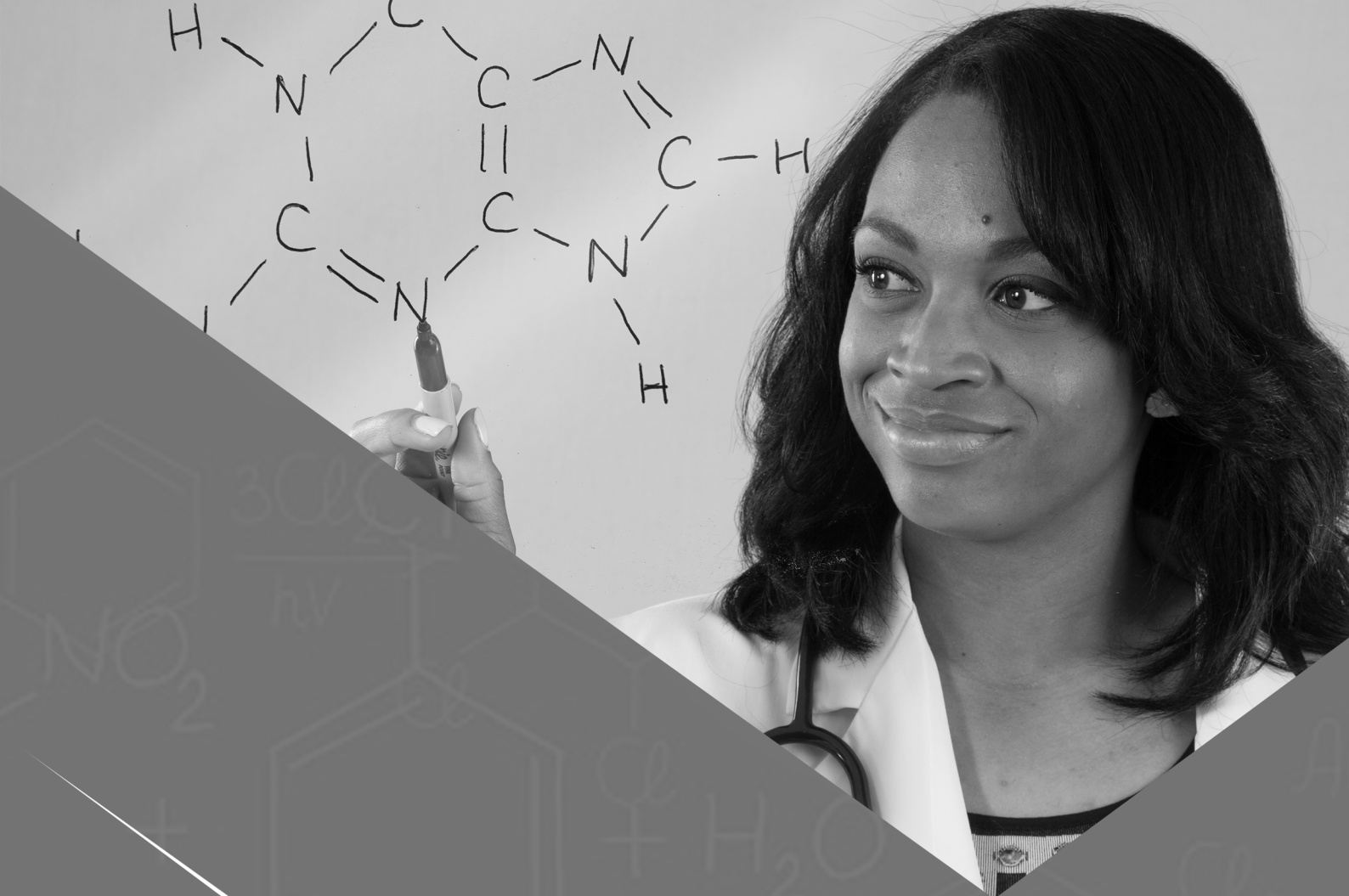


Atena
Editora
Ano 2020

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química 2



Atena
Editora
Ano 2020

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química 2

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Geraldo Alves

Edição de Arte: Lorena Prestes

Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa

Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia

Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá

Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima

Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice

Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense

Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão

Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará

Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste

Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador

Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano

Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás

Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná

Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Msc. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Dr. Adailson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Profª Msc. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Msc. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Msc. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Msc. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof^a Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Msc. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Msc. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Prof^a Msc. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Prof^a Dr^a Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Msc. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Msc. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Msc. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^a Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof^a Msc. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

A872 Atividades de ensino e de pesquisa em química 2 [recurso eletrônico]
/ Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa, PR: Atena
Editora, 2019. – (Atividades de Ensino e de Pesquisa em
Química; v. 2)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web.

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-929-5

DOI 10.22533/at.ed.295201701

1. Química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia. II. Série.
CDD 540

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

O ensino é o processo de construção do saber com a apropriação do conhecimento historicamente produzido pela humanidade. A Química representa uma parte importante de todas as ciências naturais, básicas e aplicadas. O Ensino de Química contribui para formação de cidadãos conscientes, ou seja, ensinar Química com um intuito primordial de desenvolver a capacidade de participar criticamente nas questões da sociedade. A abordagem aplicada em sala de aula deve conter informações químicas fundamentais que forneçam uma base para participação nas decisões da sociedade, cômnicos dos efeitos de suas decisões.

Assim, este e-book possui vários trabalhos selecionados que abordam o Ensino de Química, utilizando metodologias e ferramentas facilitadoras do processo de ensino-aprendizagem. Além destes trabalhos, são apresentados neste volume Pesquisas em Química.

A pesquisa é o processo de materialização do saber a partir da produção de novos conhecimentos baseando-se em problemas emergentes da prática social. As pesquisas em Química abrangem diversas outras áreas do conhecimento, podendo estar relacionadas ao avanço tecnológico, otimização de técnicas e processos, melhoria de produtos, entre outros.

Este e-book traz para você leitor uma oportunidade de aperfeiçoar seus conhecimentos em relação ao Ensino de Química e às Pesquisas em Química, fortalecendo ações de ensino-aprendizagem para aplicação em sala de aula, assim como abrindo novos horizontes sobre sínteses, processos e propriedades de produtos para aplicação em benefício da sociedade e meio ambiente.

Bons estudos.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
BARALHO DA TABELA PERIÓDICA: CONTRIBUIÇÕES PARA O ENSINO E APRENDIZAGEM DAS PROPRIEDADES PERIÓDICAS DA TABELA PERIÓDICA	
João M. L. Rocha Francisco C. S Neto Thaylon R. Silva Ruan R. C Nascimento Elismar A. Brito Roosman Q. Barreira Endyorry B. Oliveira Tatiani da Luz Silva	
DOI 10.22533/at.ed.2952017011	
CAPÍTULO 2	14
JOGO DIDÁTICO COMO FERRAMENTA FACILITADORA DO ENSINO DE QUÍMICA PARA ALUNOS DO 3º ANO DO ENSINO MÉDIO	
Amanda Resende Torres Maria Rosa Galvão Pires Neta Rosana Mendes de Matos Privado	
DOI 10.22533/at.ed.2952017012	
CAPÍTULO 3	27
FLUORESCÊNCIA: EM BUSCA DE UM APRENDIZADO MAIS DINÂMICO E COMPREENSÍVEL	
Jailson Silva Damasceno Nazaré Souza Almeida Ziran Cardoso Balieiro Adriana Lucena de Sales Emmanuele Maria Barbosa Andrade	
DOI 10.22533/at.ed.2952017013	
CAPÍTULO 4	35
QUÍMICA DOS CARBOIDRATOS: ESTUDO DAS FUNÇÕES BIOLÓGICAS E ASSOCIAÇÃO COM O BEM ESTAR COMO PROPOSTA DE ENSINO	
Jailson Silva Damasceno Nazaré Souza Almeida Manoela dos Santos Assunção Adriana Lucena de Sales	
DOI 10.22533/at.ed.2952017014	
CAPÍTULO 5	44
UTILIZAÇÃO DO GÊNERO PALAVRAS CRUZADAS NO ENSINO DE QUÍMICA GERAL	
Natália Eduarda da Silva, Natali Eduarda da Silva Felipe Ferreira da Silva	
DOI 10.22533/at.ed.2952017015	

CAPÍTULO 6 48

**PRODUÇÃO DE PAPEL INDICADOR ÁCIDO-BASE A PARTIR DO EXTRATO DE
REPOLHO ROXO**

Diego Rodrigues de Carvalho
Caroline França Agostinho
Yasmin Paiva da Silva Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.2952017016

CAPÍTULO 7 60

**MANUSEIO E ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS QUÍMICOS: DIAGNOSTICANDO
CONHECIMENTOS**

Juracir Francisco de Brito
Angélica de Brito Sousa
Laisse Cristine de Sousa
Darlisson Slag Neri Silva
Hudson de Carvalho Silva
Jardel Meneses Rocha
José Milton Elias de Matos

DOI 10.22533/at.ed.2952017017

CAPÍTULO 8 72

**PERFIL DE LEITORES NO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA) – CAMPUS GRAJAÚ**

Maria Rosa Galvão Pires Neta
Amanda Resende Torres
Camila Jorge Pires
Rosana Mendes de Matos Privado

DOI 10.22533/at.ed.2952017018

CAPÍTULO 9 81

**SÍNTESE E FATORES QUE AFETAM O COMPORTAMENTO ASSOCIATIVO DE
POLÍMEROS TERMOVISCOSIFICANTES**

Nívia do Nascimento Marques
Rosângela de Carvalho Balaban

DOI 10.22533/at.ed.2952017019

CAPÍTULO 10 100

**SÍNTESE DE COMPOSTOS HÍBRIDOS CHALCONAS-DIPIRIDINONAS
VIA REAÇÃO DE HUISGEN**

Eduardo Bustos Mass
Dennis Russowsky

DOI 10.22533/at.ed.29520170110

CAPÍTULO 11 113

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CELULASES POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO
SÓLIDO UTILIZANDO CASCA DE CACAU E BAGAÇO DE CANA COMO SUBSTRATO**

Isabela NascimentoTavares Ferreira
Viviane Marques de Oliveira
Iara Rebouças Pinheiro

DOI 10.22533/at.ed.29520170111

CAPÍTULO 12 123

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE QUITOSANA: UM ESTUDO PARA LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS ANTI-INFLAMATÓRIOS

Maria Helena de Sousa Barroso
Michelle Lemes Pereira
Karla da Silva Malaquias

DOI 10.22533/at.ed.29520170112

CAPÍTULO 13 140

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE BIOCAMPÓSITOS À BASE DE QUITOSANA E HIDROXIAPATITA PARA APLICAÇÕES NA ENGENHARIA TECIDUAL ÓSSEA

Adonias Almeida Carvalho
Ricardo Barbosa de Sousa
Jean Claudio Santos Costa
Mariana Helena Chaves
Edson Cavalcanti da Silva Filho

DOI 10.22533/at.ed.29520170113

CAPÍTULO 14 151

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSAMENTO DE COMPONENTES AERONÁUTICOS FABRICADOS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS VIA ESTUDOS REO-CINÉTICOS

Michelle Leali Costa
Mirabel Cerqueira Rezende
Edson Cochieri Botelho

DOI 10.22533/at.ed.29520170114

CAPÍTULO 15 166

DECOMPOSIÇÃO DE FOSFONATOS: USO COMO INICIADORES CATALÍTICOS DE POLIMERIZAÇÃO

Rafael O. Figueiredo

DOI 10.22533/at.ed.29520170115

CAPÍTULO 16 172

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E BIOLÓGICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS E SEUS EFEITOS EM PLANTAS

Tadeu Augusto van Tol de Castro
Débora Fernandes da Graça Mello
Orlando Carlos Huertas Tavares
Thainá Louzada dos Santos
Danielle França de Oliveira
Octavio Vioratti Telles de Moura
Hellen Fernanda Oliveira da Silva
Anne Caroline Barbosa de Paula Lima
Tamiris Conceição de Aguiar
Lucas de Souza da Silva
Raphaella Esterque Cantarino
Andrés Calderín García

DOI 10.22533/at.ed.29520170116

CAPÍTULO 17 189

ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE *Eugenia astringens* CAMBESS. ANÁLISE QUANTITATIVA (CG-EM) E POTENCIAL BIOLÓGICO

Alaide de Sá Barreto
Glaucio Diré Feliciano
Patrícia Reis Pinto
Taiane Borges Machado Silva
Marcelo Raul Romero Tappin
Rafaella Cruz de Azevedo Silva
Adélia Maria Belem Lima
Marcelo da Costa Souza.

DOI 10.22533/at.ed.29520170117

CAPÍTULO 18 201

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS POROSAS DE POLICARBONATO/SEPIOLITA

Nayara Conti Costa
Caio Marcio Paranhos

DOI 10.22533/at.ed.29520170118

CAPÍTULO 19 209

SECAGEM DE POLPA DE PITANGA - ANÁLISE DO DESEMPENHO DO SECADOR POR ATOMIZAÇÃO COMPARATIVAMENTE AO SECADOR DE LEITO DE JORRO

Amanda Beatriz Monteiro Lima
Emanuelle Maria de Oliveira Paiva
Yuri Souza Araújo
Maria de Fátima Dantas de Medeiros

DOI 10.22533/at.ed.29520170119

CAPÍTULO 20 219

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE AMIDO/QUITOSANA ADICIONADOS DE ÁCIDO CÍTRICO

Renata Paula Herrera Brandelero
Alexandre da Trindade Alfaro
Evandro Martin Brandelero

DOI 10.22533/at.ed.29520170120

CAPÍTULO 21 227

PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES À BASE DE ACETATO DE CELULOSE INCORPORADOS COM DIFERENTES ARGILAS

Pedro Augusto Vieira de Freitas
Taíla Veloso de Oliveira
Nelson Soares Júnior
Nilda de Fátima Ferreira Soares

DOI 10.22533/at.ed.29520170121

CAPÍTULO 22 238

ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA APLICADO ÀS CARACTERÍSTICAS DO RIO CACHOEIRA NO TRECHO ILHÉUS – ITABUNA NO ESTADO DA BAHIA: UMA DISCUSSÃO SOBRE MONITORAMENTO AMBIENTAL

Arthur Lima Machado de Santana

Alice Guerra Macieira Macêdo
Andreza Bispo dos Santos
Mauro de Paula Moreira

DOI 10.22533/at.ed.29520170122

CAPÍTULO 23 249

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO EM HORTALIÇAS COMERCIALIZADAS NA REGIÃO METROPOLITANA DE BELÉM DO PARÁ

Sara Emily Teixeira de Souza
Charles Miller de Souza Borges
Rafael Gonçalves Pontes
Kelly das Graças Fernandes Dantas

DOI 10.22533/at.ed.29520170123

CAPÍTULO 24 256

ANÁLISES DE PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS DE POLPAS IN NATURA DE “BACURI, CUPUAÇU E GRAVIOLA” COMERCIALIZADAS NOS MERCADOS MUNICIPAIS DE SÃO LUÍS - MA

Sayna Kelleny Peixoto Viana
Ítalo Prazeres da Silva
Isabel Azevedo Carvalho
Viviane Correa Silva Coimbra

DOI 10.22533/at.ed.29520170124

CAPÍTULO 25 267

DETERMINAÇÕES SENSORIAIS, FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS DE ÁGUAS DE BEBEDOUROS DO CAMPUS PAULO VI DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO - UEMA

Fabrcia Fortes dos Santos
Ítalo Prazeres da Silva
Vívian Freire Barbosa Penha Freire
Viviane Correa Silva Coimbra

DOI 10.22533/at.ed.29520170125

CAPÍTULO 26 278

QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE CACHAÇAS ARTESANAIS E TIQUIRA COMERCIALIZADAS EM SÃO LUÍS-MA

Maria Laryssa Costa de Jesus
Ítalo Prazeres da Silva
Danilo Cutrim Bezerra
Nancyleni Pinto Chaves Bezerra
Viviane Correa Silva Coimbra

DOI 10.22533/at.ed.29520170126

SOBRE A ORGANIZADORA..... 289

ÍNDICE REMISSIVO 290

SÍNTESE E FATORES QUE AFETAM O COMPORTAMENTO ASSOCIATIVO DE POLÍMEROS TERMOVISCOSIFICANTES

Data de aceite: 05/12/2019

Nívia do Nascimento Marques

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em
Petróleo – LAPET, Natal-RN

Rosângela de Carvalho Balaban

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em
Petróleo – LAPET, Natal-RN

RESUMO: Sistemas aquosos termoviscosificantes, isto é, formulações em que a viscosidade aumenta com o aumento na temperatura, têm sido amplamente estudados nas duas últimas décadas. Os principais produtos responsáveis por esse comportamento são copolímeros enxertados que consistem em uma cadeia principal solúvel em água e enxertos termorresponsivos, com temperatura consoluta inferior (*LCST – lower critical solution temperature*) em água. Neste trabalho, os principais métodos de obtenção desses materiais e os fatores que afetam seu caráter associativo são abordados.

PALAVRAS-CHAVE: termorresponsivo, copolímero enxertado, associações

ABSTRACT: Thermothickening aqueous systems, this is, formulations in which the viscosity

increases with the increase in temperature, have been widely studied in the last two decades. Graft copolymers composed by a water-soluble backbone and thermoresponsive grafts with lower critical solution temperature (*LCST*) in water are the main products responsible for this behaviour. In this study, the main methods of obtention of these materials and the factors that affect their associative character are discussed.

KEYWORDS: thermoresponsive, graft copolymer, associations

1 | POLÍMEROS RESPONSIVOS

O desenvolvimento de polímeros responsivos a estímulos tem ganhado considerável notoriedade nos últimos anos (GIL; HUDSON, 2004; MOTORNOV; ROITER; TOKAREV; MINKO, 2010; ROY; CAMBRE; SUMERLIN, 2010; ZHAO; NIE; TANG; SUN, 2011), devido à capacidade em alterar as suas estruturas/propriedades em resposta a pequenas mudanças no meio, como variações na temperatura (BAO; LI; LEONG; GAN, 2010; CURTI; MOURA; VEIGA; RADOVANOVIC *et al.*, 2005; LIU; FRAYLICH; SAUNDERS, 2009; YANG; LIANG; LU, 2011), pH (GIL; HUDSON, 2004; MIHAI; STOICA; SCHWARZ, 2011; MOTORNOV; ROITER; TOKAREV;

MINKO, 2010; ROY; CAMBRE; SUMERLIN, 2010; YANG; CHEN; HUANG; BAI *et al.*, 2009; ZHAO; NIE; TANG; SUN, 2011), força iônica (COSTA; CUSTÓDIO; ARIAS; RODRÍGUEZ-CABELLO *et al.*, 2011; LI; LAI; LUO, 2009; LIU, 2011; ZHOU; WANG; HU; LU *et al.*, 2006) e campos magnéticos e/ou elétricos (FERNÁNDEZ-BARBERO; SUÁREZ; SIERRA-MARTÍN; FERNÁNDEZ-NIEVES *et al.*, 2009; HUANG; JUANG, 2011; RISKIN; BASNAR; HUANG; WILLNER, 2007).

A propriedade responsiva desse polímeros é resultado de uma resposta não linear a estímulos externos (GALAEV; MATTIASSON, 1999; GIL; HUDSON, 2004; KUMAR; SRIVASTAVA; GALAEV; MATTIASSON, 2007; MANO, 2008), isto é: pequenas mudanças ocorrem em resposta a um parâmetro externo que esteja variando até que um ponto crítico seja atingido, quando uma ampla mudança ocorre como resultado de uma pequena variação do parâmetro; após a completa transição, não ocorre mais resposta significativa do sistema. Esse fenômeno é causado por uma grande quantidade de interações cooperativas. Apesar da aparente fragilidade das interações que ocorrem em cada mero da cadeia polimérica, quando somadas a centenas e milhares de unidades, essas interações promovem a força motora para o processo de resposta não linear (GALAEV; MATTIASSON, 1999; MANO, 2008). Uma característica em comum desses sistemas reside no fato de que as propriedades macroscópicas podem ser controladas em nível microscópico, através da modificação da estrutura química desses polímeros e consequente modificação da organização das cadeias poliméricas (DIMITROV; TRZEBICKA; MÜLLER; DWORAK *et al.*, 2007).

A sensibilidade à temperatura é uma das características mais interessantes (WEI; CHENG; ZHANG; ZHUO, 2009) e a mais estudada em sistemas poliméricos responsivos (MAHARJAN; WOONTON; BENNETT; SMITHERS *et al.*, 2008). Isto porque, a mudança na temperatura é algo simples de ser controlado e de fácil aplicação em sistemas *in vitro* e *in vivo* (BRUN-GRAEPPPI; RICHARD; BESSODES; SCHERMAN *et al.*, 2010; CHEN; FERRIS; ZHANG; DUCKER *et al.*, 2010; GIL; HUDSON, 2004; HE; KIM; LEE, 2008).

Polímeros responsivos que diminuem a solubilidade com a temperatura apresentam uma temperatura consoluta inferior (*lower critical solution temperature* – *LCST*). A *LCST* representa o ponto mínimo da curva de composição versus temperatura do diagrama de fases para sistema binário polímero-solvente (WEBER; HOOGENBOOM; SCHUBERT, 2012). A *LCST* pode ser definida como a temperatura na qual a solução polimérica sofre uma transição de fases, passando de um estado em que as cadeias do polímero são solúveis no meio (uma fase), para um estado no qual as cadeias são insolúveis no solvente (duas fases), quando a temperatura do sistema é aumentada. Em baixas temperaturas, as cadeias dos polímeros com *LCST* em água são solúveis graças às interações de hidrogênio que as porções

hidrofílicas do polímero fazem com o solvente. Com o aumento na temperatura, ligações de hidrogênio polímero-solvente enfraquecem, enquanto as interações entre os grupos hidrofóbicos do polímero tornam-se mais fortes, levando a uma contração das cadeias. Mais precisamente, são formadas duas fases em equilíbrio, em que uma tem uma alta concentração de polímero e a outra uma baixa concentração de polímero (BAJPAI; SHUKLA; SAINI; TIWARI, 2010; BAJPAI; SHUKLA; BHANU; KANKANE, 2008; BRUN-GRAEPPI; RICHARD; BESSODES; SCHERMAN *et al.*, 2010; CHATERJI; KWON; PARK, 2007). Essa transição de fases é reversível, pois quando o estímulo é removido, ou seja, a temperatura é diminuída para um valor inferior à *LCST* do polímero, o mesmo volta a ser solúvel no meio (BAJPAI; SHUKLA; SAINI; TIWARI, 2010).

Como a *LCST* é governada pelo balanço entre as interações atrativas polímero-polímero e polímero-solvente, fatores estruturais que aumentem as interações atrativas polímero-solvente aumentam a *LCST*; já aqueles que aumentam as interações atrativas polímero-polímero diminuem a *LCST* (BRUN-GRAEPPI; RICHARD; BESSODES; SCHERMAN *et al.*, 2010; LIU; FRAYLICH; SAUNDERS, 2009). Dessa forma, é possível controlar a temperatura de transição por modificação (copolimerização) com polímeros hidrofílicos (aumento na *LCST*) ou hidrofóbicos (diminuição na *LCST*) (ZHANG; ZHOU; ZANG; DAI, 2010).

A *LCST* depende também da massa molar. Foi relatado na literatura que um aumento no comprimento da cadeia polimérica leva a uma diminuição da *LCST* do polímero termorresponsivo poli(*N*-isopropilacrilamida) (BAJPAI; SHUKLA; SAINI; TIWARI, 2010). Quanto menor for a cadeia do polímero, menor o seu caráter hidrofóbico e, dessa forma, maior será a sua *LCST*. Outra abordagem para modificar a temperatura de transição de fases é a presença de sais, tensoativos e cosolventes no meio (BRUN-GRAEPPI; RICHARD; BESSODES; SCHERMAN *et al.*, 2010).

A capacidade dos sais em aumentar ou diminuir a solubilidade e, conseqüentemente, aumentar ou diminuir a *LCST* dos polímeros termorresponsivos em solução aquosa, pode ser descrita pela série de Hofmeister: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$. Esta série foi introduzida em 1888 por Franz Hofmeister, que estudou a capacidade de íons em precipitar proteínas da solução aquosa. Com o passar dos anos, outros fenômenos, como a formação de micelas e a transição de fases de macromoléculas, também mostraram seguir a série de Hofmeister (DEYERLE; ZHANG, 2011)

Existem dois grupos distintos que formam essa série: ânions à esquerda são denominadas cosmotrópicos, enquanto os da direita são chamados de caotrópicos. Os ânions cosmotrópicos, fortemente hidratados, tendem a diminuir as interações polímero-solvente, efeito conhecido como “*salting out*”, diminuindo a *LCST*; enquanto os ânions caotrópicos, fracamente hidratados, tender a aumentar a solubilidade do

polímero no meio, efeito conhecido como “*salting in*”. O íon cloreto é considerado o ânion que divide esses dois diferentes comportamentos (DEYERLE; ZHANG, 2011; THORMANN, 2012).

Deyerle e Zhang (2011), por exemplo, estudaram o efeito de diferentes sais da série de Hofmeister na transição de fases do copolímero termorresponsivo poli(óxido de etileno)-*b*-poli(óxido de propileno)-*b*-poli(óxido de etileno). Eles descreveram que, em água, o oxigênio na cadeia do polímero interage com as moléculas do solvente formando uma camada de hidratação ao redor da macromolécula. Nas regiões hidrofóbicas do polímero, por outro lado, existe uma tensão interfacial água/grupos hidrofóbicos, e as moléculas de água formam uma estrutura mantida por ligações de hidrogênio entre elas. Eles concluíram que os ânions caotrópicos, fracamente hidratados, se ligam às regiões hidrofóbicas da macromolécula, aumentando a hidrofobicidade das cadeias e, assim, aumentando a solubilidade do copolímero no meio. Já os íons cosmotrópicos, fortemente hidratados, tendem a se ligar às porções hidrofílicas do polímero, diminuindo as interações polímero-solvente e, dessa forma, diminuindo a temperatura de transição de fases (DEYERLE; ZHANG, 2011).

2 | POLÍMEROS TERMOVISCOFICANTES

Polímeros que apresentam a capacidade de aumentarem a viscosidade com o aumento na temperatura (termoviscosificantes) tem recebido bastante atenção nas últimas décadas, em áreas como a farmacêutica, na liberação controlada de medicamentos e na indústria do petróleo, na recuperação aumentada de petróleo. (CIOCIOIU; STAIKOS; VASILE, 2018; SU; FENG, 2018).

Na recuperação avançada de petróleo, por exemplo, os polímeros são adicionados à água de injeção, a fim de reduzir a mobilidade da água que empurra o óleo do reservatório até o poço produtor (forma de pistão), promovendo maior eficiência de deslocamento e, assim, maior produção de petróleo. Isto porque, o fluido injetado, em vez de escolher os chamados caminhos preferenciais (*fingers* – zonas de alta permeabilidade no reservatório) e se dirigir rapidamente para poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando a eficiência de varrido. Entretanto, o polímeros tradicionais diminuem o poder viscosificante e, portanto, a eficiência de recuperação, sob as elevadas temperaturas do reservatório (THOMAS, 2004).

Sendo assim, o ideal é que a viscosidade permaneça constante ou até aumente com o aquecimento. Esta propriedade peculiar, inversa à lei de Arrhenius, pode ser obtida com polímeros especiais, chamados de termoviscosificantes, nos quais as associações são favorecidas com aquecimento e que, em regime semi-diluído, geram o aumento na viscosidade. O comportamento geral é que, quando a temperatura é

elevada, a água se torna um mal solvente para um dos componentes do polímero, que começa a se associar como uma forma de proteção do ambiente desfavorável (AUBRY; BOSSARD; STAIKOS; BOKIAS, 2003; DURAND; HOURDET, 1999; PETIT; KARAKASYAN; PANTOUSTIER; HOURDET, 2007; TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010).

Na liberação controlada de medicamentos, esses sistemas são interessantes por apresentarem fluidez na temperatura ambiente e, portanto, serem facilmente empurrados pelo embolo de uma seringa para aplicação no corpo humano. Na temperatura do corpo humano, entretanto, essas formulações aumentam a viscosidade, podendo gelificar, fazendo com o que o fármaco seja liberado gradativamente. (LÜ; LIU; NI, 2011; SALAH; SHAMAT; COOK, 2019).

Sistemas termoviscosificantes têm sido observados em soluções aquosas de derivados de celulose (DOELKER, 1993; NISHINARI; HOFMANN; MORITAKA; KOHYAMA *et al.*, 1997), copolímeros em bloco (MORTENSEN; BROWN; JØRGENSEN, 1994), copolímeros aleatórios (ZHANG; ZHOU; ZANG; DAI, 2010), misturas físicas entre polímeros (BOKIAS; HOURDET; ILIOPOULOS; STAIKOS *et al.*, 1997; DE LIMA; VIDAL; MARQUES; MAIA *et al.*, 2012), misturas de polímero/tensoativos (LOYEN; ILIOPOULOS; AUDEBERT; OLSSON, 1995; WANG; LINDELL; OLOFSSON, 1997), oligômeros tensoativos (GREENHILL-HOOPER; O'SULLIVAN; WHEELER, 1988) e copolímeros enxertados (AUBRY; BOSSARD; STAIKOS; BOKIAS, 2003; BERLINOVA; DIMITROV; VLADIMIROV; SAMICHKOV *et al.*, 2001; BERLINOVA; NEDELICHEVA; SAMICHKOV; IVANOV, 2002; CHEABURU; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2013; DULONG; MOCANU; PICTON; LE CERF, 2012; DURAND; HOURDET, 2000b; HOURDET; L'ALLORET; AUDEBERT, 1997; HOURDET; L'ALLORET; DURAND; LAFUMA *et al.*, 1998; L'ALLORET; HOURDET; AUDEBERT, 1995; LÜ; LIU; NI, 2011; PETIT; BOUTEILLER; BRÛLET; LAFUMA *et al.*, 2007; PETIT; KARAKASYAN; PANTOUSTIER; HOURDET, 2007; SEETAPAN; MAI-NGAM; PLUCKTAVEESAK; SIRIVAT, 2006; TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010). Entretanto, boa parte desses sistemas tem sido obtida a partir de copolímeros enxertados (graftizados), que consistem em uma cadeia principal solúvel em água e enxertos termorresponsivos com *LCST* em água. (CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2018)

Provavelmente, uma das grandes razões pelas quais os copolímeros enxertados sejam um dos mais explorados dentre os materiais termoviscosificantes seja o fato de que com esses sistemas é possível encontrar uma relação mais precisa entre as propriedades termodinâmicas dos componentes, sua estrutura e as propriedades de fluxo com a temperatura, o que permite uma maior previsão do comportamento associativo do copolímero obtido (DURAND; HOURDET, 1999; HOURDET; L'ALLORET; AUDEBERT, 1994; L'ALLORET; HOURDET; AUDEBERT, 1995).

Os principais polímeros utilizados como cadeia principal na preparação dos copolímeros enxertados tem sido o poli(ácido acrílico) e poli(acrilamida parcialmente hidrolisada) (DURAND; HOURDET, 1999; 2000a; b; PETIT; KARAKASYAN; PANTOUSTIER; HOURDET, 2007), a carboximetilcelulose (AUBRY; BOSSARD; STAIKOS; BOKIAS, 2003; BOKIAS; MYLONAS; STAIKOS; BUMBU *et al.*, 2001; LÜ; LIU; NI, 2011; VASILE; BUMBU; DUMITRIU; STAIKOS, 2004), a goma xantana (TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010), o alginato (CHEABURU; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2013; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2018) e a quitosana (SEETAPAN; MAI-NGAM; PLUCKTAVEESAK; SIRIVAT, 2006) (Figura 1).

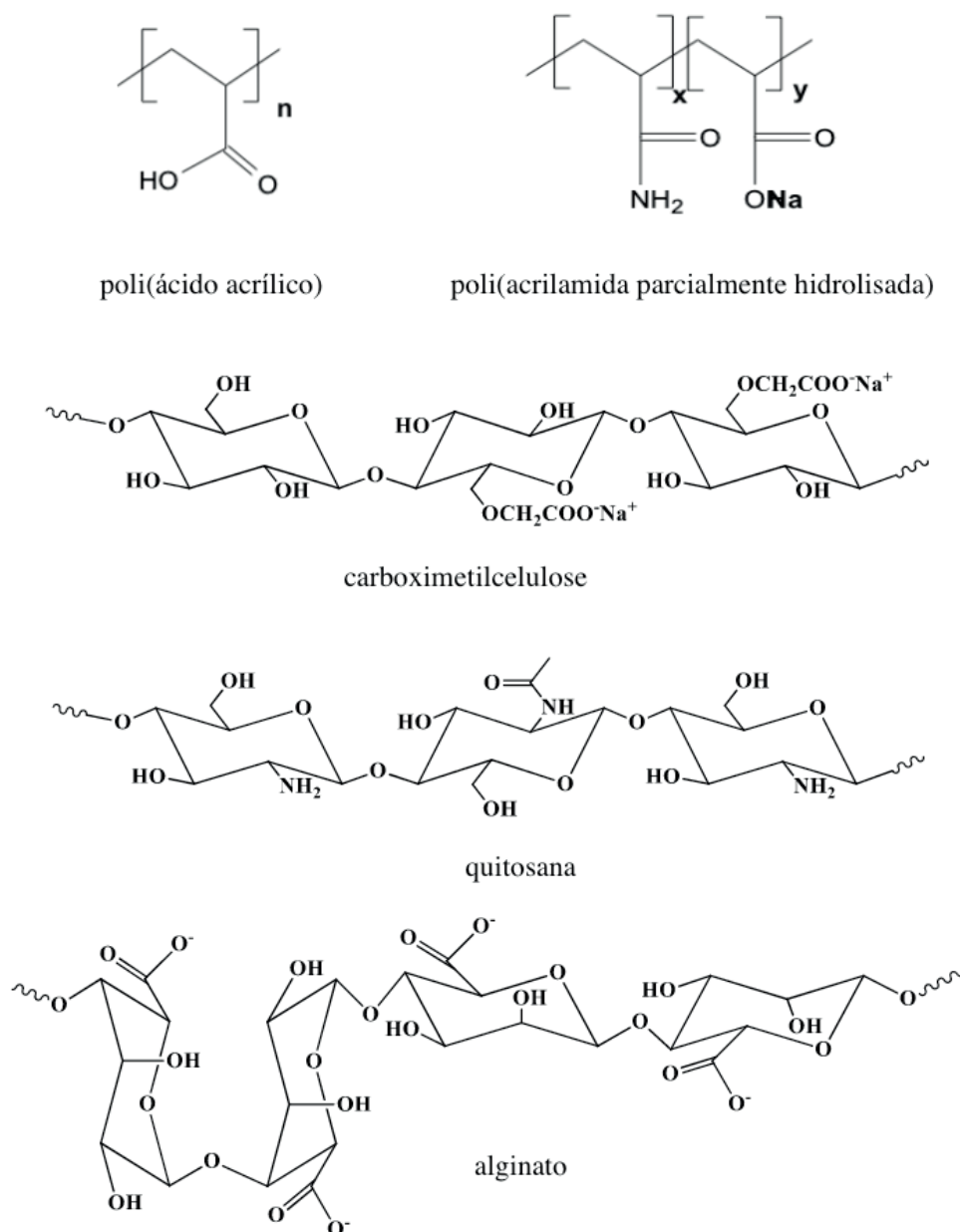


Figura 1- Estrutura química de polímeros comumente utilizados como cadeia principal na produção de copolímeros termoassociativos

Apesar de não apresentar *LCST*, a cadeia principal dos copolímeros termoassociativos enxertados tem importância fundamental no mecanismo de

associação com a temperatura, já que ela é a responsável pela manutenção da rede polimérica no meio aquoso, impedindo ou dificultando a precipitação. Nesse sentido, as características da cadeia principal, tais como tamanho, rigidez e presença de cargas, afetam o processo de associação das cadeias laterais. Por exemplo, enquanto copolímeros de poli(ácido acrílico)-*g*-poli(*N*-isopropilacrilamida) (PAA-*g*-PNIPAM) precipitam a temperatura ambiente em valores de pH inferiores a 4, devido à interações de hidrogênio (CHEN; HOFFMAN, 1995), nos copolímeros de carboximetilcelulose-*g*-PNIPAM (CMC-*g*-PNIPAM) as interações desse tipo não são suficientemente importantes e o copolímero consegue permanecer solúvel mesmo em pH = 3 (BOKIAS; MYLONAS; STAIKOS; BUMBU *et al.*, 2001).

Já os polímeros utilizados como enxertos apresentam uma característica em comum: a sensibilidade à temperatura. Especificamente, eles possuem uma LCST em água. Os principais enxertos dos copolímeros com comportamento termoviscosificante são cadeias de poli(*N*-isopropilacrilamida) (AUBRY; BOSSARD; STAIKOS; BOKIAS, 2003; CHEABURU; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2013; DURAND; HOURDET, 1999; DURAND; HOURDET; LAFUMA, 2000; PETIT; BOUTEILLER; BRÛLET; LAFUMA *et al.*, 2007; PETIT; KARAKASYAN; PANTOUSTIER; HOURDET, 2007; TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010) e derivados de poli(óxido de etileno) (DULONG; MOCANU; PICTON; LE CERF, 2012; HOURDET; L'ALLORET; AUDEBERT, 1997; HOURDET; L'ALLORET; DURAND; LAFUMA *et al.*, 1998; L'ALLORET; HOURDET; AUDEBERT, 1995; TIZZOTTI; CREUZET; LABEAU; HAMAIDE *et al.*, 2010) (Figura 2).

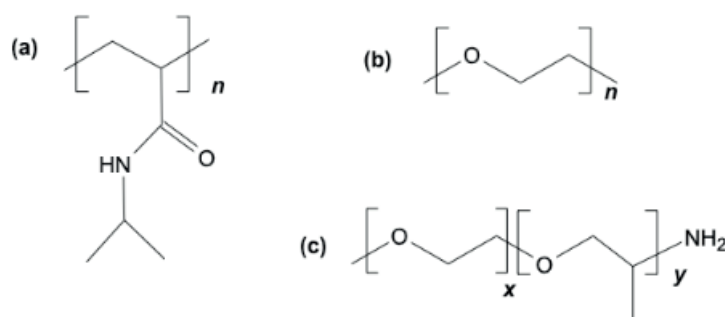


Figura 2 – Estrutura química (a) da poli(*N*-isopropilacrilamida), (b) do poli(óxido de etileno e (c) de copolímero de óxido de etileno com óxido de propileno com terminação amino.

O mecanismo envolvido no aumento da viscosidade das soluções aquosas dos copolímeros contendo enxertos termorresponsivos consiste na associação entre os grupos hidrofóbicos dos enxertos com o aumento na temperatura próximo à LCST, formando microdomínios hidrofóbicos intermoleculares no regime semi-diluído. A precipitação do polímero é impedida ou dificultada pela cadeia principal, gerando um aumento no volume hidrodinâmico das cadeias polímeros, levando ao

comportamento termoviscosificante (SU; FENG, 2018; TIWARI; SHEDGE; FAYIS; BHAT *et al.*, 2018).

Hourdet e colaboradores (1994) sintetizaram copolímeros enxertados termoassociativos tendo cadeia principal o poli (ácido acrílico) e como enxertos cadeias de poli (óxido de etileno) modificadas com terminação amino, a *O*-(2-aminoetil)-*O'*-metilpoli(óxido de etileno). A copolimerização foi realizada através da reação de aminas com ácidos carboxílicos na presença de um agente de acoplamento, a *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCCI), em solvente aprótico, a *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), a 60 °C, por 24 h, sendo o subproduto, a diciclohexiluréia, removido por filtração do sistema a frio (HOURDET; L'ALLORET; AUDEBERT, 1994).

Soluções aquosas desses copolímeros apresentaram aumento na viscosidade com o aquecimento, sendo a extensão da associação influenciada pela concentração polimérica, razão de graftização e concentração de sais. Por exemplo, com o aumento na extensão da graftização ocorre um aumento mais pronunciado na viscosidade das soluções com a temperatura e uma diminuição na temperatura em que as associações começam a ocorrer.

No mesmo ano, De Vos e colaboradores (1994) publicaram o artigo que descreve a síntese e caracterização de copolímeros enxertados, tendo como cadeia principal uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada (5% em mol de COOH), e como enxertos cadeias de poliéteraminas comerciais Jeffamine® M-2070 e Jeffamine® M-600. A Jeffamine® M-2070, um copolímero aleatório composto por meros de óxido de etileno e óxido de propileno, apresenta massa molar numérica média de ~2000 g/mol e estrutura $H_3COCH_2CH_2O(CH_2CH(R)O)_nCH_2CH(CH_3)NH_2$, em que R é H ou CH₃, contendo 24% de meros de óxido de propileno. Já a Jeffamine® M-600 apresenta massa molar numérica média de 597 g/mol e estrutura $H_3COCH_2CH_2O(CH_2CH(CH_3)O)_8CH_2CH(CH_3)NH_2$, contendo 90 % de meros de óxido de propileno. A síntese foi realizada em meio aquoso ácido, através da utilização de uma carbodiimida hidrossolúvel, o hidrocloreto de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC), juntamente com a *N*-hidroxisuccinimida (NHS). A reologia da poliacrilamida-*g*-Jeffamine® M-2070 em K₂CO₃ 0,5 M no regime diluído demonstrou uma diminuição na viscosidade com o aumento na temperatura, indicando que as interações entre os enxertos são intramoleculares. Já em regime semi-diluído, o sistema gelificou reversivelmente sob temperaturas elevadas, sendo que a viscosidade passou de 10-20 mPa.s na faixa de 20-70 °C para quase 15 Pa.s a 85 °C, o que foi explicado em termos de associações intermoleculares entre as cadeias laterais das poliéteraminas (DE VOS; MÖLLER; VISSCHER; MIJNLIEFF, 1994).

Ampla caracterização do comportamento termoassociativo de copolímeros de poli(ácido acrílico)-*g*-(PNIPAM) (PAA-*g*-PNIPAM) foi relatada na literatura, com vários artigos publicados (DURAND; HOURDET, 1999; 2000a; b; DURAND; HOURDET;

LAFUMA, 2000). A primeira publicação data de 1999, na qual Durand e Hourdet descrevem a síntese, a caracterização e a avaliação do comportamento em meio aquoso destes copolímeros. A preparação dos copolímeros graftizados envolveu: (1) a síntese da PNIPAM com terminação amino, PNIPAM-NH₂, através de polimerização radicalar em meio aquoso, utilizando como iniciadores o par redox persulfato de potássio (KPS)/hidroclorato de 2-aminoetanotiol (AET.HCl), em atmosfera de N_{2(g)}; (2) a síntese do PAA por polimerização via radicais livres, utilizando o par redox persulfato de amônio (APS)/metabisulfito de sódio em meio aquoso com atmosfera de N_{2(g)} (BOKIAS; DURAND; HOURDET, 1998); e (3) a reação de enxertia das cadeias de PNIPAM-NH₂ na cadeia principal de PAA, por meio da presença de um agente de condensação, a diciclohexilcarbodiimida (DCCI), em meio orgânico (*N*-metilpirrolidona). A massa molar da PNIPAM-NH₂ diminuiu de maneira quase linear com o aumento na concentração do AET.HCl, o qual atua como agente de transferência de cadeia. Soluções aquosas em regime semi-diluído dos copolímeros exibiram um grande aumento na viscosidade com o aumento da temperatura, a partir da *LCST* da PNIPAM. A influência de parâmetros físico-químicos (concentração do copolímero, taxa de cisalhamento) e de características estruturais (comprimento da cadeia lateral) no comportamento termoviscosificante foi examinada e interpretada com base na formação de reticulações físicas, formadas a partir de associações hidrofóbicas com o aumento da temperatura (DURAND; HOURDET, 1999).

No ano seguinte, foi relatado o efeito da adição de cosolutos no comportamento associativo dos copolímeros PAA-*g*-PNIPAM em meio aquoso. A adição de um tensoativo aniônico (dodecilsulfato de sódio), por exemplo, promoveu aumento na viscosidade da solução e o aumento na temperatura de associação (T_{ass}), isto é, aumento da temperatura em que os grupos hidrofóbicos do polímero começam a se associar, quando comparada à solução do copolímero apenas em água destilada. O comportamento foi explicado pela associação entre as porções hidrofóbicas do tensoativo com as do copolímero, o que promoveu o aumento na hidrofiliabilidade do material, já que a porção iônica do tensoativo ficou na camada externa da micela e, dessa forma, a presença das cargas também promove maior grau de afastamento entre as cadeias (DURAND; HOURDET, 2000a).

Bokias e colaboradores (2001) prepararam copolímeros de CMC-*g*-PNIPAM e avaliaram o comportamento de agregação em meio aquoso, sob variação no pH e na temperatura. A PNIPAM-NH₂ foi sintetizada por polimerização radicalar em meio aquoso, com o par redox APS/AET.HCl, em atmosfera de N_{2(g)}. A copolimerização por enxertia foi feita através de reação de condensação de PNIPAM com terminação amino com os grupos ácidos do polissacarídeo, na presença do hidroclorato de 1-(3-(dimetilamino)propil)-3-etil-carbodiimida (EDC), em meio aquoso. A caracterização estrutural dos materiais foi feita por espectroscopia na região do

infravermelho, RMN ^1H e análise elementar. Medidas de turbidez em função da temperatura em soluções aquosas diluídas dos copolímeros mostraram que, devido à cadeia rígida e hidrofílica da CMC, separação de fases macroscópica não ocorreu em pH acima de 3. Estudos de fluorescência destas soluções contendo pireno revelaram a formação de microdomínios hidrofóbicos acima da LCST da PNIPAM. Já em regime semi-diluído, a 50 g/L, os microdomínios hidrofóbicos ocorrem por interações intermoleculares, levando à formação de reticulações físicas. O resultado macroscópico nas soluções dos copolímeros foi um aumento pronunciado na viscosidade com o aumento da temperatura (BOKIAS; MYLONAS; STAIKOS; BUMBU *et al.*, 2001).

Seetapan e colaboradores (2006) realizaram a síntese, a caracterização estrutural e avaliação do comportamento reológico em meio aquoso de um copolímero termoassociativo em regime semi-diluído, de quitosana enxertada com PNIPAM, quitosana-*g*-PNIPAM. Com o intuito de melhorar a solubilidade do produto, a quitosana, solúvel apenas em soluções aquosas ácidas, foi previamente despolimerizada, através da adição de NaNO_2 em meio ácido (HCl). Então, a copolimerização foi realizada por radicais livres, com a adição de *N*-isopropilacrilamida à solução aquosa ácida de quitosana de menor massa molar, utilizando nitrato de cério amoniacal como iniciador, em atmosfera de nitrogênio gasoso. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ^1H . As propriedades reológicas em água destilada revelaram que o copolímero a 10 g/L se comportou como uma solução a baixas temperaturas, e como um gel a partir da temperatura de associação, devido à formação de reticulações físicas em resultado da agregação entre os grupos hidrofóbicos da PNIPAM. A maiores concentrações, 20 e 30 g/L, o sistema exibiu suave comportamento elástico, atribuído ao emaranhamento das cadeias a 25 °C. Com o aumento da temperatura a partir da T_{ass} , o sistema exibiu intenso comportamento elástico, devido à formação de reticulações via agregação das cadeias laterais de PNIPAM (SEETAPAN; MAI-NGAM; PLUCKTAVEESAK; SIRIVAT, 2006).

Karakasyan e colaboradores (2008) prepararam copolímeros enxertados por meio da utilização de cadeias de Jeffamine[®] M-2005 enxertos e de três diferentes tipos de polissacarídeos como cadeia principal: carboximetilcelulose, alginato e dextrana modificada com grupos carboxilato. A síntese foi realizada em meio aquoso ácido, através do uso dos agentes de acoplamento EDC/NHS, sendo a temperatura baixa ($T < 10$ °C) para evitar a precipitação da poliéteramina usada, que apresenta LCST na faixa de 18 °C. A Jeffamine[®] M-2005, apresenta meros de oxido de propileno (OP) e oxido de etileno (OE) na proporção 29/6 (OP/OE). Eles observaram que a formação das ligações amida entre o grupo $-\text{NH}_2$ da Jeffamine[®] M-2005 e os grupos carboxilato dos polissacarídeos dependeu da concentração dos reativos no meio, que

foi limitada pela viscosidade do meio reacional. Todos os copolímeros apresentaram comportamento termoviscosificante em regime semi-diluído, sendo que a extensão da viscosificação dependeu mais da porcentagem de enxertia do que do tamanho da cadeia principal.

Wang e colaboradores (2010) exibiram a síntese, caracterização e termoassociação de um copolímero termoviscosificante, o TVP. A preparação envolveu as seguintes etapas: (1) síntese do macromonômero precursor com terminação amino, através da copolimerização da acrilamida com *N*-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-acrilamida, em meio aquoso, utilizando o par redox KPS/AET.HCl, em atmosfera de $N_{2(g)}$; (2) reação do macromonômero com terminação amino com o monômero cloreto de acrilóila, em dimetilformamida, sendo o meio purgado com $N_{2(g)}$; (3) reação do novo macromonômero com monômero acrilamida em meio aquoso, utilizando KPS como iniciador, também em atmosfera de $N_{2(g)}$. O comportamento reológico do copolímero foi avaliado em água deionizada, na ausência ou presença de diferentes quantidades de KCl. Também, foi realizada a comparação das suas propriedades reológicas com as de uma poliacrilamida, nas mesmas condições de análise. O copolímero apresentou comportamento termoviscosificante a partir da concentração de 0,5 %, na ausência ou na presença de KCl. Sendo que, quanto maior a concentração de polímero e de sal, maior o comportamento termoviscosificante e menor a T_{ass} . Ao contrário, apesar do aumento na viscosidade com o aumento da concentração polimérica para a poliacrilamida, este homopolímero apresentou aumento na mobilidade de suas cadeias (diminuição da viscosidade das soluções) com o aumento da temperatura e também da presença de sal (WANG; FENG; WANG; LU, 2010).

Só foi encontrado um artigo em que testes de deslocamento em meio poroso foram realizados para avaliar o potencial de aplicação de um copolímero termoviscosificante na recuperação avançada de petróleo, sendo que a síntese e caracterização foram descritas em um artigo prévio (WANG; FENG; WANG; LU, 2010), descrito acima. Os testes de deslocamento revelaram uma recuperação de petróleo de 13,5% para a solução aquosa salina do TVP e uma recuperação de apenas 2,1% para a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) em solução nas mesmas condições. Esse comportamento foi atribuído à perda de viscosidade das soluções de HPAM nas condições de alta salinidade e temperatura, enquanto o TVP tem comportamento termoviscosificante. A avaliação da reologia tanto do TPV quando da HPAM sob alta temperatura e salinidade confirmaram o aumento da viscosidade das soluções de TVP e o aumento na mobilidade das cadeias de HPAM (CHEN; WANG; LU; FENG, 2012).

Dulong e colaboradores (2012) realizaram a síntese de copolímeros graftizados de Jeffamine® M-2005 enxertada sobre carboximetilpululana, através da utilização

dos ativadores EDC e NHS em meio aquoso ácido, a 4°C (Figura 18). Os copolímeros apresentaram transição sol-gel, sendo que a temperatura da transição dependeu de fatores como concentração polimérica, razão de graftização e solvente (DULONG; MOCANU; PICTON; LE CERF, 2012).

Cheaburu e colaboradores (2013) preparam copolímeros de alginato-*g*-PNIPAM, a partir da reação entre a PNIPAM-NH₂ com o alginato de sódio em meio aquoso. Neste caso, além do EDC, o composto *N*-hidroxibenzotriazol também foi adicionado ao meio reacional, após tentativas sem sucesso de enxertar as cadeias de PNIPAM-NH₂ na cadeia principal de alginato apenas na presença de EDC, como foi realizado no caso da carboximetilcelulose (BOKIAS; MYLONAS; STAIKOS; BUMBU *et al.*, 2001), do poli(ácido acrílico) e do poli(ácido acrílico-*co*- 2-acrilamida-2-metil-1-propano ácido sulfônico) (CHOURDAKIS; BOKIAS; STAIKOS, 2004). A *N*-hidroxibenzotriazol foi sugerida para melhorar a eficiência de graftização, o que de fato ocorreu, com uma enxertia praticamente quantitativa. Medidas de fluorescência das soluções aquosas poliméricas contendo pireno mostraram a formação de microdomínios hidrofóbicos para a PNIPAM e os copolímeros alginato-*g*-PNIPAM, sendo que quanto maior a quantidade de PNIPAM nos copolímeros, maior e mais aguda foi a hidrofobicidade com o aquecimento. O comportamento reológico das soluções dos copolímeros em regime semi-diluído foi estudada em função da temperatura, de forma que quanto maior a quantidade da PNIPAM nos copolímeros, maior foi a associação (CHEABURU; CIOCOIU; STAIKOS; VASILE, 2013).

Gupta e colaboradores (2015) enxertaram cadeias de Jeffamine® M-2005 sobre os polissacarídeos carboximetilguar (CMG-*g*-PEPO) e carboximetiltamarino (CMT-*g*-PEPO), através da utilização dos ativadores EDC e NHS em meio aquoso ácido, a 8°C, durante 16 horas (GUPTA; ARUN TORRIS; WADGAONKAR; RAJAMOHANAN *et al.*, 2015).

Ao contrário dos polissacarídeos precursores, os copolímeros apresentaram propriedades termoviscosificantes em meio aquoso. A influencia da adição de sais e tensoativo na reologia dos copolímeros também foi avaliada. Sendo que a adição de KCl 0,6 M promoveu uma diminuição na temperatura de associação, devido ao aumento da polaridade do meio, que leva a uma diminuição da solubilidade dos enxertos, facilitando a associação; enquanto que a adição de dodecilsulfato de sódio levou a um aumento na temperatura de associação, assim como observado, por exemplo, para os copolímeros de PAA-*g*-PNIPAM (DURAND; HOURDET, 2000a).

Em 2016, nosso grupo de pesquisa descreveu a preparação, caracterização e avaliação em baixas concentrações do comportamento associativo de copolímeros de CMC-*g*-PNIPAM. A preparação da PNIPAM com terminação amino (PNIPAM-NH₂) foi feita por polimerização radicalar em água, usando o par redox KPS/AET. HCl em uma glove box, sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, PNIPAM-NH₂

foi posta para reagir com a CMC em meio aquoso, usando o par EDC/NHS como ativadores. PNIPAM-NH₂ e os copolímeros foram caracterizados por infravermelho e o comportamento térmico no estado sólido foi investigado por termogravimetria. Além disso, o comportamento reológico dos copolímeros a 25 e 60 °C foi avaliado em água a 3 e 7 g/L. A termoassociação dos copolímeros dependeu da quantidade de AET.HCl usado na síntese da PNIPAM-NH₂. Comportamento termoviscosificante foi observado para o copolímero contendo enxerto preparado com a menor quantidade de AET.HCl (enxerto de maior tamanho); a concentração de polímero necessária para obter o aumento de viscosidade com a temperatura foi de 7 g/L, que é muito menor que as concentrações descritas na literatura até então para os copolímeros de PNIPAM. O estudo indicou que um tamanho crítico de cadeia de PNIPAM deve ser enxertado para observar o comportamento termoviscosificante, já que a diferença na viscosidade a 60 °C e a 25 °C vai ficando menor com o aumento no tamanho da cadeia (DO NASCIMENTO MARQUES; DE LIMA; DE CARVALHO BALABAN, 2016).

Em 2018, nosso grupo de pesquisa preparou copolímeros de carboximetilcelulose enxertados com poliéteraminas (óxido de etileno/óxido de propileno =33/10 e 1/9) em água, usando EDC e NHS como agentes de acoplamento. Espalhamento de luz estático foi utilizado para obter massa molar ponderal média (M_w), segundo coeficiente do virial (A_2) e raio de giro (R_g) da CMC seus derivados. As ligações amida formadas pela reação de copolimerização foram observadas por espectroscopia no infravermelho e a porcentagem de graftização foi determinada por RMN de ¹H. Análise termogravimétrica demonstrou que os copolímeros foram termicamente mais estáveis que seus precursores. Espalhamento de luz dinâmico, UV-vis e medidas reológicas revelaram que as propriedades sal e termorresponsivas são ligadas à razão polissacarídeo/poliéteramina e à hidrofobicidade do enxerto. Nenhum dos copolímeros apresentou turvação em água destilada, mas turvaram em meio aquoso na presença de sais. Os copolímeros apresentaram comportamento termoviscosificante em meio salino (força iônica de 1,5 mol/L) a 60 °C. Essa dependência de alta salinidade e alta temperatura para observar aumento na viscosidade com o aquecimento ocorre em função da elevada LCST para essas poliéteraminas e indica que esses copolímeros são bons candidatos para utilização na recuperação aumentada de petróleo (MARQUES; BALABAN; HALILA; BORSALI, 2018)

Também em 2018, nosso grupo avaliou o efeito da enxertia de uma cadeia de poliéteramina mais hidrofílica – Jeffamine® M-1000 (razão óxido de etileno/óxido de propileno = 21/3) – que a do trabalho anterior (MARQUES; BALABAN; HALILA; BORSALI, 2018), no desempenho do copolímero. Foi observado que o copolímero enxertado com a cadeia mais hidrofílica apresentou maior raio hidrodinâmico em meio salino (força iônica de 1,5 mol/L), maior viscosidade, comportamento termoviscosificante mais pronunciado e maior resistência à temperatura e à salinidade

do meio aquoso que o copolímero com a cadeia de menor hidrofiliçidade (PEREIRA; MARQUES; LIMA; VILLETTI *et al.*, 2018)

Mais recentemente, nosso grupo realizou a enxertia da poliéteramina Jeffamine® M-1000 em uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) comercial (grau de hidrólise = 14%) em meio aquoso, usando o par EDC/NHS como agentes de acoplamento. Os resultados de UV-Vis revelaram que os copolímeros com diferentes graus de enxertia apresentaram caráter sal e termorresponsivo. A reologia em meio salino (força iônica = 3.75 mol/L) mostrou que, ao contrário da HPAM, os copolímeros apresentaram comportamento termoviscosificante e maior viscosidade que a HPAM a 70 °C, indicando que esses copolímeros também são bons candidatos para utilização na recuperação aumentada de petróleo em condições de alta temperatura e salinidade (DE LIMA; MARQUES; VILLETTI; BALABAN DE, 2019).

3 | CONCLUSÕES

Polímeros termoviscosificantes apresentam uma propriedade peculiar, na qual as associações são favorecidas com aquecimento e que, em regime semi-diluído, geram o aumento na viscosidade. O comportamento geral é que, quando a temperatura é elevada, a água se torna um mal solvente para um dos componentes do polímero, que começa a se associar como uma forma de proteção do ambiente desfavorável. Os polímeros termoviscosificantes mais importantes são os copolímeros enxertados, preparados principalmente por reação de acoplamento, com o auxílio de carbodiimidias, em meio aquoso ou em solvente orgânico. A cadeia principal é formada por um polímero hidrossolúvel, na qual são enxertadas cadeias de um polímero termorresponsivo. Fatores como tamanho do enxerto, proporção enxerto/cadeia principal, hidrofiliçidade do enxerto, concentração polimérica e adição de cosolutos foram investigados e mostraram grande importância no comportamento associativo.

4 | AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. As autoras também agradecem à PETROBRAS pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

AUBRY, T.; BOSSARD, F.; STAIKOS, G.; BOKIAS, G. Rheological study of semidilute aqueous solutions of a thermoassociative copolymer. **Journal of Rheology**, 47, n. 2, p. 577-587, Mar-Apr 2003.

BAJPAI, A.; SHUKLA, S.; SAINI, R.; TIWARI, A. **Stimule Responsive Drug Delivery Systems: From Introduction to Application**. Shawbury, Shrewbury, Shropshire: iSmithers, 2010.

BAJPAI, A. K.; SHUKLA, S. K.; BHANU, S.; KANKANE, S. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science**, 33, n. 11, p. 1088-1118, 2008.

BAO, H.; LI, L.; LEONG, W. C.; GAN, L. H. Thermo-responsive association of chitosan- graft -poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, 114, n. 32, p. 10666-10673, 2010.

BERLINOVA, I. V.; DIMITROV, I. V.; VLADIMIROV, N. G.; SAMICHKOV, V. *et al.* Associative graft copolymers comprising a poly(N-isopropylacrylamide) backbone and end-functionalized polyoxyethylene side chains. Synthesis and aqueous solution properties. **Polymer**, 42, n. 14, p. 5963-5971, 2001.

BERLINOVA, I. V.; NEDELICHEVA, A. N.; SAMICHKOV, V.; IVANOV, Y. Thermally induced hydrogel formation in aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and fluorocarbon-modified poly(oxyethylene)s. **Polymer**, 43, n. 26, p. 7243-7250, 2002.

BOKIAS, G.; DURAND, A.; HOURDET, D. Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 199, n. 7, p. 1387-1392, // 1998.

BOKIAS, G.; HOURDET, D.; ILIOPOULOS, I.; STAIKOS, G. *et al.* Hydrophobic interactions of poly(N-isopropylacrylamide) with hydrophobically modified poly(sodium acrylate) in aqueous solution. **Macromolecules**, 30, n. 26, p. 8293-8297, 1997.

BOKIAS, G.; MYLONAS, Y.; STAIKOS, G.; BUMBU, G. G. *et al.* Synthesis and aqueous solution properties of novel thermoresponsive graft copolymers based on a carboxymethylcellulose backbone. **Macromolecules**, 34, n. 14, p. 4958-4964, // 2001.

BRUN-GRAEPPPI, A. K. A. S.; RICHARD, C.; BESSODES, M.; SCHERMAN, D. *et al.* Thermoresponsive surfaces for cell culture and enzyme-free cell detachment. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 35, n. 11, p. 1311-1324, 2010.

CHATERJI, S.; KWON, I. K.; PARK, K. Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices. **Progress in Polymer Science**, 32, n. 8-9, p. 1083-1122, 2007.

CHEABURU, C. N.; CIOCOIU, O. N.; STAIKOS, G.; VASILE, C. Thermoresponsive sodium alginate-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III. Solution properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 127, n. 5, p. 3340-3348, // 2013.

CHEN, G. H.; HOFFMAN, A. S. TEMPERATURE-INDUCED PHASE-TRANSITION BEHAVIORS OF RANDOM VS GRAFT-COPOLYMERS OF N-ISOPROPYLACRYLAMIDE AND ACRYLIC-ACID. **Macromolecular Rapid Communications**, 16, n. 3, p. 175-182, Mar 1995.

CHEN, Q.; WANG, Y.; LU, Z.; FENG, Y. Thermoviscosifying polymer used for enhanced oil recovery: rheological behaviors and core flooding test. **Polymer Bulletin**, p. 1-11, // 2012.

CHEN, T.; FERRIS, R.; ZHANG, J.; DUCKER, R. *et al.* Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: Transduction mechanisms and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 35, n. 1-2, p. 94-112, 2010.

CHOURDAKIS, N.; BOKIAS, G.; STAIKOS, G. Poly(N-isopropylacrylamide) grafted to a strongly charged backbone: Thermoresponsive behavior in aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, 92, n. 6, p. 3466-3470, 2004.

- CIOCOIU, O. N.; STAIKOS, G.; VASILE, C. Thermo-responsive behavior of sodium alginate grafted with poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous media. **Carbohydrate Polymers**, 184, p. 118-126, 2018. Article.
- COSTA, R. R.; CUSTÓDIO, C. A.; ARIAS, F. J.; RODRÍGUEZ-CABELLO, J. C. *et al.* Layer-by-layer assembly of chitosan and recombinant biopolymers into biomimetic coatings with multiple stimuli-responsive properties. **Small**, 7, n. 18, p. 2640-2649, 2011.
- CURTI, P. S.; MOURA, M. R. D.; VEIGA, W.; RADOVANOVIC, E. *et al.* Characterization of PNIPAAm photografted on PET and PS surfaces. **Applied Surface Science**, 245, n. 1-4, p. 223-233, 2005.
- DE LIMA, B. L. B.; MARQUES, N. D. N.; VILLETTI, M. A.; BALABAN DE, R. C. HPAM-g-PEOPPO: Rheological modifiers in aqueous media of high temperature and high ionic strength. **Journal of Applied Polymer Science**, 2019.
- DE LIMA, B. V.; VIDAL, R. R. L.; MARQUES, N. D. N.; MAIA, A. M. S. *et al.* Temperature-induced thickening of sodium carboxymethylcellulose and poly(N-isopropylacrylamide) physical blends in aqueous solution. **Polymer Bulletin**, 69, n. 9, p. 1093-1101, // 2012.
- DE VOS, S.; MÖLLER, M.; VISSCHER, K.; MIJNLIEFF, P. F. Synthesis and characterization of poly(acrylamide)-graft-poly(ethylene oxide-co-propylene oxide). **Polymer**, 35, n. 12, p. 2644-2650, // 1994.
- DEYERLE, B. A.; ZHANG, Y. Effects of Hofmeister anions on the aggregation behavior of PEO-PPO-PEO triblock copolymers. **Langmuir**, 27, n. 15, p. 9203-9210, 2011.
- DIMITROV, I.; TRZEBICKA, B.; MÜLLER, A. H. E.; DWORAK, A. *et al.* Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. **Progress in Polymer Science**, 32, n. 11, p. 1275-1343, 2007.
- DO NASCIMENTO MARQUES, N.; DE LIMA, B. L. B.; DE CARVALHO BALABAN, R. Carboxymethylcellulose Grafted to Amino-Terminated Poly(N-isopropylacrylamide): Preparation, Characterization and Evaluation of the Thermoassociative Behaviour at Low Concentrations. **Macromolecular Symposia**, 367, n. 1, p. 126-135, 2016. Article.
- DOELKER, E. Cellulose derivatives. **Advances in Polymer Science**, 107, p. 198-265, 1993.
- DULONG, V.; MOCANU, G.; PICTON, L.; LE CERF, D. Amphiphilic and thermosensitive copolymers based on pullulan and Jeffamine®: Synthesis, characterization and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, 87, n. 2, p. 1522-1531, // 2012.
- DURAND, A.; HOURDET, D. Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly(N-isopropylacrylamide) side chains. **Polymer**, 40, n. 17, p. 4941-4951, // 1999.
- DURAND, A.; HOURDET, D. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Effect of added co-solutes on the rheological behaviour. **Polymer**, 41, n. 2, p. 545-557, // 2000a.
- DURAND, A.; HOURDET, D. Thermoassociative graft copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide): Relation between the chemical structure and the rheological properties. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 201, n. 8, p. 858-868, // 2000b.
- DURAND, A.; HOURDET, D.; LAFUMA, F. Thermoassociative graft copolymers: NMR investigation and comparison with rheological behaviour. **Journal of Physical Chemistry B**, 104, n. 40, p. 9371-9377, // 2000.

FERNÁNDEZ-BARBERO, A.; SUÁREZ, I. J.; SIERRA-MARTÍN, B.; FERNÁNDEZ-NIEVES, A. *et al.* Gels and microgels for nanotechnological applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, 147–148, n. 0, p. 88-108, 2009/6// 2009.

GALAEV, I. Y.; MATTIASSON, B. 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine. **Trends in Biotechnology**, 17, n. 8, p. 335-340, 1999.

GIL, E. S.; HUDSON, S. M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. **Progress in Polymer Science**, 29, n. 12, p. 1173-1222, 2004.

GREENHILL-HOOPER, M. J.; O'SULLIVAN, T. P.; WHEELER, P. A. The aggregation behavior of Octadecylphenylalkoxysulfonates. I. Temperature dependence of the solution behavior. **Journal of Colloid And Interface Science**, 124, n. 1, p. 77-87, 1988.

GUPTA, N. R.; ARUN TORRIS, A. T.; WADGAONKAR, P. P.; RAJAMOCHANAN, P. R. *et al.* Synthesis and characterization of PEPO grafted carboxymethyl guar and carboxymethyl tamarind as new thermo-associating polymers. **Carbohydrate Polymers**, 117, p. 331-338, 2015.

HE, C.; KIM, S. W.; LEE, D. S. In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery. **Journal of Controlled Release**, 127, n. 3, p. 189-207, 2008.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Reversible thermothickening of aqueous polymer solutions. **Polymer**, 35, n. 12, p. 2624-2630, // 1994.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; AUDEBERT, R. Synthesis of thermoassociative copolymers. **Polymer**, 38, n. 10, p. 2535-2547, // 1997.

HOURDET, D.; L'ALLORET, F.; DURAND, A.; LAFUMA, F. *et al.* Small-angle neutron scattering study of microphase separation in thermoassociative copolymers. **Macromolecules**, 31, n. 16, p. 5323-5335, // 1998.

HUANG, S. H.; JUANG, R. S. Biochemical and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles: A review. **Journal of Nanoparticle Research**, 13, n. 10, p. 4411-4430, 2011.

KUMAR, A.; SRIVASTAVA, A.; GALAEV, I. Y.; MATTIASSON, B. Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 32, n. 10, p. 1205-1237, 2007.

L'ALLORET, F.; HOURDET, D.; AUDEBERT, R. Aqueous solution behavior of new thermoassociative polymers. **Colloid & Polymer Science**, 273, n. 12, p. 1163-1173, // 1995.

LI, H.; LAI, F.; LUO, R. Analysis of responsive characteristics of ionic-strength-sensitive hydrogel with consideration of effect of equilibrium constant by a chemo-electro- mechanical model. **Langmuir**, 25, n. 22, p. 13142-13150, 2009.

LIU, J. Oligonucleotide-functionalized hydrogels as stimuli responsive materials and biosensors. **Soft Matter**, 7, n. 15, p. 6757-6767, 2011.

LIU, R.; FRAYLICH, M.; SAUNDERS, B. R. Thermoresponsive copolymers: From fundamental studies to applications. **Colloid and Polymer Science**, 287, n. 6, p. 627-643, 2009.

LOYEN, K.; ILIOPOULOS, I.; AUDEBERT, R.; OLSSON, U. Reversible thermal gelation in polymer/surfactant systems. Control of the gelation temperature. **Langmuir**, 11, n. 4, p. 1053-1056, 1995.

LÜ, S.; LIU, M.; NI, B. Degradable, injectable poly(N-isopropylacrylamide)-based hydrogels with low gelation concentrations for protein delivery application. **Chemical Engineering Journal**, 173, n. 1, p. 241-250, 2011.

- MAHARJAN, P.; WOONTON, B. W.; BENNETT, L. E.; SMITHERS, G. W. *et al.* Novel chromatographic separation - The potential of smart polymers. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 9, n. 2, p. 232-242, 2008.
- MANO, J. F. Stimuli-responsive polymeric systems for biomedical applications. **Advanced Engineering Materials**, 10, n. 6, p. 515-527, 2008.
- MARQUES, N. D. N.; BALABAN, R. D. C.; HALILA, S.; BORSALI, R. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose grafted with thermoresponsive side chains of high LCST: The high temperature and high salinity self-assembly dependence. **Carbohydrate Polymers**, 184, p. 108-117, 3/15/ 2018.
- MIHAI, M.; STOICA, I.; SCHWARZ, S. pH-sensitive nanostructured architectures based on synthetic and/or natural weak polyelectrolytes. **Colloid and Polymer Science**, 289, n. 12, p. 1387-1396, Aug 2011.
- MORTENSEN, K.; BROWN, W.; JØRGENSEN, E. Phase behavior of poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) triblock copolymer melt and aqueous solutions. **Macromolecules**, 27, n. 20, p. 5654-5666, 1994.
- MOTORNOV, M.; ROITER, Y.; TOKAREV, I.; MINKO, S. Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems. **Progress in Polymer Science**, 35, n. 1-2, p. 174-211, 2010/2// 2010.
- NISHINARI, K.; HOFMANN, K. E.; MORITAKA, H.; KOHYAMA, K. *et al.* Gel-sol transition of methylcellulose. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 198, n. 4, p. 1217-1226, 1997.
- PEREIRA, B. H. D. A.; MARQUES, N. D. N.; LIMA, B. L. B. D.; VILLETTI, M. A. *et al.* Study of the thermoassociative process in carboxymethylcellulose derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, 272, p. 1041-1047, 2018. Article.
- PETIT, L.; BOUTEILLER, L.; BRÛLET, A.; LAFUMA, F. *et al.* Responsive hybrid self-assemblies in aqueous media. **Langmuir**, 23, n. 1, p. 147-158, // 2007.
- PETIT, L.; KARAKASYAN, C.; PANTOUSTIER, N.; HOURDET, D. Synthesis of graft polyacrylamide with responsive self-assembling properties in aqueous media. **Polymer**, 48, n. 24, p. 7098-7112, // 2007.
- RISKIN, M.; BASNAR, B.; HUANG, Y.; WILLNER, I. Magnetoswitchable charge transport and bioelectrocatalysis using maghemite-Au core-shell nanoparticle/polyaniline composites. **Advanced Materials**, 19, n. 18, p. 2691-2695, 2007.
- ROY, D.; CAMBRE, J. N.; SUMERLIN, B. S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. **Progress in Polymer Science**, 35, n. 1-2, p. 278-301, Jan-Feb 2010.
- SALAH, I.; SHAMAT, M. A.; COOK, M. T. Soluplus solutions as thermothickening materials for topical drug delivery. **Journal of Applied Polymer Science**, 136, n. 1, 2019. Article.
- SEETAPAN, N.; MAI-NGAM, K.; PLUCKTAVEESAK, N.; SIRIVAT, A. Linear viscoelasticity of thermoassociative chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymer. **Rheologica Acta**, 45, n. 6, p. 1011-1018, // 2006.
- SU, X.; FENG, Y. Thermoviscosifying Smart Polymers for Oil and Gas Production: State of the Art. **ChemPhysChem**, 19, n. 16, p. 1941-1955, 2018. Review.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2º edition ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 271 p. 85-7193-099-6.

THORMANN, E. On understanding of the Hofmeister effect: How addition of salt alters the stability of temperature responsive polymers in aqueous solutions. **RSC Advances**, 2, n. 22, p. 8297-8305, 2012.

TIWARI, N.; SHEDGE, A.; FAYIS, K. P.; BHAT, S. K. *et al.* Thermo thickening behavior of MPEG-b-PCL grafted Poly(acrylic acid): A molecular insight. **Polymer**, 148, p. 138-148, 2018. Article.

TIZZOTTI, M.; CREUZET, C.; LABEAU, M. P.; HAMAIDE, T. *et al.* Synthesis of temperature responsive biohybrid guar-based grafted copolymers by click chemistry. **Macromolecules**, 43, n. 16, p. 6843-6852, // 2010.

VASILE, C.; BUMBU, G. G.; DUMITRIU, R. P.; STAIKOS, G. Comparative study of the behavior of carboxymethyl cellulose-g-poly(N- isopropylacrylamide) copolymers and their equivalent physical blends. **European Polymer Journal**, 40, n. 6, p. 1209-1215, // 2004.

WANG, G.; LINDELL, K.; OLOFSSON, G. On the thermal gelling of ethyl(hydroxyethyl)cellulose and sodium dodecyl sulfate. Phase behavior and temperature scanning calorimetric response. **Macromolecules**, 30, n. 1, p. 105-112, 1997.

WANG, Y.; FENG, Y.; WANG, B.; LU, Z. A novel thermoviscosifying water-soluble polymer: Synthesis and aqueous solution properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 116, n. 6, p. 3516-3524, // 2010.

WEBER, C.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Temperature responsive bio-compatible polymers based on poly(ethylene oxide) and poly(2-oxazoline)s. **Progress in Polymer Science**, 37, n. 5, p. 686-714, // 2012.

WEI, H.; CHENG, S.-X.; ZHANG, X.-Z.; ZHUO, R.-X. Thermo-sensitive polymeric micelles based on poly(N-isopropylacrylamide) as drug carriers. **Progress in Polymer Science**, 34, n. 9, p. 893-910, 2009.

YANG, K.; LIANG, H.; LU, J. Multifunctional star polymer with reactive and thermosensitive arms and fluorescently labeled core: Synthesis and its protein conjugate. **Journal of Materials Chemistry**, 21, n. 28, p. 10390-10398, 2011.

YANG, X.; CHEN, L.; HUANG, B.; BAI, F. *et al.* Synthesis of pH-sensitive hollow polymer microspheres and their application as drug carriers. **Polymer**, 50, n. 15, p. 3556-3563, 2009.

ZHANG, X.; ZHOU, L.; ZANG, X.; DAI, H. Synthesis and solution properties of temperature-sensitive copolymers based on NIPAM. **Journal of Applied Polymer Science**, 116, n. 2, p. 1099-1105, // 2010.

ZHAO, C.; NIE, S.; TANG, M.; SUN, S. Polymeric pH-sensitive membranes - A review. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 36, n. 11, p. 1499-1520, 2011.

ZHOU, J.; WANG, G.; HU, J.; LU, X. *et al.* Temperature, ionic strength and pH induced electrochemical switching of smart polymer interfaces. **Chemical Communications**, n. 46, p. 4820-4822, 2006.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Aprendizagem 1, 2, 3, 4, 6, 7, 10, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 30, 33, 35, 41, 42, 44, 45, 47, 63

Associações 81, 84, 88, 89, 94

Atcc8096 190

Atividade lúdica 11, 12, 22, 47

Avaliação da linearidade 190

B

Bioatividade 173, 174, 175, 177, 180, 182, 185

Biocompósito 140, 143, 146, 147, 149

C

Carboidratos 35, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 183, 257

Celulases 113, 114, 115, 116, 120, 121, 122

Chalconas 100, 101, 106, 107, 108, 110

Compósitos poliméricos 151, 152, 153, 162

Copolímero enxertado 81, 93

D

Diagnostico 60

Dihidropirimidinonas 100, 102, 103, 106, 107, 108

E

Ensino de química 1, 2, 7, 11, 14, 16, 17, 20, 22, 23, 25, 27, 28, 30, 33, 34, 35, 37, 38, 42, 44, 46, 47, 79, 255

Essential oil 190, 198, 199, 236

Estudo reo-cinético 151, 163

Eugenia astringens Cambess 189, 190, 191, 292

Extração de enzimas 113, 116, 117

F

Fermentação em estado sólido 113, 115, 116, 122

Fluorescência 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 89, 92, 176

Fosfonatos 166, 167, 168, 169, 170

G

Gc-ms 190, 199

H

Hibridização molecular 100, 104, 106, 108

Híbridos 100, 104, 105, 108, 110

Hidroxiapatita 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150

Homocedasticidade 190, 191, 192, 194

I

Indicador ácido-base 48, 51, 53, 58

Iniciadores catalíticos 166, 167, 168, 170

J

Jogo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25

Jogos didáticos 1, 2, 3, 6, 16, 18, 23

L

Laboratório 11, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 78, 81, 108, 140, 189, 198, 201, 243, 251, 255, 256, 260, 281, 289

Leitores 72, 73, 74, 75, 76

Leitura 8, 17, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 270

Licenciatura 4, 35, 72, 73, 74, 76, 78, 79, 270, 272, 273, 275, 276, 289

Lúdico 2, 3, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 34, 44

M

Massa molar 46, 47, 83, 88, 89, 90, 93, 128, 176, 203

Matéria orgânica 172, 173, 174, 175, 176, 178, 179, 185, 186, 187, 245

Modelo atômico de bohr 28, 29

P

Papel indicador 48, 51, 52, 53, 57, 58

Poliâmidas 166

Prática experimental 27, 28, 33, 35, 38

Processamento 66, 151, 153, 155, 162, 163, 164, 167, 201, 202, 206, 207, 258, 259, 263, 264, 265

Produtos químicos 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70

Q

Química dos alimentos 35, 36, 43

Quitosana 86, 90, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225

R

Repolho roxo 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59

Resíduos do cacau 113

S

Staphylococcus aureus 189, 190, 191, 192, 193, 199

Substâncias húmicas 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 180, 181, 182, 184, 185, 186, 187

T

Tabela periódica 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12

Termorresponsivo 81, 84, 93, 94

Teste citotóxico 190, 193, 197

Trichoderma 113, 114, 115, 122

