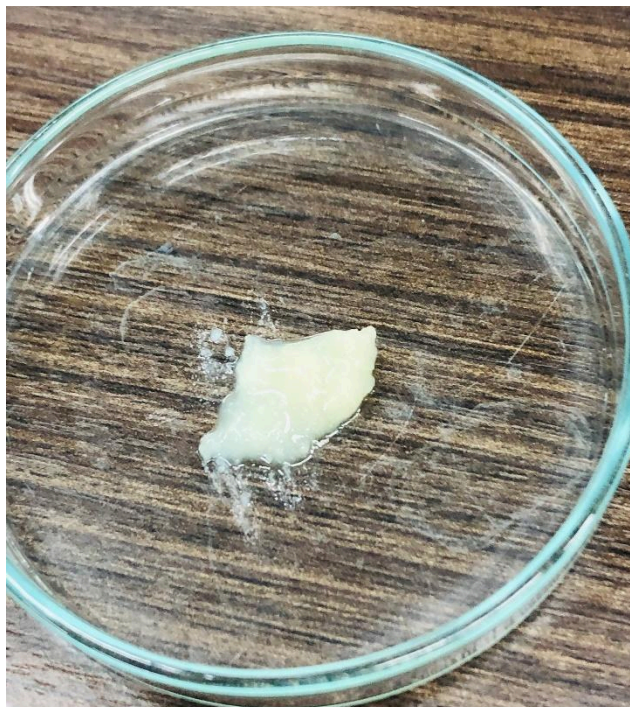
Fonte: A Autora (2024).

5.2 SÍNTESE DO PBS

5.2.1 Aspectos visuais

A Figura 33 apresenta o aspecto do material obtido, de coloração branca, textura pastosa e densa, não formando filme contínuo. Vale ressaltar que para a obtenção de um material com massa molar maior seria interessante efetuar uma etapa posterior com o uso de um catalisador organometálico. O mais usual para essa reação é o tetrabutóxido de titânio (FERREIRA *et al.*, 2014, CAETANO, 2018), o que não foi o caso, pois o objetivo era conseguir uma massa molar menor visando a reação de copolimerização com o PNVCL. O rendimento foi de 65%.

Figura 33. Aspecto visual do PBS apresentado após a síntese.

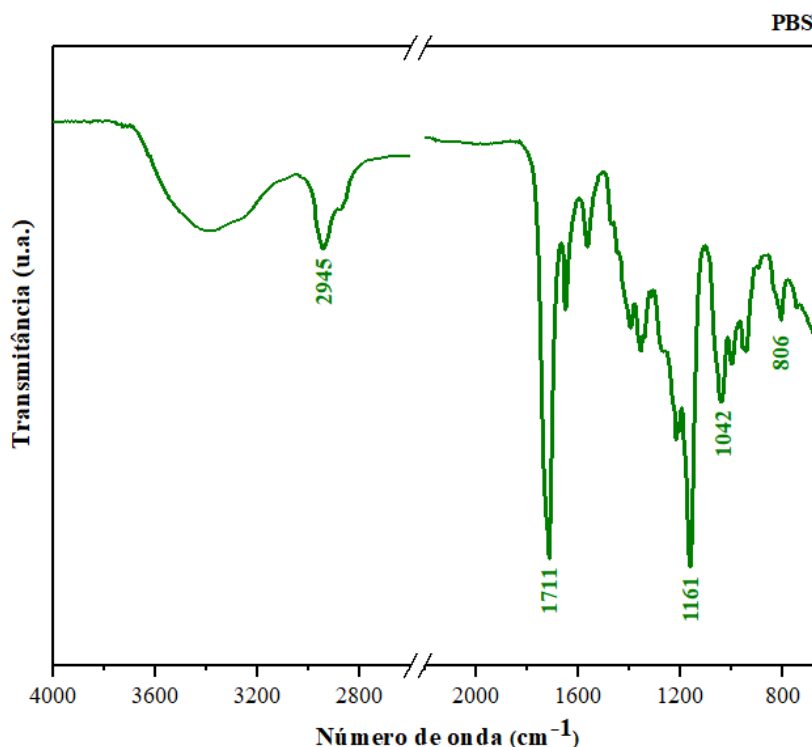


Fonte: A Autora (2024)

5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR-ATR exibido na Figura 34, comprova a obtenção do PBS, sendo possível notar a presença dos picos característicos desse polímero. Os principais picos podem ser identificados em torno de 2945 cm^{-1} referente às deformações vibracionais assimétricas do grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) da cadeia principal do PBS, em 1711 cm^{-1} atribuído a deformação de estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ do éster, em 1161 cm^{-1} relacionado às vibrações de alongamento da ligação $\text{C}-\text{C}$, em 1042 cm^{-1} atribuído às vibrações de estiramento $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ do PBS e em 806 cm^{-1} referente à deformação fora do plano da ligação $\text{C}-\text{H}$ (PHUA *et al.*, 2012, FAIBUNCHAN *et al.*, 2018, MOHAMAD *et al.*, 2022).

Figura 34. Espectro de FTIR-ATR do PBS e seus picos característicos.



Fonte: A Autora (2024).

5.2.3 Viscosidade

A massa molar viscosimétrica média (M_v) do PBS foi determinada por meio de análise de viscosimetria, tendo sido obtido o valor médio de $17088 \pm 1089 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esse resultado comprova a obtenção de um material de massa molar não muito elevada, principalmente em comparação com o PNVCL sintetizado, cuja massa molar viscosimétrica média foi de $73554 \pm 41047 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

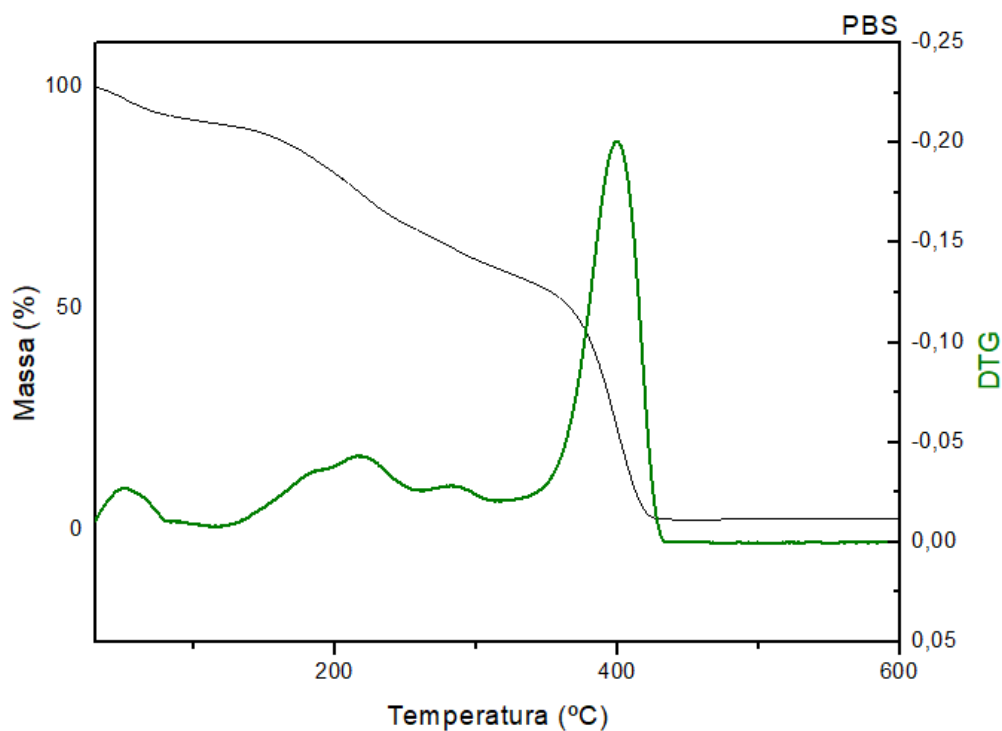
5.2.4 Curva termogravimétrica

Na Figura 35 é possível observar o pico mais intenso da curva DTG associado à despolimerização do PBS, com temperatura de máxima taxa de perda de massa $T_{\text{máx}}$ em 400 °C e temperatura de início de degradação T_{onset} em 350 °C, coerente com o relatado na literatura para o PBS (WANG *et al*, 2021). No entanto, antes desse evento são observadas outras etapas de perda de massa, conforme também foi relatado no trabalho de Ding e colaboradores (2024) que associaram os eventos de menor estabilidade térmica à presença de

oligômeros do PBS (DING *et al.*, 2024). Esses autores conseguiram extrair oligômeros do PBS, através da utilização de diferentes solventes, e verificaram através da análise termogravimétrica a estabilidade térmica significativamente inferior desses oligômeros (DING *et al.*, 2024), semelhante ao observado no presente trabalho.

Portanto, o observado na análise termogravimétrica, associado ao aspecto visual da amostra e à massa molar viscosimétrica média relativamente baixa encontrada são indícios de que o PBS sintetizado apresenta uma grande quantidade de cadeias pequenas em sua estrutura. Sendo assim, a primeira queda de massa foi de 10% em 100° C, referente a umidade. A segunda queda perdeu 45% da massa e a terceira perda de massa foi de 45%.

Figura 35. Curva TG e DTG do PBS.



Fonte: A Autora (2024).

5.3 SÍNTESE DO PNVCL-*co*-PBS

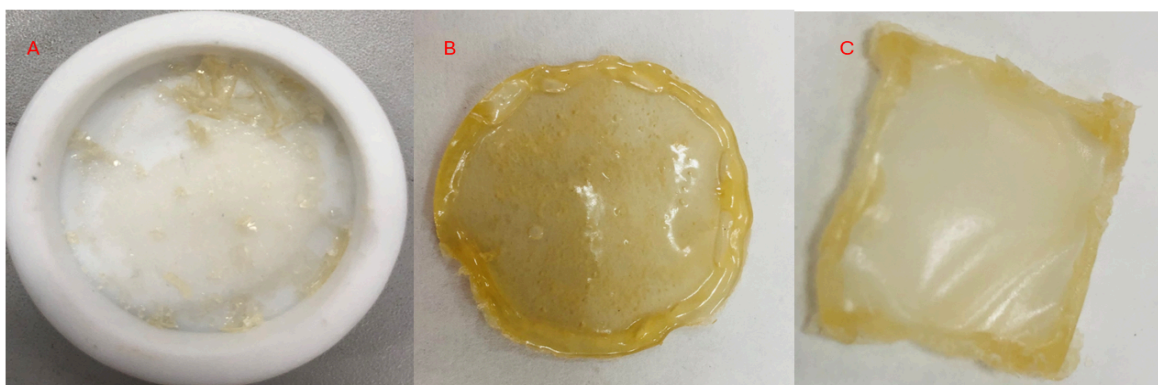
5.3.1 Aspectos visuais

O copolímero de PNVCL-*co*-PBS foi sintetizado levando em consideração duas metodologias R1 e R2, utilizando quase as mesmas condições reacionais, alterando apenas o solvente, de DMSO para DMF, conforme descrito na metodologia. Dois solventes diferentes foram testados na síntese pois os solventes podem agir como um agente direcionador, facilitando a desprotonação da carbonila, como verificado nos trabalhos de Li *et al.* (2013) e Seetharaj *et al.* (2019) para o uso do solvente DMF.

Com o uso do solvente DMSO (metodologia R1) não houve formação de um filme contínuo, tendo sido obtido um material rígido, craquelado, com aspecto de pó granulado, com rendimento reacional de 35% (Figura 36A). Por sua vez, o uso do solvente DMF (metodologia R2) levou à obtenção de um filme contínuo, maleável antes da purificação (Figura 36B) e um pouco rígido após a purificação (Figura 36C). O rendimento da reação foi 85%. O DMF é o solvente normalmente utilizado no mecanismo de esterificação de Steglich, que utiliza o DCC e o DMAP, auxiliando na desprotonação da carbonila.

Diante dos resultados, optou-se por prosseguir as caracterizações na amostra de copolímero obtida através da metodologia R2, em razão da formação do filme e do maior rendimento.

Figura 36. Aspecto visual do PNVCL-*co*-PBS R1 (a) e R2 antes da lavagem (b) e após a lavagem (c)

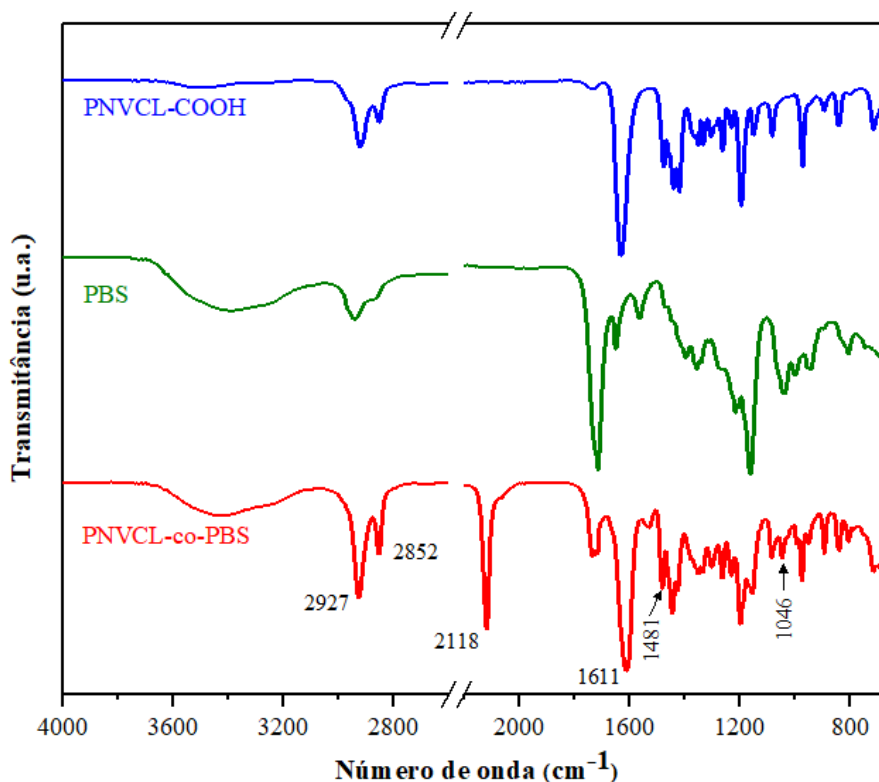


Fonte: A Autora (2024).

5.3.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O desempenho da copolimerização foi avaliado pela FTIR-ATR, conforme mostrado na Figura 37. Pelo espectro do copolímero de PNVCL-co-PBS é possível identificar os picos relacionados a estrutura do poli(*N*-vinilcaprolactama) em 2927 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , associadas às vibrações simétricas e assimétricas da ligação C–H, em 1611 cm^{-1} e 1481 cm^{-1} referentes à ligação C=O e C–N da amida presente no anel caprolactama (HALLIGAN *et al.*, 2023; FLORES-ROJAS *et al.*, 2020; KOZANOGLU *et al.*, 2011). O alongamento da ligação C–O do éster derivada dos blocos de PBS é evidenciada pelo pico em 1046 cm^{-1} (FAIBUNCHAN *et al.*, 2018).

Figura 37. Espectros de FTIR-ATR das amostras de PNVCL-COOH, PBS e do PNVCL-co-PBS.

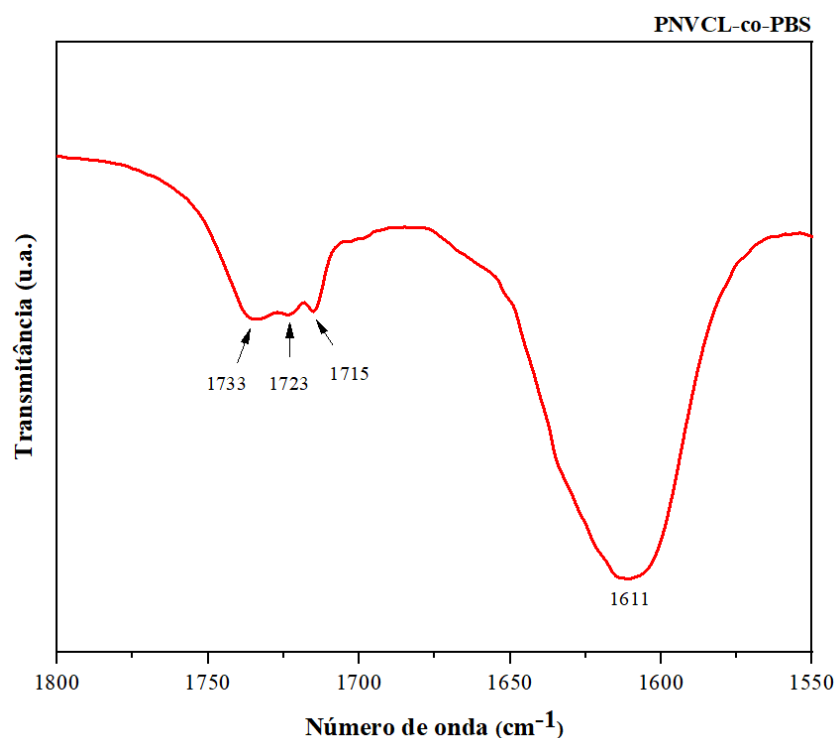


Fonte: A Autora (2024).

Ampliando o espectro de FTIR-ATR do copolímero na faixa de número de onda entre 1800 e 1550 cm^{-1} , conforme mostrado na Figura 38, é possível verificar a presença de picos das ligações carbonila ($\text{C}=\text{O}$). A carbonila do anel caprolactama do PNVCL aparece em 1611 cm^{-1} . Outras três bandas são evidentes em torno de 1715, 1723 e 1733 cm^{-1} , o que se espera estar relacionado respectivamente às ligações de carbonila do éster do PBS (identificado em torno de 1711 cm^{-1} no PBS); da carbonila do ácido carboxílico do PNVCL-COOH (aparece em 1728 cm^{-1} no polímero puro) e da carbonila do éster do copolímero PNVCL-co-PBS (em 1733 cm^{-1}). O aparecimento desse novo pico atribuído a ligação éster obtida na síntese do copolímero por reação de esterificação pode indicar o sucesso da copolimerização.

O pico no deslocamento em 2118 cm^{-1} pode ser associado ao DMAP na reação de catálise. A purificação do copolímero pode ter sido ineficaz, resultando na contaminação residual do DMAP. Esse mesmo pico também foi encontrado no trabalho de Souza, 2016, que empregou as mesmas condições de síntese para obter o copolímero entre o PNVCL-b-PEG, embora ele não tenha comentado a respeito.

Figura 38. Ampliação do espectro de FTIR-ATR do copolímero PNVCL-co-PBS na faixa de 1800 a 1550 cm^{-1} .



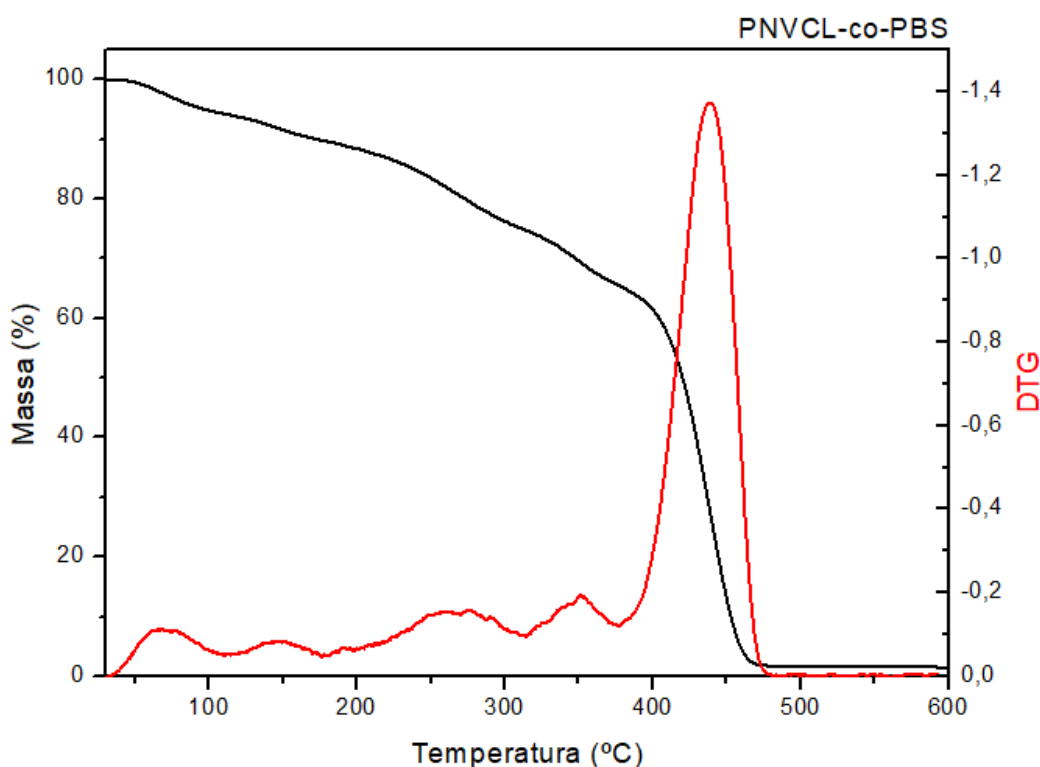
Fonte: A Autora (2024).

Essa confirmação seria melhor evidenciada através da análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (ROA *et al.*, 2010, ANDREI *et al.*, 2018).

5.3.3 Curva termogravimétrica

A Figura 39 apresenta as curvas de TGA do copolímero que mostrou o aparecimento de decaimentos de massa antes do pico máximo de degradação. Esse comportamento é similar ao do PBS. O primeiro evento de decomposição de massa corresponde a liberação de umidade presente no material. O segundo evento de decomposição de massa corresponde a possível presença de DMAP, conforme apresentado no mecanismo reacional (Figura 26). O grupo éster pode comprometer a estabilidade térmica do copolímero (SMITH *et al.*, 1994), a perda de massa que ocorre entre 250° C e 350° C, sugere a quebra de ligações mais fracas no copolímero, proveniente de cadeias menores. Com isso, para as cadeias maiores do copolímero pode ser observado que a temperatura de início de queda de massa T_{onset} em 375 °C (curva TGA, Figura 39) e temperatura de máxima taxa de perda de massa $T_{\text{máx}}$ em 449 °C.

Figura 39. Curva de TGA e DTG da amostra de PNVCL-co-PBS.

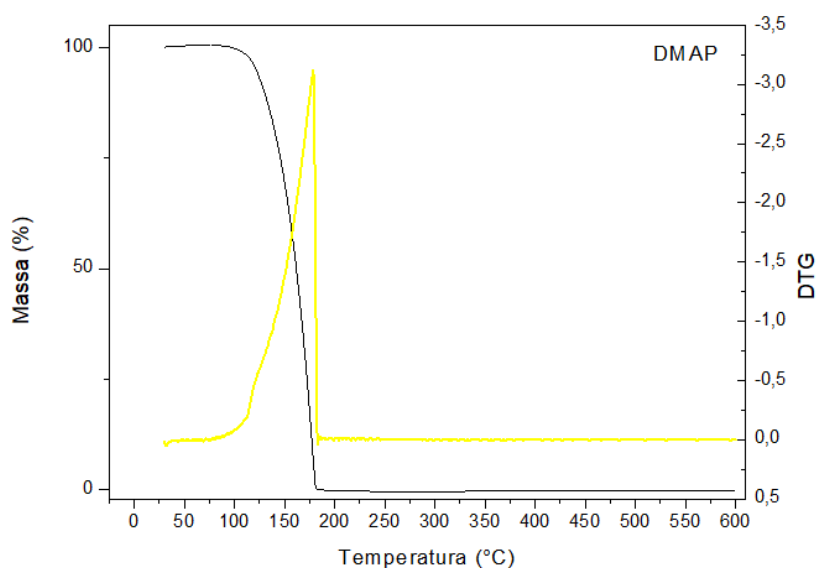


Fonte: A Autora (2024).

Para certificar e comparar os picos correspondentes ao DMAP, devido a possibilidade

de ainda conter traços no copolímero como impureza, a Figura 40 mostra a análise de TGA do DMAP. A degradação do DMAP se deu com temperatura de início de queda de massa T_{onset} em 115 °C e temperatura de máxima taxa de perda de massa $T_{\text{máx}}$ em 150 °C, correspondendo à segunda queda de massa no gráfico de TGA do copolímero.

Figura 40. Curva de TGA e DTG da amostra do DMAP.



Fonte: A Autora (2024).

5.3.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

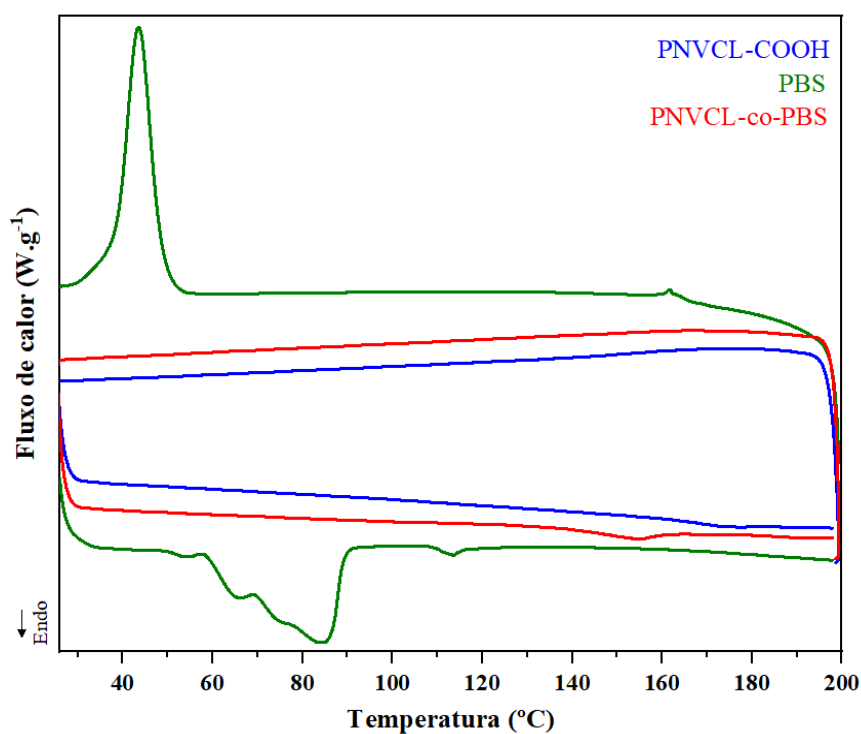
A Figura 41 apresenta os resultados de DSC das amostras, do resfriamento e segundo aquecimento.

O PBS apresentou-se como um polímero semicristalino, com temperatura de cristalização (T_c) em aproximadamente 43 °C. No aquecimento foi possível observar a existência de múltiplos picos de fusão (T_m), em torno de 65, 74 e 84 °C, assim como um pico em torno de 113 °C. Esse resultado pode indicar a existência de estruturas cristalinas heterogêneas, com diferentes níveis de imperfeição e defeitos, advindos da heterogeneidade no tamanho das cadeias sintetizadas, havendo inclusive a presença de oligômeros, como verificado nas análises anteriores. A existência desses múltiplos picos de fusão do PBS também foi verificada por Wang *et al* (2007). Os autores estudaram o comportamento do PBS

durante a varredura de aquecimento após cristalização isotérmica em diferentes temperaturas, variando entre 70 °C a 160 °C. Os PBS analisados apresentaram múltiplos picos de fusão, cujos valores foram deslocados a depender da temperatura de cristalização a qual foram submetidos. Os autores observaram a existência de três picos de fusão (quando o tratamento térmico foi feito acima de 95° C ou abaixo de 75° C) e quatro picos (quando o tratamento foi feito entre 80° e 93° C). Nesse mesmo estudo foi avaliado o tempo de exposição das amostras à temperatura de tratamento térmico, e verificou-se que a largura e tamanho dos picos de fusão aumentavam a cada 1 minuto de exposição sem alterar as temperaturas de pico (WANG *et al.*,2007).

O PNVCL-COOH apresentou-se como um polímero amorfo, com temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de 170 °C. Na análise do copolímero PNVCL-co-PBS não foi identificado pico de cristalização ou de fusão, indicando que a estrutura obtida resultou em um copolímero amorfo. A capacidade de cristalização de um copolímero em bloco está relacionada ao tamanho e distribuição desses blocos. Na curva do segundo aquecimento do copolímero observou-se apenas uma T_g , em aproximadamente 154 °C.

Figura 41. Curva de DSC do PNVCL-COOH, PBS e PNVCL-co-PBS



Fonte: A Autora (2024).

5.3.5 Ângulo de contato

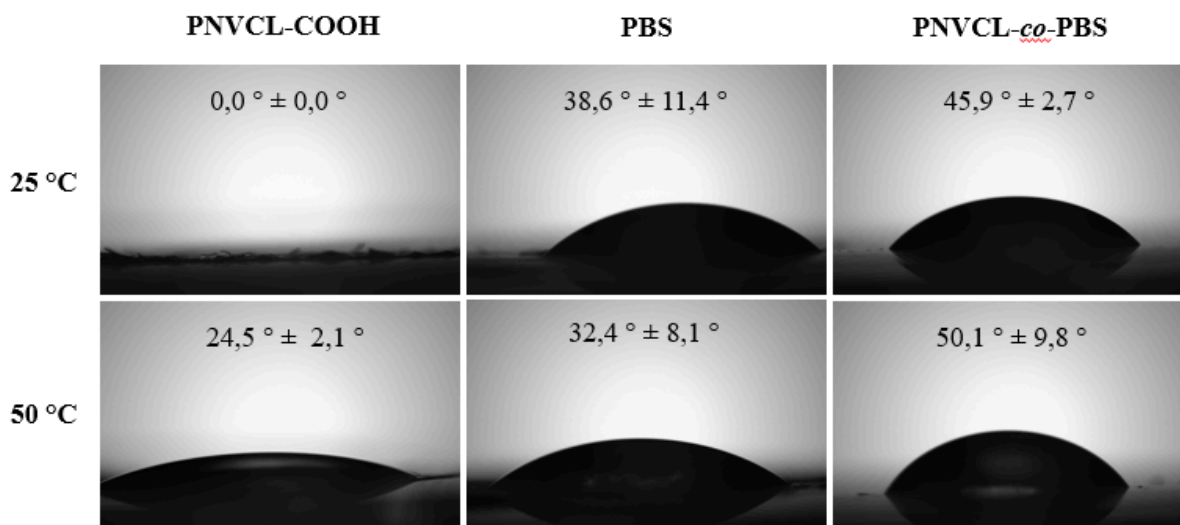
A Figura 42 apresenta as imagens e medidas do ângulo de contato formados pela deposição de uma microgota na superfície dos filmes das amostras PNVCL-COOH, PBS e copolímero PNVCL-co-PBS.

Não foi possível medir o ângulo de contato da amostra de PNVCL-COOH a 20°C devido ao imediato espalhamento da gota por toda a superfície do filme, resultante da grande hidrofilicidade deste polímero em temperaturas abaixo de sua transição de fase. Porém, a 50°C, foi possível observar a formação de uma gota estável sobre a superfície, que possibilitou a leitura do ângulo de contato, indicando a redução da hidrofilicidade acima da temperatura de transição do PNVCL-COOH. O valor medido do ângulo ainda foi muito baixo mesmo nessa temperatura, isso ocorreu devido à espessura muito fina do filme, além da dimensão da amostra, que levou à necessidade da utilização de uma gota de menor volume, podendo influenciar o resultado.

No caso do PBS não foi observada mudança no ângulo de contato com a variação da temperatura, como era de se esperar, por não se tratar de um polímero termorresponsivo.

A análise do copolímero indicou um comportamento de maior semelhança ao PBS, com hidrofilicidade ainda menor (maiores ângulos de contato), e sem variação com a temperatura.

Figura 42. Imagens e medidas do ângulo de contato para as amostras de PNVCL-COOH, PBS e PNVCL-co-PBS.



Fonte: A Autora (2024).

Esses resultados podem ser influenciados pela condição da superfície dos filmes utilizados, suas espessuras, dimensões e condições da análise (dimensão da gota). Em adição, infelizmente, como dito anteriormente, não foi possível realizar a análise de RMN e tentar identificar a quantidade de PNVCL-COOH e de PBS efetivamente existente no material sintetizado, o que influencia essa análise. A estrutura de organização do copolímero e a distribuição das fases também pode influenciar a molhabilidade superficial. Ou seja, análises adicionais mais aprofundadas seriam necessárias para maior esclarecimento do material sintetizado, e são indicadas como perspectivas futuras deste trabalho.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho foi possível sintetizar o PNVCL com terminação ácida através da utilização do MPA. Foram testadas três condições de síntese, sendo que o melhor resultado de rendimento (59%) foi obtido com o uso de 7% do MPA e 8 h de reação. O PNVCL sintetizado apresentou-se amorfo, com Tg de 170° C, temperatura de degradação com início em 374° C a 469 °C, o ponto de nuvem ocorreu a 32 °C, e massa molar de Mn 20335 g·mol⁻¹, Mw 34892 g·mol⁻¹ e Mv 73554 g·mol⁻¹.

A síntese do PBS foi realizada pela reação de acoplamento de Steglich, obtendo rendimento de 65%. Sua formação foi comprovada pelos picos característicos no FTIR e massa molar viscosimétrica igual a 17088 g·mol⁻¹. Sendo um polímero semi cristalino apresentou Tc em 43 °C, e Tm característico em 113°C. A temperatura de degradação ocorreu entre 350° C e 400° C.

O copolímero foi sintetizado utilizando a reação de acoplamento de Steglich, duas metodologias foram testadas, o melhor rendimento (85%) foi utilizando o DMF como solvente. A temperatura de degradação foi entre 375° C e 449° C. Não foi identificado pico de cristalização ou de fusão no copolímero PNVCL-co-PBS, indicando que a estrutura obtida resultou em um copolímero amorfo, sua Tg ocorreu em 154° C.

Como perspectiva, será necessário aprimorar a metodologia de lavagem e secagem do PBS e do PNVCL-co-PBS, realizar a caracterização por RMN e por MET para verificar a estrutura para entender melhor o material.

7 REFERÊNCIAS

- ADAMOPOULOU, E. Poly (butylene succinate): a promising biopolymer. 2012. 137 f. **Tese - School of Chemical Engineering**, Department of Industrial Management and Tecnology, Athens.
- AGUILAR, M. R., ELVIRA, C., GALLARDO, A., VAZQUEZ, B., ROMÁN, J. Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials. **Topics in Tissue Engineering**, Vol. 3, 2007. Eds. N Ashammakhi, R Reis & E Chiellini © 2007.
- ALIOTTA, L.; SEGGIANI, M.; LAZZERI, A.; GIGANTE, V.; CINELLI, P. A Brief Review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main Copolymers: Synthesis, Blends, Composites, Biodegradability, and Applications. **Polymers** 14, 844. 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14040844>
- ALVES, B.S.L. Esterilização de hidrogéis para lentes de contacto: efeito da radiação gama e do calor húmido nas propriedades óticas, intumescimento e molhabilidade. 2016. Mestrado (1–78 f. - **INSTITUTO SUPERIOR DE CIÊNCIAS DA SAÚDE EGAS MONIZ** , 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.26/17666>.
- ANANKAPHONG, H., PENTRAKOON, D., JUNKASEM, J. Effect of Rubberwood Content on Biodegradability of Poly(butylene succinate) Biocomposites. **International Journal of Polymer Science**. 1-9. 2015. 10.1155/2015/368341.
- ANDREI, M., STĂNESCU, PO, DRĂGHICI, C. *et al.* Síntese e caracterização de copolímeros de poli(N-vinilcaprolactama) hidroliticamente degradáveis com grupos éster em cadeia. **Colóide Polym Sci** 296 , 1905–1915, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4414-8>.
- ARIOLI, G. A.. Polímeros termorresponsivos: principais características do hidrogel e aplicações biomédicas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - **Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/16950>.
- BARKER, IC, COWIE, JMG, HUCKERBY, TN, SHAW, DA, SOUTAR, I., & SWANSON, L.. Estudos do comportamento termorresponsivo "inteligente" de copolímeros de N-isopropilacrilamida e N,N-dimetilacrilamida em solução aquosa diluída . **Macromoléculas**,

36 (20), 7765-7770. 2003. <https://doi.org/10.1021/ma034250m>

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.**, 425, 36–43. 2014. doi:10.1016/j.jcis.2014.03.025.

CAETANO, R. M. J. Síntese de poli (succinato de butileno) (PBS) para a imobilização de ureia na biodegradação de petróleo em sistemas aquáticos artificiais. **Universidade Federal do Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, p. 113. 2018.

CAMARA, M., XU, J., DING, T., ZHOU, W., SUN, J., LIAO, H., ZHANG, J. Molecular dynamics study of the thermosensitive properties of poly (N-vinyl caprolactam) in water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 527, p. 112831, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112831>.

CERQUEIRA, G. R. Filmes de poliuretano inteligentes modificados com poli(n-vinilcaprolactama) Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - **Universidade Federal de Pernambuco**, Recife.p. 69, 2022.

CERQUEIRA, G. R., FEITOSA, R. L. M., HENRIQUE, M. A., ANDRADE, M. F., TRINDADE, F. C. S., ARAUJO, E. S., JUNIOR, W. B., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., VINHAS, G. M., ALMEIDA, Y. M. B., MORELLI, C. L., Grafting of Poly(N-Vinylcaprolactam) in polyurethane by gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry.** 217, 111476. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111476>.

CHARLIER, Q., GIRARD, E., FREYERMOUTH, F., VANDESTEENE, M., JACQUEL, N., LADAVIERE, C., ROUSSEAU, A., FENOUILLOT, F.. Solution viscosity -molar mass relationships for poly(Butylene succinate) and discussion on molar mass analysis. **eXPRESS Polymer Letters.** 9(5), 424–434. 2015. doi:10.3144/expresspolymlet.2015.

CHEN YC, GAD SF, CHOBISA D, LI Y, YEO Y. Local drug delivery systems for inflammatory diseases: Status quo, challenges, and opportunities. **J Control Release.** Feb 10;330:438-460. 2021. doi: 10.1016/j.jconrel.2020.12.025. Epub 2020 Dec 31. PMID: 33352244.

CORTEZ-LEMUS, N. A., LICEA-CLAVERIE, A. Poly (N -vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular. **Progress in Polymer Science.** 53, 1–51. 2016. 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**. 27(8), 1–12. 2020. doi: 10.1007/S10965-020-02220-3.

CUI Y, LI D, GONG C, CHANG C., Bioinspired Shape Memory Hydrogel Artificial Muscles Driven by Solvents. **ACS Nano**. 2021 Aug 24;15(8):13712-13720. doi: 10.1021/acsnano.1c05019. Epub 2021 Aug 16. PMID: 34396782.

DE CAMARGO, E. R. Multi-Purpose Functional Materials Based on Thermosensitive Poly (N-vinylcaprolactam). **Archives of Nanomedicine: Open Access Journal**, v. 1, n. 1, 2018.

DING, B., ZHANG, X., WEI, B., WANG, X., LU, W., DAI, J., XU, S., ZHA, Q., Biodegradable polybutylene succinate: Purified method and oligomers investigation. **Materials Today Communications**, 39, p. 2352-4928, 2024. doi:10.1002/anie.197805221

DURKUT, S., ELÇİN, Y. M. Synthesis and Characterization of Thermosensitive Poly(N-Vinyl Caprolactam)-Grafted-Aminated Alginate Hydrogels. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 1900412. 2019. DOI: 10.1002/macp.201900412

DURKUT, S. Hidrogel de poli(N-vinilcaprolactama)-g-galactosilada de quitosana termorresponsivo : síntese, caracterização e propriedades de liberação controlada. **Jornal Internacional de Materiais Poliméricos e Biomateriais Poliméricos**, 68 (17), 1034–1047. 2018. <https://doi.org/10.1080/00914037.2018.1525546>

EROTHU, H., SOHDI, A. A., KUMAR, A. C., SUTHERLAND, A. J., DAGRON-LARTIGAU, C., ALLAL, A., TOPHAM, P. D. Facile synthesis of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(ethylene oxide) copolymers via Steglich esterification. **Polymer Chemistry**, 4(13), 3652. 2013. doi:10.1039/c3py00505d

FAIBUNCHAN, P., NAKARAMONTRI, Y., CHUEANGCHAYAPHAN, W. *et al.* Novo elastômero termoplástico biodegradável baseado em misturas simples de poli(butileno succinato) e borracha natural epoxidada. **J Polym Environ** 26 , 2867–2880, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1173-4>

FERREIRA, L. P. *et al.* Preparo de nanocompósitos de poli(succinato de butileno) (PDS) e argila motmorilonita organofílica via polimerização in situ. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 604–611, out. 2014.

FEITOSA, R. L. M. Filmes poliméricos termorresponsivos com propriedade antimicrobiana. 2023, 165p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) - **Universidade Federal de Pernambuco**, Recife, 2023.

FLORES-ROJAS, G. G. *et al.*, Synthesis of polyamide-6@cellulose microfilms grafted with Nvinylcaprolactam using gamma-rays and loading of antimicrobial drugs. **Cellulose**, 2020.

HALLIGAN, E.; ZHUO, S.; COLBERT, D.M.; ALSAADI, M.; TIE, B.S.H.; BEZERRA, G.S.N.; KEANE, G.; GEEVER, L.M. Modulation of the Lower Critical Solution Temperature of Thermoresponsive Poly(*N*-vinylcaprolactam) Utilizing Hydrophilic and Hydrophobic Monomers. **Polymers**, 15, 1595. 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15071595>

HÄNTZSCHEL, N., ZHANG, F., ECKERT, F., PICH, A., WINNIK, M. A. Poly(*N*-vinylcaprolactam-co-glycidyl methacrylate) Aqueous Microgels Labeled with Fluorescent LaF₃:Eu Nanoparticles. **Langmuir**, 23(21), 2007. 10793–10800. doi:10.1021/la701691g

HOFFMAN, A. S. “Intelligent” Polymers in Medicine and Biotechnology. **Artificial Organs**, 19(5), 458–467. 1995. doi:10.1111/j.1525-1594.1995.tb02359.x

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**, 489, 351–359. 2016. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.11.01

KOZANOĞLU, S., ÖZDEMİR, T., USANMAZ, A. Polymerization of *N*-Vinylcaprolactam and Characterization of Poly(*N*-Vinylcaprolactam), **Journal of Macromolecular Science**, Part A, 48:6, 467-477, 2011. DOI: 10.1080/10601325.2011.573350

LI, P., WANG, X., LI, Y., ZHANG, Q., TAN, R.H.D., LIM, W.Q., GANGULY, R., ZHAO, Y. Co(II)-tricarboxylate metal–organic frameworks constructed from solvent-directed assembly for CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**. 176. 194–198, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.03.052>.

LIU, R., FRAYLICH, M., SAUNDERS, B. Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications. *Colloid Polym. Sci.* 287, 627-643. **Colloid and Polymer Science**. 287. 627-643. 2009. 10.1007/s00396-009-2028-x.

MARQUES, N. N. Partículas Inteligentes de Poli (Nisopropilacrilamida), Quitosana e Poli (Ácido Acrílico): efeito da temperatura e do pH sobre suas em suspensões aquosas. Mestrado (Pós-Graduação em Química). **Universidade Federal do Rio Grande do Norte** – Natal, RN, 2012. 95 f. : il.

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

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.

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**. 118(1), 229–240. 2010. doi: 10.1002/APP.32204.

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**. 50(7), 763–773. 2013. doi: 10.1080/10601325.2013.792662.

MOHAMAD, N., MAZLAN, MM, TAWAKKAL, ISMA. Caracterização de filmes ativos de polibutileno succinato preenchidos com óleos essenciais para aplicação em embalagens de alimentos. **J Polym Environ** 30 , 585–596 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02198-z>

MUKHERJI D, KREMER K. Smart Polymers for Soft Materials: From Solution Processing to Organic Solids. **Polymers (Basel)**. 15(15):3229. 2023. doi: 10.3390/polym15153229. PMID: 37571124; PMCID: PMC10421237.

MUSSI, T. C., BRUM, N. F. D., AZEVEDO, A. D., MONTEIRO, S. G., SOUZA JÚNIOR, F. G. Aplicação do Planejamento Experimental para Síntese do Poli(Succinato de Butileno) e Obtenção de Micropartículas Carregadas com Rifampicina. **Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management**, v. 17, n. 4, out/dez 2021.

NAHRA, S. R., OLIVEIRA, M. P., MACEDO, E. F., HURTADO, C. R., TADA, D. B., GUERRINI, L. M., ANTONIELLI, E., OLIVEIRA, G. A. R., LIÃO, L. M. CRISTOVAN, F. H. Development of scaffolds based in blends of poly(*N*-vinylcaprolactam) and poly(*N*-vinylcaprolactam-*co*-butylacrylate) with poly(3-hexylthiophene) for tissue engineering: Synthesis, processing, characterization, and biological assay. **J Appl Polym Sci.**;139:e53006. 2022. <https://doi.org/10.1002/app.53006>

NASSERI, R., DEUTSCHMAN, C.P., HAN, L., POPE, M.A., TAM, K.C., Cellulose nanocrystals in smart and stimuli-responsive materials: a review, **Materials Today Advances**, V 5, 2020, 100055, ISSN 2590-0498, <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100055>.

NEISES, B., STEGLICH, W. Método Simples para Esterificação de Ácidos Carboxílicos. **Angewandte Chemie Edição Internacional** em inglês, 1978, 17(7), 522–524. doi:10.1002/anie.197805221

OPSTEEN, J. A.; HEST, J. C. M. VAN. Modular synthesis of block copolymers via cycloaddition of terminal azide and alkyne functionalized polymers. **Chemical Communications**, p. 57–59, 2005. <http://dx.doi.org/10.1039/B412930J>

PHAN, HTT, ZHU, K., KJØNIKSEN, AL. *et al.*. Automontagem responsiva à temperatura de copolímero de hidroxietilcelulose- enxerto -poli(N -isopropilacrilamida) carregado e não carregado em solução aquosa. **Colloid Polym Sci** 289 , 993–1003, 2011. <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2423-y>

PHUA, PL, WONG, SL, ABU, R. Fatores que influenciam a intenção comportamental de usar a Internet como ferramenta de ensino-aprendizagem em Economia Doméstica. **Procedia - Ciências Sociais e Comportamentais**, 59, 180–187. 2012. doi:10.1016/j.sbspro.2012.09.263

PRABAHARAN M, GRAILER JJ, STEEBER DA, GONG S. Thermosensitive micelles based on folate-conjugated poly(*N*-vinylcaprolactam)-block-poly(ethylene glycol) for tumor-targeted drug delivery. **Macromol Biosci**. 2009 Aug 11;9(8):744-53. doi: 10.1002/mabi.200800366. PMID: 19370751.

RAFIQAH, SA; KHALINA, A.; HARMAEN, AS; TAWAKKAL, IA; ZAMAN, K.; ASIM, M.; NURRAZI, MN; LEE, CH Uma revisão sobre propriedades e aplicação de poli(succinato

de butileno) de base biológica. **Polímeros** 2021 , 13 , 1436. 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13091436>

ROA, J. P. B., MANO, V., FAUSTINO, P. B., FELIX, E. B., RIBEIRO E SILVA, M. E. S., SOUZA FILHO, J. D. Síntese e caracterização do copolímero poli(3-hidroxibutirato-co- ϵ -caprolactona) a partir de poli(3-hidroxibutirato) e poli(ϵ -caprolactona). **Polímeros**, vol. 20, nº 3, p. 221-226, 2010. doi: 10.1590/S0104-14282010005000038

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**. 23 (17-18). 2017. doi: 10.1089/ten.tea.2016.0464.

SALA, R. L. GONÇALVES, R. H. CAMARGO, E. R. LEITE, E. R. Thermosensitive poly(N-vinylcaprolactam) as a transmission light regulator in smart windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 186, n. June, p. 266–272, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.06.037>

SALAZAR-SÁNCHEZ, MARGARITA DEL ROSARIO; CAÑAS-MONTOYA, JORGE ARTURO; VILLADA-CASTILLO, HÉCTOR SAMUEL; SOLANILLA-DUQUE, JOSÉ FERNANDO; RODRÍGUEZ-HERRERA, RAÚL; ÁVALOS-BELMONTES, FELIPE Biogenerated polymers: an enviromental alternative DYNA, vol. 87, no. 214, 2020, July-September, pp. 75-84 **Universidad Nacional de Colombia** DOI: <https://doi.org/10.15446/dyna.v87n214.82163>

SEETHARAJ, R., VANDANA, P.V., ARYA, P., MATHEW, S. Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture. **Arabian Journal of Chemistry**. 12. p. 295-315, 2019. 10.1016/j.arabjc.2016.01.003.

SMITH, S. D., LONG, T. E., MCGRATH, J. E. Thermogravimetric analysis of poly(alkyl methacrylates) and poly(methylmethacrylate-g-dimethyl siloxane) graft copolymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 32(9), 1747–1753. 1994. doi:10.1002/pola.1994.080320917

SOARES, D., SOUZA JR, F. FREITAS, R., SOARES, V., FERREIRA, L., RAMÓN, J., OLIVEIRA, G. Praziquantel Release Systems Based on Poly(Butylene Succinate)/Po

lyethylene Glycol Nanocomposites. **Current Applied Polymer Science**. 1. 45-51. 2017. 10.2174/2452271601666160922163508.

SOUZA, B. A. DE C. Síntese e caracterização de copolímeros em bloco biocompatíveis do tipo poli(N-vinilcaprolactama) -b -poli(etileno glicol) para encapsulação do cetoprofeno utilizando a técnica de secagem por atomização. [s.l.] **Universidade de São Paulo**, 2016. 85

SOUZA, V. V.. Síntese e caracterização de copolímero candidato a incorporação e liberação controlada de fármacos / 89 f. : il.- Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)-**Universidade Federal de Alfenas**. 2008.

SUN, S. E WU, P. -Infrared Spectroscopic Insight into Hydration Behavior of Poly(N-vinylcaprolactam) in Water. **J. Phys. Chem. B**, 115, 40, p. 11609–11618, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp2071056>

SZABÓ, Á., SZANKA, I., TOLNAI, G., SZARKA, G., AMP; IVÁN, B. LCST-type thermoresponsive behaviour of interpolymer complexes of well-defined poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)s and poly(acrylic acid) synthesized by ATRP. **Polymer**, 111, 61–66. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.018>.

TAUER, K., GAU, D., SCHULZE, S. *et al.* Alterações nas propriedades térmicas de partículas de microgel de poli(N -isopropilacrilamida) e copolímeros em bloco. **Colloid Polym Sci** 287 , 299–312, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1984-x>

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.** 31(3), 666–672. 1989. doi: 10.1016/0032- 3950(89)90249-9.

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**. Jun;26(16):3055-64. 2005. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.008. PMID: 15603800.

WANG Y, JIANG D, WEN X, TANG T, SZYMAŃSKA K, SIELICKI K, WENELSKA K AND MIJOWSKA E. Investigating the Effect of Aluminum Diethylphosphinate on Thermal Stability, Flame Retardancy, and Mechanical Properties of Poly(butylene succinate). **Frontiers in Materials**. 8:737749. 2021. doi: 10.3389/fmats.2021.737749

WANG, X., ZHOU, J. E LI, L.. Comportamento de fusão múltipla de poli(succinato de butileno). **European Polymer Journal**, 43(8), 3163–3170. 2007. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.05.0

WARD, M. A., GEORGIOU, T. K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications, **Polymers**, 3, 1215-1242. 3. 2011. <https://doi.org/10.3390/polym3031215>

WU, Q., YI, J., WANG, S., LIU, D., SONG, X. E ZHANG, G. Síntese e automontagem de novos copolímeros em bloco anfifílicos termossensíveis de poli(N-vinilcaprolactama)/poli(d,l-lactida) através da combinação de polimerização por abertura de anel e química de clique. **Boletim de Polímero**, 72(6), 1449–1466. 2015. doi:10.1007/s00289-015-1348-x

WU, Q., YI, J., YIN, Z., WANG, S., YANG, Q., WU, S., ZHANG, G. Síntese e automontagem de novos copolímeros em bloco anfifílicos termossensíveis de poli(N-vinilcaprolactama)/poli(ϵ -caprolactona) através da combinação de polimerização por abertura de anel e química de clique. **Jornal de Pesquisa de Polímeros**, 20(10). 2013. doi:10.1007/s10965-013-0262-x

XU J, GUO BH. Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization. **Biotechnol J**. Nov;5(11):1149-63. 2010. doi: 10.1002/biot.201000136. PMID: 21058317.

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