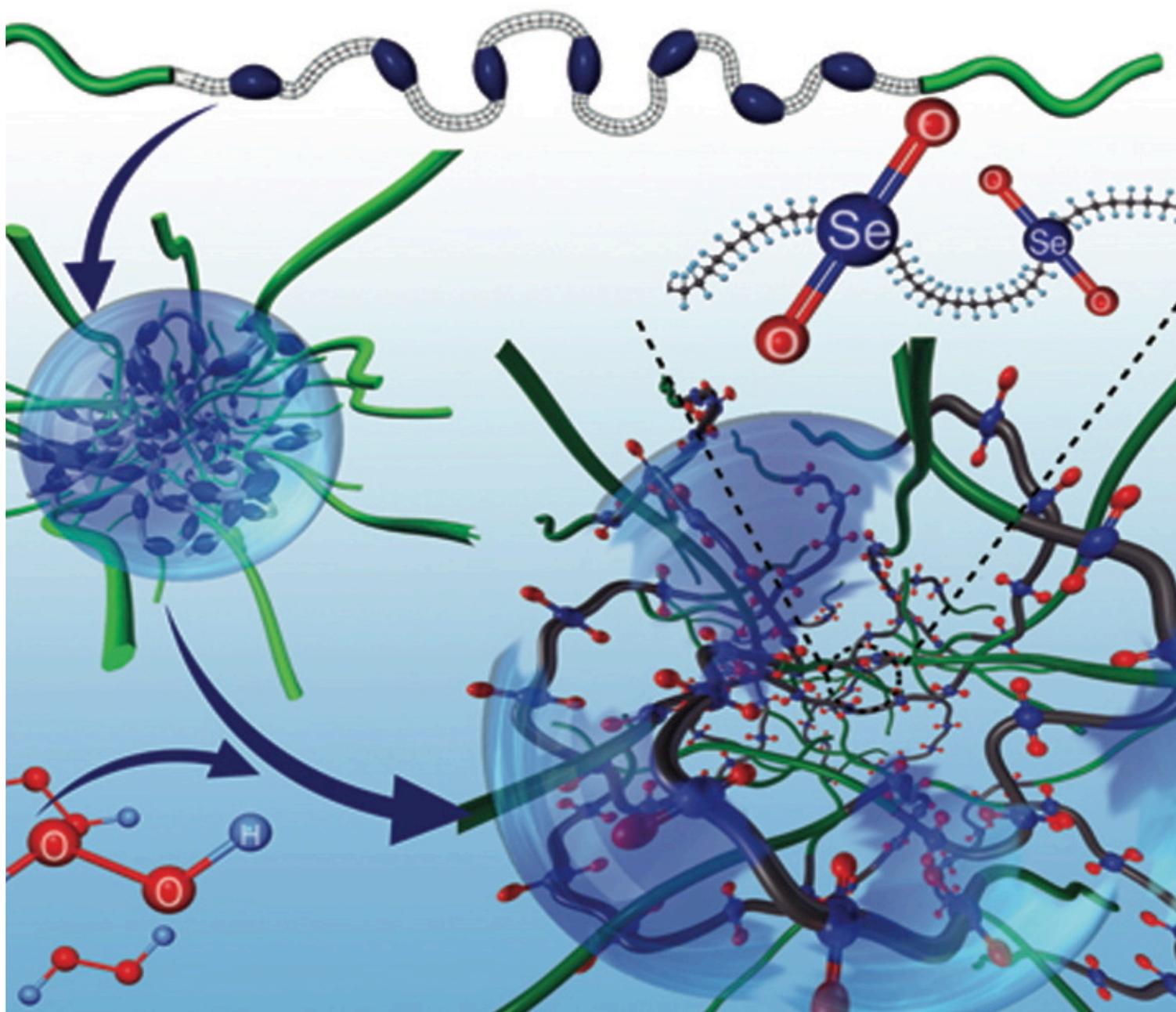


# POLÍMEROS TERMOSENSÍVEIS



Mestrado em Química – Controlo e Qualidade do Ambiente

Damien Costa Gonçalves

Orientador: Dr. Filipe Antunes

Co-orientador: Mestre Carolina Costa

2013

### **Agradecimentos**

Ao Professor Doutor Filipe Antunes por acreditar no meu potencial de uma forma a que eu não acreditava ser capaz de corresponder. Pela sua confiança, conselhos, conhecimentos adquiridos e capacidade de estímulo ao longo de todo o trabalho. Para mim, um exemplo de profissional.

Um especial agradecimento à Carolina, pela sua orientação, apoio, disponibilidade, pelo saber que transmitiu, pelas opiniões e críticas, total colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho. Mais uma vez, obrigado!

Ao Fafe, pela total disponibilidade, ajuda prestada, sabedoria e conselhos.

À “minha” Sara, um agradecimento muito especial pelo apoio e carinho diário, pelas palavras doces e pela transmissão de confiança e de força, em todos os momentos. Por tudo, a minha enorme gratidão!

Aos Meus Amigos, os quais não menciono o nome mas que sabem quem são, amigos que estiveram ao meu lado nesta fase pelo companheirismo, força e apoio em certos momentos difíceis.

E porque os últimos são sempre os primeiros, à minha Família, em especial aos Meus Pais, um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. A eles dedico este trabalho!

**Índice**

<b>1. Introdução .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Polímeros.....</b>	<b>5</b>
1.1.1. Polímeros Inteligentes.....	6
1.1.2. Polímeros Termossensíveis.....	6
<b>1.2. Comportamento do tipo LCST e UCST.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3. Poli(N-isopropilacrilamida) e Poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido metacrílico).....</b>	<b>8</b>
<b>1.4. Surfactantes.....</b>	<b>10</b>
<b>2. Experimental.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Materiais .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2. Técnicas.....</b>	<b>13</b>
2.2.1. Preparação.....	13
2.2.2. Reologia.....	13
2.2.3. Espectroscopia UV-Visível.....	14
<b>3. Resultados e Discussão.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. Dependência da viscosidade Newtoniana em função da temperatura.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2. Espectroscopia de Transmitância UV-Visível .....</b>	<b>18</b>
3.2.1. Efeito da adição de surfactantes às soluções de PNIPAm .....	19
3.2.2. Influência de polímeros carregados.....	21
3.2.3. Influência do SDS nas soluções de PNIPAm-co-MAA.....	23
<b>4. Conclusão.....</b>	<b>24</b>
<b>5. Referências .....</b>	<b>25</b>

### Resumo

Este trabalho baseia-se no estudo de polímeros termosensíveis para o seu uso como sensores de temperatura na superfície da pele do bebé. Pretendem-se obter sistemas que rondam os 37-38°C com o propósito de poder obter um sinal de alerta em caso de febre no pulso da criança. Normalmente, eles apresentam uma temperatura superior à de um adulto, uma vez que ainda não são capazes de regular bem a temperatura corporal. Neste estudo foram escolhidos dois polímeros que, quando em solução, respondem a mudanças de temperatura e, como tal, podem servir como sensores de temperatura.

Os polímeros exibem uma temperatura crítica denominada LCST (*low critical solution temperature*); um aumento de temperatura do sistema diminui a solubilidade do polímero em água devido à alteração da polaridade e consequente predominância das interações hidrofóbicas. A LCST é definida como a temperatura acima da qual o polímero sofre uma transição de fase de um estado de completa dissolução em água (cadeia linear estendida) para um estado insolúvel em água (cadeia compactada em forma de glóbulo). Um aumento de temperatura do sistema diminui a solubilidade do polímero em água devido à alteração da polaridade e consequente predominância das interações hidrofóbicas. Quando a solução do polímero atinge a LCST pode observar-se uma alteração na turbidez da solução, devido à agregação polimérica.

Os polímeros usados foram o PNIPAm e PNIPAm-co-MAA (pH ácido) que possuem uma LCST perto dos 32°C e dos 31°C respectivamente. O principal objetivo é deslocar essa temperatura para valores próximos da temperatura corporal através da adição de surfactantes e polímeros carregados, por forma a poderem ser usados como sensores de febre. Os seus comportamentos em solução aquosa foram caracterizados através da reologia e espectroscopia de transmitância.

Foram usados cinco aditivos, dois surfactantes aniónicos, o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o lauril éter sulfato de sódio (SLES), dois polímeros carregados negativamente, carboximetilcelulose (CMC) e a goma xantana e um polímero carregado positivamente, o quatrisoft LM 200.

Conseguiu-se o controle da LCST dos polímeros através a utilização de aditivos. Por exemplo, com a adição de SLES ao PNIPAm, a LCST deslocou-se de 32°C para 38°C.

## 1. Introdução

### 1.1. Polímeros

Um polímero é uma macromolécula constituída por pequenas unidades químicas repetidas, os monómeros. Existem duas classes principais de polímeros, os naturais ou biopolímeros, dos quais fazem parte por exemplo, as proteínas e os polissacarídeos, e os polímeros sintéticos, como por exemplo, os plásticos e os adesivos<sup>1</sup>.

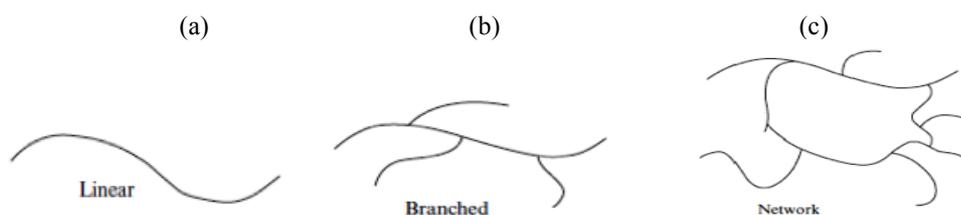


Figura 1. Estrutura dos diferentes tipos de polímeros: (a) Linear; (b) Ramificado; (c) reticulados

Os polímeros podem ser (a) lineares, (b) ramificados ou (c) reticulados. A sua caracterização é importante a fim de compreender qual o seu comportamento em solução, uma vez que este difere consideravelmente entre as três categorias<sup>1</sup>.

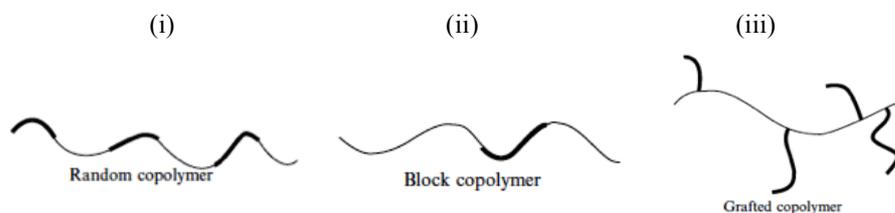


Figura 2. Distribuição dos monómeros: (i) aleatório; (ii) em blocos; (iii) enxerto.

Se o polímero for sintetizado com mais do que um tipo de monómero, é chamado de copolímero. As unidades de monómeros num copolímero podem estar (i) aleatoriamente distribuídas, (ii) distribuídas em blocos, ou (iii) enxertadas na cadeia principal de outro polímero, tal como ilustrado na Figura. A categoria a que pertence um copolímero também tem influência nas propriedades da solução, uma vez que as propriedades químicas da superfície variam muito entre cada uma<sup>1</sup>.

### 1.1.1. Polímeros Inteligentes

Materiais "inteligentes", ou seja, materiais que têm a capacidade de responder a estímulos externos, representam uma das classes mais emocionante no mundo dos materiais. Estes materiais poliméricos "inteligentes" podem responder a estímulos tais como o pH, temperatura, força iônica, o campo elétrico ou magnético, luz e/ou estímulos químicos e biológicos e, conseqüentemente, têm uma vasta gama de aplicações, que incluem sensores, sistemas de libertação controlada de fármacos/genes e engenharia de tecidos <sup>2</sup>.

### 1.1.2. Polímeros Termossensíveis

Os polímeros com resposta térmica exibem uma transição de fase acima de uma determinada temperatura crítica, provocando uma alteração súbita no estado de solvatação. Assim, existem dois tipos principais de polímeros termossensíveis, o primeiro apresenta uma temperatura crítica da solução mínima (LCST), enquanto que o segundo apresenta uma temperatura de solução crítica máxima (UCST). A LCST e a UCST são os respectivos pontos de temperatura crítica abaixo e acima da qual o polímero e o solvente são completamente miscíveis. Isto é, uma solução de polímero abaixo da LCST é uma solução límpida, homogênea, enquanto que uma solução de polímero acima da LCST apresenta um aspecto turvo. Isto acontece porque é energeticamente mais favorável <sup>2,3</sup>.

Estes polímeros exibem uma transição de fase reversível em soluções aquosas e depende do balanço hidrofílico-hidrofóbico, passando instantaneamente de uma solução clara a uma solução turbida <sup>7,9</sup>. O comportamento termo-reversível deste polímero depende fortemente da arquitectura das macromoléculas, tais como, o tipo de monómeros que conduzem à formação de copolímeros aleatórios ou de bloco, mas também da natureza dos grupos terminais <sup>6</sup>.

Têm sido feitos diversos esforços para compreender melhor o comportamento de transição de fase, e os parâmetros que afetam a LCST. Certos autores atribuem ao colapso das cadeias à diminuição da polaridade de alguns segmentos poliméricos com a temperatura, enquanto outros defendem a existência de uma estrutura local nas moléculas de solvente que rodeiam os grupos hidrofóbicos do polímero, induzindo alterações no efeito hidrofóbico <sup>5,28,29</sup>.

1.2. Comportamento do tipo LCST e UCST

A solubilidade de um polímero em solução aquosa é dependente de vários factores, tais como massa molecular, temperatura ou adição de um co-solvente ou aditivo. Se o diagrama de fases de uma mistura de temperatura vs polímero/ solvente vs temperatura mostrar uma região de única fase e uma região de duas fases, pode-se identificar a temperatura crítica da solução: o UCST ou LCST <sup>3</sup>. Assim, com a adição de surfactantes ou de polímeros carregados, poderemos deslocar a LCST ou a UCST consoante a temperatura de transição desejada.

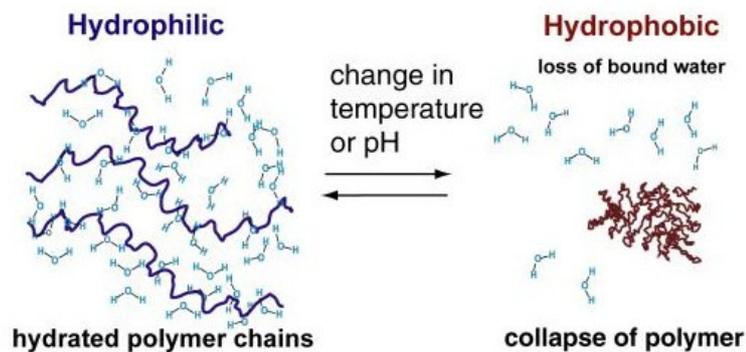


Figura 3. Comportamento termossensível em solução aquosa

Os sistemas típicos com comportamento do LCST são à base de N-isopropilacrilamida (PNIPAMm), N, N-dietilacrilamida (DEAM), metilvinil-eter (MVE), e N-vinilcaprolactama (NVCl) como monómero. Um sistema típico UCST baseia-se numa combinação de acrilamida (AAM) e ácido acrílico (AAc) <sup>3</sup>.

## 1.3. Poli(N-isopropilacrilamida) e Poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido metacrílico)

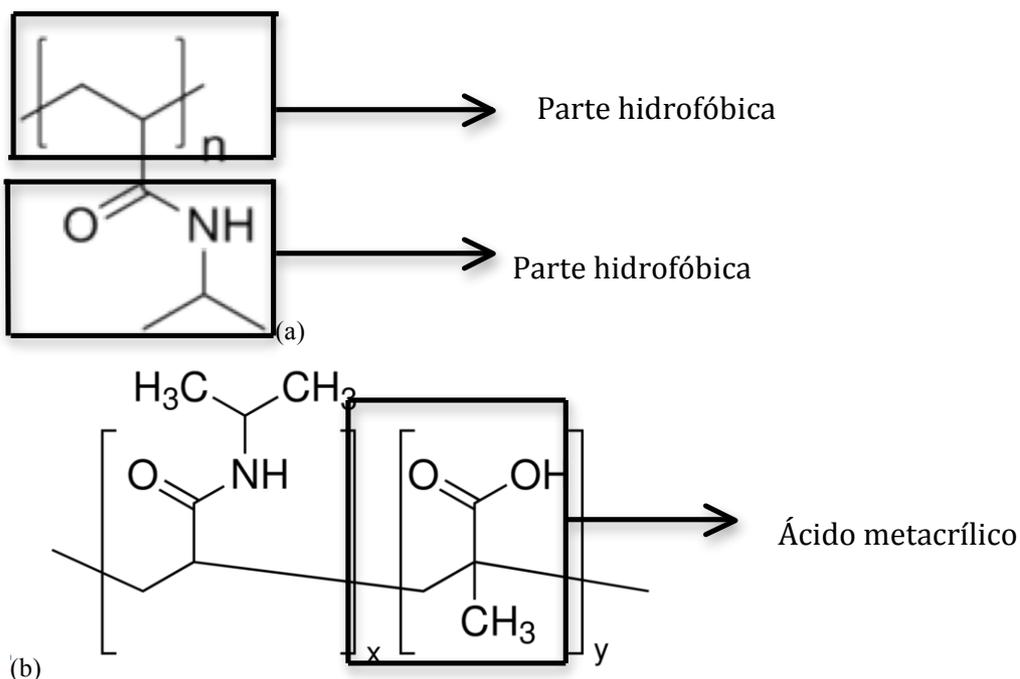


Figura 4. Estrutura do (a) PNIPAm e (b) PNIPAm-co-MAA.

O Poli-(N-isopropilacrilamida) (PNIPAm) é um polímero termossensível que apresenta um comportamento do tipo LCST e tem atraído um grande interesse na comunidade científica por exibir uma temperatura crítica (LCST) próxima da temperatura corporal humana, entre 30-35°C, embora seja muitas vezes considerada na literatura como 32°C.<sup>4,5,6,7,8</sup>

É um polímero não iónico que contém domínios hidrofílicos e hidrofóbicos abaixo e acima da LCST<sup>8</sup>. A temperaturas muito abaixo da LCST, o PNIPAm é altamente solúvel devido às ligações de hidrogénio formadas entre as moléculas de água e os grupos amida das cadeias do polímero. Com o aumento da temperatura as ligações de hidrogénio com a água tornam-se mais fracas fazendo com que a água atue como um solvente pobre para o PNIPAm, levando assim ao colapso progressivo das cadeias. No entanto, a hidrofobicidade do polímero é reforçada a temperaturas elevadas, e esse efeito pode ser facilmente interpretado pela formação de várias associações das cadeias poliméricas e o crescimento de grandes agregados<sup>5,7</sup>. Este polímero exibe uma transição de fase reversível em soluções aquosas e depende do balanço hidrofílico-hidrofóbico, passando instantaneamente de uma solução clara a uma solução turbida<sup>7,9</sup>. O comportamento termo-reversível deste polímero depende fortemente da arquitectura das macromoléculas, tais como, o tipo de monómeros que conduzem à formação de copolímeros aleatórios ou de bloco, mas também da natureza dos

grupos terminais <sup>6</sup>.

O PNIPAm-co-MAA também é um polímero termossensível mas a incorporação de um segundo grupo funcional, o ácido metacrílico (MAA) acrescenta uma sensibilidade ao pH <sup>10,11,12</sup>.

Este copolímero é constituído por grupos carboxilos e piridina, grupos funcionais sensíveis a pH. A pH baixo, os grupos carboxilo não são protonados e as interacções hidrofóbicas dominam levando a uma contração de volume do polímero que contém grupos carboxilo. A elevados níveis de pH, os grupos carboxilo dissociam-se em iões carboxilato, o que resulta em maior densidade de carga do polímero, fazendo com que expanda <sup>12</sup>.

#### 1.4. Surfactantes

Surfactante é uma abreviatura para agente de superfície activa. Em outras palavras, um surfactante é caracterizado pela sua tendência em absorver nas superfícies e interfaces

Por vezes o nome anfifílico é usado como sinónimo de surfactante. O termo deriva da palavra grega *anfi*, (significa “ambas”) e o outro termo refere-se ao facto de todas as moléculas de agente tensoactivo consistirem em pelo menos duas partes, uma que é solúvel no fluido específico (a parte hidrófila) e outra que é insolúvel (a parte hidrofóbica). A parte hidrófila é referida como o grupo da cabeça e a parte hidrofóbica como a cauda <sup>1</sup>.

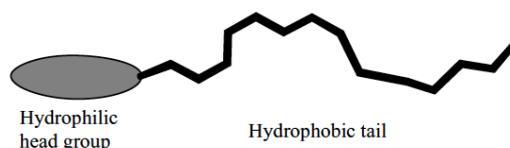


Figura 5. Estrutura de um surfactante

A parte hidrofóbica do surfactante pode ser ramificada ou linear. O grupo de cabeça polar é normalmente, mas nem sempre, fixa numa extremidade da cadeia de alquila. O grau de ramificação de cadeia, a posição do grupo polar e do comprimento da cadeia, são parâmetros importantes para as propriedades físico-químicas do surfactante <sup>1</sup>.

A peça polar do surfactante pode ser iónico ou não-iónico e a escolha de grupo polar é que determina em grande parte as suas propriedades. Para os tensoactivos não-iónicos, o tamanho do grupo da cabeça pode variar, para os iónicos, o tamanho é um parâmetro mais ou menos fixo <sup>1</sup>.

A classificação primária de surfactantes é feita com base na carga do grupo polar da cabeça. É uma prática muito comum para dividir os tensoactivos nas classes aniónicas, catiónicas, não iónicas e zwitteriónicas.

Neste trabalho pretende-se estudar sistemas simples que permitam obter soluções com transições de fase próximas da temperatura corporal, por forma a ser possível obter, posteriormente, sistemas com sinais visuais de alerta para a febre, em crianças até aos 4-5 anos de idade. Para tal foram usados 2 polímeros termosensíveis com transições de fase do tipo LCST. Cada um apresenta uma temperatura de transição crítica fixa que é determinada numa rampa de aquecimento. O objectivo é conseguir ajustar essas temperaturas para aquela desejada nesta aplicação. O estudo foi seguido recorrendo ao uso de aditivos com a capacidade para alterarem as propriedades físicas dos polímeros em solução, jogando assim com a hidrofiliabilidade-hidrofobicidade dos polímeros.



A carboximetilcelulose (CMC), normalmente apresentada na forma sódica (sal de sódio), como carboximetilcelulose de sódio, é um polímero aniônico derivado da celulose que é fabricado a partir reação entre a hidroxilo celulose e o monocloro acetato. Os hidrogeis de CMC são constituídos por grupos de ácidos carboxílicos ionizáveis que se podem estender ou recolher em resposta a alterações de pH<sup>15, 16</sup>.

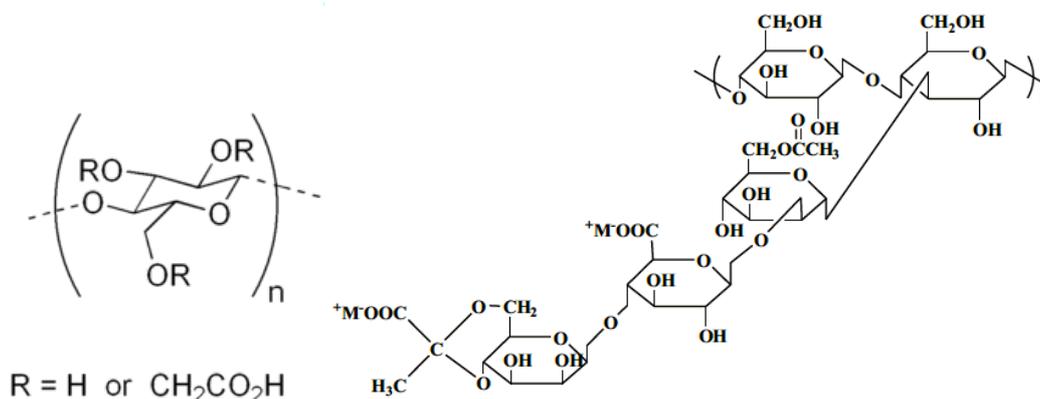


Figura 7. (a) Estrutura da CMC; (b) Estrutura da XGUM<sup>17</sup>.

A Goma Xantana é um polissacarídeo de elevado peso molecular extracelular produzido pela bactéria *Xanthomonas campestris*. A sua estrutura básica compreende anéis β-glicose e cadeias laterais substituídas α-manose, β-glicose e anéis de β-manose. A goma xantana é um polímero aniônico que contém até dois grupos carboxilo por unidade de repetição<sup>18, 19</sup>. A XGUM é um polieletrólito aniônico que pode adoptar diferentes conformações dependente das condições a que é submetido<sup>20</sup>.

O Quatrisoft LM 200 é um polieletrólito cationico de hidroxietilcelulose modificada hidrofobicamente<sup>21</sup>.

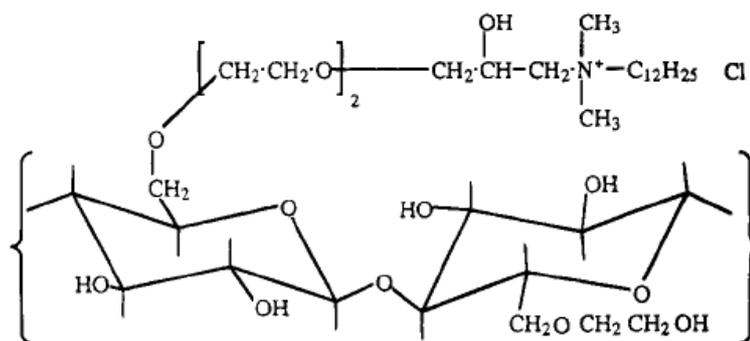


Figura 8. Estrutura do Quatrisoft LM 200<sup>22</sup>.

## 2.2. Técnicas

Neste trabalho as técnicas usadas para o estudo do comportamento de fase dos polímeros foram: a espectroscopia UV-vis, importante para verificar que a transmitância de luz de cada amostra decresce quando se faz aumentar a temperatura do sistema, devido à dispersão de luz causada pelos agregados poliméricos que se formam acima da LCST; a reologia, para perceber o comportamento reológico dos polímeros em solução aquosa, a pH diferente e na presença de aditivos;

De seguida será explicado o modo como as amostras foram preparadas, assim como os princípios de funcionamento de cada técnica evidenciada.

### 2.2.1. Preparação

Na reologia, as soluções dos dois polímeros foram preparadas com concentrações de 5, 10 e 20wt% em água destilada. Primeiro é pesada a massa de polímero necessária e em seguida é colocada água destilada até perfazer o volume total.

Nos testes de espectroscopia as soluções dos dois polímeros encontram-se a uma concentração de 5wt% em água destilada. Quando se adicionam concentrações muito pequenas de aditivos, como no caso dos polímeros carregados e surfactantes em que as concentrações estão entre 0,5wt% e 2wt%, por uma questão de facilidade na pesagem, primeiro são pesadas as massas do polímero carregado/surfactante e só depois é adicionado o polímero e a água, na ordem já referida.

Para todas as técnicas, as amostras são sempre agitadas até à dissolução total do polímero.

### 2.2.2. Reologia

A reologia é a ciência que estuda o modo como a matéria flui ou se deforma sob determinadas condições de teste, e assenta sobre as leis da viscosidade e da elasticidade propostas por Newton e Hooke, respectivamente<sup>23,24,25</sup>. Sólidos e fluídos (líquidos ou gases), respondem de diferentes formas à deformação, os primeiros são caracterizados por uma resposta elástica, enquanto os segundos seguem um fluxo viscoso. Os polímeros estão incluídos numa ampla classe de fluídos complexos e são caracterizados pelas suas propriedades viscoelásticas<sup>1</sup>. A contribuição de cada componente, viscosa ou elástica, varia consoante as condições de tensão, deformação e temperatura, assim como da concentração e distribuição de pesos moleculares<sup>23, 26,27</sup>.

### 2.2.3. Espectroscopia UV-Visível

A espectrofotometria é um método analítico que se baseia na interação da matéria com a radiação eletromagnética (luz). A cor das amostras (luz transmitida) deve-se à absorção e/ou dispersão, de certos comprimentos de onda constituintes da luz branca e/ou UV.

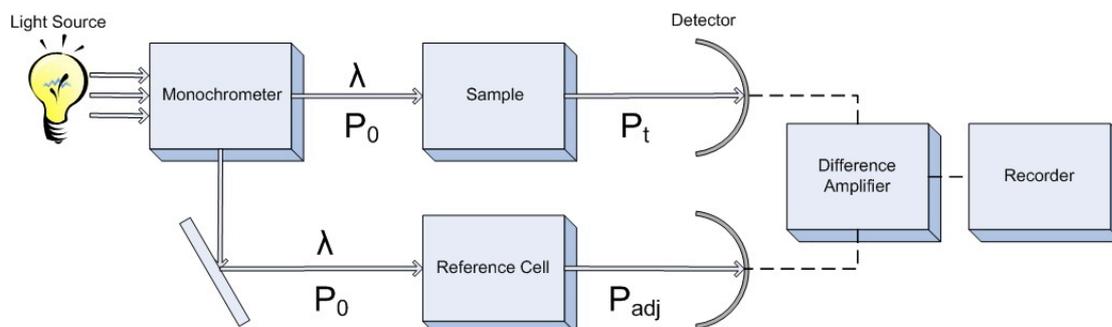


Figura 7. Esquema ilustrativo de um espectrofópio

A transmitância de luz de cada amostra, a diferentes temperaturas, foi medida usando o Shimadzu UV-VIS Spectrophotometer, UV-2450. Para a realização dos gráficos foi escolhido um comprimento de onda no intervalo do espectro de luz visível, por forma a acompanhar a linha de transmitância do mesmo comprimento de onda, antes, durante e após a separação de fase de cada amostra.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Dependência da viscosidade Newtoniana em função da temperatura

Foram preparadas, inicialmente, soluções de 5, 10 e 20% de cada amostra de polímero para um volume total de 2 ml de solução, usando sempre água como solvente. Cada amostra foi mergulhada num banho de água quente, fazendo variar a temperatura entre 30°C a 40°C, a fim de abranger um largo intervalo que compreende os valores limite da temperatura corporal humana.

Para as soluções de PNIPAm, a transição foi verificada entre os 33°C e os 34°C, com um aumento de turbidez bastante mais acentuado, passando de uma solução completamente transparente a um branco totalmente opaco. Em simultâneo, foram obtidas as curvas de dependência da viscosidade Newtoniana com a temperatura. Os resultados iniciais são mostrados nas figuras seguintes.

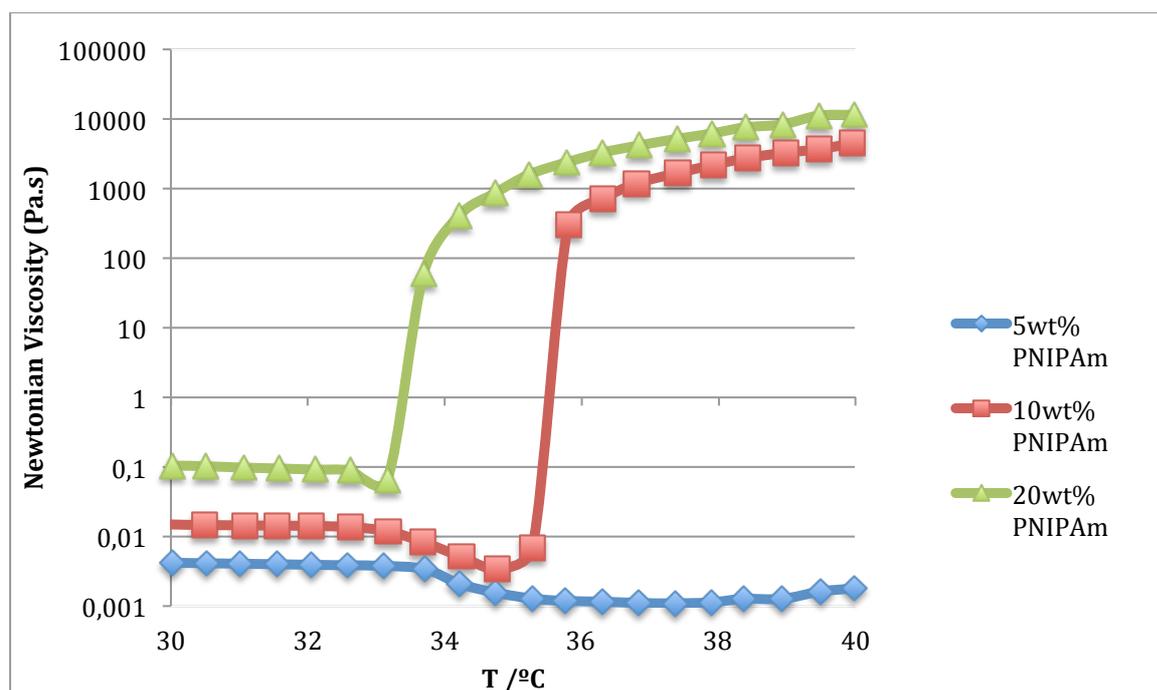


Gráfico 1. Dependência da viscosidade newtoniana em função da temperatura do PNIPAm.

Para temperaturas abaixo da LCST, as cadeias permanecem estendidas e hidratadas pelas moléculas do solvente, o que é indicado pela baixa viscosidade da solução. Neste intervalo de temperaturas a solução permanece transparente e homogênea. O colapso das cadeias ocorre quando se atinge a temperatura crítica. Neste ponto, o espaço ocupado pelas cadeias é menor, o que se traduz na diminuição da viscosidade e a solução mantém-se

transparente.

A associação hidrofóbica intermolecular das cadeias inicia quando a temperatura ultrapassa a LCST, levando ao aumento da viscosidade das soluções, com a formação de largos agregados. Nas curvas de PNIPAm, o fenómeno que ocorre quando se atinge a LCST é perfeitamente delineado.

No caso do PNIPAm-co-MAA, após a preparação das soluções foi adicionado ácido clorídrico de modo a obter um pH aproximadamente de 2, pois devido à existência do grupo ácido metacrílico, para além de possuir resposta à variação de temperatura também responde à variação de pH.

Para o PNIPAm-co-MAA, a transição de fase foi verificada aos 32°C com um aumento da turbidez da solução, passando de transparente a branco opaco.

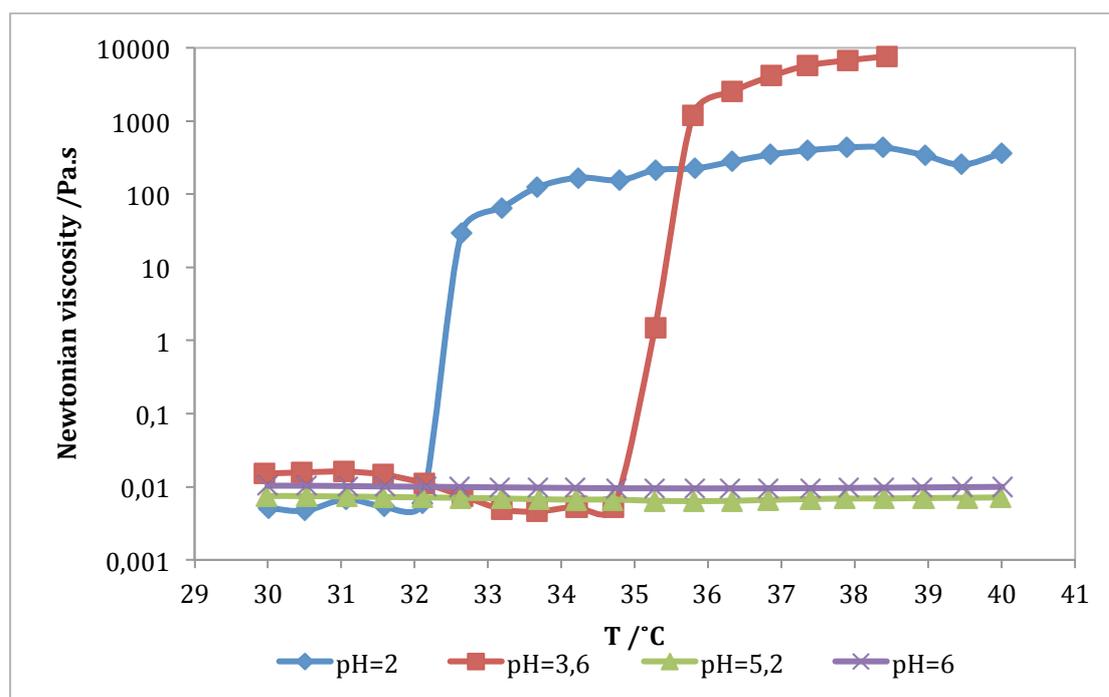


Gráfico 2. Dependência da viscosidade newtoniana em função da temperatura do PNIPAm-co-MAA.

Existe uma notória diferença de comportamentos entre os dois polímeros em solução. Enquanto o PNIPAm revela uma resposta abrupta, imediatamente a seguir à LCST, no caso do PNIPAm-co-MAA essa resposta é dada apenas a pH baixo. No caso do PNIPAm, a resposta pode ser provocada pela quebra de uma estrutura rígida formada pelas moléculas de água e em redor dos grupos metilo (-CH<sub>3</sub>), permitindo associações hidrofóbicas abruptas

entre os grupos isopropil. No caso do PNIPAm-co-MAA, utilizando um valor de pH acima do pKa não existe uma resposta em função da temperatura, pois acima do pKa, o polímero é ionizado e a repulsão entre as cargas causam a extensão da cadeia permitindo assim de se tornar solúvel em água.

A pH baixo, os grupos carboxilo não são protonados e as interações hidrofóbicas dominam levando a uma contração de volume do polímero que contém grupos carboxilo. A elevados níveis de pH, os grupos carboxilo dissociam-se em iões carboxilato, o que resulta em maior densidade de carga do polímero e conseqüente expansão.

### 3.2. Espectroscopia de Transmitância UV-Visível

O aumento da turbidez da solução é resultado da dispersão da luz por parte dos agregados formados acima da temperatura crítica (LCST). Através da análise espectroscópica de transmitância a diferentes temperaturas, dentro da região de comprimentos de onda do visível, podemos facilmente observar uma diminuição, na luz que atravessa a amostra, acima da LCST de cada polímero.

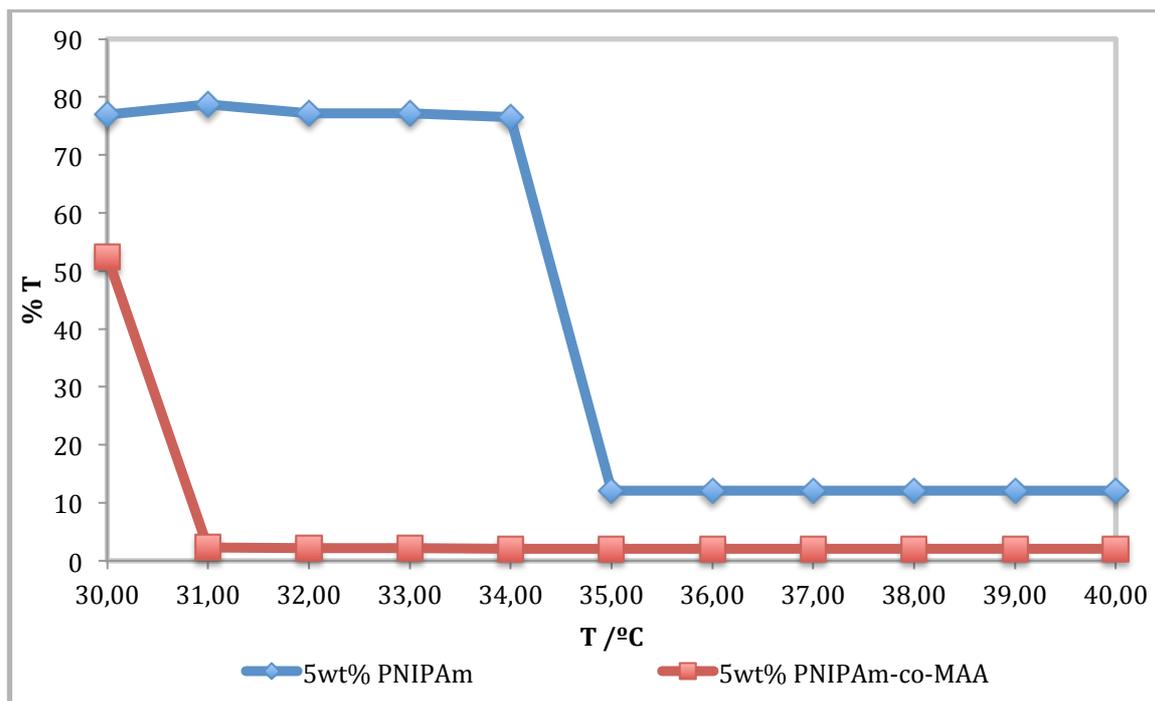


Gráfico 3. Transmitância das soluções de PNIPAm e PNIPAm-co-MAA (pH=2) com a mesma concentração.

Comprimento de onda:  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

Para a amostra de PNIPAm, a diminuição na transmitância, a uma temperatura imediatamente acima da LCST (35°C), e para a amostra de PNIPAm-co-MAA, a transição dá-se aos 31°C. Isto acontece devido à presença do ácido metacrílico que a pH baixo, os grupos carboxilo não são protonados e as interações hidrofóbicas dominam levando a uma contração de volume do polímero a uma temperatura inferior.

### 3.2.1. Efeito da adição de surfactantes às soluções de PNIPAm

É sabido, da literatura, que surfactantes aniônicos como o SDS e o SLES possuem a capacidade de solubilizar moléculas poliméricas em água <sup>13</sup>. Uma vez que a temperatura crítica da solução de PNIPAm se encontra abaixo da temperatura para a aplicação pretendida, foram adicionadas diferentes quantidades de SDS e de SLES com o objetivo de deslocar a LCST para valores mais elevados.

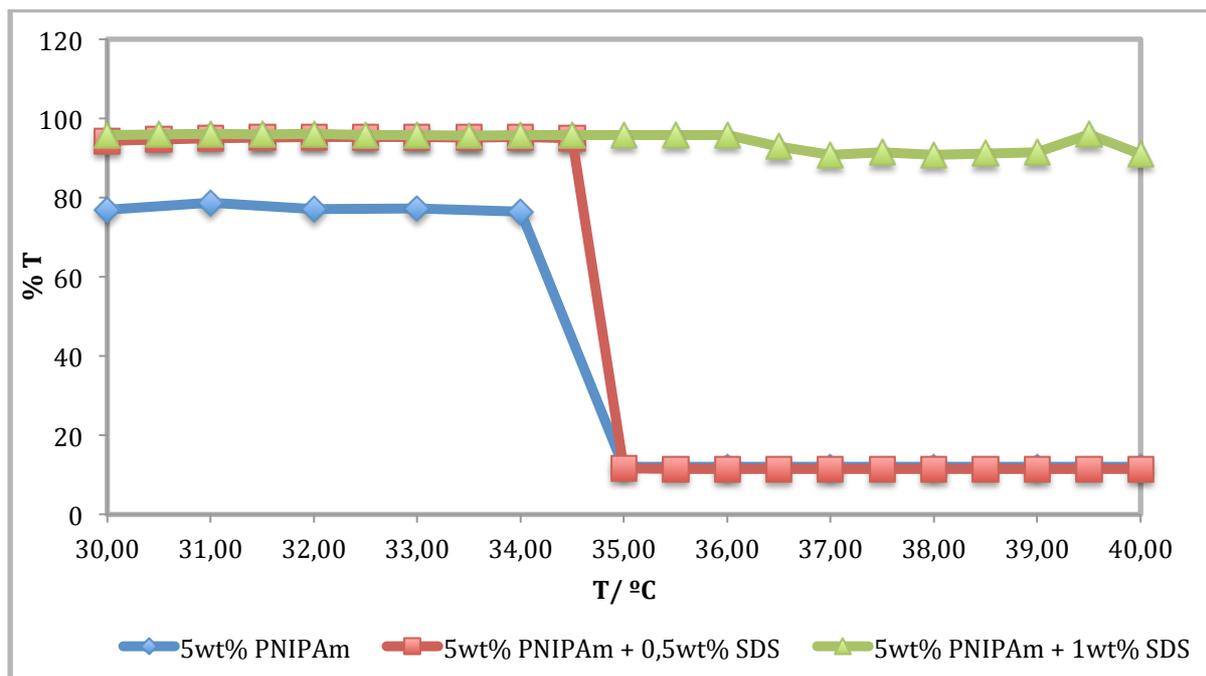


Gráfico 4. Transmitância das soluções de PNIPAm com diferentes concentração de SDS.

Comprimento de onda:  $\lambda = 400$  nm.

O surfactante atua como se fizesse parte do polímero, rodeando os grupos hidrofóbicos e tornando-o num polieletrólito, com uma conformação mais estendida, impedindo a formação de aglomerados a mais baixa temperatura. A LCST desloca-se para valores elevados com a adição de SDS, isso é devido ao aumento do carácter hidrofílico do polímero.

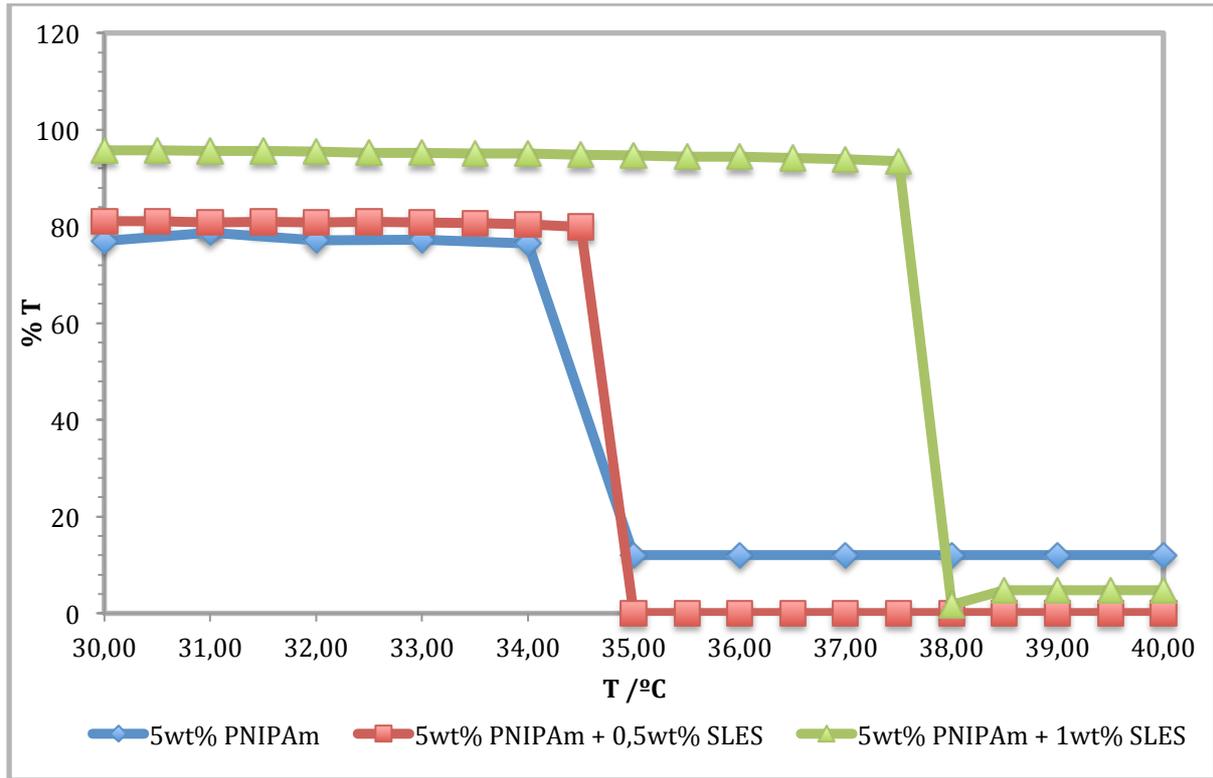


Gráfico 5. Transmitância das soluções de PNIPAm com diferentes concentrações de SLES.

Comprimento de onda:  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

O efeito da deslocação da LCST para valores mais elevados é maior em sistemas com SDS, o que mostra que o PNIPAm interage mais fortemente com o SDS do que com o SLES. Isto ocorre, pois o SLES vai formar complexos mistos com o polímero, convertendo-o num polieletrólito que pela sua natureza é mais solúvel em água devido à entropia dos contra-íões.

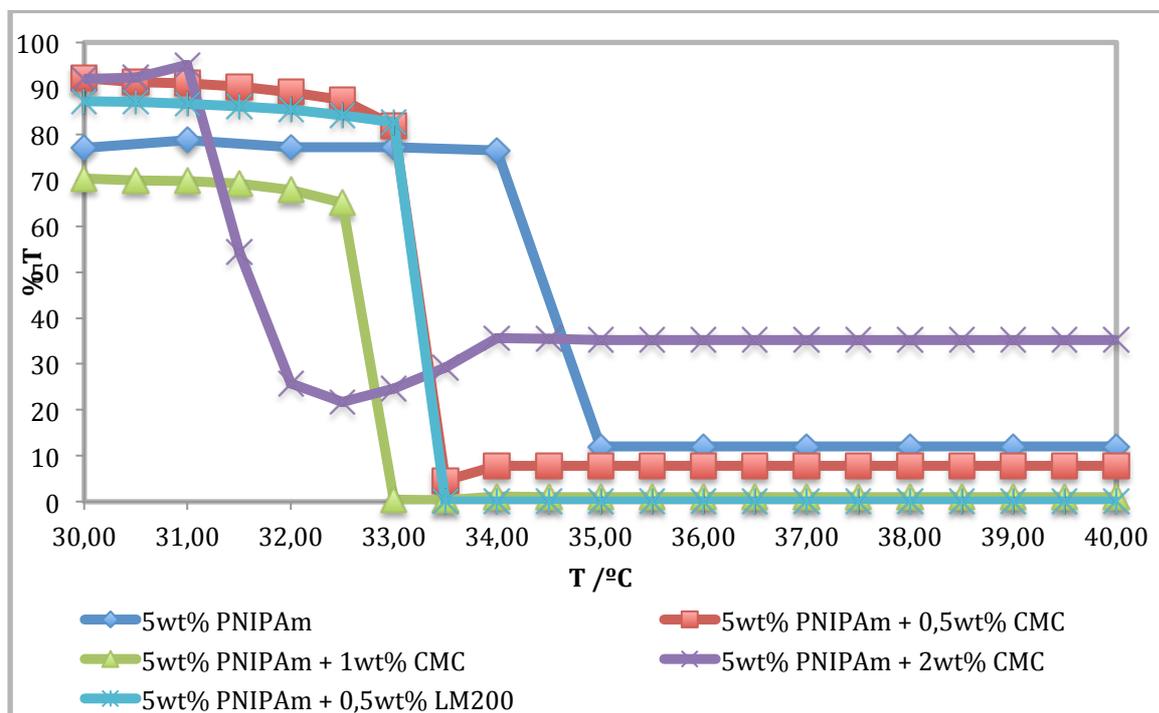
3.2.2. Influência de polímeros carregados

Gráfico 6. Transmitância das soluções de PNIPAm (pH=5) com diferentes concentrações de CMC

Comprimento de onda:  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

A presença de CMC na sua forma de sal de sódio contribui para um aumento da força iônica da solução, e sabe-se que o abaixamento da LCST do PNIPAM por adição de sais tem-se observado. Isso significa que podemos considerar o efeito CMC como um efeito de sal.

Sendo o CMC hidrofílico não se vai associar a polímero. Na presença de CMC, o polímero vai sofrer desidratação tornando-o mais hidrofóbico e conseqüentemente vai agregar-se a temperaturas inferiores.

Com a adição do quatrisoft LM 200, polímero hidrofobicamente modificado, esperaríamos deslocar a LCST para temperaturas superiores, o que não acontece devido provavelmente ao seu efeito sal..

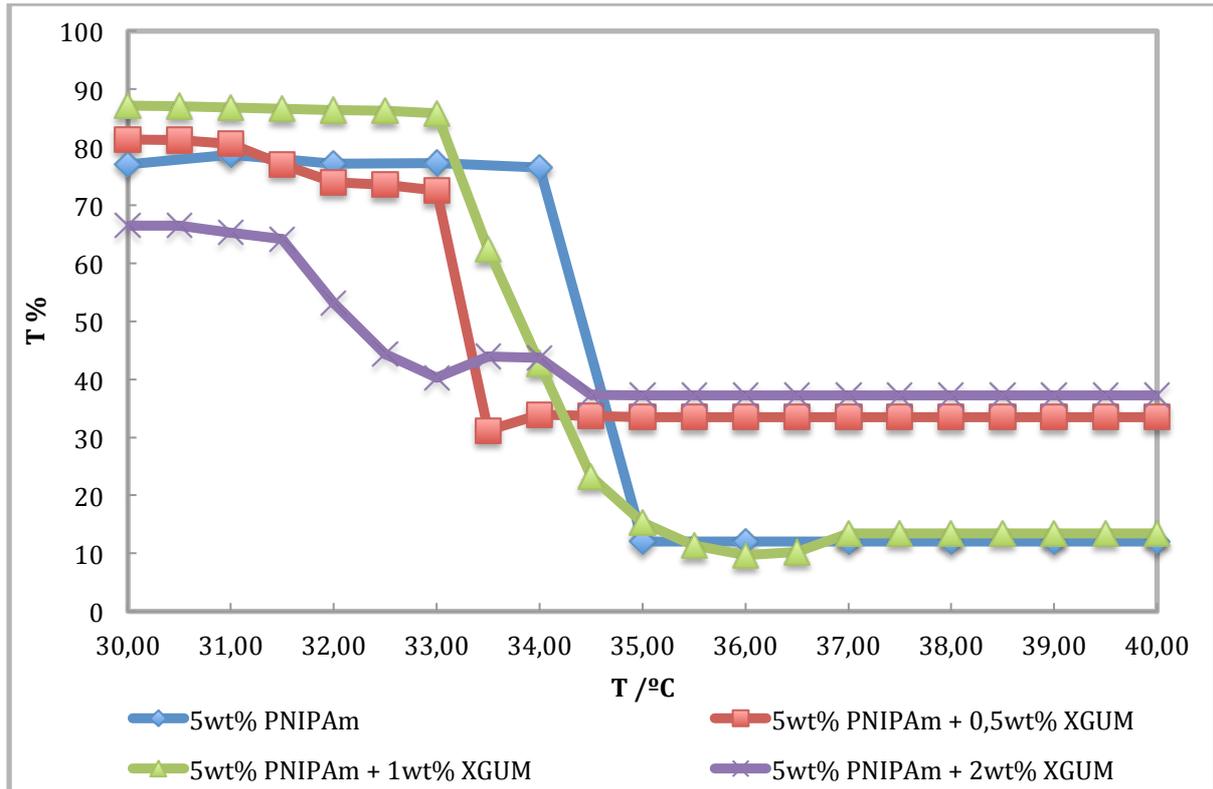


Gráfico 7. Transmitância das soluções de PNIPAm com diferentes concentrações de XGUM  
Comprimento de onda:  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

O mesmo acontece no caso da adição de XGUM. Isto é, sendo a XGUM um polímero hidrofílico não se vai associar a PNIPAm. Na presença deste aditivo, o polímero vai ser desidratado tornando-se mais hidrofóbico e conseqüentemente vai agregar-se a temperaturas inferiores.

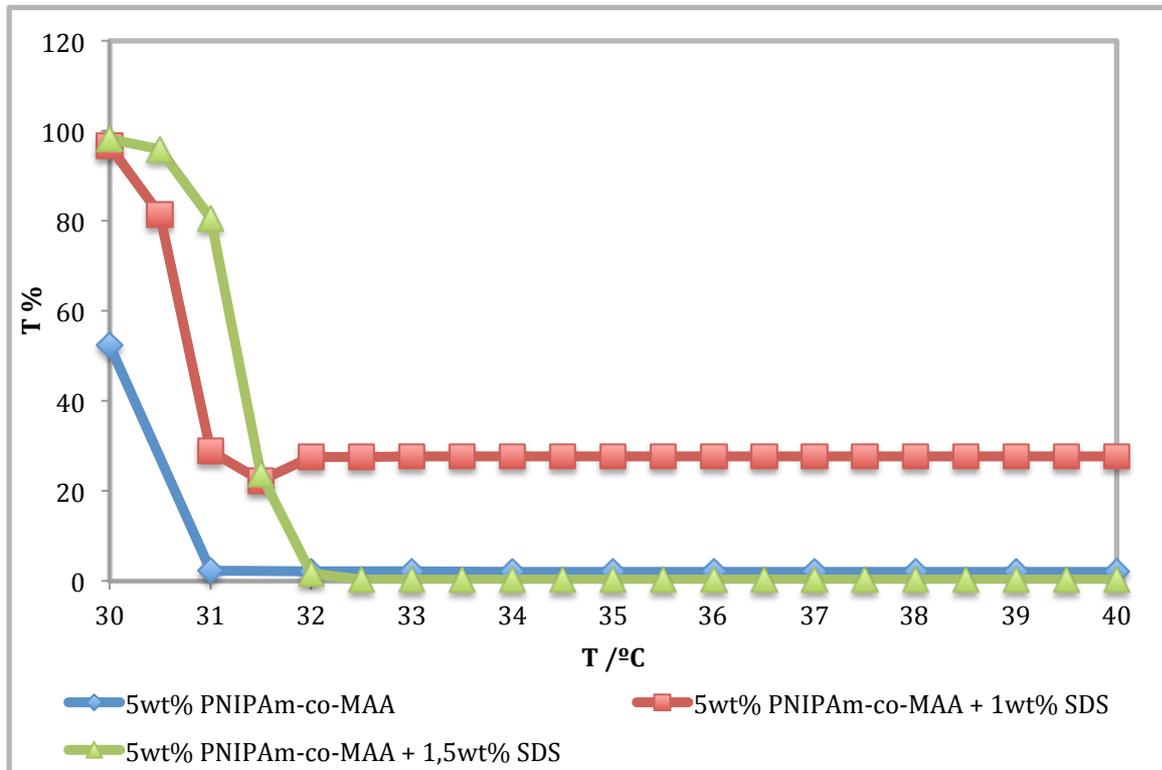
3.2.3. Influência do SDS nas soluções de PNIPAm-co-MAA

Gráfico 8. Transmitância das soluções de PNIPAm-co-MAA (pH=2) com diferentes concentrações e SDS  
Comprimento de onda:  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

No caso do PNIPAm-co-MAA, a adição de SDS desloca a LCST para valores mais elevados. Contudo, essa deslocação é menor do que PNIPAm devido à existência do grupo metacrílico (MAA).

#### 4. Conclusão

O estudo realizado demonstra como a estabilização das soluções dos dois polímeros podem ser afetadas por fatores como a concentração de polímero, o pH (no caso do PNIPAm-co-MAA) e a adição de surfactantes aniônicos e polímeros carregados. Provou-se como estes fatores podem fazer deslocar a LCST para valores desejados, consoante a exigência de cada aplicação.

Os surfactantes aniônicos interagem com o PNIPAm convertendo-o num polieletrólito, solubilizando-o e deslocando a LCST para temperaturas mais elevadas. Contudo, a interação do SDS com o PNIPAm é mais forte do que com SLES, por isso, para a mesma concentração adicionada dos dois surfactantes, o SDS desloca a LCST para temperaturas mais elevadas.

Os polímeros carregados CMC e XGUM sendo hidrofílicos não interagem com o PNIPAm. Com a adição destes aditivos, o polímero vai ser desidratado tornando-se mais hidrofóbico e conseqüentemente vai agregar-se a temperaturas inferiores. Com a adição do quatrisoft LM 200, polímero hidrofobicamente modificado, esperaríamos deslocar a LCST para temperaturas superiores, o que não acontece devido provavelmente ao seu efeito sal.

O PNIPAm-co-MAA, apenas obtém resposta à temperatura a pH baixo devido à presença do ácido metacrílico, pois a pH baixo os grupos carboxilo não são protonados e as interações hidrofóbicas dominam levando a uma contração de volume do polímero.

A adição de SDS ao PNIPAm-co-MAA também desloca a LCST para temperaturas superiores. Contudo esse deslocamento é menor do que no PNIPAm devido ao ácido metacrílico.

**5. Referências**

1. Krister Holmberg, B. J., Bengt Kronberg and Bjorn Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Second Edition ed.; John Wiley & Sons, Ltd: (2002).
2. Mark A. Ward and Theoni K. Georgiou, *Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications*, *Polymers* (2011), 3, 1215-1242.
3. Dirk Schmaljohann, *Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery*, *Advanced Drug Delivery Reviews* 58 (2006) 1655–1670.
4. Ramo'n Pamies Æ Kaizheng Zhu Æ Anna-Lena Kjøniksen Æ Bo Nystro'm, *Thermal response of low molecular weight poly-(N-isopropylacrylamide) polymers in aqueous solution*, *Polym. Bull.* (2009) 62:487–502.
5. Nodar Al-Manasir, Kaizheng Zhu, Anna-Lena Kjøniksen, Kenneth D. Knudsen, Go'ran Karlsson, and Bo Nystrom, *Effects of Temperature and pH on the Contraction and Aggregation of Microgels in Aqueous Suspensions*, *J. Phys. Chem. B* (2009), 113, 11115–11123.
6. Klaus Tauer & Daniel Gau & Susanne Schulze & Antje Völkel & Rumiana Dimova, *Thermal property changes of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers*, *Colloid Polym Sci* (2009) 287:299–312.
7. Masamichi Nakayama Teruo Okano and Françoise M. Winnik, *Poly(N isopropylacrylamide)-based Smart Surfaces for Cell Sheet Tissue Engineering*, *Material Matters* (2010), 5.3, 56.
8. Robert Pelton, *Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is never hydrophobic*, *Journal of Colloid and Interface Science* 348 (2010) 673–674.
9. Raluca P Dumitriu,a Geoffrey RMitchellb and Cornelia Vasile, *Rheological and thermal behavior of poly(N-isopropylacrylamide)/alginate smart polymeric networks*, *Polym Int* (2011); 60: 1398–1407.
10. Zifu Li & To Ngai, *Stimuli-responsive gel emulsions stabilized by microgel particles*, *Colloid Polym Sci* (2011) 289:489–496.
11. Bastian Brugger and Walter Richtering, *Emulsions Stabilized by Stimuli-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide)-co-Methacrylic Acid Polymers: Microgels versus Low Molecular Weight Polymers*, *Langmuir* (2008), 24, 7769-7777.
12. Changsheng Zhao, Shengqiang Nie, Min Tang, Shudong Sun, *Polymeric pH-sensitive membranes*, *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 1499– 1520.

13. Klaus Tauer, D. G., Susanne Schulze, Antje Völkel and Rumiana Dimova, Thermal property changes of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers. *Colloid & Polymer Science* (2009), 287, 299–312.
14. Sung Hyun Ima, Jae Jeong Ryoo, Characterization of sodium laureth sulfate by reversed phase liquid chromatography with evaporative light scattering detection and <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy, S.H. Im, J.J. Ryoo / *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 2339–2344.
15. Mehdi Yadollahi • Hassan Namazi, Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide nanocomposites, *J Nanopart Res* (2013) 15:1563.
16. Cornelia Vasile, Gina Gabriela Bumbu, Raluca Petronela Dumitriu, G. Staikos, Comparative study of the behavior of carboxymethyl cellulose-g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers and their equivalent physical blends, C. Vasile et al. / *European Polymer Journal* 40 (2004) 1209–1215.
17. Long Xu, Guiying Xu\*, Teng Liu, Yijian Chen, Houjian Gong, The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions, *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 516– 522 517.
18. Long Xu, Guiying Xu, Teng Liu, Yijian Chen, Houjian Gong, The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions, *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 516– 522 517.
19. Long Xu, Guiying Xu, Teng Liu, Yijian Chen, Houjian Gong, The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions, *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 516– 522 517.
20. Long Xu, Guiying Xu, Teng Liu, Yijian Chen, Houjian Gong, The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions, *Carbohydrate Polymers* 92V. (2013) 516– 522 517.
21. V. Shubin, P. Petrov, B. Lindman, The effect of surfactants on adsorbed layers of a cationic polyelectrolyte, *Colloid and Polymer Science*, Vol. 272, No 12 (1994).
22. François Guillemet\* and Lennart Piculell, Interactions in Aqueous Mixtures of Hydrophobically Modified Polyelectrolyte and Oppositely Charged Surfactant. Mixed Micelle Formation and Associative Phase Separation, *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, No. 22, (1995) 9203.
23. Sperling, L. H., INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER SCIENCE. F ed.; John Wiley & Sons, Inc: (2006).

24. Khan, A. U.; Mahmood, N.; Bazmi, A. A., Direct comparison between rotational and extrusion rheometers. *Materials Research* (2009), 12, 477-481.
25. Sunthar, P., 1 Phenomenology. In *Polymer Rheology*, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology (IIT) Bombay.
26. Barnes, H. A., A HANDBOOK OF ELEMENTARY RHEOLOGY. University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics: (2000).
27. Filipe E. Antunes, L. G., Lorena Tavano, Cesare Oliviero Rossi, Rheological characterization of the thermal gelation of poly(Nisopropylacrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide)co-Acrylic Acid. *Applied Rheology* (2009), 19 (4), 42064.
28. Hang T., T. Phan, Kaizeng Zhu, Anna-Lena Kjoniksen, Bo Nistrom, Temperature-responsive self-assembly of charged and uncharged hydroxyethylcellulose-graft-poly(N-isopropylacrylamide) copolymer in aqueous solution, *Colloid Polym Sci* (2011) 289:993-1003.
29. I. C. Barker,<sup>^</sup> J. M. G. Cowie,<sup>‡</sup> T. N. Huckerby,<sup>^</sup> D. A. Shaw, I. Soutar, and L. Swanson, Studies of the “Smart” Thermoresponsive Behavior of Copolymers of N-Isopropylacrylamide and N,N-Dimethylacrylamide in Dilute Aqueous Solution, *Macromolecules* (2003), 36, 7765-7770.