

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA



TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS ENVOLVENDO SISTEMAS
POLIMÉRICOS RESPONSIVOS A ESTÍMULOS

TARSES DO NASCIMENTO CALLEIA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ORIENTAÇÃO

ADRIANA DOS ANJOS SILVA

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

Março de 2021



TARSES DO NASCIMENTO CALLEIA

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de bacharel em Química Industrial com ênfases em Polímeros e em Materiais para Tarses do Nascimento Calleia.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

Março de 2021



TARSES DO NASCIMENTO CALLEIA

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de bacharel em Química Industrial com ênfases em Polímeros e em Materiais para Tarses do Nascimento Calleia.

Aprovado por:

Professora Bettina Susanne Hoffmann, DSc – DPO, EQ-UFRJ

Shalimar Pimenta Cheble Caplan, DSc – INPI

Orientado por:

ADRIANA DOS ANJOS SILVA

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

Março de 2021



FICHA CATALOGRÁFICA

Calleia, Tarses do Nascimento.

TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS ENVOLVENDO SISTEMAS POLIMÉRICOS RESPONSIVOS À ESTÍMULOS / Tarses do Nascimento Calleia. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

IX, 79 f.; il.

(Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2021.

Orientador: Adriana dos Anjos Silva

1. Polímeros Responsivos. 2. Responsivo a estímulos. 3. Prospecção Tecnológica. 4. Monitoramento Tecnológico. 5. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ).
6. Adriana dos Anjos Silva, DSc. I. Tendências Tecnológicas Envolvendo Sistemas Poliméricos Responsivos a Estímulos.



Aos meus pais que sempre me
incentivaram e me ensinaram a nunca
desistir dos meus sonhos.

Dedico.

(Tarses do Nascimento Calleia)



AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por comandar minha vida e me permitir alcançar esta etapa com força, ânimo e coragem. À Universidade Federal do Rio de Janeiro, principalmente à Escola de Química, quero deixar uma palavra de gratidão por todo conhecimento e aprendizagem que me ofereceu. Aos meus professores, obrigado por me dar recursos e ferramentas para evoluir todos os dias. À minha família, em especial aos meus pais, Marcelo Elias Calleia e Geocilete do Nascimento Calleia, quero agradecer pela inspiração e carinho que me permitiram superar as dificuldades que apareceram no meu caminho. Aos meus amigos, obrigado pelos incentivos e por fazerem parte desse meu percurso.

(Tarses do Nascimento Calleia)



RESUMO

Calleia, Tarses do Nascimento. Tendências Tecnológicas Envolvendo Sistemas Poliméricos Responsivos a Estímulos Orientadora: Adriana dos Anjos Silva. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2021.

Sistemas Poliméricos Responsivos (SPRs) são materiais avançados com capacidade de responder a diferentes influências e interferências do meio em que estão inseridos. Estímulos como variação de temperatura, força iônica, pH, campo elétrico, campo magnético, tensão mecânica, ultrassom, presença de solventes, íons específicos, agentes químicos ou substratos enzimáticos podem ser utilizados para promover alterações em solubilidade, volume e/ou conformação do polímero. O monitoramento tecnológico contido neste projeto foi conduzido a partir de mídias especializadas na divulgação de patentes (concedidas e solicitadas) e de artigos científico ligados ao tema “Polímeros Responsivos”. A busca de patentes foi realizada na base Patent Inspiration® enquanto a pesquisa bibliométrica foi feita na base SCOPUS®. As principais palavras-chave foram “*Responsive Polymer*”, “*Sensitive Polymer*” e “*Smart Polymer*” entre 2015 e 2020. Foram analisados um total de 720 patentes e 2285 artigos científicos. O estudo indicou que China, Coréia do Sul, Estados Unidos e Japão são os principais responsáveis pelo desenvolvimento dos SPRs e sua aplicabilidade está diversificada em vários setores econômicos, em especial no setor farmacêutico na criação de sistemas de transporte e de liberação controlada de fármacos. A busca de documentos científicos indicou um crescimento na pesquisa e no desenvolvimento desses materiais avançados em médio e em longo prazo e mostrou que os centros universitários e as empresas são os principais agentes envolvidos na evolução de novas tecnologias e de metodologias que englobam SPRs. Dessa forma, o presente projeto contribui para a compreensão apurada sobre materiais poliméricos que apresentam capacidade responsiva a estímulos externos com base na possibilidade de ajuste das características do material, tecnologia e aplicação, permitindo assim, um desenvolvimento científico direcionado e estrategicamente planejado.



LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ASSOCIAÇÃO DE ESTÍMULOS EM SISTEMAS RESPONSIVOS A TEMPERATURA E AO ULTRASSOM.....	37
FIGURA 2 – PERFIL TEÓRICO DE CONCENTRAÇÃO: FORMULAÇÃO CONVENCIONAL X LIBERAÇÃO SUSTENTADA X LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	39
FIGURA 3 – PERFIL TEÓRICO DE CONCENTRAÇÃO: FORMULAÇÃO CONVENCIONAL X LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	42
FIGURA 4 – SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA NOS SETORES AGROINDUSTRIAIS DE 2009 A 2019 – SCOPUS®.....	43
FIGURA 5 – ABORDAGENS UTILIZADAS PARA A AUTORREGENERAÇÃO.....	46
FIGURA 6 – FASES DA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....	48
FIGURA 7 – PALAVRAS-CHAVE E FILTROS UTILIZADOS NO PATENT INSPIRATION®.....	52
FIGURA 8 – PALAVRAS-CHAVE E FILTROS UTILIZADOS NO SCIVERSE SCOPUS®.....	53
FIGURA 9 – INTERESSE AO LONGO DO TEMPO POR TERMO-CHAVE ANALISADO.....	54
12. FIGURA 10 – QUANTIDADE DE PUBLICAÇÕES ENTRE 2015 E 2019 POR TERMOS-CHAVE PESQUISADOS.....	55
FIGURA 11 – QUANTIDADE DE PATENTES CONCEDIDAS ENTRE 2015 E 2019.....	58
FIGURA 12 – QUANTIDADE DE PATENTES SOLICITADAS ENTRE 2015 E 2019.....	59
FIGURA 13 – QUANTIDADE DE ARTIGOS CIENTÍFICOS ENTRE 2015 E 2019.....	60
FIGURA 14 – QUANTIDADE DE PATENTES CONCEDIDAS POR PAÍS ENTRE 2015 E 2019.....	61
FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO ANUAL DAS PATENTES CONCEDIDAS ENTRE 2015 E 2019.....	62
FIGURA 16 – QUANTIDADE DE PATENTES SOLICITADAS POR PAÍS ENTRE 2015 E 2019.....	63
FIGURA 17 – DISTRIBUIÇÃO ANUAL DAS PATENTES SOLICITADAS ENTRE 2015 E 2019.....	64
FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DAS PATENTES CONCEDIDAS POR PERFIL DE APLICANTE ENTRE 2015 E 2019.....	66
FIGURA 19 – DISTRIBUIÇÃO DAS PATENTES SOLICITADAS POR PERFIL DE APLICANTE ENTRE 2015 E 2019.....	66
FIGURA 20 – ESTÍMULOS UTILIZADOS NO CURTO PRAZO ENTRE 2015 E 2019.....	68
FIGURA 21 – ESTÍMULOS UTILIZADOS NO MÉDIO PRAZO ENTRE 2015 E 2019.....	68
FIGURA 22 – ESTÍMULOS UTILIZADOS NO LONGO PRAZO ENTRE 2015 E 2019.....	69



LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – MATERIAIS AVANÇADOS: RELEVÂNCIA INDUSTRIAL, ECONÔMICA E AMBIENTAL	14
TABELA 2 – RELAÇÕES ENTRE ESTÍMULO E RESPOSTA POR TIPO DE MATERIAL	19
TABELA 3 – VARIAÇÃO ESTRUTURAL OU DE COMPOSIÇÃO APRESENTADA POR MATERIAIS RESPONSIVOS	20
TABELA 4 – TAMANHO MÉDIO DE DIFERENTES ESTRUTURAS POLIMÉRICAS RESPONSIVAS	21
TABELA 5 – ALTERAÇÕES NA CONFORMAÇÃO DE POLÍMEROS PH-RESPONSIVOS	22
TABELA 6 – POLÍMEROS PH-RESPONSIVOS NATURAIS	23
TABELA 7 – POLÍMEROS PH-RESPONSIVOS ÁCIDOS	23
TABELA 8 – POLÍMEROS PH-RESPONSIVOS BÁSICOS	26
TABELA 9 – ESTRUTURA E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DE ALGUNS POLÍMEROS COM COMPORTAMENTO LCST.....	30
TABELA 10 – ESTRUTURA E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DE ALGUNS POLÍMEROS COM COMPORTAMENTO UCST.....	34
TABELA 11 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DAS PORÇÕES RESPONSIVAS À LUZ EMPREGADAS EM POLÍMEROS FOTORRESPONSIVOS.....	35
TABELA 12 – ESTRUTURAS POLIMÉRICAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA NA AGRICULTURA	44
TABELA 13 – CAMPOS DE APLICAÇÃO PARA POLÍMEROS AUTORREGENERATIVOS	47
TABELA 14 – TIPOS DE DADOS ANALISADOS E ALOCAÇÃO NO TEMPO	50
TABELA 15 – TOTAL DE PUBLICAÇÕES ENTRE 2015 E 2019	54
TABELA 16 – METODOLOGIA UTILIZADA PARA A ANÁLISE DE PATENTES	56
TABELA 17 – QUANTIDADE DE ARTIGOS CIENTÍFICOS POR PAÍS ENTRE 2015 E 2019	65
TABELA 18 – ESTÍMULOS CITADOS NOS DOCUMENTOS ENTRE 2015 E 2019	67
TABELA 19 – APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS RESPONSIVOS	70



SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	OBJETIVOS.....	12
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1.	IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS AVANÇADOS	15
3.2.	BIOMIMETISMO	16
3.3.	POLÍMEROS RESPONSIVOS A ESTÍMULOS.....	18
3.4.	DUALIDADE ESTÍMULO-RESPOSTA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS	21
▶	POLÍMEROS PH-RESPONSIVOS	22
▶	POLÍMEROS TERMORRESPONSIVOS.....	28
▶	POLÍMEROS FOTORRESPONSIVOS.....	34
▶	POLÍMEROS ELETRORRESPONSIVOS	35
▶	POLÍMEROS MAGNETORRESPONSIVOS	35
▶	POLÍMEROS RESPONSIVOS À AGENTES QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS	36
▶	OUTROS ESTÍMULOS	36
4.	O USO DE POLÍMEROS RESPONSIVOS COMO SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	38
4.1.	SETOR FARMACÊUTICO	38
▶	DESVANTAGENS DAS FORMULAÇÕES CONVENCIONAIS.....	38
▶	VANTAGENS DAS FORMULAÇÕES COM LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	39
4.2.	SETOR AGRÍCOLA.....	40
▶	DESVANTAGENS DAS FORMULAÇÕES CONVENCIONAIS.....	40
▶	VANTAGENS DAS FORMULAÇÕES COM LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	41
5.	SISTEMAS POLIMÉRICOS AUTORREGENERATIVOS.....	45
6.	METODOLOGIA	48
6.1.	PRÉ-PROSPECÇÃO	49
6.2.	PROSPECÇÃO.....	49
▶	DEFINIÇÃO DA ESTRATÉGIA	49
7.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	54
▶	ANÁLISE POR QUANTIDADE DE DOCUMENTOS	58
▶	ANÁLISE POR PAÍS	60
▶	TIPIFICAÇÃO DOS REQUERENTES	66
▶	ANÁLISE POR TIPO DE ESTÍMULO.....	67
▶	SETORES IMPACTADOS	69
8.	CONCLUSÃO.....	72
9.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	74



1. INTRODUÇÃO

No último sexênio, o interesse em materiais avançados culminou em um aumento no estudo e no desenvolvimento de novos materiais. O avanço da tecnologia permitiu, por exemplo, o controle da estrutura e das propriedades dos materiais inteligentes, como a manipulação das características dos polímeros, em diferentes níveis de escala, possibilitando o alcance de funcionalidades para variadas aplicações industriais.

A importância dos materiais avançados motivou o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) do Brasil em seu Plano de Ação em Ciência, Tecnologia e Inovação (CT&I) (2019, p. 07) indicar que o desenvolvimento de materiais avançados é base para o impulso da inovação tecnológica com diferenciação competitiva no país, pois estes materiais detêm a capacidade de suprir as necessidades atuais e podem solucionar desafios futuros principalmente em áreas de alta tecnologia.

Dentre os materiais avançados estão os sistemas poliméricos responsivos (SPRs), estruturas que apresentam alguma sensibilidade a alterações físicas ou químicas do ambiente em que estão inseridos. Assim, em detrimento de certos estímulos como variação de temperatura, força iônica, pH, presença de solventes, campo elétrico, campo magnético, tensão mecânica, ultrassom, íons específicos, agentes químicos ou substratos enzimáticos, espera-se que a estrutura polimérica apresente uma alteração repetível e reversível como resposta.

No desenvolvimento de sistemas poliméricos responsivos, tem-se como conceito primário, o biomimetismo. Este trata-se de uma ciência cujo propósito, segundo LI (2014, p. XIII), é recriar funções biológicas por aproximação ao tentar implementar em um material sintético, um desempenho aproximado àquele evidenciado no material biológico. Um exemplo é o desenvolvimento de estruturas poliméricas capazes de recuperar sua estrutura após sofrerem algum dano. Em uma abordagem simples, agentes ativos aprisionados em recipientes dispersos na matriz polimérica são direcionados até o sítio danificado e liberados para promover a reparação. Tais polímeros são classificados como materiais autorregenerativos e a biomimética, neste caso, pode ser observada na similaridade que existe entre o processo responsivo do material após ser danificado e o processo de cicatrização de uma estrutura biológica após um ferimento.



Os materiais avançados SPRs, foco deste trabalho, são detentores de significativa relevância industrial, econômica e acadêmica, pois formam um tema multidisciplinar com aplicabilidade em diversos setores econômicos e comerciais como na agricultura e nos setores relacionados a produção de alimentos; nas indústrias automobilística, aeroespacial e química; em áreas da indústria 4.0 ligadas a robótica e a manufatura aditiva; na medicina e na farmacologia.



2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos gerais apresentar o conceito de Sistemas Poliméricos Responsivos, monitorar seu desenvolvimento entre 2015 e 2020 e indicar quais setores econômicos serão impactados por essa tecnologia.

O estudo contido neste trabalho abrange a relevância dos SPRs e tem como objetivos específicos:

- Abordar quantitativamente a produção de patentes e artigos científicos para inferir sobre a importância dessa tecnologia em curto, em médio e em longo prazo;
- Monitorar quais países são os principais em estudos e desenvolvimento de sistemas poliméricos responsivos indicando o número de publicação de patentes e de artigos científicos por ano;
- Descrever os principais tipos de estímulos que podem ser usados para a obtenção de uma resposta repetível e reversível no material;
- Indicar as aplicações de utilização dos sistemas poliméricos responsivos.



3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Materiais Avançados são projetados para apresentar propriedades novas ou aprimoradas, exibindo um elevado desempenho quando comparado aos materiais convencionais. De acordo com NOSONOVSKY e ROHATGI (2012, p. VII), a manipulação da estrutura e das propriedades da matéria, em diferentes níveis de escala, são anseios na busca por funcionalidades inovadoras dos materiais avançados. GHOSH (2009, p. xi) ratifica tal ideia assegurando que a ciência investiga meios de alterar as propriedades dos materiais para atender as necessidades da sociedade, em especial, a obtenção de dispositivos com redução de peso e aumento do desempenho.

A temática Materiais Avançados (MAs) é destacada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) do Brasil em seu Plano de Ação em Ciência, Tecnologia e Inovação (CT&I) (2019, p. 07), como uma das principais áreas, capaz de promover a inovação de variados produtos, de diferentes setores econômicos. Por isso, o MICTIC também afirma que o desenvolvimento dos MAs desperta o interesse do meio acadêmico e do setor privado.

Durante uma entrevista à Agência CNI de Notícias em 19 de fevereiro de 2018, Antônio de Carvalho, professor da Universidade de São Paulo (USP), cita que o surgimento dos materiais poliméricos marcou a indústria automobilística entre 1950 e 2000. A incorporação de plásticos nos automóveis cresceu e esses MAs foram sendo aplicados em partes do motor, no painel, no banco do veículo, etc., contribuindo, por exemplo, para a diminuição do peso dos veículos.

O MCTIC, em seu Plano de Ação em CT&I (2019, p. 07), afirma que MAs detém propriedades e potencialidades diferenciadas, e destaca que o uso desses materiais possibilita o desenvolvimento de tecnologias; eleva a qualidade e a eficiência de produtos existentes, agrega valor e reduz custos; reforça a competitividade no âmbito nacional, favorecendo o ganho econômico e a concorrência nas indústrias. Além disso, outros benefícios do investimento em MAs são as melhorias na segurança e na sustentabilidade ambiental. A relevância de cada um desses aspectos dos Materiais Avançados é pontuada na tabela 1.



Tabela 1 – Materiais avançados: relevância industrial, econômica e ambiental

CUSTOS REDUZIDOS	<p>“Materiais avançados que exibem melhor performance em termos de resistência, leveza e durabilidade, terão sua vida útil prolongada e, conseqüentemente, reduzirão custos associados à substituição e falhas. Tal redução de custo pode aumentar a rentabilidade da produção e compensar desafios tecnológicos associados à operacionalização e à fabricação de materiais relativamente menos funcionais.”</p>
MAIOR RENTABILIDADE	
SUSTENTABILIDADE	<p>“Com o aumento da sensibilidade social ao tema, da responsabilização dos setores produtivos e do esforço do Estado associado à sustentabilidade e à redução do impacto ambiental na produção e descarte de insumos e produtos, a área de materiais avançados tem aumentado sua importância estratégica devido ao seu potencial em promover soluções sustentáveis.”</p>
IMPACTO AMBIENTAL	
AUMENTO DA SATISFAÇÃO	<p>“Devido às propriedades inerentemente melhoradas, os materiais avançados podem proporcionar produtos e experiências que atendam melhor as expectativas do cliente, o que se traduzirá em maior competitividade e satisfação do cliente.”</p>
FIDELIDADE DO CLIENTE	
CONFORMIDADE REGULATÓRIA	<p>“Arcabouços legais, modernos e rigorosos impõem novos desafios aos processos de desenvolvimento tecnológico, fabricação e escalonamento de novos produtos. O uso de Materiais Avançados tem grande potencial para auxiliar as empresas no cumprimento da legislação e na promoção da sustentabilidade ambiental, sem, contudo, sacrificar os objetivos de desempenho econômico e produtivo. “</p>
COMPETITIVIDADE	<p>“O somatório das vantagens citadas anteriormente é aditivo, não excludente e se traduz na elevação da competitividade econômico-tecnológica e na criação de diferenciais de mercado para os setores público e/ou privado, favorecendo a maior geração de riquezas, a superação dos desafios sociais e a geração de qualidade de vida para a sociedade.”</p>
DIFERENCIAL DE MERCADO	

Fonte: Adaptado de Plano de Ação em CT&I - MCTIC (2019, p. 23 e 24)



3.1. IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS AVANÇADOS

Os Materiais Avançados são descritos por WU (2005, p. 111) como novos materiais desenvolvidos a partir de estruturas existentes, com características projetadas; para atender propriedades físicas e químicas específicas. WU (2005, p. 112) complementa afirmando que a capacidade de medir, controlar e modificar a matéria, nos níveis atômico e molecular, resulta em materiais com novas propriedades estruturais e funcionais, que têm o potencial de revolucionar mercados existentes ou criar mercados novos.

A importância acadêmica dos MAs é evidenciada na multidisciplinaridade do tema que, segundo o MCTIC, resulta na obtenção de produtos, agregação de valor em processos manufatureiros e criação de empreendimentos de base tecnológica. O Plano de Ação em CT&I (2019, p. 25) afirma que os MAs são pervasivos em todos os setores da economia e, no porvir, podem tornar-se insumos com restrição de exportação/importação por serem estratégicos para o desenvolvimento do país.

De acordo com a ELSEVIER em seu livro eletrônico intitulado: “*Advanced Material and Applications: Tackling New R&D and Engineering Challenges*¹”, a revolução causada pelos Materiais Avançados tem interferido nos negócios, exigindo que os grupos responsáveis por pesquisa acompanhem as inovações. Esta preocupação com os negócios deve-se a possibilidade de uma empresa entrante ou concorrente apresentar um produto que supra às necessidades dos clientes e/ou que atenda aos requisitos regulatórios e de sustentabilidade.

Dentre os Materiais Avançados existem aqueles cujo desenvolvimento está pautado no biomimetismo, uma área da ciência que busca entender e recriar, por aproximação, determinadas funções biológicas em materiais sintéticos. Materiais biomiméticos como os Sistemas Poliméricos Responsivos, foco deste trabalho, são capazes de interagir com a vizinhança de forma similar ao modo que as estruturas biológicas respondem a estímulos provenientes do ambiente. Uma melhor definição para o conceito de biomimetismo é dada no subcapítulo seguinte.

¹ *Advanced Material and Applications: Tackling New R&D and Engineering Challenges*
Materiais Avançados e Aplicações: Enfrentando Novos Desafios de Pesquisa & Desenvolvimento e Engenharia.



3.2. BIOMIMETISMO

Mesmo que estruturas naturais sejam formadas por uma quantidade limitada de componentes, observa-se na natureza materiais com excelentes propriedades físicas e mecânicas, que culminam em microestruturas únicas, segundo XIA (2016, p. XI). O autor afirma que a imitação desses processos e projetos biológicos pode recriar, em materiais sintéticos, características dos materiais convencionais e permitir que MAs de engenharia sejam capazes de desempenhar funções similares às aquelas encontradas em estruturas biológicas.

Entretanto, de acordo com AÏSSA, HADDAD e JAMROZ (2014, p. 10), a construção de um artefato sintético similar a um existente na natureza requer um estudo meticuloso de seus elementos biológicos e um profundo entendimento da sua relação função-estrutura, pois a natureza possui uma variedade de condições de contorno, que *a priori* não são conhecidas, mas são de grande importância para o desenvolvimento de estruturas específicas.

Como definição, a NATURE explica que a biomimética é um campo interdisciplinar em que princípios de engenharia, química e biologia são aplicados para produzir materiais ou sistemas sintéticos com funções que imitam processos biológicos. Além das áreas citadas, XIA (2016, p. 3) inclui a nanotecnologia e a ciência dos materiais ao escopo interdisciplinar da biomimética. [<https://www.nature.com/subjects/biomimetics>. Acessado em: 14/03/2020]

LI (2014, p. XIII) explica que o biomimetismo tem como propósito apenas recriar as funções biológicas por aproximação. Desta forma, ainda que a estrutura natural apresente funções e componentes sofisticados, estratégias diferentes devem ser realizadas para que seja alcançado, em um material sintético, um desempenho aproximado ao do material biológico. Como exemplo, XIA (2016, p. 9) enumera etapas que devem ser consideradas para promover a transferência de tecnologia entre o material observado na natureza e os MAs da engenharia de materiais.



01

IDENTIFICAR UM MODELO NATURAL DE ALTA PERFORMANCE

As estruturas e funções de sistemas biológicos são estudadas como protótipos para o design de estruturas sintéticas avançadas. Para identificar um modelo apropriado dentre uma variedade de materiais naturais, a relação estrutura-performance-função deve ser considerada.

02

ENTENDER OS MECANISMOS-CHAVE ESTUDANDO A MICROESTRUTURA E SUAS PROPRIEDADES ASSOCIADAS

Mimetizar não é copiar. A relação intrínseca entre as características dos materiais naturais e suas propriedades devem ser identificadas, compreendidas e abstraídas do modelo natural para que possam ser implementadas com sucesso nos projetos de engenharia.

03

PROCEDER COM O *DESIGN* DA MICROESTRUTURA UTILIZANDO MATERIAIS SINTÉTICOS

A implementação de tecnologia inclui a escolha de materiais sintéticos adequados para as estruturas biomiméticas. Geralmente, a modelagem por computador é útil para determinar e otimizar os sistemas sintéticos com base nos princípios de design biomimético.

04

FABRICAR E IMPLEMENTAR O MATERIAL BIOMIMÉTICO COM AS PROPRIEDADES DESEJADAS

O material biomimético será fabricado se os três passos anteriores forem alcançados em um grau razoável. No entanto, geralmente os custos ou recursos limitam a capacidade de replicar exatamente a eficiência da natureza.



3.3. POLÍMEROS RESPONSIVOS A ESTÍMULOS

A manutenção de processos biológicos seria impossível se, nestes sistemas, não existisse a capacidade de responder a diferentes influências e interferências do meio ambiente, como relatado por KUCKLING *et al.* (2012, p. 377). Para os autores, o biomimetismo pode ser alcançado pelo desenvolvimento de polímeros responsivos, por apresentarem resposta a um estímulo externo, devido a alguma mudança significativa em suas propriedades.

Polímero responsivo e polímero sensível são termos frequentemente utilizados para caracterizar e adequar a tecnologia à área da ciência intitulada Biomimética. Estes polímeros também são ditos como “inteligentes” e estão em evidência por apresentarem relevância industrial, econômica e acadêmica.

Os polímeros responsivos são materiais “inteligentes” que apresentam alteração em solubilidade, volume e/ou conformação, devido a presença de algum estímulo como os que são indicados por KUCKLING *et al.* (2012, p. 378): variação de temperatura, força iônica, solventes, campo elétrico, campo magnético, tensão mecânica, radiação eletromagnética, radiação sônica, pH, íons específicos, agentes químicos ou substratos enzimáticos.

SMART POLYMER

A polymer which responds in a predictable way to a specified stimulus such as change in temperature, electrical field, etc. This principle is often used in devices of advanced technology. Examples include polyurethanes with shape memory, which hold their shape until heated to the T_g , polymers which undergo reversible gelation so that for a solution which has a lower critical solution temperature, below this temperature, the system is miscible and flows, but above this temperature, the viscosity increases rapidly.

ALGER (2017, p. 837 – 838)

Há diversos materiais “inteligentes” capazes de apresentar reação reversível e repetível induzida por mudanças no meio em que estão inseridos [SORRENTINO, D’AURIA e DAVINO (2019, p. 2398)]. Na tabela 2, os autores destacam possíveis campos de aplicação dos materiais “inteligentes”, incluindo os polímeros responsivos, e a relação existente entre o estímulo e a resposta exibida.



Tabela 2 – Relações entre estímulo e resposta por tipo de material

TIPO DE MATERIAL	ESTÍMULO	RESPOSTA	APLICAÇÃO
PIEZOELÉTRICO	CAMPO ELÉTRICO DEFORMAÇÃO	DEFORMAÇÃO CAMPO ELÉTRICO	ATUADOR SENSOR CAPTAÇÃO DE ENERGIA
LIGAS E POLÍMEROS COM MEMÓRIA DE FORMA	TEMPERATURA	MUDANÇA DE FORMA	ATUADOR
MAGNETOSTRICTIVO	CAMPO MAGNÉTICO DEFORMAÇÃO	DEFORMAÇÃO CAMPO MAGNÉTICO	ATUADOR SENSOR CAPTAÇÃO DE ENERGIA
LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA MAGNÉTICA	CAMPO ELÉTRICO TEMPERATURA	DEFORMAÇÃO MUDANÇA DE FORMA	ATUADOR
POLÍMERO INORGÂNICO INTELIGENTE	CAMPO ELÉTRICO	DEFORMAÇÃO	ATUADOR
POLÍMERO PH-RESPONSIVO	MUDANÇA DE POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	MUDANÇA DE FORMA	ENTREGA DE FÁRMACOS
POLÍMEROS TERMO-RESPONSIVOS	TEMPERATURA	MUDANÇA DE PROPRIEDADES	SENSOR
HALOCRÔMICO	MUDANÇA DE POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	COR	SENSOR
SISTEMA CROMOGÊNICO	ELETRICIDADE LUZ TEMPERATURA	COR	SENSOR
FERROFLUIDO	CAMPO MAGNÉTICO	FORMA REOLOGIA	ATUADOR
MATERIAL FOTOMECÂNICO	LUZ	FORMA	ATUADOR SENSOR
MATERIAL AUTORREGENERATIVO	DANO MECÂNICO	REPARAÇÃO	-
ELASTÔMERO DIELÉTRICO	CAMPO ELÉTRICO	FORMA	ATUADOR
MATERIAL MAGNETOCALÓRICO	CAMPO MAGNÉTICO	TEMPERATURA	SENSOR
MATERIAL TERMOELÉTRICO	ELETRICIDADE TEMPERATURA	TEMPERATURA ELETRICIDADE	SENSOR

Fonte: SORRENTINO, D'AURIA e DAVINO (2019, p. 2399)

Os polímeros responsivos exibem respostas sofisticadas, espontâneas e reversíveis a uma variedade de estímulos externos, e por isso são altamente desejados para aplicações em diversos campos [YANG *et al.* (2020, p. 3362)]. Entretanto há desafios no desenvolvimento de métodos para a criar estes polímeros como materiais responsivos a um estímulo ou a múltiplos estímulos.



Os sistemas responsivos ditos “inteligentes” podem se apresentar em diferentes conformações geométricas com diferentes tamanhos, como: macromoléculas simples em solução, sistemas poliméricos aglomerados como micelas ou vesículas, sistemas poliméricos com ligações cruzadas como cápsulas e géis poliméricos, coloides, filmes finos, filmes multicamadas, filmes com ligações cruzadas e membranas [KUCKLING *et al.* (2012, p. 377)]. A Tabela 3 reúne algumas das alterações que podem ser realizadas na estrutura dos materiais responsivos.

Tabela 3 – Variação estrutural ou de composição apresentada por materiais responsivos

ALTERAÇÕES EM MATERIAIS RESPONSIVOS
<ul style="list-style-type: none"> • Mudança na composição química de acordo com condições externas – parâmetros de operação, exposição à agentes químicos tóxicos, danos devido à radiação/corrosão • Mudança de função devido à transição de fase do material • Mudança nas propriedades elétricas de acordo com a extensão da carga aplicada, tipo de sinal ou atividade eletromagnética do material • Mudança nas propriedades ópticas de acordo com a quantidade e frequência de luz incidente no material • Mudança na propriedade de barreira do material

Fonte: SETUA (2012, p. 324)

Para que um material polimérico desenvolva capacidade responsiva, devem ser copolimerizadas e incorporadas em sua estrutura grupos específicos por copolimerização [KUCKLING e URBAN (2011, p. 1)]. Por essa razão, é essencial o uso de técnicas como a Polimerização Radicalar por Transferência Atômica (ATRP), a Transferência Reversível da Cadeia de Adição-Fragmentação (RAFT) ou a Polimerização Radicalar Mediada por Nitrogênio (NMRP) para criar polímeros com arquitetura molecular definida.

Desta forma, a partir de modificações químicas dos polímeros que não apresentam caráter responsivo, são obtidos materiais com propriedades excepcionais, proporcionando maior autonomia para serem desenhados para apresentarem repostas aos principais estímulos externos – pH, energia térmica e luz – e a outros, menos usuais, que também serão citados no subcapítulo seguinte.

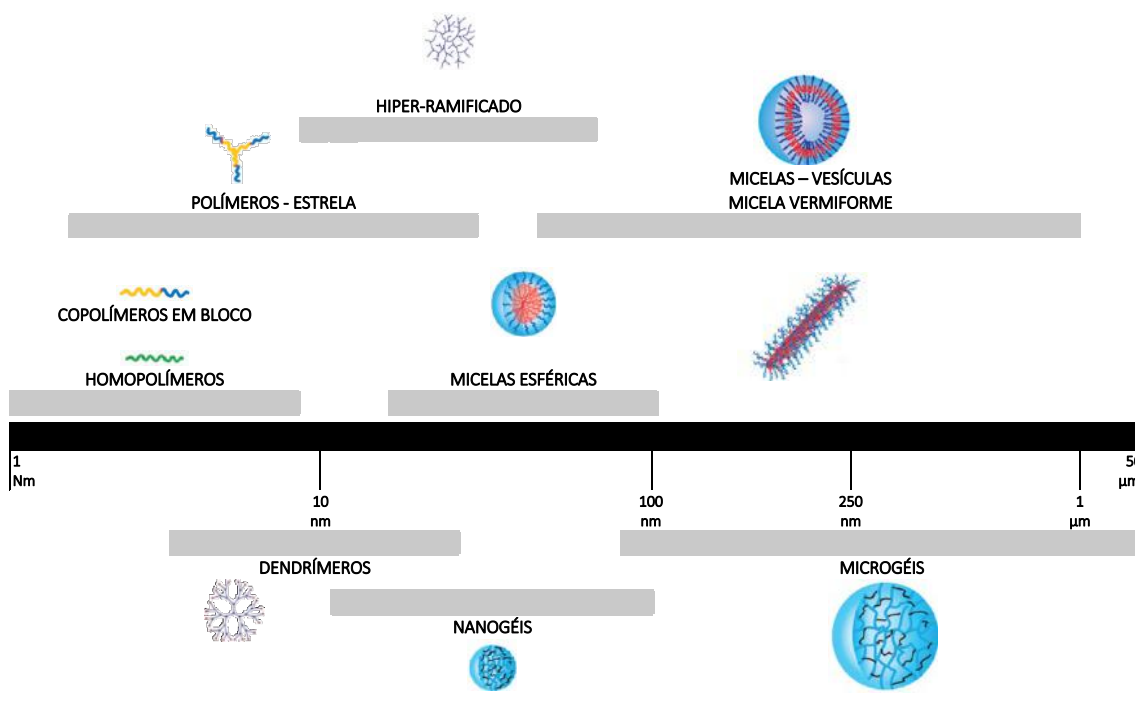


3.4. DUALIDADE ESTÍMULO-RESPOSTA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

Estímulo responsivo é uma característica do material que apresenta uma estrutura ou função química, a qual é responsável pela detecção de uma alteração de um fator externo (estímulo). As características estímulo responsivas como por exemplo pH, potencial elétrico ou temperatura, dentre outras, são facilmente inseridas nos polímeros, que respondem a essas mudanças com uma alteração de natureza química ou conformacional. A tabela 4 indica que diferentes estruturas de tamanhos variados podem ser utilizadas como SPRs.

A diversificação das macromoléculas responsivas é um viés para desenvolver novos métodos de diagnósticos, por exemplo, na aplicação de estímulos não invasivos [ROY, CAMBRE e SUMERLIN (2011, p. 27 – 28)]. A inserção de grupamentos funcionais que interagem com espécies biologicamente relevantes permite o desenvolvimento de estruturas funcionais que apresentam mutabilidade de conformação como resposta à presença ou ausência de espécies químicas/bioquímicas específicas no meio em que está inserido. Dessa forma, tal tecnologia permite a criação de sensores biológicos, pode melhorar processos de separação e permitir a entrega assertiva de fármacos.

Tabela 4 – Tamanho médio de diferentes estruturas poliméricas responsivas



Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 151)



► POLÍMEROS PH-RESPONSIVOS

Os polímeros pH-responsivos são polieletrólitos capazes de apresentar alteração estrutural ou mudança de propriedades (atividade superficial, conformação de cadeia, solubilidade e configuração) devido à presença de estruturas residuais ácidas ou básicas passíveis de ionização/dissociação dependendo do potencial hidrogeniônico do meio [SHEN *et al.* (2019, p. 72)]. A tabela 5 destaca as possíveis alterações de conformação de estruturas poliméricas pH-responsivas.

Tabela 5 – Alterações na conformação de polímeros pH-responsivos

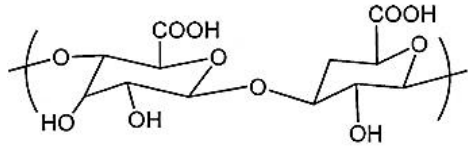
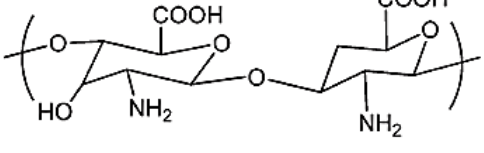
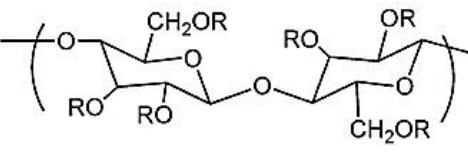
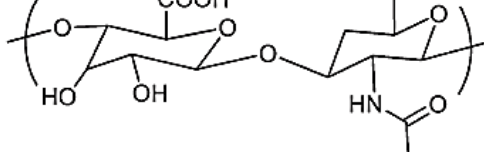
COPOLÍMERO EM BLOCO Formação de micela	
MICELA Reversão estrutural	
MICELA Cavidade oca Cavidade preenchida	
NANOGÉIS Compactação Dilatação	
DENDRÍMERO Compactação Dilatação	
ESTRUTURA HIPER-RAMIFICADA Compactação Dilatação	
COPOLÍMERO ESTRELA MICELA VERMIFORME MICELA - VESÍCULA Mudança de morfologia	
POLÍMERO ESCOVA Alteração iônica superficial	

Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 146)

O conhecimento do tipo de resposta associada a ionização dos polímeros pH-responsivos permite o ajuste preciso do seu comportamento e, assim, possibilita a obtenção de novas aplicações biotecnológicas [KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 145)]. Os polímeros pH-responsivos podem ser classificados em grupos como ilustram as tabelas 6, 7 e 8.

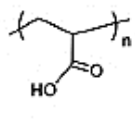
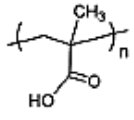
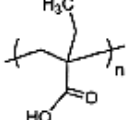
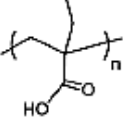
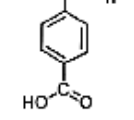
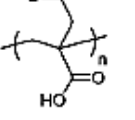


Tabela 6 – Polímeros pH-responsivos naturais

POLÍMEROS NATURAIS	
	
Ácido alginico	Quitosana
	
Carboximetilcelulose	Ácido hialurônico

Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 149)

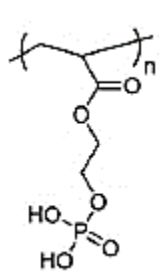
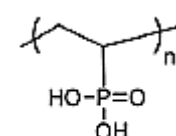
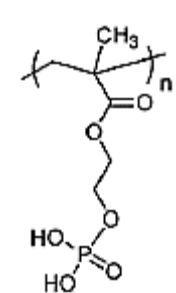
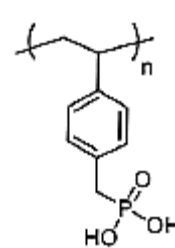
Tabela 7 – Polímeros pH-responsivos ácidos

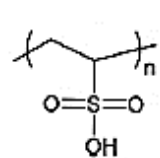
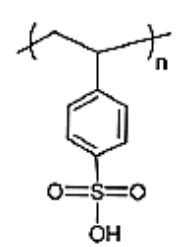
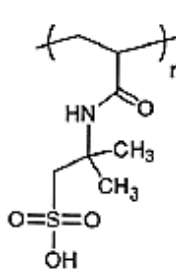
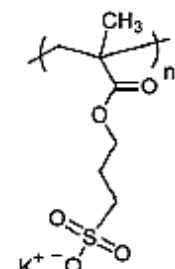
POLÍMEROS CONTENDO GRUPO CARBOXÍLICO					
					
A-01	A-02	A-03	A-04	A-05	A-06
A-01	Poli(ácido acrílico)				
A-02	Poli(ácido metacrílico)				
A-03	Poli(ácido etilacrílico)				
A-04	Poli(ácido propilacrílico)				
A-05	Poli(ácido 4-vinilbenzóico)				
A-06	Poli(ácido itacônico)				

Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 147)



Tabela 7 – Polímeros pH-responsivos ácidos (continuação)

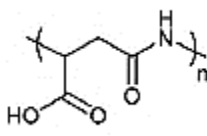
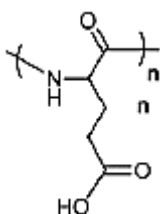
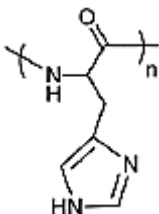
POLÍMEROS CONTENDO GRUPO FOSFÓRICO			
			
A-07	A-08	A-09	A-10
A-07	Poli(etilenoglicol acrilato fosfato)		
A-08	Poli(ácido vinilfosfônico)		
A-09	Poli(etilenoglicol metacrilato fosfato)		
A-10	Poli(ácido 4-vinil-benzil fosfônico)		

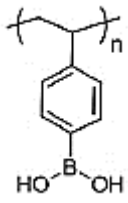
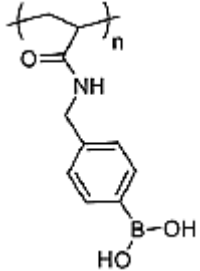
POLÍMEROS CONTENDO GRUPO SULFÔNICO			
			
A-11	A-12	A-13	A-14
A-11	Poli(ácido vinil sulfônico)		
A-12	Poli(ácido 4-estirenosulfônico)		
A-13	Poli(ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico)		
A-14	Poli(ácido 3-sulfopropil metacrilato potássico)		

Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 147)



Tabela 7 – Polímeros pH-responsivos ácidos (continuação)

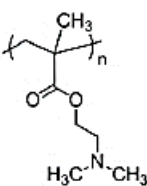
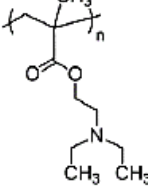
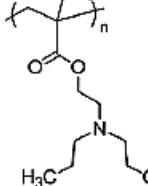
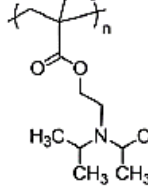
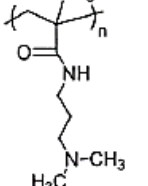
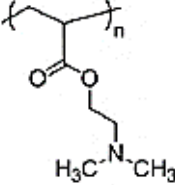
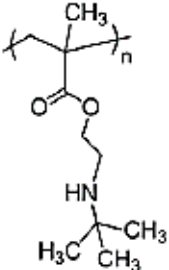
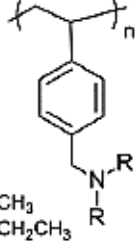
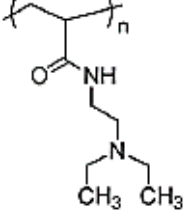
POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS AMINO		
		
A – 15	A – 16	A – 17
A – 15	Poli(ácido aspártico)	
A – 16	Poli(ácido L-glutâmico)	
A – 17	Poli(histidina)	

POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS BORÔNICOS	
	
A – 18	A – 19
A – 18	Poli(ácido vinil-fenil borônico)
A – 19	Poli(ácido 3-acrilamida-fenil borônico)

Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 147)



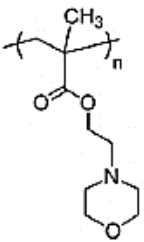
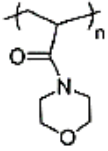
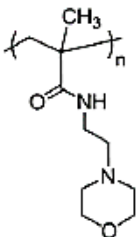
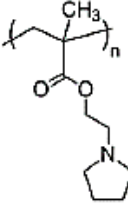
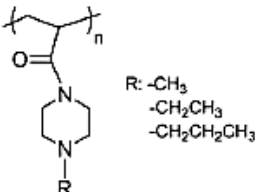
Tabela 8 – Polímeros pH-responsivos básicos

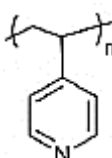
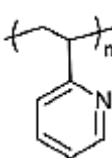
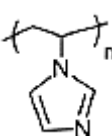
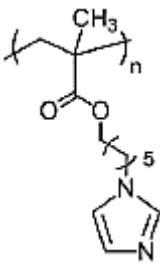
POLÍMEROS CONTENDO GRUPO AMINA TERCÍARIA				
				
B-01	B-02	B-03	B-04	B-05
				
B-06	B-07	B-08	B-09	
B-01	Poli[(2-dimetilamina)etil metacrilato]			
B-02	Poli[(2-dietilamina)etil metacrilato]			
B-03	Poli[(2-dipropilamina)etil metacrilato]			
B-04	Poli[(2-diisopropilamina)etil metacrilato]			
B-05	Poli([N-(3-(dimetilamina)-propil) metacrilamida]			
B-06	Poli[2-(dimetilamina)etil acrilato]			
B-07	Poli[2-(tert-butilamina)etil metacrilato]			
B-08	Poli(N,N-dialquil-vinil-benzilamina)			
B-09	Poli[(2-dietilamina)etil acrilamida]			

Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 148)



Tabela 8 – Polímeros pH-responsivos básicos (continuação)

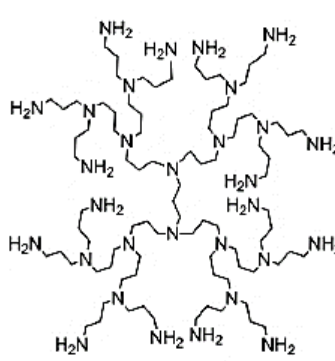
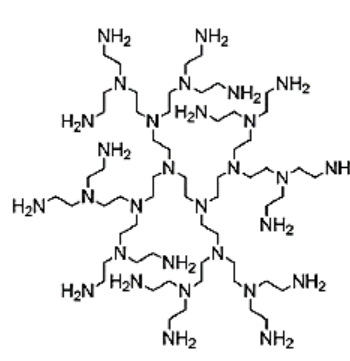
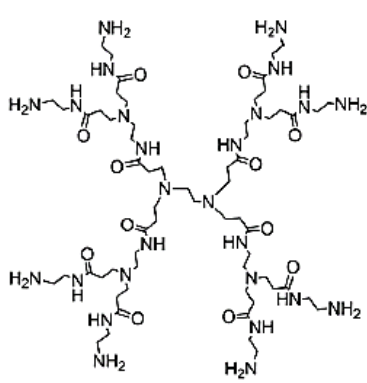
POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS MORFOLINO, PIRROLIDINA E PIPERAZINA				
				
B-10	B-11	B-12	B-13	B-14
B-10	Poli[(2-N-morfolina)etil metacrilato]			
B-11	Poli(acrilomorfolina)			
B-12	Poli[(2-N-morfolina)etil metacrilamida]			
B-13	Poli(N-etilpirrolidina metacrilato)			
B-14	Poli(N-acrilóil-N'-alquenil piperazina)			

POLÍMEROS CONTENDO GRUPO PIRIDINA E IMIDAZOL			
			
B-15	B-16	B-17	B-18
B-15	Poli(4-vinilpiridina)		
B-16	Poli(2-vinilpiridina)		
B-17	Poli(N-vinilimidazol)		
B-18	Poli[6-(1H-imidazol-1-il)hexil-metacrilato]		

Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 148)



Tabela 8 – Polímeros pH-responsivos básicos (continuação)

DENDRÍMEROS		
 <p>B – 19</p>	 <p>B – 20</p>	 <p>B – 21</p>
B – 19	Dendrímtero Poli(propilenimina)	
B – 20	Dendrímtero Poli(etilenimina)	
B – 21	Dendrímtero Poli(amidoamina)	

Fonte: Adaptado de KOKAK, TUNCER e BÜTÜN (2017, p. 148)

► POLÍMEROS TERMORRESPONSIVOS

Os polímeros termorresponsivos apresentam facilidade de controle à mudança de temperatura [KUCKLING *et al.* (2012, p. 379), YASEEN e LU (2013, p. 005) e WIKTOROWICZ, TENHU e ASEYEV (2018, p. 147)]. Os polímeros termorresponsivos apresentam mudanças em sua solubilidade como resposta a variação de temperatura [SHEN *et al.* (2019, p. 71)]. Esses materiais possuem uma temperatura crítica superior em solução (UCST²) ou uma temperatura crítica inferior em solução (LCST³) que marcam transições de fase do polímero em um solvente específico. Assim, quando é atingida a temperatura crítica em solução (CST⁴), ocorre a transição de um sistema homogêneo contendo o polímero termorresponsivo completamente solubilizado, para um sistema não-homogêneo contendo o polímero em fase sólida, na forma de coágulo e passível de precipitação no solvente. Desta forma, polímeros que apresentam LCST, quando a temperatura do sistema polímero-solvente atinge valores abaixo da temperatura crítica

² UCST – UPPER CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE

³ LCST – LOWER CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE

⁴ CST – CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE



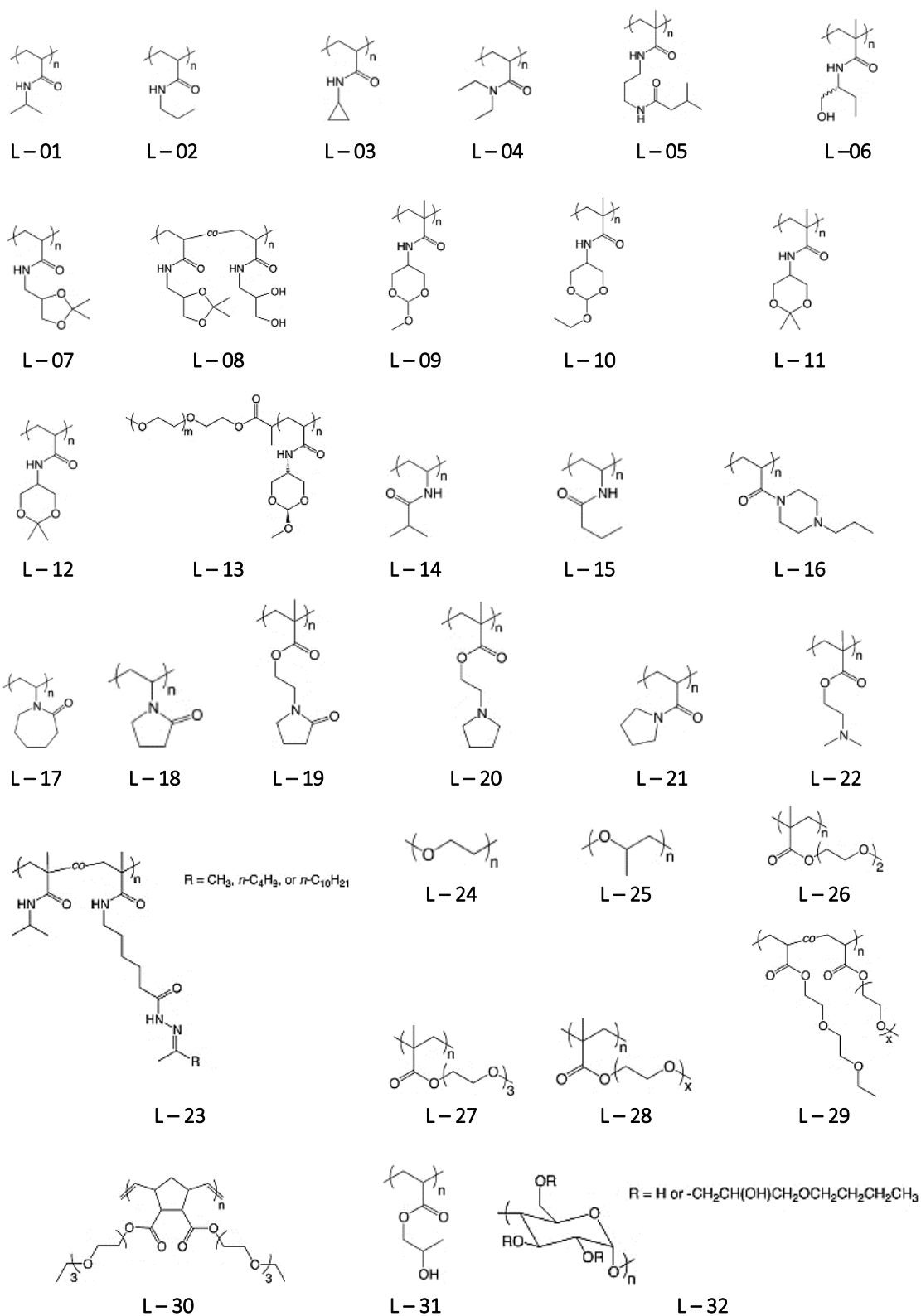
em solução, a cadeia polimérica apresenta uma conformação de serpentina tornando o polímero solúvel no solvente. Porém, quando a temperatura do sistema polímero-solvente se torna maior que a temperatura crítica em solução, a cadeia polimérica passa a apresentar uma conformação coloidal compacta que favorece a sua precipitação no solvente [SHEN *et al.* (2019, p. 71)]. Para polímeros que apresentam UCST, o comportamento é o oposto, a insolubilidade do polímero é alcançada em temperaturas abaixo da temperatura crítica em solução.

A literatura apresenta diversos campos de aplicação para polímeros termorresponsivos. TENKOVTSSEV, AMIROVA e FILIPPOV (2018, p. 67) citam o uso desses materiais em sensores e em aditivos reológicos. CONSTANTINOU e GEORGIU (2018, p. 35) destacam que os materiais termorresponsivos têm aplicabilidade nas áreas de engenharia de tecidos, catálise, manufatura aditiva e em processos de filtração e separação de biomoléculas.

Entretanto, ROY, BROOKS e SUMERLIN (2012, p. 7215) reforçam que o maior número de aplicações para polímeros termorresponsivos está em áreas relacionadas a biomedicina, principalmente em estruturas que possibilitam a entrega de fármacos com um controle específico e assertivo. Esta diversidade de aplicações é devido a maioria dos polímeros termorresponsivos possuírem temperatura crítica compreendida entre a temperatura ambiente e a temperatura de um corpo em estado de enfermidade. A tabela 9 e a tabela 10 agrupam, respectivamente, exemplos de polímeros termorresponsivos com comportamento LCST e UCST.



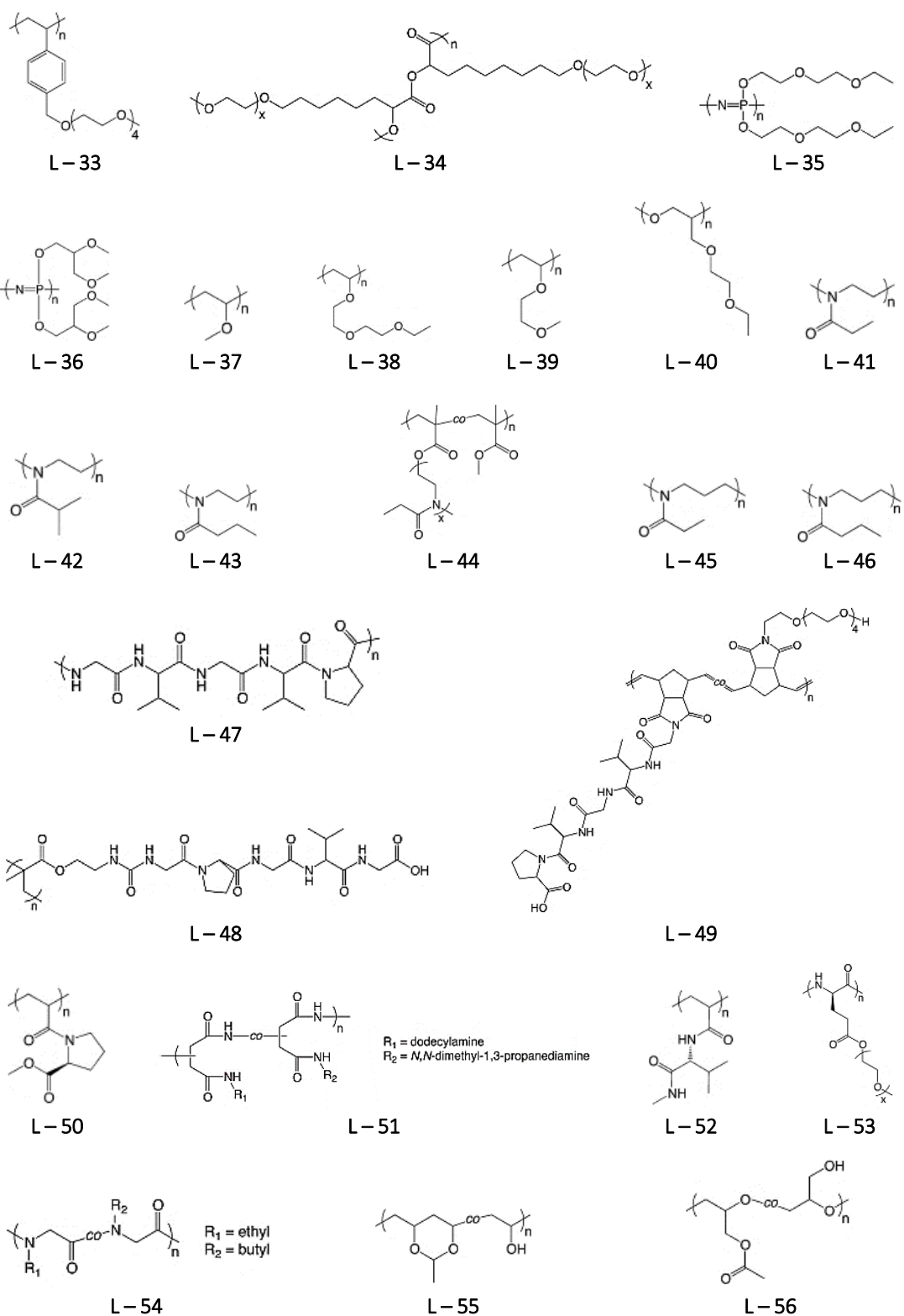
Tabela 9 – Estrutura e temperatura de transição de alguns polímeros com comportamento LCST



Fonte: Adaptado de ROY, BROOKS e SUMMERLIN (2013, p. 8 – 13)



Tabela 9 – Estrutura e temperatura de transição de alguns polímeros com comportamento LCST (continuação)



Fonte: Adaptado de ROY, BROOKS e SUMMERLIN (2013, p. 8 – 13)



Tabela 9 – Estrutura e temperatura de transição de alguns polímeros com comportamento LCST (continuação)

L – 01	Poli(N-isopropilacrilamida)	32°C
L – 02	Poli(N-n-propilacrilamida))	10°C
L – 03	Poli(N-ciclopropilacrilamide)	53°C
L – 04	Poli(N,N-dietilacrilamida)	33°C
L – 05	Poli(N-(N0-isobutilcarbamido)propil metacrilamida)	13°C
L – 06	Poli(N-(1-hidroximetil)propil metiacrilamida)	30 °C (L-iso.) 34 °C (DL-mix.)
L – 07	Poli[N-(2,2-dimetil-1,3-dioxolano)metil] acrilamida	23°C
L – 08	Poli([N-(2,2-dimetil-1,3-dioxolano)metil]acrilamida-co-[N-(2,3-dihidroxil-n-propil)] acrilamida)	23 – 49°C
L – 09	Poli(N-(2-metóxi-1,3-dioxan-5-il) metacrilamida)	22°C
L – 10	Poli(N-(2-etóxi-1,3-dioxan-5-il) metacrilamida)	52°C
L – 11	Poli(N-(2,2-di-metil-1,3-dioxan-5-il) metacrilamida)	15,3°C
L – 12	Poli(N-(2,2-di-methyl-1,3-dioxan-5-il) acrilamida)	17,8°C
L – 13	Poli(trans-N-(2-etóxi-1,3-dioxan-5-il) acrilamida)	39°C
L – 14	Poli(N-vinilisobutiramida)	39°C
L – 15	Poli(N-vinil-n-butiramida)	32°C
L – 16	Poli(N-acriloil-N0-propilpiperazina)	37°C
L – 17	Poli(N-vinilcaprolactama)	32°C
L – 18	Poli(N-vinilpirrolidona)	30°C (1,5MKF)
L – 19	Poli[N-(2-metacriloiloxetil) pirrolidona]	51,9°C
L – 20	Poli(N-etilpirrolidina metacrilato)	15°C
L – 21	Poli(N-acriloilpirrolidina)	51°C
L – 22	Poli(dimetilaminoetil metacrilato)	14 - 50°C
L – 23	Copolímero de N-isopropilmetacrilamida e monômero metacrilamida com ligações instáveis de hidrazona	13 – 44°C
L – 24	Poli(óxido de etileno) Poli(etilenoglicol)	85°C
L – 25	Poli(óxido de propileno) Poli(propilenoglicol)	0 – 50°C
L – 26	Poli(2-(2-metóxi-etóxi)etil metacrilato)	26°C
L – 27	Poli(2-[2-(2-metóxi-etóxi)etóxi]etil metacrilato)	52°C
L – 28	Poli(oligo(etilenoglicol) metacrilato)	60 – 90°C (x = 4 – 9)

Fonte: Adaptado de ROY, BROOKS e SUMMERLIN (2013, p. 8 – 13)



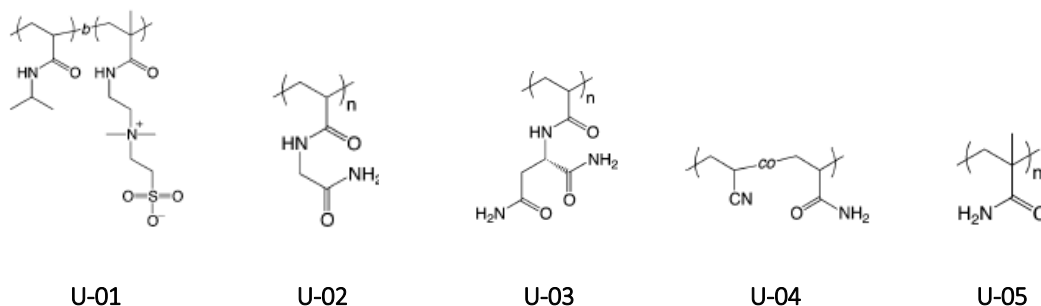
Tabela 9 – Estrutura e temperatura de transição de alguns polímeros com comportamento LCST (continuação)

L – 29	Poli[(di(etilenoglicol)etil eteracrilato)-co-(oligoetilenoglicol acrilato)]	15 – 90°C
L – 30	Poli(ácido endo,exo-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, éster bis[2-[2-(2-etóxi-etóxi)etóxi]etilico])	25°C
L – 31	Poli(2-hidroxipropilacrilato)	30 – 60°C
L – 32	Amido modificado Butil-glicidiléter	4,5 – 32,5°C
L – 33	Poli(éter 4-vinilbenzil metóxitetra(oxietileno))	39°C
L – 34	Oligo(óxido de etileno)-grafitado polilactida	19 °C (x = 3) 27°C (x = 4)
L – 35	Poli[bis((etóxi-etóxi)etóxi)fosfazina]	38°C
L – 36	Poli[bis(2,3-bis(2-metóxi-etóxi)propanoxi)fosfazeno]	38°C
L – 37	Poli(metil-viniléter)	35 – 36°C
L – 38	Poli(2-(2-etóxi)etóxietyl viniléter)	41°C
L – 39	Poli(2-metóxietyl viniléter)	70°C
L – 40	Poli(etóxietyl glicidaléter)	29,6 – 40,4°C
L – 41	Poli(2-etil-2-oxazolina)	62 - 65°C
L – 42	Poli(2-isopropil-2-oxazolina)	36°C
L – 43	Poli(2-n-propil-2-oxazolina)	36°C
L – 44	Poli([oligo(2-etil-2-oxazolina) metacrilato]-co-(metil metacrilato))	35 – 80°C
L – 45	Poli(2-etil-2-oxazina)	56°C (n > 100)
L – 46	Poli(2-n-propil-2-oxazina)	11 – 13°C (n = 15 – 50)
L – 47	P(Val-Pro-Gli-Val-Gli)	27°C
L – 48	Val-Pro-Gli-Val-Gli derivado de polimetacrilato	15 – 55°C
L – 49	Val-Pro-Gli-Val-Gli e oligo(etilenoglicol) graftizado com polinorborneno	16 – 30°C
L – 50	Poli(N-acrilóil-l-prolina metiléster) poli(A-Pro-OMe)	15 – 20°C
L – 51	Derivações de poli(asparagina α/β) N-substituída)	25 – 100°C
L – 52	Poli(N-acrilóil-L-valina NO-metilamida)	5,6 – 19,1°C
L – 53	PEG-ilado poli-L-glutamato	57°C (x = 3) 30 – 50°C (x = 2)
L – 54	Poliglicina etil e butil modificada	20 – 60°C
L – 55	Poli(vinilcool-co-vinilacetal)	17 – 41°C
L – 56	Poli(glicidol-co-glicidol acetato)	4 – 100°C

Fonte: Adaptado de ROY, BROOKS e SUMMERLIN (2013, p. 8 – 13)



Tabela 10 – Estrutura e temperatura de transição de alguns polímeros com comportamento UCST



U-01	Poli(N-isopropilacrilamida)-b-poli[3-(N-(3-metacrilamidopropil)-N,N dimetil)amoniopropano sulfonato]	8,6°C – 19°C
U-02	Poli(N-acriiloilglicinamida)	22°C – 23°C
U-03	Poli(N-acriiloilasparaginamida)	4°C – 28°C
U-04	Poli(acrilonitrila-co-acrilamida)	6°C – 60°C
U-05	Poli(metacrilamida)	57°C

Fonte: Adaptado de ROY, BROOKS e SUMMERLIN (2013, p. 8 – 13)

► POLÍMEROS FOTORRESPONSIVOS

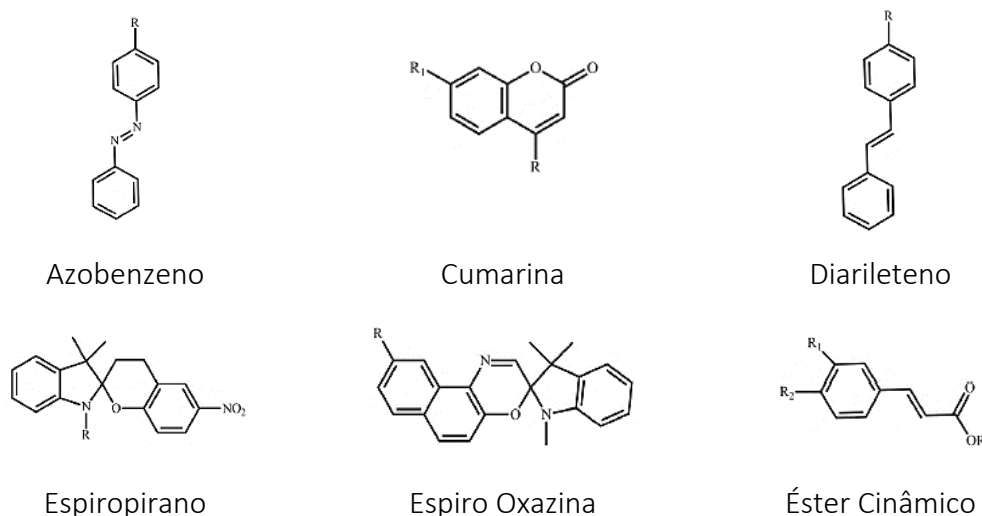
A luz solar pode ser um estímulo para alterar as propriedades dos polímeros fotorresponsivos, uma fonte interessante de estímulo por ser ilimitada, gratuita e sustentável de energia, como destacado por GARCIA-AMORÓS e VELASCO (2013, p. 27).

Os polímeros fotorresponsivos apresentam estímulo por meio da interação das insaturações da estrutura com a luz, promovendo mecanismos de isomerização cis/trans, ionização e/ou abertura de anel [CAMARA *et al.* (2019, p. 5)], por alterações de polaridade, carga, conjugação, conformação, anfifilicidade e quiralidade óptica. Tais alterações no nível molecular resultam em alterações macroscópicas nas propriedades desses polímeros como forma, molhabilidade, adesão, propriedades ópticas, condutividade e solubilidade. SHUBHRA e ALAM (2018, p. 1485).

Os polímeros fotorresponsivos podem ser aplicados para o armazenamento óptico reversível, controle de viscosidade, transdução/atuação fotomecânica, modulação da atividade biológica de proteínas, engenharia de tecidos e administração de medicamentos [ROY, CAMBRE e SUMERLIN (2011, p. 44)].



Tabela 11 – Estruturas químicas das porções responsivas à luz empregadas em polímeros fotorresponsivos



Fonte: Adaptado de MANOURAS e VANVAKAKI (2017, p. 75)

► POLÍMEROS ELETRORRESPONSIVOS

Os polímeros responsivos podem ser estimulados por ação de campos elétricos pela inserção de grupos iônicos na estrutura dos polímeros eletorresponsivos [SHUBHRA e ALAM (2018, p. 1485)]. Desta forma, uma alteração infinitesimal no potencial elétrico desses polímeros induz processos de contração e expansão de sua forma [SHUBHRA e ALAM (2018, p. 1485)].

Os polímeros eletorresponsivos são interessantes para a utilização na área de biomecânica, na atuação muscular artificial, sensoriamento, transdução de energia, amortecimento de som, separações químicas e administração controlada de medicamentos [ROY, CAMBRE e SUMERLIN (2011, p. 40)].

► POLÍMEROS MAGNETORRESPONSIVOS

Outra forma de estímulo é sob a ação de campo magnético, como os polímeros magnetorresponsivos [ROY, CAMBRE e SUMERLIN (2011, p. 40)]. Segundo os autores, processos avançados de síntese estão facilitando a imobilização covalente da cadeia polimérica na superfície dessas partículas magnéticas.

Os polímeros magnetorresponsivos estão divididos em 3 classes de materiais: aqueles que se deformam (alongamento, flexão e rotação) a partir da exposição de um campo magnético; aqueles que apresentaram possibilidade de serem arrastados remotamente para uma área-alvo, chamada orientação magnética, que é



particularmente interessante para aplicações biomédicas, incluindo orientação e separação de células e biomoléculas; e aqueles que usam a indução magnética para promover a atuação dos materiais poliméricos, os quais mostrou resultados promissores para liberação controlada de medicamentos e dispositivos de memória de forma THÉVENOT *et al.* (2013, p. 1).

► POLÍMEROS RESPONSIVOS À AGENTES QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Os polímeros podem apresentar mudanças de conformação na estrutura macromolecular induzidas pela presença de agentes químicos como precipitantes, dispersantes, solubilizantes ou surfactantes [HASHIDZUME e HARADA (2013, p. 2322 - 2323)]. Dentre os polímeros responsivos a agentes químicos e bioquímicos pode-se destacar os que são estimulados pela glicose como agente químico. Este polímero responsivo a glicose pode facilitar a construção de pâncreas artificial ao funcionar como um sistema de liberação controlada de insulina em resposta à concentração desse hormônio no sangue [BAWA *et al.* (2009, p. 9)].

De outra forma, polímeros podem ser responsivos a presença de agente bioquímico como as enzimas [ROLLET *et al.* (2014, p. 52)]. Tais polímeros podem ser utilizados como detectores extracelular de substratos enzimáticos que são produzidos por microrganismos contaminantes ou como detectores de enzimas humanas geradas durante processo de infecção de feridas.

► OUTROS ESTÍMULOS

Os SPRs podem responder a outros estímulos, como a sensibilidade à redução que provoca a quebra (clivagem) de ligações de enxofre. Esta resposta ocorre em tumores sólidos, o microambiente encontrado é intrinsecamente redutor contendo concentrações de Glutathione (GSH) muito acima do que é encontrado normalmente em tecidos normais. Para tais casos, SPRs que contenham ligações dissulfeto podem ser utilizados para o transporte e a liberação de fármacos. Por ser uma estrutura sensível o ambiente redutor, o excesso de GSH cliva as ligações de enxofre e permite a liberação controlada do agente químico necessário para o tratamento [ZHAO *et al.* (2017, p. 23555)].

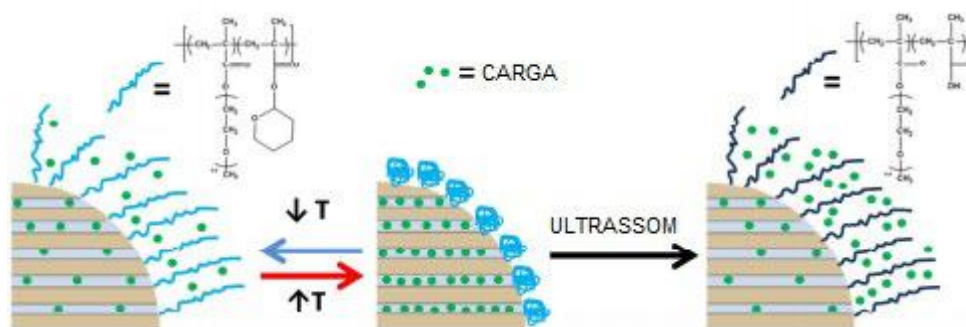
Outra forma de estímulo aos SPRs é fazer uso de ultrassom, um método efetivo e não invasivo que também é capaz de induzir processos de liberação controlada de medicamentos [ROY, CAMBRE e SUMERLIN (2011, p. 62)]. A estratégia para utilizar este



estímulo se baseia nos efeitos térmico e/ou mecânico gerado pelas ondas. Tais efeitos são capazes de clivar ligações químicas, servindo como gatilho para a liberação controlada de fármacos.

A figura 1 esquematiza como os estímulos térmico e de irradiação ultrassônica agem sobre uma estrutura contendo copolímero p(MEO2MA)-coTHPMA para aprisionar e liberar uma determinada carga [PARIS *et al.* (2015, p. 11027)].

Figura 1 - Associação de estímulos em sistemas responsivos a temperatura e ao ultrassom



Fonte: Adaptado de PARIS *et al.* (2015, p. 11027)

A variação de força iônica também pode ser utilizada para estimular materiais poliméricos responsivos, em especial aqueles que contém grupos ionizáveis em sua estrutura [BAWA *et al.* (2009, p. 9)]. As mudanças na força iônica podem causar alterações no tamanho de micelas poliméricas e modificar a solubilidade de polímeros.



4. O USO DE POLÍMEROS RESPONSIVOS COMO SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

4.1. SETOR FARMACÊUTICO

Os polímeros responsivos podem ser empregados como sistemas de liberação controlada no setor farmacêutico. Tais sistemas são definidos por JAIN (2020, p. 1) como formulações ou dispositivos capazes de introduzir determinadas substâncias terapêuticas em um organismo a partir de uma taxa controlada de liberação que permite, concomitantemente, melhorar a eficácia de atuação do ingrediente ativo utilizado e a sua segurança quanto a administração em variadas rotas anatômicas.

De acordo com TORCHILIN (2018, p. 2), os sistemas de liberação de fármacos podem ser formulados para apresentar uma resposta a certos estímulos como:

- a diferença de pH que existe entre tecidos normais e tecidos patologicamente afetados;
- a diferença de condições redox resultante da concentração intracelular e extracelular de GSH;
- a expressão de certas moléculas biologicamente/enzimaticamente ativas devido a patologias como o câncer;
- o aumento da temperatura de determinados locais afetados por processos de inflamação;
- a hipertermia causada pelo uso controlado de campos magnéticos de alta frequência;
- a exposição de determinadas frequências ultrassônicas acima de 20 kHz; ou
- o uso de ondas eletromagnéticas nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho próximo.

► DESVANTAGENS DAS FORMULAÇÕES CONVENCIONAIS

De acordo com ABU-THABIT e MAKHLOUF (2018, p. 3), os sistemas convencionas de liberação de fármacos são geralmente desenvolvidos para uma implementação imediata e uma rápida absorção que induzem curtos períodos de atuação e necessidade de serem administrados recorrentemente. Dessa forma, tais sistemas exibem um perfil



de atividade que varia entre níveis altos de concentração e vales com absorção insuficiente dos ingredientes ativos como ilustra a figura 22.

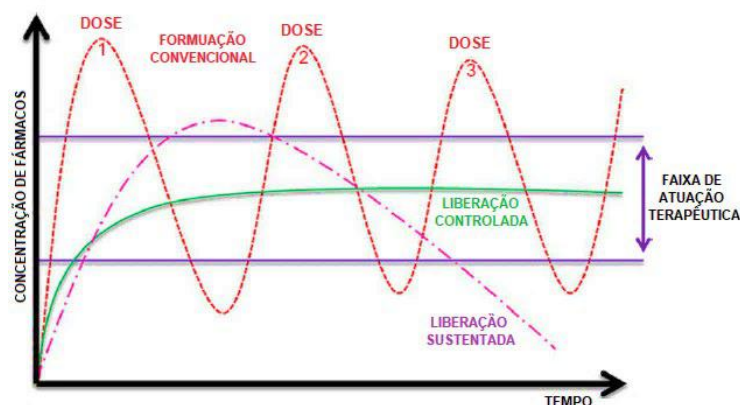
Nessa mesma figura, ABU-THABIT e MAKHLOUF (2018, p. 3) destaca o perfil de concentração de fármacos associado ao uso de sistemas de liberação sustentada em que os ingredientes ativos são liberados em taxas lentas. Entretanto, os autores alertam que esta metodologia apenas garante que a atuação dos ingredientes ativos ocorra por períodos longos o que minimiza os picos e os vales de concentração, mas não elimina a necessidade de serem administrados de forma recorrente.

► VANTAGENS DAS FORMULAÇÕES COM LIBERAÇÃO CONTROLADA

BAJPAI *et al.* (2020, p. 3) indicam como vantagens no uso de um sistema de liberação controlada a possibilidade de manter a concentração de fármacos dentro da faixa de administração terapêutica por maior tempo como ilustra a figura 2. A entrega localizada de agentes ativos para regiões específicas no corpo diminui o nível fármaco e preserva os medicamentos biologicamente sensíveis de serem rapidamente destruídos pelo organismo.

De acordo com ABU-THABIT e MAKHLOUF (2018, p. 5), a formulação com liberação controlada permite a entrega de fármacos a uma taxa predeterminada e por um período de tempo definido como dias ou anos com alta eficácia e baixa de toxicidade para o paciente. Segundo os autores, espera-se que inovações nesta tecnologia possibilitem reduzir efeitos colaterais em regiões não alvo e que de fato reduzam o número de doses necessárias.

Figura 2 – Perfil teórico de concentração: Formulação convencional x Liberação sustentada x Liberação controlada



Fonte: Adaptado de ABU-THABIT e MAKHLOUF (2018, p. 4)



4.2. SETOR AGRÍCOLA

Na agricultura, os polímeros responsivos podem ser empregados como sistemas de liberação controlada. Como a necessidade de adubação e proteção contra pragas requer a entrega do fertilizante e de pesticidas ao solo com uma maior eficiência, a utilização dos polímeros responsivos no setor agrícola torna-se importante.

Nestes casos, a liberação controlada de fertilizantes ou pesticidas pode ser promovida por estímulos como a variação de temperatura, incidência de luz, pH, presença de enzimas e/ou a alteração no potencial redox que estimulam alterações na conformação física ou no comportamento químico de materiais responsivos [MANI e MONDAL (2016, p. 281)]. Ou seja, a partir das características do solo, haverá a liberação lenta e controlada de agentes para aumentar a eficiência de uso sem comprometer a produtividade do cultivo.

► DESVANTAGENS DAS FORMULAÇÕES CONVENCIONAIS

De acordo com TORRES e FREITAS (2019, p. 19), em uma suplementação convencional com fertilizante NPK, os processos de volatilização e lixiviação de nutrientes nitrogenados, os processos de escoamento superficial e de lixiviação de nutrientes potássicos e os processos de escoamento superficial e de mineralização de nutrientes fosfáticos são geradores de problemas econômicos e ambientais, pois inviabilizam a fixação de 50% a 70% do total desses nutrientes pelas plantas.

ZHAO *et al.* (2018) destacam que pesticidas convencionais, mesmo contendo ingredientes de alta atividade, apresentam uma baixa taxa de utilização efetiva entre 10% e 30% e uma alta taxa de perda entre 70% e 90%. Segundo o autor, esses números estimulam a recorrência das aplicações de defensivos para garantir um controle eficiente de pestes e de doenças na plantação, causando um aumento nos gastos e agravando o impacto na produção agrícola e no ambiente.

Estas são algumas das razões que levaram SHEN *et al.* (2019, p. 68) sinalizarem uma urgência no desenvolvimento de novos métodos que apresentem capacidade de superar os defeitos funcionais dos insumos agrícolas tradicionais a ponto de reduzir a overdose e a poluição residual gerada em áreas ambientais classificadas como não-alvo.



► VANTAGENS DAS FORMULAÇÕES COM LIBERAÇÃO CONTROLADA

Para MA *et al.* (2013, p. 5474), o uso adequado de fertilizantes pode ser assegurado por sistemas poliméricos com liberação controlada de nutrientes na água ou no solo destinados para o uso agrícola. Segundo os autores, essa tecnologia detém vantagens quando comparada aos métodos convencionais, pois permite a redução da toxicidade e do estresse da planta; a redução substancial de impactos ambientais no solo e na água; a redução no custo de aplicação; e a redução de danos nas sementes.

De acordo com SARKAR *et al.* (2019, p. 61), tanto polímeros sintéticos quanto polímeros naturais podem ser utilizados para desenvolver formulações de pesticidas com liberação controlada por reações químicas ou por mecanismos de dilatação. Segundo os autores, o progresso na ciência de polímeros permite que micelas nanométricas, géis nanométricos e hidrogéis possam ser utilizados como sistemas de liberação de pesticidas capazes de aumentar a eficácia contra os organismos-alvo e reduzir impactos ambientais.

Segundo MANI e MONDAL (2016, p. 281), geralmente, a liberação controlada de agentes ativos utilizados na agricultura é dependente de diversos fatores ambientais. Por isso, entender como a variação de energia térmica, a incidência de luz, a variação de pH, a presença de enzimas e/ou a alteração no potencial redox estimulam alterações na conformação física ou no comportamento químico de materiais responsivos é, de acordo com SHEN *et al.* (2019, p. 69), o caminho tecnologicamente promissor e relevante para a formulação de novos agroquímicos.

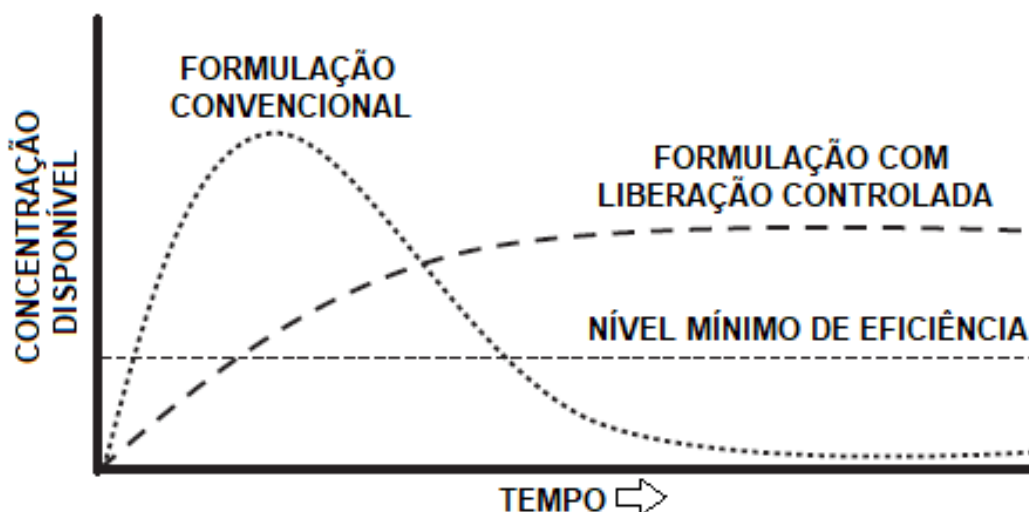
De acordo com SHEN *et al.* (2019, p. 68), o uso de sistemas poliméricos responsivos a estímulos para liberar insumos agrícolas de forma controlada e orientada ao alvo permite um aproveitamento eficiente dos agentes ativos ao garantir uma maximização de sua atividade biológica, a minimização de sua perda e redução da poluição residual. Para os autores, aplicar essa tecnologia significa ajustar a liberação do ingrediente ativo de acordo com os requisitos necessários e, ao mesmo tempo, prolongar a duração do seu efeito, melhorar a segurança para os organismos não-alvo e reduzir a perda por lixiviação do solo.

ROY *et al.* (2014, p. 454) e SARKAR *et al.* (2019, p. 49) destacam que, nos sistemas convencionais, a liberação de agroquímicos como os pesticidas é alta e favorece o aumento da concentração dessas substâncias além do nível ótimo desejado. Tal processo é seguido por um rápido esgotamento até atingir níveis mínimos para uma ação eficiente.



As formulações com liberação controlada apresentam um aumento atenuado da concentração e uma sustentação da dosagem de agente ativo por maior tempo. A diferença no perfil de concentração para essas duas formulações é ilustrada na figura 3.

Figura 3 – Perfil teórico de concentração: Formulação convencional x Liberação controlada

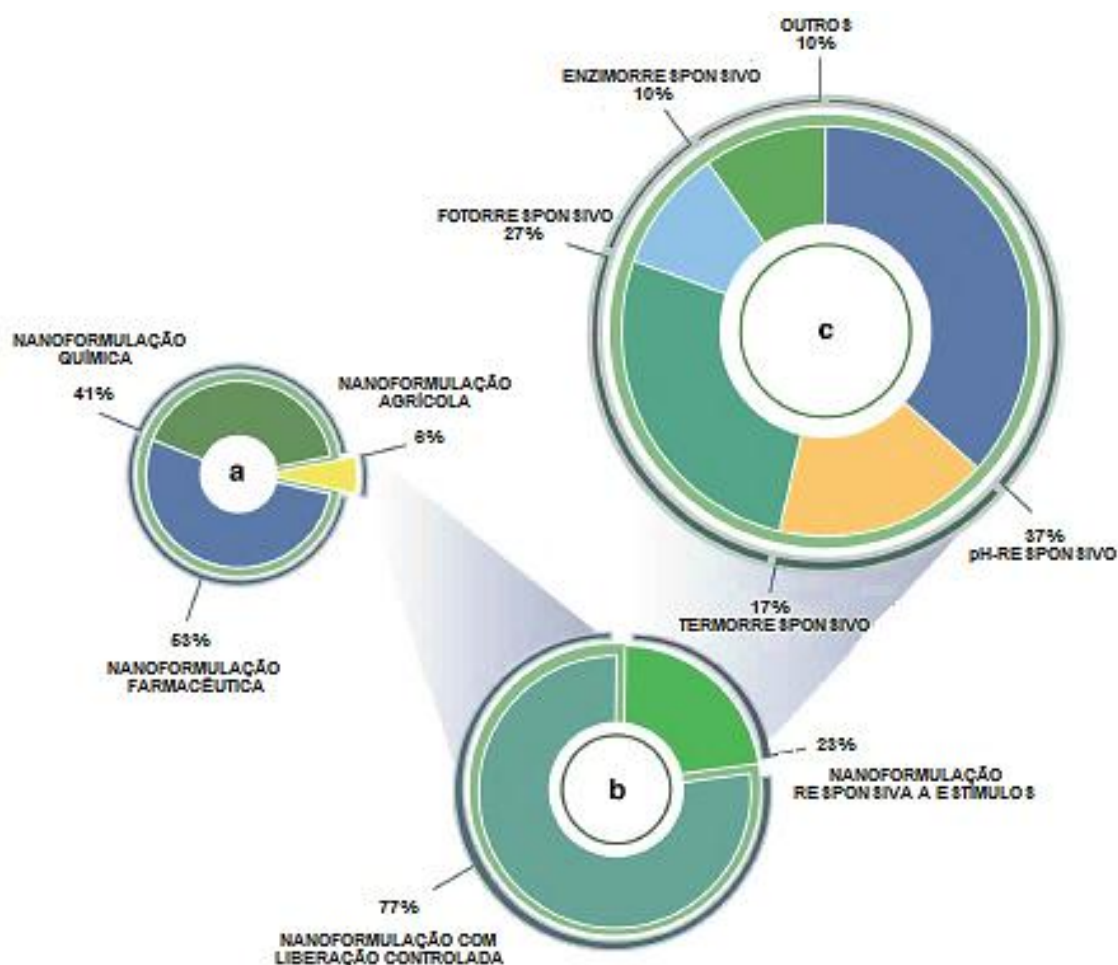


Fonte: Adaptado de SARKAR *et al.* (2019, p. 49)

CAMARA *et al.* (2019, p. 1) utilizaram a base de dados SCOPUS® para avaliar o uso de sistemas de liberação controlada nos setores agroindustriais entre 2009 e 2019 e constataram que apenas 6% dos resultados que abordavam formulações estavam correlacionadas a agroindústria, deste resultado, 77% correspondiam ao desenvolvimento de formulações com liberação controlada e 23% envolviam o uso de materiais responsivos a estímulos. Segundo os autores, considerando apenas os materiais sensíveis a estímulos, os materiais pH-responsivos foram os mais citados (37%) seguidos pelos fotorresponsivos (27%) e pelos termorresponsivos (17%). O restante era formado pela soma das citações aos materiais responsivos à presença de enzimas, à variação no potencial redox e a outros tipos de estímulos. A figura 4 ilustra esses resultados.



Figura 4 – Sistemas de liberação controlada nos setores agroindustriais de 2009 a 2019 – SCOPUS®






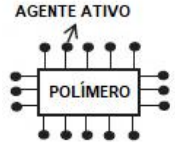

PALAVRAS-CHAVE UTILIZADAS:

a – *nanoformulations*b – *controlled release, stimuli-responsive nanoformulations*c – *pH, temperature, photo, enzymes, redox, magnetic*Fonte: Adaptado de CAMARA *et al.* (2019, p. 2)

A liberação controlada exibida por estruturas poliméricas é descrita por MANI e MONDAL (2016, p. 281), como um mecanismo de difusão. Nesse processo a força motriz pode ser um gradiente de concentração ou pressão ou uma combinação dos mesmos. Tais sistemas são divididos, por SARKAR *et al.* (2019, p. 49), em cinco classes como mostra a tabela 12, sendo que os dois principais tipos de sistemas difusivos utilizados na agricultura são o encapsulamento dos ingredientes ativos em uma membrana polimérica e a dispersão homogênea de ingredientes ativos em uma matriz monolítica polimérica.



Tabela 12 – Estruturas poliméricas de liberação controlada na agricultura

CLASSE	ESTRUTURA	REPRESENTAÇÃO
CÁPSULA	RESERVATÓRIOS FORMADOS POR MEMBRANA POLIMÉRICA	
TIRA		
MATRIZ MONOLÍTICA	INGREDIENTE ATIVO DISPERSO OU DISSOLVIDO NA MATRIZ POLIMÉRICA	
ESTRUTURA AGENTE ATIVO – POLÍMERO	INGREDIENTE ATIVO LIGADO COVALENTEMENTE A MATRIZ POLIMÉRICA	
ESTRUTURA GRANULAR REVESTIDA POR POLÍMERO	GRÂNULO IMPREGNADO POR INGREDIENTE ATIVO REVESTIDO POR FILME POLIMÉRICO	

Fonte: SARKAR *et al.* (2019, p. 49)



5. SISTEMAS POLIMÉRICOS AUTORREGENERATIVOS

A autorregeneração em materiais sintéticos é uma estratégia para contornar a degradação natural ou artificial em materiais cujo reparo ou substituição é economicamente desvantajoso, perigoso ou impossível. Além disso, a autorregeneração pode aumentar a vida útil, recompondo ou regenerando o material danificado [LI e MENG (2015, p. 1), AMENDOLA e MENEGHETTI (2012, p. XV)]. Os polímeros autorregenerativos são interessantes especialmente para aplicações de materiais em áreas externas, em regiões inacessíveis, como no fundo do mar ou em locais com exposição a condições físicas e químicas extremas como, por exemplo, ambientes que apresentam: alta corrosividade, alta intensidade de irradiação luminosa, radiação ionizante e/ou altas temperaturas.

Para polímeros autorregenerativos, o dano ao material polimérico é o estímulo para o desencadeamento do processo de autorreparação. BLAISZIK *et al.* (2010, p. 191) alertam sobre a possibilidade de danos ocorrerem durante a vida útil de polímeros e compósitos poliméricos causados por impacto, rachadura superficial, descolamento de fibras, ruptura de fibras, fratura transversal ou por cisalhamento, perfuração, corte profundo, fissuras e arranhões.

Os polímeros autorregenerativos podem ser divididos em duas categorias: autorregeneração extrínseca, baseada no uso de agentes de recuperação dispersos na matriz polimérica; e a autorregeneração intrínseca, fundada no condicionamento da matriz polimérica para promoção do reparo [BLAISZIK *et al.* (2010, p. 180)].

No processo extrínseco, após a ocorrência do dano, estruturas-reservatório como microcápsulas ou estruturas vasculares, na forma de microtúbulos, se rompem, liberando o agente de reparação. Em seguida, por processos de transferência de massa, o agente de reparação atinge o local danificado e promove a recuperação do material na presença de catalisadores dispersos na matriz polimérica. Entretanto, nesta metodologia, a repetibilidade do processo de recuperação é limitada pela quantidade de agentes estocada nas estruturas.

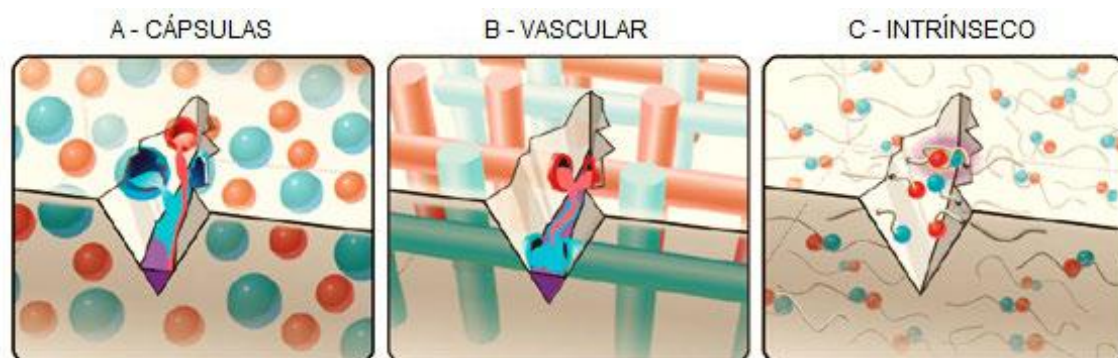
No modo intrínseco, a autorreparação ocorre pela reversibilidade de ligações químicas e/ou de interações físicas da cadeia polimérica, uma funcionalidade qualificada



por BLAISZIK *et al.* (2010, p. 181) como latente e que apenas é desencadeada como resposta ao dano. Neste tipo de sistema, o armazenamento de agente de reparação não é requerido, portanto evita-se problemas de integração e compatibilidade, permitindo a ocorrência de múltiplos eventos. Entretanto, os autores alertam que, na maioria dos sistemas intrínsecos, um pequeno volume de dano é requerido, pois assim, com uma maior proximidade das superfícies danificadas, as religações e/ou interações são permitidas. Caso contrário, outros mecanismos, como a memória de forma devem ser incorporados ao material para que a autorreparação intrínseca seja satisfatória.

A figura 5 ilustra as abordagens utilizadas para a autorregeneração. Na imagem A observa-se a metodologia extrínseca baseada em cápsulas. Na imagem B é possível notar a metodologia extrínseca baseada em vasos tubulares. Na figura C, destaca-se a metodologia intrínseca como a reversibilidade de ligações químicas covalentes ou a reversibilidade de interações físicas como as ligações de hidrogênio, as interações do tipo $\pi - \pi$ ou as interações iônicas.

Figura 5 – Abordagens utilizadas para a autorregeneração



Fonte: BLAISZIK *et al.* (2010, p. 182)

Na primeira década do século XX, apesar das poucas aplicações dos materiais autorregenerativos desenvolvidas até aquele momento estavam concentradas nos setores automotivo, aeroespacial e na construção civil, GOSH (2009, p. 23) previa que o uso de materiais autorregenerativos seria pervasivo em vários seguimentos industriais. Na década seguinte, a utilização dos polímeros autorregenerativos confirmou ser detentora de futuro ao se fazer presente em diversos setores econômicos como ilustra a tabela 13.



Tabela 13 – Campos de aplicação para polímeros autorregenerativos

SETOR	APLICAÇÃO	SETOR	APLICAÇÃO
CONSTRUÇÃO CIVIL	<ul style="list-style-type: none"> • ASFALTO • CONCRETO 	INDÚSTRIA AEROESPACIAL	<ul style="list-style-type: none"> • PEÇAS E COMPONENTES DE SATÉLITES • ESTRUTURAS ESPACIAIS • AERONAVES
DEFESA	<ul style="list-style-type: none"> • EQUIPAMENTOS MILITARES • PROTEÇÃO BALÍSTICA 	INDÚSTRIA DE TINTAS E REVESTIMENTOS	<ul style="list-style-type: none"> • PROTEÇÃO CONTRA ABRASÃO • PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO • SUPERFÍCIES IMPERMEÁVEIS
MEDICINA BIOMEDICINA FARMACOLOGIA	<ul style="list-style-type: none"> • ADESIVO CARDÍACO • ADESIVO PARA TECIDO • ADESIVO TRANSDÉRMICO • DISPOSITIVOS MÉDICOS • ENGENHARIA DE TECIDOS • ENTREGA DE FÁRMACOS • ESTRUTURAS CARDIO-VASCULARES • SELANTE DE TECIDO • TRATAMENTO DE FERIDAS 	INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS	<ul style="list-style-type: none"> • ESTRUTURAS ONSHORE • ESTRUTURAS SUBMARINAS • RECOBRIMENTO DE OLEODUTOS
ROBÓTICA	<ul style="list-style-type: none"> • ATUADORES • MÚSCULOS ARTIFICIAIS • SENSORES 	INDÚSTRIA AUTOMOTIVA	<ul style="list-style-type: none"> • CORREIAS • PEÇAS E COMPONENTES • PNEUS • VIDROS
ENERGIA	<ul style="list-style-type: none"> • CAPACITORES • CONDUTORES • TURBINAS EÓLICAS E PÁS 	INDÚSTRIA NAVAL	<ul style="list-style-type: none"> • PEÇAS E COMPONENTES DE EMBARCAÇÕES
INDÚSTRIA ELETRÔNICA	<ul style="list-style-type: none"> • <i>DISPLAY</i> FLEXÍVEIS • PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESSOS • PROTEÇÃO DE COMPONENTES ELETRÔNICOS 	PROCESSOS QUÍMICOS E FÍSICOS	<ul style="list-style-type: none"> • ELETRODOS • MEMBRANAS

Fonte: CALLEIA e ARAUJO (2018, p. 86)



6. METODOLOGIA

A prospecção tecnológica auxilia na identificação de tecnologias promissoras a partir da interpretação de dados e da formulação de cenários futuros. Segundo BORSCHIVER e SILVA (2016, p. 29), o estudo de futuro é um processo dinâmico com alto grau de especulação, multidisciplinaridade e interdisciplinaridade que serve para antever o comportamento tecnológico e auxiliar na tomada de decisões no presente.

Isto posto, optou-se em particionar a metodologia conforme ilustra a segmentação exposta na figura 6 almejando transformar os resultados obtidos em conhecimento, retratando os conceitos e tecnologias que estruturam o estudo e possibilitam a criação de um mapa de conhecimento a partir de um processo prospectivo.

Figura 6 – Fases da prospecção tecnológica



Fonte: Adaptado de BORSCHIVER e SILVA (2016, p. 73)

A pré-prospecção é uma busca preliminar para acúmulo de informações sobre o tema, uma pesquisa menos direcionada, realizada em bases de busca convencionais. Seus resultados fomentam a etapa seguinte chamada de prospecção, uma pesquisa específica realizada em base de dados especializadas e que permite uma análise aprofundada do objeto de estudo. Desta forma, a prospecção tecnológica se faz útil para gerar informações sobre a trajetória do tema abordado neste estudo.



6.1. PRÉ-PROSPECÇÃO

Na etapa de pré-prospecção foram utilizados mecanismos de pesquisa de grande difusão no mercado como as ferramentas da empresa GOOGLE LLC® para promover uma busca aleatória a respeito do tema proposto neste trabalho. Os motores de pesquisa utilizados foram o GOOGLE TRENDS® e o GOOGLE SCHOLAR®. Nesta etapa, a proposta é averiguar se há relevância para o trabalho a utilização das palavras-chave *SENSITIVE*, *RESPONSIVE*, *INTELLIGENT* e *SMART* vinculadas ao subtema *POLYMER*.

No GOOGLE TRENDS® a pesquisa foi conduzida para observar a frequência que os termos “*SENSITIVE POLYMER*”, “*RESPONSIVE POLYMER*”, “*INTELLIGENT POLYMER*” e “*SMART POLYMER*” aparecem em pesquisas feitas na WEB entre 01 de janeiro de 2015 e 31 de dezembro de 2019. No GOOGLE TRENDS® um valor de 100 representa o pico de popularidade de um termo. Um valor de 50 significa que o termo teve metade da popularidade. Uma pontuação de 0 significa que não havia dados suficientes sobre o termo.

Com o GOOGLE SCHOLAR®, a intenção era observar a quantidade de documentos científicos produzidos entre 2015 e 2019 que contém algum dos termos “*SENSITIVE POLYMER*”, “*RESPONSIVE POLYMER*”, “*INTELLIGENT POLYMER*” e “*SMART POLYMER*”. Neste caso, cada termo foi pesquisado individualmente e os resultados anuais de quantidade de documentos foram anotados. Cabe ressaltar que a pesquisa feita dessa forma pode conter repetição de documentos, pois mais de um termo pode aparecer em um mesmo artigo.

6.2. PROSPECÇÃO

A busca direcionada em bases de dados especializadas foi norteadada pelos resultados obtidos na etapa pré-prospectiva. Para a produção de conhecimento, a etapa de prospecção foi dividida em duas: definição da estratégia – busca orientada e análise dos resultados – organização das informações.

► DEFINIÇÃO DA ESTRATÉGIA

O intuito dessa etapa é perceber a dinâmica de difusão do conhecimento e sua aplicação tecnológica avaliando os resultados e alocando sua concretização e maturidade em períodos como mostra a tabela 14. Assim, a patentometria ou análise de patentes permitirá a interpretação do desenvolvimento atual do tema enquanto a bibliometria ou



estudo de artigos científicos facilitará inferir sobre caminhos que poderão ser tomados pela tecnologia em questão.

Tabela 14 – Tipos de dados analisados e alocação no tempo

DADOS ANALISADOS	PERÍODO
Patentes concedidas	Curto prazo (0 – 5 anos)
Pedidos de patentes	Médio prazo (6 – 10 anos)
Artigos científicos	Longo prazo (> 10 anos)

Fonte: Adaptado de BORSCHIVER e SILVA (2016, p. 78)

Para o Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI), a globalização e a extrema competitividade são marcas de uma Era do Conhecimento em que ciência e tecnologia são fundamentais para o sucesso econômico. O Instituto destaca que o gerenciamento de informações estratégicas é essencial para o progresso de organizações e a utilização de patentes se torna comum “como insumo estratégico de importância fundamental em suas atividades competitivas, tais como: desenvolvimento de novas tecnologias, monitoramento de concorrentes, identificação de tendências tecnológicas, investimentos”. [<http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/informacao/busca-de-patentes> Acessado em: 12/05/2020]

Segundo o INPI a pesquisa de documentos patentários concedidos e solicitados permite entender o desenvolvimento tecnológico em determinadas áreas, as rotas tecnológicas usadas e outros dados importantes para empreendedores inovar. Portanto, a fim de verificar o avanço tecnológico e obter informação mercadológica utilizou-se patentes como indicadores de inovação para medir resultados de pesquisa e desenvolvimento.

Em consonância, a pesquisa em repositórios de artigos científicos também é importante para o desenvolvimento da ciência. Segundo BORSCHIVER e SILVA (2016, p. 81), o artigo científico é um veículo de transmissão do conhecimento produzido pelos pesquisadores, servindo como base literária para legitimar estudos existentes e apoiar novas pesquisas. De acordo com as autoras, como documento informativo, o artigo



científico é o insumo da atividade científica, um meio preferencial da difusão formal do conhecimento gerado nas ciências naturais.

De acordo com o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, a quantidade de artigos científicos é um dos indicadores da produção científica nacional. Segundo o Ministério, os dados são analisados e comparados com os da produção técnica, permitindo avaliar, por exemplo, a capacidade do país de gerar conhecimento científico que dispõe direcionando-o para alcançar avanços tecnológicos.

O MCTIC indica que a quantidade de citações a artigos pode ser tomada como um indicador da visibilidade da produção de determinada unidade a ser analisada (um país, uma instituição ou grupo de pesquisa), refletindo a sua influência ou a sua relevância na pesquisa desenvolvida.

Neste trabalho, para tratar a temática que envolve os polímeros responsivos, serão admitidos, como de possível implementação à curto prazo, àquelas tecnologias que estejam descritas em patentes concedidas, enquanto que, para um panorama de entrada no mercado à médio prazo, serão aceitas àquelas tecnologias que estejam descritas em patentes solicitadas e que ainda não foram concedidas. Por último, concepções tecnológicas exploradas em documentos técnicos como os artigos científicos serão consideradas para aplicação mercadológica à longo prazo.

- **METODOLOGIA PARA BUSCA DE PATENTES**

A ferramenta PATENT INSPIRATION® foi definida como fonte de dados para a pesquisa à curto e à médio prazo, por usar o DOCDB do European Patent Office (EPO) como base de dados, tornando-a abrangente, e por permitir verificações avançadas com a combinação de filtros e operadores booleanos de forma organizada e simples.

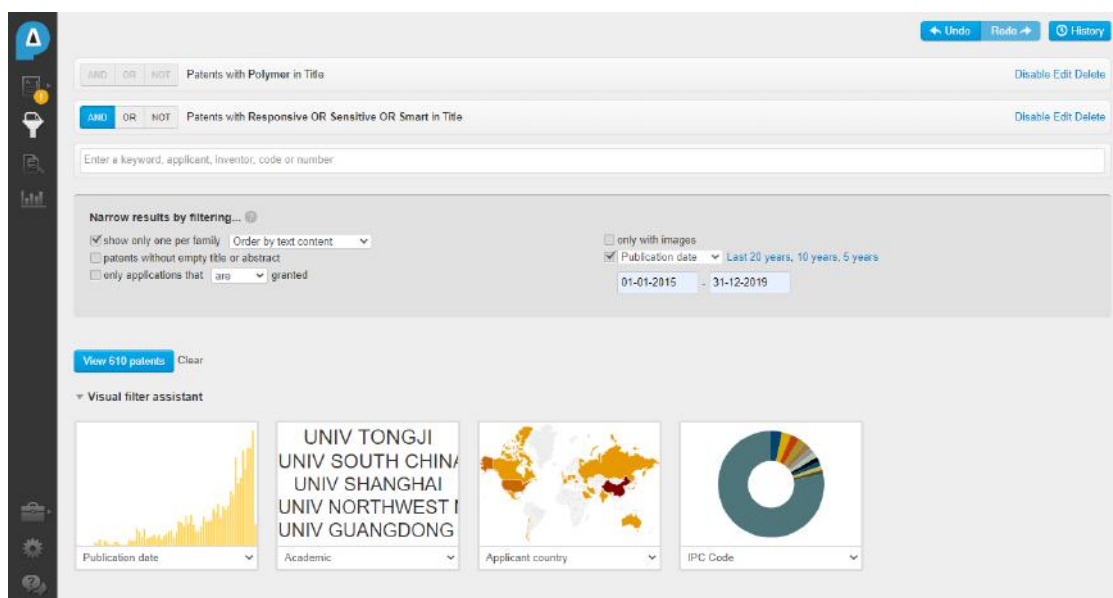
Para aumentar a sensibilidade da busca e gerar resultados condizentes com o foco da pesquisa optou-se por seguir um planejamento de pesquisa direcionado para as patentes cujos títulos continham combinações das palavras-chave: *RESPONSIVE*, *SENSITIVE* e *SMART* com a palavra específica *POLYMER* cujas datas de publicação estavam compreendidas entre 01 de janeiro de 2015 e 31 de dezembro de 2019.

A base de dados PATENT INSPIRATION® permitiu a organização de documentos patentários em famílias que descreviam ou correlacionavam o mesmo invento em publicações em diferentes países, sem a necessidade de *softwares* específicos para o



tratamento dos dados. Portanto, documentos redundantes foram retirados da pesquisa ao autorizar a opção de avaliar apenas um documento por família conforme ilustra a figura 7.

Figura 7 – Palavras-chave e filtros utilizados no PATENT INSPIRATION®



Fonte: PATENT INSPIRATION®

- **METODOLOGIA PARA BUSCA DE ARTIGOS**

Segundo o Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, na base WEB OF SCIENCE® estão dispostos artigos científicos e outros documentos, passíveis de citação, publicados em um conjunto de periódicos e eventos científicos que atendem a determinados critérios de visibilidade em suas respectivas áreas. Porém, segundo o próprio MCTIC, a base SCIVERSE SCOPUS®, produto da empresa Elsevier, indexa, anualmente, um maior número de documentos bibliométricos que a base WEB OF SCIENCE® e pode ser especialmente indicada para cobrir áreas do conhecimento que não estão inseridas na base da CLARIVATE ANALYTICS. [https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/indicadores/detalhe/Producao_Cientifica/otas/producao_cientifica.html?searchRef=science&tipoBusca=expressaoExata Acessado em 12/05/2020].

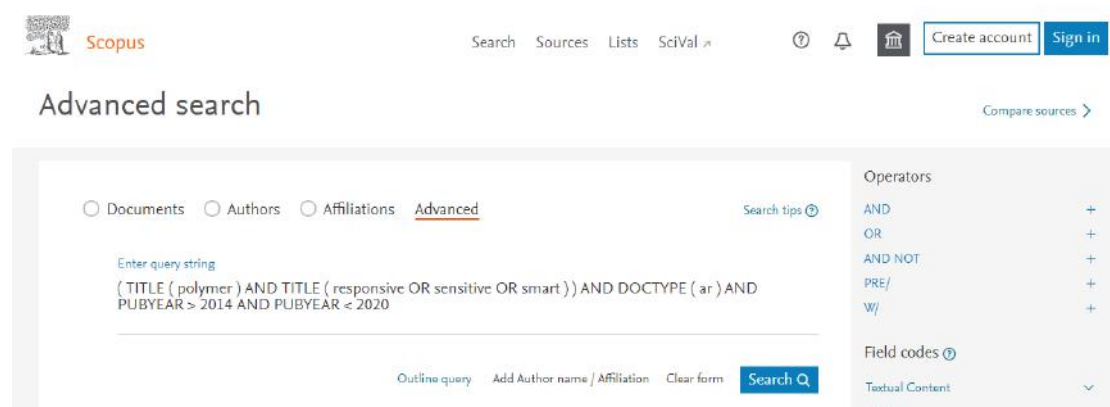
Deste modo, a base SCIVERSE SCOPUS®, foi escolhida como ferramenta de pesquisa à longo prazo por oferecer novas perspectivas em avaliação de periódicos e por permitir o uso de ferramentas inteligentes de avaliação.



Portanto, para compreender o presente e inferir sobre os desafios futuros acerca do tema deste projeto, utilizou-se a análise quantitativa de produção científica entre 2015 e 2019 como fonte de informação. A utilização da base de dados mencionada seguiu o mesmo planejamento de pesquisa usado na patentometria objetivando produzir uma busca com maior simetria. Por causa da pandemia gerada pela disseminação do SARS-CoV-2, esperava-se que a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais fossem afetados e, portanto, optou-se por analisar o ano de 2020 a parte.

Para gerar uniformidade na busca utilizou-se expressões de concatenação (AND, OR) assim como o código TITLE como filtro para direcionar a busca para os artigos cujos títulos contém as palavras-chave *RESPONSIVE*, *SENSITIVE* e *SMART* combinadas com a palavra específica *POLYMER* com publicação entre 2015 e 2019 conforme a figura 8.

Figura 8 – Palavras-chave e filtros utilizados no SCIVERSE SCOPUS®



The screenshot displays the Scopus Advanced search interface. At the top, there is a navigation bar with the Scopus logo, search options (Search, Sources, Lists, SciVal), and user account options (Create account, Sign in). The main heading is "Advanced search" with a "Compare sources" link. Below the heading, there are radio buttons for "Documents", "Authors", "Affiliations", and "Advanced" (which is selected). A "Search tips" link is also present. The search query is entered in a text box: `{ TITLE (polymer) AND TITLE (responsive OR sensitive OR smart) } AND DOCTYPE (ar) AND PUBYEAR > 2014 AND PUBYEAR < 2020`. Below the query box are links for "Outline query", "Add Author name / Affiliation", "Clear form", and a "Search" button. On the right side, there is a sidebar with "Operators" (AND, OR, AND NOT, PRE/, W/) and "Field codes" (Textual Content).

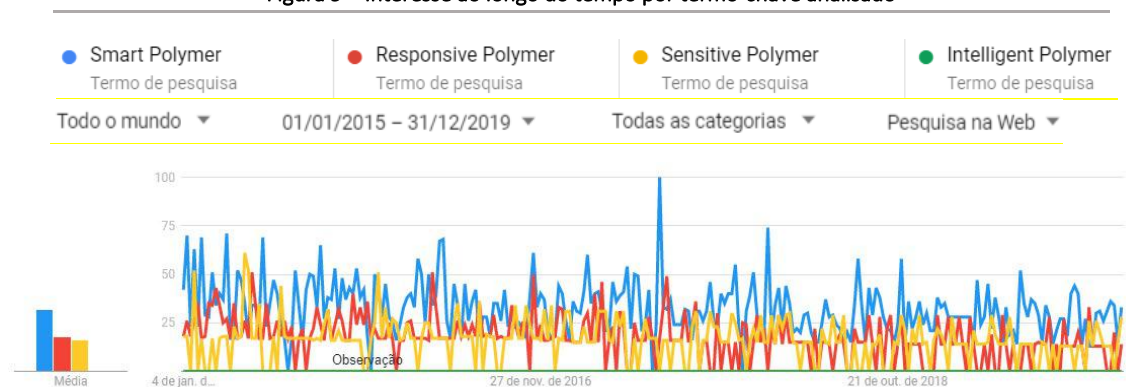
Fonte: SCIVERSE SCOPUS®



7. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O Mapeamento tecnológico realizado na base do GOOGLE TRENDS® destaca que a popularidade das combinações imputadas no motor de busca tem a seguinte ordem de significância: “SMART POLYMER” (gráfico azul), “RESPONSIVE POLYMER” (gráfico vermelho), “SENSITIVE POLYMER” (gráfico amarelo). A combinação “INTELLIGENT POLYMER” (linha verde) não apresentou resultado significativo para o período estipulado.

Figura 9 – Interesse ao longo do tempo por termo-chave analisado



Fonte: GOOGLE TRENDS® (<https://trends.google.com.br/trends>)

Segundo a tabela 15, as palavras-chave RESPONSIVE, SENSITIVE e SMART foram as melhores escolhas para descrever a tecnologia foco deste relatório, pois representam 95,85% dos documentos reportados no motor de busca.

Tabela 15 – Total de publicações entre 2015 e 2019

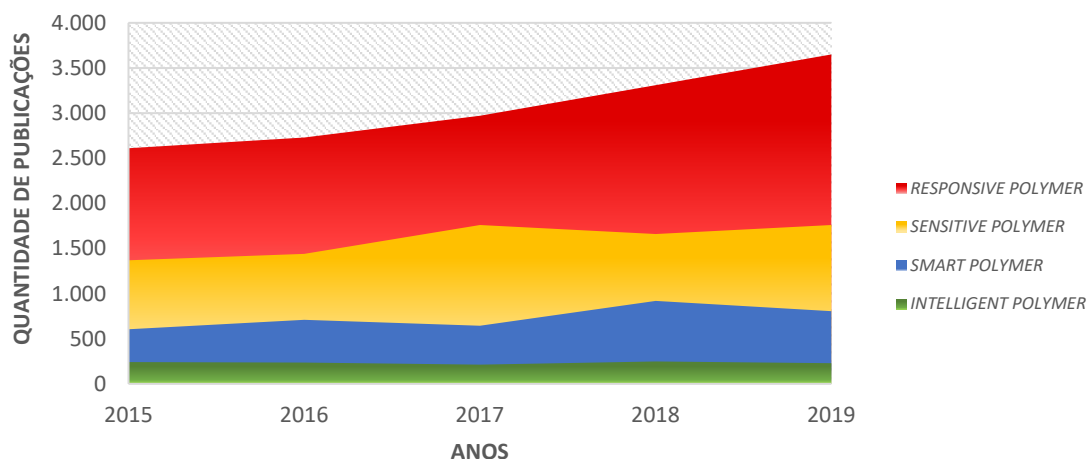
PESQUISA	2015	2016	2017	2018	2019	SUBTOTAL	%
"RESPONSIVE POLYMER"	2.610	2.730	2.970	3.310	3.650	15.270	54,33
"SENSITIVE POLYMER"	1.370	1.440	1.760	1.660	1.760	7.990	28,43
"SMART POLYMER"	604	709	643	919	805	3.680	13,09
"INTELLIGENT POLYMER"	242	235	213	248	229	1.167	4,15
						TOTAL	28.107
							100

Fonte: GOOGLE SCHOLAR® (<https://scholar.google.com/>)



Mesmo que esta pesquisa possa apresentar resultados repetidos, ela está em consonância com o GOOGLE TRENDS®, pois a pesquisa no GOOGLE SCHOLAR® também colocou em evidência a pouca significância da combinação “*INTELLIGENT POLYMER*” como *input* para buscar documentos relacionados com o tema proposto. Segundo esta ferramenta, “*INTELLIGENT POLYMER*” representa 4,15% dos documentos reportados no motor de busca.

Figura 10 – Quantidade de publicações entre 2015 e 2019 por termos-chave pesquisados



Fonte: GOOGLE SCHOLAR® (<https://scholar.google.com/>)

- **ANÁLISE DE PATENTES**

A análise dos documentos de patente sobre polímeros responsivos provenientes do PATENT INSPIRATION® foi distribuída de acordo com as informações contidas em cada documento patentário em dois graus de especificação, uma metodologia que facilita a descrição do estado da arte e assim permitir um melhor entendimento da importância do tema deste relatório.

Para crivar cada documento, o *software* EXCEL® da MICROSOFT CORPORATION® foi utilizado como ferramenta de gerenciamento e análise de dados. Em um nível 01, foram identificados dados de país de origem ou prioridade, perfil de depositante, depositante e datas de publicação e concessão, se for o caso. Em um nível 2, a proposta é o detalhamento das informações mantendo o foco na tecnologia proposta para material polimérico responsivo identificando informações sobre o seu conteúdo técnico como tipo de estímulo, setor impactado e tipo de aplicação. Para fim demonstrativo, foram selecionadas 16 patentes dentre as mais variadas aplicações encontradas para exemplificar a análise de dados realizada como ilustra a tabela 16.



Tabela 16 – Metodologia utilizada para a análise de patentes

NÍVEL 01						NÍVEL 02		
CARACTERÍSTICAS GERAIS						TECNOLOGIA		
CÓDIGO	PUBLICAÇÃO	TÍTULO	PAÍS (PRIORIDADE)	PERFIL DO DEPOSITANTE	DEPOSITANTE	ESTÍMULO	SETOR IMPACTADO	TIPO DE APLICAÇÃO
	CONCESSÃO							
SG10201503525TA	28/06/2015 -	STIMULUS RESPONSIVE POLYMERS FOR THE PURIFICATION OF BIOMOLECULES	SINGAPURA	EMPRESA	EMD MILLIPORE CORP	ENERGIA ELÉTRICA POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	QUÍMICA ANALÍTICA	PURIFICAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS
JP2015156824A	02/09/2015 -	CELL CULTURE DEVICE USING TEMPERATURE- RESPONSIVE POLYMER	JAPÃO	UNIVERSIDADE	TOKYO INST TECH	ENERGIA TÉRMICA	BIOQUÍMICA	CULTURA CELULAR
KR20160037607A	05/04/2016 -	POLY (LACTIC ACID-CO- GLYCOLIC ACID) MICROPARTICLES CONTAINING PH SENSITIVE POLYMER AND METHOD FOR PREPARING THEREOF	CORÉIA DO SUL	UNIVERSIDADE	CATHOLIC UNIV KOREA INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	FARMACOLOGIA	TRANSPORTE DE MATERIAIS LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS
CN105859957A	16/08/2016 -	ADJUSTABLE-TRANSITION- TEMPERATURE FLEXIBLE TEMPERATURE-SENSITIVE POLYMER MATERIAL FOR TEXTILES	CHINA	UNIVERSIDADE	ZHEJIANG SCI-TECH UNIV	ENERGIA TÉRMICA	TÊXTIL	ENGENHARIA TÊXTIL
WO2019213150A1	06/11/2019 -	STIMULI-RESPONSIVE PEG- LIKE POLYMER-BASED DRUG DELIVERY PLATFORM	ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA	UNIVERSIDADE	UNIV DUKE	ENERGIA TÉRMICA	FARMACOLOGIA	TRANSPORTE DE MATERIAIS LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS
CN110511322A	28/11/2019 -	INTERPENETRATING NETWORK POLYMER MICROGEL WITH FAST GLUCOSE RESPONSE AND PREPARATION METHOD THEREOF	CHINA	UNIVERSIDADE	UNIV NORTHWESTERN	CONCENTRAÇÃO DE GLUCOSE	FARMACOLOGIA	TRATAMENTO DE DIABETES

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®



Tabela 16 – Metodologia utilizada para a análise de patentes (continuação)

NÍVEL 01						NÍVEL 02		
CARACTERÍSTICAS GERAIS						TECNOLOGIA		
CÓDIGO	PUBLICAÇÃO	TÍTULO	PAÍS (PRIORIDADE)	PERFIL DO DEPOSITANTE	DEPOSITANTE	ESTÍMULO	SETOR IMPACTADO	TIPO DE APLICAÇÃO
	CONCESSÃO							
US2015018440A1	14/01/2015 16/04/2018	TEMPERATURE-RESPONSIVE POLYMER PARTICLES IN PROTEIN SEPARATION APPLICATIONS	ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA	UNIVERSIDADE	UNIV MONASH	ENERGIA TÉRMICA	CROMATOGRAFIA	SEPARAÇÃO DE PROTEÍNAS
US2015361241A1	16/12/2015 10/09/2018	STIMULI-RESPONSIVE POLYMER COMPOSITES	ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA	UNIVERSIDADE	UNIV LOUISVILLE RES FOUND INC	ENERGIA TÉRMICA	ELETROELETÔNICOS	CIRCUITOS
CN105498694A	19/04/2016 29/11/2016	TEMPERATURE-SENSITIVE POLYMER-COATED METAL ORGANIC FRAMEWORK MAGNETIC MATERIAL AND APPLICATION THEREOF	CHINA	EMPRESA	SHANDONG ANALYSIS & TECH CT	ENERGIA TÉRMICA	AMBIENTAL	SEPARAÇÃO DE POLUENTES
US2017326790A1	15/11/2017 30/09/2019	ADDITIVE MANUFACTURING USING STIMULI-RESPONSIVE HIGH-PERFORMANCE POLYMERS	ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA	PESSOA FÍSICA + UNIVERSIDADE	LEE CHANG-UK; GOETZ ADAM EDWARD; ASHIKARI YOSUKE; BOYDSTON ANDREW JACKSON; GANTER MARK A; STORTI DUANE WILLIAM; RICOH CO LTD; UNIV WASHINGTON	ENERGIA TÉRMICA	MANUFATURA ADITIVA	MATERIAIS EM 3D
CN109187688A	10/01/2019 25/03/2019	OPTICALLY CONTROLLED POLYMER SENSITIVE MEMBRANE ELECTROCHEMICAL DETECTION METHOD AND DEVICE THEREOF	CHINA	UNIVERSIDADE	YANTAI INST COASTAL ZONE RES CAS	ENERGIA ELÉTRICA	QUÍMICA ANALÍTICA	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA
MX2013014436A	31/03/2015 20/08/2018	MODIFICATION OF POLYURETHANE WITH STIMULI-SENSITIVE POLYMERS BIOCOMPATIBLE FOR LOADING AND TRANSFERRING DRUGS	ESPAÑA	UNIVERSIDADE	UNIV NACIONAL AUTÔNOMA DO MÉXICO	ENERGIA TÉRMICA POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	FARMACOLOGIA	TRANSPORTE DE MATERIAIS LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®



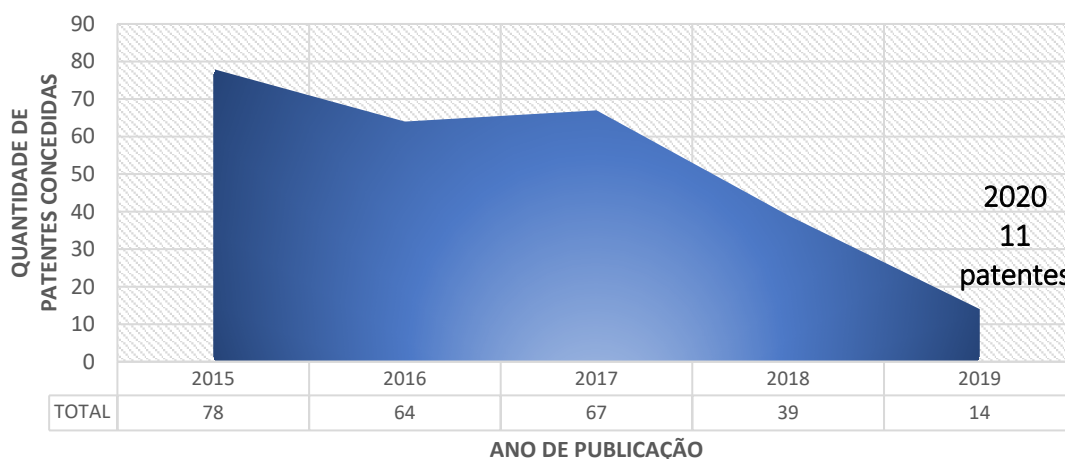
► ANÁLISE POR QUANTIDADE DE DOCUMENTOS

O PATENT INPIRATION® indicou que, dentre seus dados, 610 documentos patentários seriam pertinentes ao tema. Segundo a base, deste montante, 280 são patentes concedidas e 330 são patentes solicitadas entre 2015 e 2019. Como 2020 foi marcado pela pandemia causada pelo SARS-CoV-2, esperava-se que a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais fossem afetados e, portanto, optou-se por analisar o ano de 2020 a parte.

É importante informar que, após a leitura dos 610 documentos, foram excluídas 38 patentes por não apresentar correlação com o tema pesquisado. Portanto, foi necessário utilizar o operador lógico *NOT* para excluir, por código de publicação, tais documentos e reduzir o montante a 572 documentos, dos quais 262 são patentes concedidas e 310 são patentes solicitadas, entre 2015 e 2019. Em 2020, apenas 11 patentes foram concedidas e o número de novas solicitações atingiu 137 documentos.

A partição temporal imposta nesse relatório mostrou que a aplicabilidade em curto prazo para a tecnologia dos SPRs apresenta uma queda de 82,05%. Este valor é obtido quando se compara a quantidade máxima de patentes concedidas pontuada em 2015 e o seu valor mínimo apresentado em 2019 como ilustra a figura 11.

Figura 11 – Quantidade de patentes concedidas entre 2015 e 2019



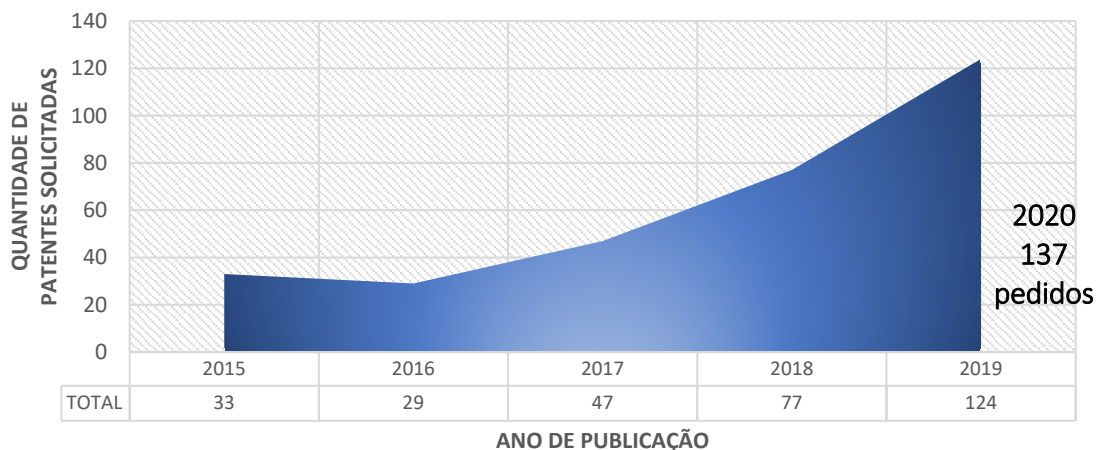
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®

Entretanto, quando o foco é a aplicabilidade a médio prazo, o uso de polímeros com capacidade responsiva apresenta um aumento significativo de 427,59%. Este valor



é obtido quando se compara a quantidade mínima de patentes solicitadas pontuada em 2016 e o seu valor máximo apresentado em 2019, como ilustra a figura 12.

Figura 12 – Quantidade de patentes solicitadas entre 2015 e 2019



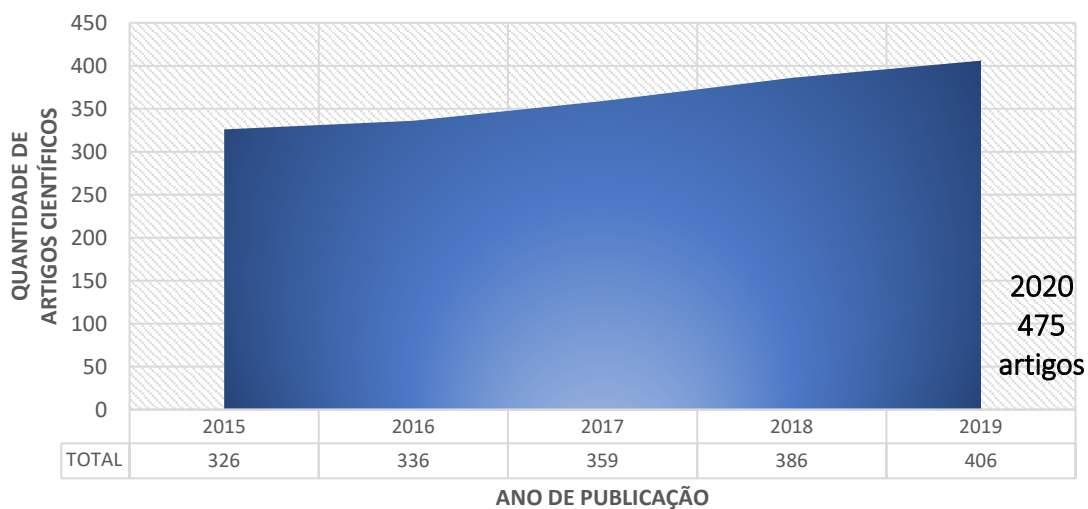
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®

A disparidade da aplicabilidade em curto e médio prazos indica que, apesar de uma queda no número de concessões de patentes nos últimos anos, a inovação associada a essa tecnologia permite inferir que polímeros responsivos a estímulos e suas derivações tecnológicas estarão em maior evidência a partir do quinquênio 2026 – 2030. A figura 8 mostra um incremento médio de aproximadamente 62,0% no número de novas solicitações a cada ano entre 2016 e 2019, um fator expressivo que, caso seja mantido nos próximos anos, resultará em um crescimento significativo na quantidade de patentes concedidas em médio prazo.

A base SCIVERSE SCOPUS® indicou a existência de 1810 artigos científicos sobre o tema entre 2015 e 2019. A aplicabilidade em longo prazo foi medida pela quantidade de artigos científicos que a base SCIVERSE SCOPUS® indicou como pertinentes ao tema. A figura 13 destaca uma curva ascendente com crescimento linear que confirma a afirmação sobre a importância futura do uso de polímeros que apresentam sensibilidade a estímulos. Comparando o valor mínimo apresentado em 2015 e o valor máximo em 2019, há um aumento de 24,54% no número de artigos científicos publicados. Em 2020, a pesquisa confirmou a existência de 475 documentos.



Figura 13 – Quantidade de artigos científicos entre 2015 e 2019



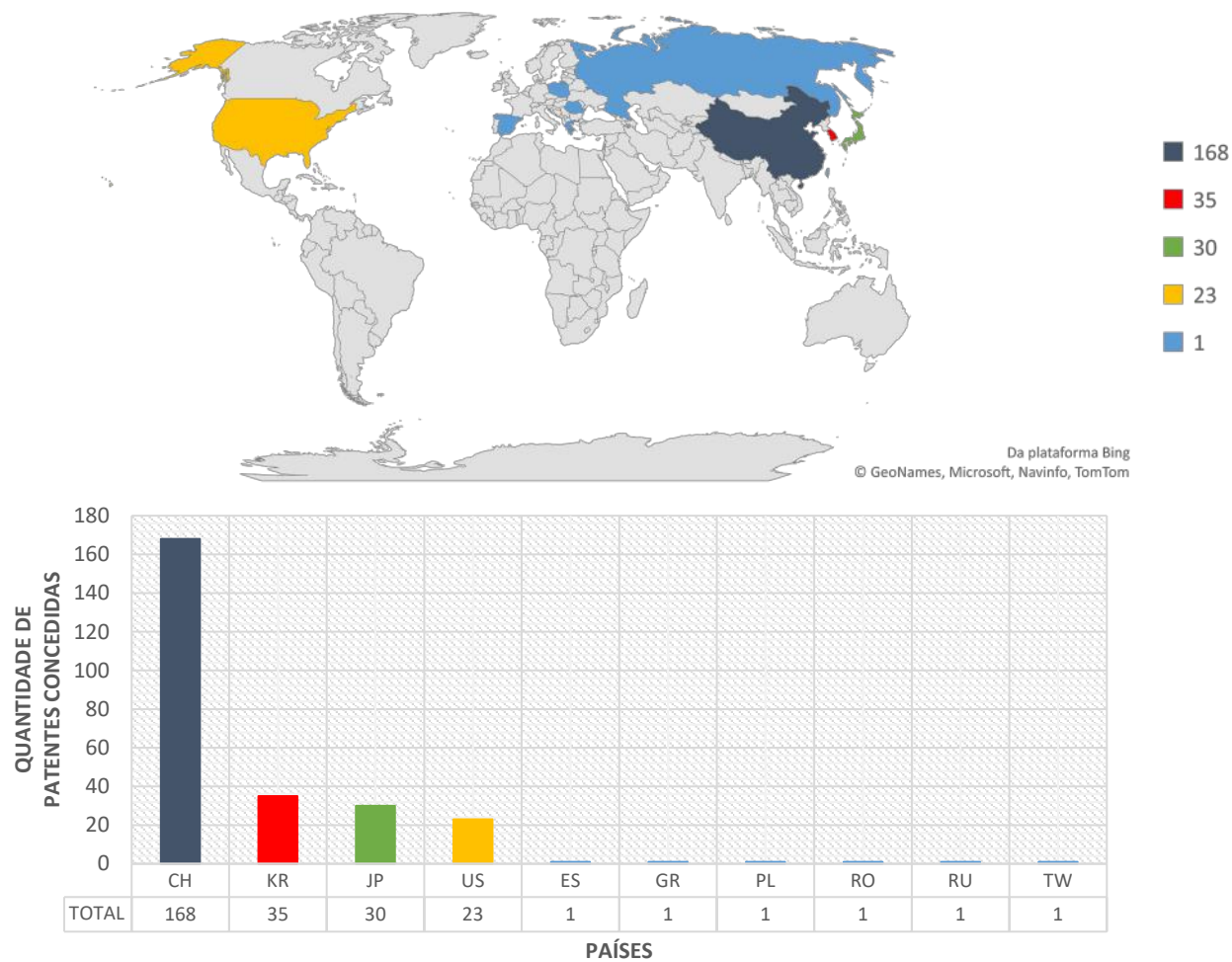
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do SCIVERSE SCOPUS®

► ANÁLISE POR PAÍS

Outra análise sobre as patentes foi realizada com base nos países detentores de tais documentos. Esta análise é de suma importância para entender a propagação dessa tecnologia no mundo. Em um panorama de curto prazo, a pesquisa no PATENT INSPIRATION® mostrou que, prioritariamente, o desenvolvimento de polímeros responsivos está centrado em quatro países: República Popular da China (CH), Coreia do Sul (KR), Estados Unidos da América (US) e Japão (JP). De acordo com a base, 97,70% dos documentos patentários concedidos pertencem a esses países. O restante, 2,30%, é dividido igualmente entre Espanha (ES), Grécia (GR), Polônia (PL), Romênia (RO), Rússia (RU) e Taiwan (TW). A figura 14 ilustra com detalhes a distribuição da concessão desses documentos no mundo.



Figura 14 – Quantidade de patentes concedidas por país entre 2015 e 2019



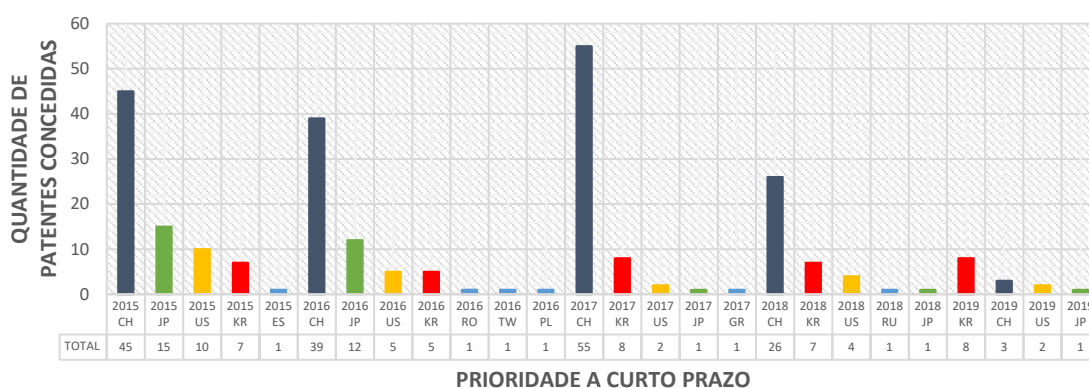
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®



A análise baseada nos países detentores das patentes concedidas mostrou que, entre 2015 e 2019, os países asiáticos são os maiores detentores de patentes concedidas. A pesquisa registrou que 64,12% desses documentos tem prioridade de proteção na República Popular da China, o que é um valor representativo, indicando que este é o principal sítio de desenvolvimento de polímeros responsivos para o quinquênio 2021 – 2025.

Ainda sobre a prioridade na concessão de patentes, a figura 15 mostra que a República Popular da China permanece como líder anual entre 2015 e 2018, porém, a Coreia do Sul mostrou um crescimento importante ao sair do quarto lugar no biênio 2015 – 2016, figurando o segundo lugar no biênio 2017 – 2018 e alcançar o maior número de patentes concedidas no ano de 2019 após uma queda significativa da China.

Figura 15 – Distribuição anual das patentes concedidas entre 2015 e 2019

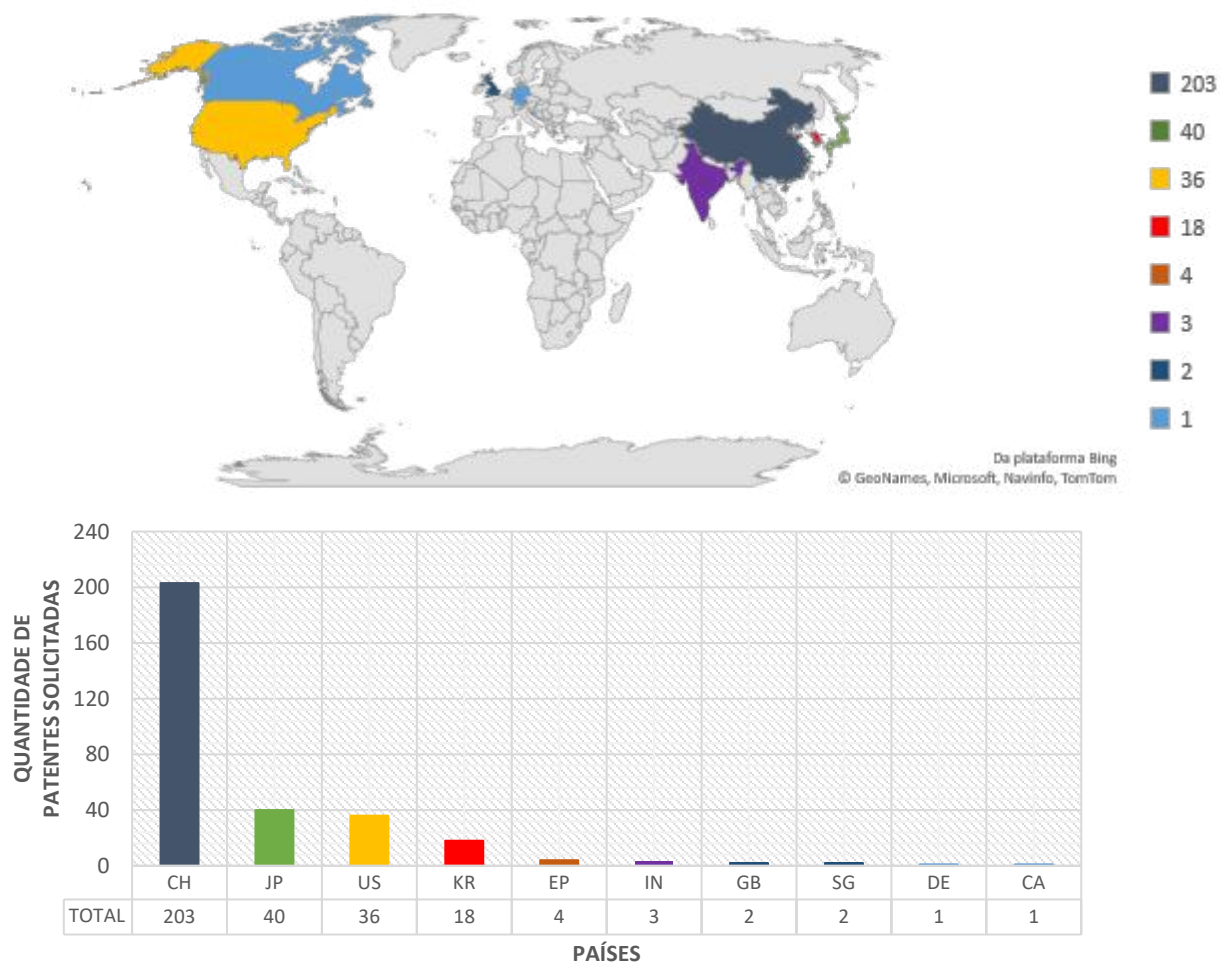


Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®

Por outro lado, a análise dos países com solicitações de patentes permite inferir se há o surgimento de novos mercados em médio prazo. A pesquisa no PATENT INSPIRATION® mostrou que a República Popular da China (CH), o Japão (JP), os Estados Unidos da América (US) e a Coreia do Sul (KR) permanecem como os principais países desenvolvedores de tecnologia ligada ao uso de polímeros responsivos. De acordo com a base, 95,81% das patentes solicitadas pertencem a esses países. O restante, 4,19%, está distribuído entre o Escritório Europeu de Patentes (EP) e os novos entrantes: Índia (IN), Reino Unido (GB), Singapura (SG), Alemanha (DE) e Canadá (CA). A figura 16 ilustra com detalhes a distribuição das patentes solicitadas no mundo de acordo com a prioridade de proteção dessas tecnologias.



Figura 16 – Quantidade de patentes solicitadas por país entre 2015 e 2019



Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®

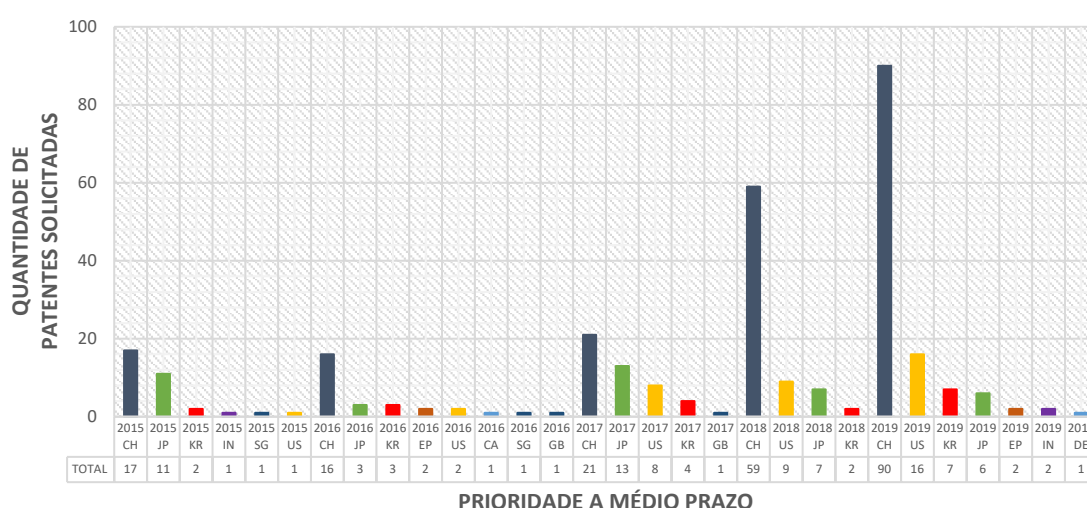


A análise da distribuição de países solicitantes de patentes mostrou que, novamente, a República Popular da China detém expressiva vantagem na quantidade de documentos que estão em análise. A pesquisa no PATENT INSPIRATION® destacou que este país possui 65,48% das patentes solicitadas o que corresponde a, aproximadamente, o quádruplo dos montantes apresentados pelo Japão e pelos Estados Unidos. Este resultado, apenas reforça o quão importante será este país como sítio de desenvolvimento de polímeros responsivos a partir do quinquênio 2026 – 2030.

Outro aspecto da distribuição das patentes é análise mostrada na figura 13, em que o desenvolvimento de polímeros responsivos sai de um período de baixa relevância no biênio 2015 – 2016 para um período de maior importância indicado pelo triênio subsequente. A soma da quantidade de documentos em 2017 – 2018 – 2019 corresponde a 80,0% das patentes analisadas nesse horizonte temporal. Esta retomada no crescimento indica um favorecimento da perenidade de tal tecnologia a médio prazo.

Adicionalmente, cabe destacar também o crescimento dos Estados Unidos frente aos outros países. A figura 17 mostra o progresso anual deste país ao sair de uma posição de baixa expressão no biênio 2015 – 2016, para figurar como terceiro país com maior número de solicitações de patentes nessa área em 2017 e atingir o segundo lugar no biênio 2018 – 2019.

Figura 17 – Distribuição anual das patentes solicitadas entre 2015 e 2019



Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®



Por outro lado, a análise sobre o uso de polímeros responsivos no longo prazo, os resultados provenientes da base SCIVERSE SCOPUS® mostraram que novos estudos sobre essa tecnologia estão sendo conduzidos em 69 países entre 2015 e 2019. Os números exibidos na tabela 15 indicam que, além de pesquisas independentes, existe a condução de estudos por parceria entre os países.

A tabela 17 mostrou que China, Estados Unidos, Japão e Coreia do Sul continuam entre os primeiros países que promovem pesquisas sobre polímeros responsivos. Isto indica que, em longo prazo, o desenvolvimento e a comercialização dessa tecnologia e de seus derivados continuarão a ser influenciados por estes países. A pesquisa mostrou que o Brasil ocupa a vigésima colocação por apresentar 17 documentos nesta área.

Tabela 17 – Quantidade de artigos científicos por país entre 2015 e 2019

01	CHINA	849	36	PORTUGAL	9
02	ESTADOS UNIDOS	241	37	DINAMARCA	8
03	JAPÃO	124	38	MALÁSIA	8
04	COREIA DO SUL	99	39	ARGENTINA	7
05	ÍNDIA	93	40	ÁFRICA DO SUL	6
06	ALEMANHA	73	41	FINLÂNDIA	4
07	IRÃ	73	42	GRÉCIA	4
08	REINO UNIDO	61	43	HUNGRIA	4
09	AUSTRÁLIA	50	44	ISRAEL	4
10	CANADA	43	45	BANGLADESH	3
11	ITÁLIA	40	46	CHIPRE	3
12	ESPANHA	35	47	IRAQUE	3
13	FRANÇA	34	48	NOVA ZELÂNDIA	3
14	SINGAPURA	29	49	NORUEGA	3
15	TURQUIA	29	50	TUNISIA	3
16	HOLANDA	26	51	BULGÁRIA	2
17	HONG KONG	22	52	COLÔMBIA	2
18	TAIWAN	19	53	QUÊNIA	2
19	POLÔNIA	18	54	LUXEMBURGO	2
20	BRASIL	17	55	MARROCOS	2
21	BELGICA	15	56	CATAR	2
22	SUÍÇA	15	57	SÉRVIA	2
23	RÚSSIA	14	58	VIETNÃ	2
24	PAQUISTÃO	13	59	ARGÉLIA	1
25	ARÁBIA SAUDITA	13	60	CROÁCIA	1
26	TAILÂNDIA	13	61	ETIÓPIA	1
27	EGITO	12	62	INDONÉSIA	1
28	SUÉCIA	12	63	JORDÂNIA	1
29	AUSTRIA	11	64	CAZAQUISTÃO	1
30	MACAU	11	65	MALTA	1
31	ROMÊNIA	11	66	OMÃ	1
32	IRLANDA	10	67	RUANDA	1
33	UCRÂNIA	10	68	ESLOVÁQUIA	1
34	REPÚBLICA TCHECA	9	69	SÍRIA	1
35	MÉXICO	9			

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do SCIVERSE SCOPUS®



► TIPIFICAÇÃO DOS REQUERENTES

A distribuição das patentes também foi agrupada com base em cinco perfis de requerentes para estabelecer a Tipificação. Os requerentes utilizados foram: Universidade (UNIV), Empresa (EMP), Pessoa Física (PF), Agência de Pesquisa do Governo (GOV), Instituto de Pesquisa (IP).

Para o curto prazo, a pesquisa na base PATENT INSPIRATION® indicou que 68,62% dos documentos pertencem a universidades (azul escuro), 26,54% a empresas (vermelho), 1,92% é de pessoa física (cinza), 0,77% são de parcerias envolvendo empresas e universidades (amarelo), e 1,15% restante são divididos igualmente entre: pessoa física/universidade (azul claro), governo (verde), instituto de pesquisa (roxo). Na figura 18 há a distribuição de patentes concedidas por perfil de aplicante.

Figura 18 – Distribuição das patentes concedidas por perfil de aplicante entre 2015 e 2019



Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®

Para o médio prazo, este quadro não mudará significativamente. Segundo essa mesma base, 61,94% dos documentos foram solicitados por universidades (azul escuro), 31,29% por empresas (vermelho), 3,55% por parcerias entre empresas e universidades (cinza), 1,61% por pessoas físicas (amarelo), 0,97% por parcerias entre pessoas físicas e universidades (azul claro) e 0,65% por institutos de pesquisa (verde). Na figura 19 há a distribuição de patentes concedidas por perfil de aplicante.

Figura 19 – Distribuição das patentes solicitadas por perfil de aplicante entre 2015 e 2019



Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®



A pesquisa na SCIVERSE SCOPUS® indicou que a totalidade dos documentos científicos ligados a temática SMP está atrelada a grupos de pesquisa e desenvolvimento pertencentes às universidades e aos centros de pesquisa em diversos países. Isto já era esperado visto que empresas preferem manter o segredo industrial em vez de tornar sua tecnologia domínio público.

► ANÁLISE POR TIPO DE ESTÍMULO

A continuidade da análise de distribuição de patentes foi realizada pelo agrupamento dos documentos de acordo com os tipos de estímulos, como a variação de temperatura, força iônica, solventes, campo elétrico, campo magnético, tensão mecânica, radiação eletromagnética, radiação sônica, pH, íons específicos, agentes químicos ou substratos enzimáticos. Neste levantamento de dados foi possível observar quais os estímulos são frequentemente imputados aos materiais poliméricos responsivos entre 2015 e 2019. A análise de distribuição de patente mostrou que as tecnologias descritas podem ser estimuladas por 13 tipos de fontes distintas de forma simples ou em atuação combinada. Os estímulos presentes nas patentes estão descritos na tabela 18.

Tabela 18 – Estímulos citados nos documentos entre 2015 e 2019

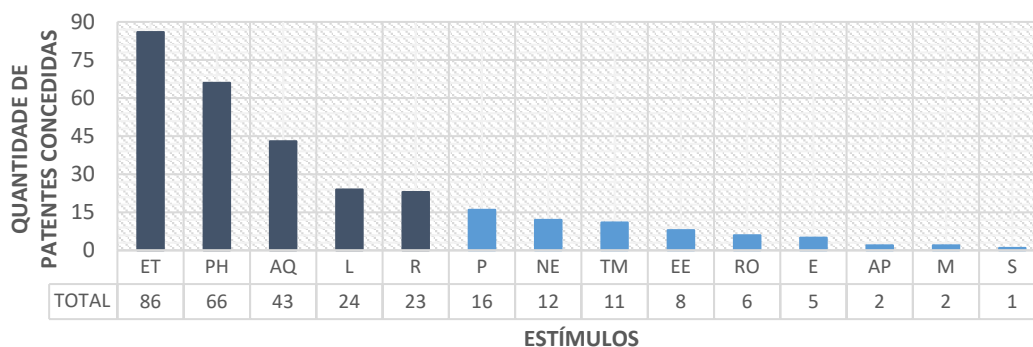
ESTÍMULO	SIGLA
ANFIPATIA	AP
ELETRICIDADE	EE
ENERGIA TÉRMICA	ET
LUMINOSIDADE	L
MAGNETISMO	M
ONDAS SONORAS	S
POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	PH
PRESENÇA DE AGENTES QUÍMICOS	AQ
PRESENÇA DE ENZIMAS	E
PRESSÃO	P
RADIAÇÃO	R
REDUÇÃO-OXIDAÇÃO	RO
TENSÃO MECÂNICA	TM

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®



A leitura dos textos das patentes concedidas indicou como principais tecnologias para o curto prazo, figura 20, os polímeros termorresponsivos, os polímeros pH-responsivos, os polímeros sensíveis à presença de determinadas substâncias como gases (CO_2 , O_2), vapor d'água, e compostos químicos (acetona, corantes, glutaciona, glucose, sais, íons), os polímeros fotorresponsivos e os polímeros sensíveis a outras radiações.

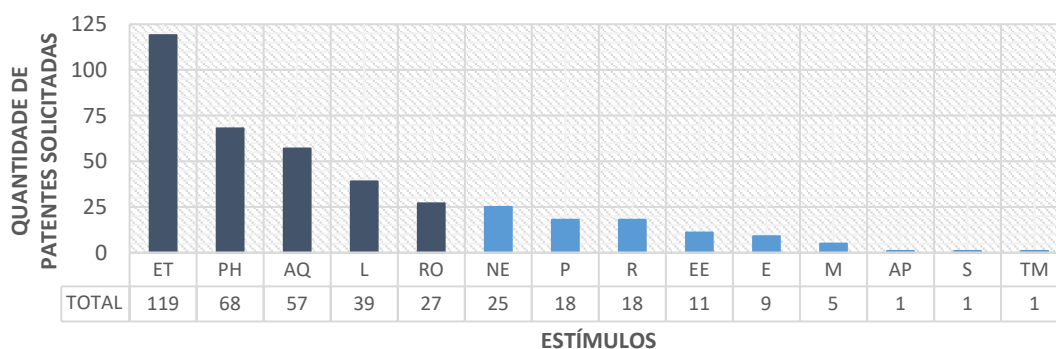
Figura 20 – Estímulos utilizados no curto prazo⁵ entre 2015 e 2019



Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®

A análise das patentes de médio prazo mostrou como principais tecnologias os polímeros termorresponsivos, os polímeros pH-responsivos, os polímeros sensíveis à presença de determinadas substâncias como gases (CO_2 , NO_2 , O_2), vapor d'água, e compostos químicos (H_2O_2 , metanol, corantes, glutaciona, glucose, sais, TiO_2 , íons), os polímeros fotorresponsivos e os polímeros responsivos à redução-oxidação (figura 21).

Figura 21 – Estímulos utilizados no médio prazo⁵ entre 2015 e 2019



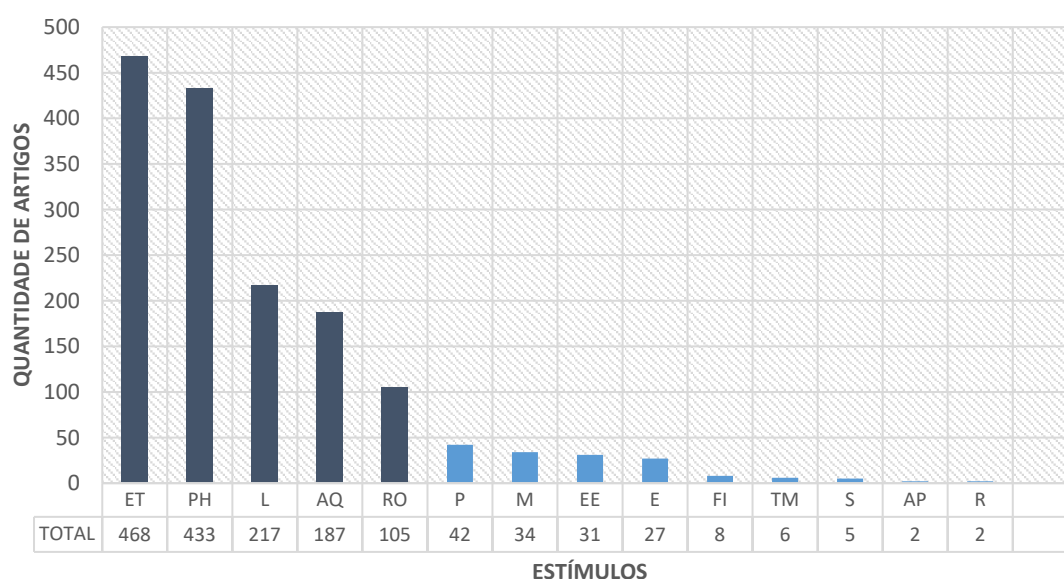
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do PATENT INSPIRATION®

⁵ NE – Significa que o material polimérico sofre algum tipo de estímulo, entretanto tal estímulo não está explícito no documento.



A análise dos artigos científicos sobre polímeros responsivos publicados entre 2015 e 2019 é apresentada na Figura 22. A partir do resultado obtido na base SCOPUS®, cerca de 90% dos documentos publicados, abordam polímeros termorresponsivos, fotorresponsivos, sistemas poliméricos sensíveis à presença de determinados agentes químicos; à alteração no potencial hidrogeniônico; e às reações de redução-oxidação e, portanto, o estudo e o desenvolvimento de novos MAs que apresentam essas características continuarão a ser importantes no longo prazo.

Figura 22 – Estímulos utilizados no longo prazo entre 2015 e 2019



Fonte: Elaboração própria a partir de dados do SCOPUS®

► SETORES IMPACTADOS

Os materiais responsivos apresentam, habilidade de responder a estímulos variados e a possibilidade de apresentar diferentes tipos de estruturas são pré-requisitos para a criação de sistemas poliméricos sob medida, e assim contemplar uma ampla gama de aplicações. Diante da versatilidade de manipulação da estrutura dos materiais responsivos, a pesquisa indicou que, de fato, o uso dessa tecnologia é pervasiva em diversos setores econômicos como ilustra a tabela 19.



Tabela 19 – Aplicações dos polímeros responsivos

CAMPO	APLICAÇÃO
AGRICULTURA	Desenvolvimento de agroquímicos e fertilizantes de liberação controlada a partir de estruturas sensíveis a estímulos ambientais formadas por polímeros sintéticos ou por biopolímeros.
ALIMENTOS	Polímeros responsivos terão aplicação no desenvolvimento de sensores para auxiliar testes biológicos e melhorar a detecção de compostos químicos específicos e no desenvolvimento de estruturas capazes de liberar nutrientes de forma controlada.
AUTOMÓVEIS AEROESPACIAL	Polímeros responsivos estarão presentes no desenvolvimento de janelas inteligentes e na formulação de tintas para recobrimento anticorrosivo
ENGENHARIA QUÍMICA	Polímeros responsivos poderão ser utilizados em sensores para processos cromatográficos para detecção de íons e proteínas, em processos de purificação de biomoléculas, em processos catalíticos, na construção de membranas para processos de separação seletiva de compostos, no monitoramento ambiental, na separação de metais pesados durante o tratamento de efluentes, na separação, detecção e extração de poluentes por adsorção, em processos de síntese orgânica e no desenvolvimento de surfactantes e em estruturas absorventes.
ENERGIA	Desenvolvimento de novas células solares, interruptores fotoelétricos, baterias e outros sistemas de armazenamento de energia, em fotodetectores e células fotovoltaicas.
EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO	Materiais poliméricos responsivos serão úteis durante os processos de perfuração de poços e de extração de óleo já que podem ser aplicados na regulação de viscosidade.

Fonte: Elaboração própria



Tabela 19 – Aplicações dos polímeros responsivos (continuação)

CAMPO	APLICAÇÃO
FARMACOLOGIA	Principal área responsável pelo aproveitamento dessa tecnologia. A principal aplicação para este setor é o desenvolvimento de novas estruturas poliméricas capazes de carregar e liberar fármacos de forma assertiva e controlada por estímulos.
MANUFATURA ADITIVA	Polímeros responsivos estarão presentes na construção de estruturas artificiais em 3D como tecidos, ossos e veias e no desenvolvimento de estruturas em 4D que apresentem movimento como resposta ao estímulo
MEDICINA	O uso de polímeros responsivos também será importante para o desenvolvimento de biossensores capazes de auxiliar na detecção de agentes químicos específicos e assim, facilitar diagnósticos de câncer, permitir a inibição do crescimento de tumores e melhorar o controle de doenças crônicas como a diabetes.
ROBÓTICA	Polímeros responsivos serão úteis para o desenvolvimento de atuadores, sensores, circuitos e dispositivos sensíveis ao toque.

Fonte: Elaboração própria



8. CONCLUSÃO

Mapeamento tecnológico sobre os Sistemas Poliméricos Responsivos (SPR) com base em documentos científicos e patentes permitiu um entendimento da importância dessa tecnologia. Os SPR são materiais avançados e, portanto, possibilitam o surgimento de inovações incrementais ao elevar qualidade e a eficiência de produtos existentes, agregando valor e favorecendo o ganho econômico além de reforçar a competitividade e a concorrência nas indústrias.

A fragmentação da prospecção tecnológica por taxonomias específicas aliada ao uso das metodologias aplicadas à patentometria e à bibliometria garantiu dados significantes e minimizou o número de documentos não pertencentes ao escopo do projeto.

A segmentação em horizontes temporais possibilitou entendimento do desenvolvimento de materiais poliméricos responsivos e permitiu inferir sobre suas aplicações no mercado. Conclui-se então que:

- O monitoramento tecnológico sobre o tema indicou que, dentre os fatores utilizados para estimular os SPRs, os que apresentam maior número de citação são: energia térmica, variação de pH, incidência de luz, presença de agentes químicos.
- Nos horizontes temporais de médio e de longo prazo há um crescimento no número de documentos científicos, técnicos e de propriedade intelectual.
- Observou-se que há importância para a China o estudo desses materiais, entretanto, novos estudos devem ser feitos para avaliar se há relevância das patentes chinesas no mercado internacional e se elas estão sendo aplicadas industrialmente. Vale ressaltar também que, tecnologias SPRs estão sendo desenvolvidas em outros países como Coréia do Sul, Estados Unidos e Japão evidenciando a permeabilidade dessa inovação em outros centros.
- A pesquisa destacou que, apesar do estudo e do desenvolvimento de polímeros com capacidade responsiva estar principalmente ligado ao meio acadêmico (centros de pesquisa e universidades), há um crescente no número de documentos patentários pertencentes a pessoas jurídicas entre os horizontes de



curto e médio prazo. Isto indica que é uma tecnologia relativamente nova que ainda está se consolidando no mercado.

- A pesquisa também registrou um aumento no número de parcerias entre universidades e empresas indicando que o compartilhamento de conhecimento e transferência de tecnologia pode ser importante em longo prazo.
- Apesar de 2020 ter sido um ano atípico devido a pandemia de SARS-CoV-2, a publicação de artigos e documentos científicos sobre polímeros responsivos seguiu a tendência dos anos anteriores. Isto indica que o tema tem significância em longo prazo e que há viabilidade de aprimoramento desta inovação.
- O detalhamento do tema indicou aplicações em setores relacionados com: agricultura, alimentos, automotivo/aeroespacial, engenharia química, energia, exploração de petróleo, farmacologia, manufatura aditiva, medicina e robótica. Isto indica o quão valorizado está o tema para o mercado e o quão versátil é esta tecnologia uma vez que apresenta capacidade de ser empregada de formas distintas em variados campos e setores econômicos.



9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABU-THABIT, Nedal K.; MAKHLOUF, Abdel Salam H. **Historical development of drug delivery systems: From conventional macroscale to controlled, targeted, and responsive nanoscale systems.** em: ABU-THABIT, Nedal K.; MAKHLOUF, Abdel Salam H. **Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications: Types and Triggers.** Reino Unido, Cambridge: ELSEVIER SCIENCE & TECHNOLOGY, 2018. v.1. p. (3) – (41).

AÏSSA, Brahin; HADDAD, Emile; JAMROZ, Wes. **Natural Systems and Processes** em: AÏSSA, Brahin; HADDAD, Emile; JAMROZ, Wes. **Self-Healing Materials: Innovative Materials for Terrestrial and Space Applications.** Reino Unido: Smithers Rapra Technology, 2014. p. (009) – (023).

AÏSSA, Brahin; HADDAD, Emile; JAMROZ, Wes. **Natural Systems and Processes** em: AÏSSA, Brahin; HADDAD, Emile; JAMROZ, Wes. **Self-Healing Materials: Innovative Materials for Terrestrial and Space Applications.** Reino Unido: Smithers Rapra Technology, 2014. p. (1) – (8).

ALGER, Mark. **Smart Polymer** em: ALGER, Mark. **Polymer Science Dictionary.** 3° ed. Holanda, Dordrecht: Springer, 2017. p. (837) – (838).

AMENDOLA, Vincenzo; MENEGHETTI, Moreno. **Preface** em: AMENDOLA, Vincenzo; MENEGHETTI, Moreno. **Self-healing at the Nanoscale: Mechanisms and Key Concepts of Natural and Artificial Systems.** Reino Unido, Cambridge: Taylor & Francis, 2012. p. (XI) - (XVI).

BAJPAI, Anil *et al.* **Introduction.** em: BAJPAI, Anil *et al.* **Stimuli-responsive Drug Delivery Systems: From Introduction to Application.** Estados Unidos, Nova Iorque: De Gruyter, 2020. 2° ed. p. (1) – (64).

BAWA, Priya; PILLAY, Viness; CHOONARA, Yahya E; DU TOIT, Lisa C. **Stimuli-responsive polymers and their applications in drug delivery.** Em: **Biomedical Materials** p. (1) – (15). Março, 2009.
Disponível em: www.stacks.iop.org/BMM/4/022001. Acessado em: 06/04/2020.

BLAISZIK, Benjamin *et al.* **Self-healing polymers and composites** em: **Annual Review of Materials Research**, v. 40, p. (179) – (211). Abril, 2010.
Disponível em: www.arjournals.annualreviews.org. Acessado em: 19/05/2020.

BORSCHIVER, Suzana; SILVA, Andrezza; **Elaboração do Roadmap Tecnológico** em: **Technology Roadmap: Planejamento Estratégico para Alinhar Mercado-Produto-Tecnologia.** Brasil, Rio de Janeiro: Interciencia, 2016. p. (73) – (88).

BORSCHIVER, Suzana; SILVA, Andrezza; **O planejamento estratégico e suas ferramentas** em: **Technology Roadmap: Planejamento Estratégico para Alinhar Mercado-Produto-Tecnologia.** Brasil, Rio de Janeiro: Interciencia, 2016. p. (17) – (49).

Brasil. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Secretaria de Empreendedorismo e Inovação. **Plano de ação de ciência, tecnologia e inovação para tecnologias convergentes e habilitadoras: materiais avançados** / organizador, Felipe Silva Bellucci *et al.* -- Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, 2019. 4 v. (v. 2; 52 p.): il. Conteúdo: v. 2. **Materiais Avançados** – ISBN: 978-85-88063-71-6 (v. 2) 1. Materiais avançados – Desenvolvimento tecnológico. 2. Tecnologias convergentes e habilitadoras. 3. Desenvolvimento tecnológico. 4. Inovação tecnológica. I. Bellucci, Felipe Silva. II. Tavares, Eder Torres. III. Mattar, Daniela Gonçalves. IV. Paiva, Helyne, Gomes de. V. Estevanato, Luciana Landim Carneiro. VI. Bertotti, Paulo Frank. VII. Renz, Sandra Pacheco.



CALLEIA, Tarses; ARAUJO, Nayara. **Análise Mercadológica e Roadmap Tecnológico de Polímeros Autorregenerativos**. Orientador: D.Sc. Estevão Freire. 2018. 106 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

CAMARA *et al.* **Development of stimuli-responsive nano-based pesticides: emerging opportunities for agriculture**. em: *J. Nanobiotechnol.* v. 17:100, p. (1) – (16). Setembro, 2019.
Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12951-019-0533-8>. Acessado em: 06/04/2020.

CNI: **Entenda por que materiais avançados são importantes para a indústria**

Site: <https://noticias.portaldaindustria.com.br/entrevistas/entenda-por-que-materiais-avancados-sao-importantes-para-a-industria/#:~:text=PROJETO%20IND%C3%9ASTRIA%202027%20%2D%20Como%20os,e%20se%20distribuciam%20da%20nanotecnologia%3F>.

Acessado em: 06/03/2021

CONSTANTINO, Anna; GEORGIU, Theoni. **Thermoresponsive Multiblock Copolymers: Chemistry, Properties and Applications** em: KHUTORYANSKIY, Vitaliy; GEORGIU, Theoni. **Temperature-responsive Polymers: Chemistry, Properties and Applications**. Estados Unidos, Hoboken: John Wiley and Sons Ltd, 2018. p. (035) – (065).

FREITAG, R.; FISCHER, F. **Microwave-Induced Chain Transfer Polymerization of a Stimuli-Responsive Polymer and Determination of Its Critical Solution Temperature** em: *Journal of Chemical Education*, v. 83, no. 3 p. (447) – (450). Março, 2006.
Disponível em: www.JCE.DivCHED.org. Acessado em: 29/05/2020.

GARCIA-AMORÓS, Jaume; VELASCO, Dolores. **Light-Triggered Azobenzenes: From Molecular Architecture to Functional Materials** em: TIWARI, Ashutosh; KOBAYASHI, Hisatoshi. **Responsive Materials and Methods: State-of-the-Art Stimuli-Responsive Materials and Their Applications**. The Estados Unidos, Nova Iorque: John Wiley and Sons Ltd, 2013. p. (27) – (58).

GHOSH, Swapan. **Preface** em: GHOSH, Swapan. **Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications**. Alemanha, Weinheim: John Wiley & Sons, 2009. p. (xi) - (xii).

GHOSH, Swapan. **Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies and Applications** em: GHOSH, Swapan. **Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications**. Alemanha, Weinheim: John Wiley & Sons, 2009. p. (1) - (28).

HASHIDZUME, Akihito; HARADA, Akira. **Stimuli-Responsive Polymers** em: KOBAYASHI, Shiro; MÜLLEN, Klaus. **Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials**. Alemanha, Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, 2015. p. (2320) - (2324).

HEGGANAVAR, G. B.; ACHARI, D.; FERNANDES, C., MITCHELL, G. R.; MOROUÇO, P.; KARIDURAGANAVAR, M. Y.. **Smart Polymers in Drug Delivery Applications** em: **Applied Mechanics and Materials**, v. 890, p. (324) – (339). Outubro, 2018.
Disponível em: www.scientific.net/amm.890.324. Acessado em: 06/04/2020.

INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INTELECTUAL

Site: <http://www.inpi.gov.br/>.

Acessado em: 12/05/2020

JAIN, Kewal K. **An Overview of Drug Delivery Systems**. em: JAIN, Kewal K. **Drug Delivery Systems**. 3ª ed. Estados Unidos, Totowa, NJ: Humana Press Inc., 2020. p. (1) – (54).

KOKAK, Gökhan; TUNCER, Cansel e BÜTÜN, Vural. **pH-Responsive Polymers** em: **Polymer Chemistry**. v. 8, p. (144) – (176). Novembro, 2016.
Disponível em: www.rsc.org/polymers. Acessado em: 29/05/2020.



KUCKLING, Dirk *et al.* **Stimuli-Responsive Polymer Systems** em: MÖLLER, Martin.; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. **Polymer Science: A Comprehensive Reference – Polymers for Advanced Functional Materials**. v. 08, 2° ed. Reino Unido, Oxford: Elsevier Science, 2012. p. (377) – (413).

KUCKLING, Dirk *et al.* **Stimuli-Responsive Polymer Systems** em: MÖLLER, Martin.; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. **Polymer Science: A Comprehensive Reference – Polymers for Advanced Functional Materials**. v. 08, 2° ed. Reino Unido, Oxford: Elsevier Science, 2012. p. (377) – (413).

KUCKLING, Dirk; URBAN, Marek. **Synthetic and Physicochemical Aspects of Advanced Stimuli-Responsive Polymers** em: URBAN, Marek. **Handbook of Stimuli-Responsive Materials**. Alemanha, Weinheim: John Wiley & Sons, 2011. p. (001) – (026).

LI, Guoqiang. **Preface** em: LI, Guoqiang. **Self-Healing Composites: Shape Memory Polymer Based Structures**. Estados Unidos, Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2014. p. (XIII) – (XVI).

LI, Guoqiang; MENG, Harper. **Overview of crack self-healing** em: LI, Guoqiang; MENG, Harper. **Recent Advances in Smart Self-healing Polymers and Composites**. Reino Unido, Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. p. (1) – (20).

MA, Z.; JIA, X.; ZHANG, G.; HU, J.; ZHANG, X.; LIU, Z.; ... ZHOU, F. (2013). **pH-Responsive Controlled-Release Fertilizer with Water Retention via Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylic Acid on Mussel-Inspired Initiator** em: **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Maio, 2013. v. 61(23), p. (5474) – (5482).

Disponível em: www.pubs.acs.org/JAFC. Acessado em: 30/05/2020.

MANI, Pabitra Kumar; MONDAL, Sudeshna. **Agri-nanotechniques for Plant Availability of Nutrients** em: KOLE, Chittaranjan; KUMAR, D. Sakthi; KHODAKOVSKAYA, Mariya. **Plant Nanotechnology Principles and Practices**. Suíça, Cham: Springer International Publishing AG, 2016. p. (263) – (303).

MANOURAS, Theodore; VAMVAKAKI, Maria. **Field responsive materials: photo-, electro-, magnetic- and ultrasound-sensitive polymers**. v. 8, p. (74) – (96). Setembro, 2016.

Disponível em: www.rsc.org/polymers. Acessado em: 06/04/2020.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E INOVAÇÕES - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Site:

https://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/indicadores/detalhe/Notas_Metodologicas/Producao_cientifica.html?searchRef=Produ%C3%A7%C3%A3o%20cient%C3%ADfica&tipoBusca=expressaoExata.

Acessado em: 12/05/2020

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Site: <https://www.gov.br/mcti/pt-br>.

Acessado em: 12/05/2020

NATURE: **Biomimetismo**

Site: <https://www.nature.com/subjects/biomimetics>.

Acessado em: 14/03/2020

PARIS, J. L.; CABAÑAS, M. V.; MANZANO, M.; VALLET-REGÍ, M. **Polymer-Grafted Mesoporous Silica Nanoparticles as Ultrasound-Responsive Drug Carriers** em: **ACS Nano**, v. 9(11), p. (11023) – (11033). Outubro, 2015.

Disponível em: <http://pubs.acs.org>. Acessado em: 07/03/2021



- ROHATGI, P. K.; NOSONOVSKIĬ, Mikhail. **Preface**. em: ROHATGI, P. K.; NOSONOVSKIĬ, Mikhail **Biomimetics in Materials Science: Self-healing, Self-lubricating, and Self-cleaning Materials**. New York, NY, United States. Springer, 2012. p. (VII) – (XI)
- ROLLETT, Alexandra; HEINZLE, Andrea; SCHNEIDER, Konstantin; SCHIFFER, Doris; TEGL, Gregor; SIGL, Eva; GUEBITZ, Georg. **Enzyme responsive polymers** em: **New Biotechnology**. v. 31S, p. (S2). Julho, 2014. Disponível em: www.elsevier.com/locate/nbt. Acessado em: 06/04/2020.
- ROY, Anamika; SINGH, Sunil K.; BAJPAI, Jaya; BAJPAI, Anil K. **Controlled pesticide release from biodegradable polymers**. em: *Cent. Eur. J. Chem.* p. (453) – (469).
- ROY, Debashish; BROOKS, William L. A.; SUMERLIN, Brent S. **New directions in thermoresponsive polymers** em: **Chem Soc Rev**, v. 42, p. (7214) – (7243). Dezembro, 2012. Disponível em: www.rsc.org/csr. Acessado em: 06/04/2020.
- ROY, Debashish; CAMBRE, Jennifer; SUMERLIN, Brent. **Biological- and Field-Responsive Polymers: Expanding Potential in Smart Materials** em: URBAN, Marek. **Handbook of Stimuli-Responsive Materials**. Germany, Weinheim: John Wiley & Sons, 2011. p. (027) – (057).
- SARKAR *et al.* **Agriculture: Polymers in Crop Production Pesticides** em: MISHRA, Munmaya. **Encyclopedia of Polymer Applications**. The United States of America, Portland: Taylor & Francis Inc, 2019. p. (48) – (66).
- SETUA, K. **Emerging Technologies in Polymer-coated Textiles: Smart, Intelligent and Nano-structured Fibres and Fabrics** em: GÜNERI Akovali. **Advances in Polymer Coated Textiles**. The United Kingdom, Shrewsbury: Smithers Rapra Technology, 2012. p. (315) – (368)
- SHEN, Yue *et al.* **Applications and Implications of Environmental-Responsive Polymers toward Agrochemicals** em: GUTIERREZ, Tomy. **Polymers for Agri-Food Applications**. 1° ed. Switzerland, Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. p. (67) – (90).
- SHEN, Yue *et al.* **Applications and Implications of Environmental-Responsive Polymers toward Agrochemicals** em: GUTIERREZ, Tomy. **Polymers for Agri-Food Applications**. 1 ed. Switzerland, Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. p. (67) – (90).
- SHUBHRA, Quazi; ALAM, Moshui. **Stimuli-Responsive Materials** em: MISHRA, Munmaya. **Concise Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials**. The United States of America, Bosa Roca: Taylor & Francis Inc., 2017. p. (1480) – (1492).
- SORRENTINO, L.; D'AURIA, M.; DAVINO, D. **Smart Polymers: Lightweight Composites and Foams Tailored with Magnetic Field** em: MISHRA, Munmaya. **Encyclopedia of Polymer Applications**. The United States of America, Portland: Taylor & Francis Inc, 2019. p. (2398) – (2425).
- TENKOVTSSEV, Andrey; Amirova, Alina; Heikki; Filippov, Alexander. **Star-shaped Poly(2-alkyl-2-oxazolines): Synthesis and Properties** em: KHUTORANSKIY, Vitaliy; GEORGIU, Theoni. **Temperature-responsive Polymers: Chemistry, Properties and Applications**. The United States of America, Hoboken: John Wiley and Sons Ltd, 2018. p. (067) – (091).
- THÉVENOT, Julie *et al.* **Magnetic responsive polymer composite materials**. p. (01 – 18). Maio, 2013. Disponível em: www.rsc.org/polymers. Acessado em: 06/04/2020.
- TORCHILIN, Vladimir P. **Fundamentals of Stimuli-responsive Drug and Gene Delivery Systems**. em: SINGHT, Amit; AMIJI, Mansoor M. **Biomaterials Science Series No. 1: Stimuli-responsive Drug Delivery Systems**. Reino Unido, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018. p. (1) – (32).



TORRES, Cristiana A.V.; FREITAS, Filomena. **Agriculture: Natural Polymers for Controlled Release of Fertilizers** em: MISHRA, Munmaya. **Encyclopedia of Polymer Applications**. The United States of America, Portland: Taylor & Francis Inc, 2019. p. (19) – (27).

TYRELL, Jhon A. **Agricultural Chemicals** em: TYRELL, Jhon A. **Fundamentals of Industrial Chemistry: Pharmaceuticals, Polymers and Business**. 1° ed. The United States of America, New York: John Wiley & Sons Inc, 2014. p. (203) – (221).

UNITED NATIONS - Department of Economic and Social Affairs Population Dynamics – Word Population Prospects 2019.

Site: <https://population.un.org/wpp/Graphs/Probabilistic/POP/TOT/900>. Acessado em: 30/05/2020.

WIKTOROWICZ, Szymon; TENHU, Heikki; ASEYEV, Vladimir. **Multi-stimuli-responsive Polymers Based on Calix[4]arenes and Dibenzo-18-crown-6-ethers** em: KHUTORYANSKIY, Vitaliy; GEORGIOU, Theoni. **Temperature-responsive Polymers: Chemistry, Properties and Applications**. The United States of America, Hoboken: John Wiley and Sons Ltd, 2018. p. (145) – (174).

WU, Po. **Need for a New Type of Venture Capital** em: SCHULTE, Jurgen. **Nanotechnology: Global Strategies, Industry Trends and Applications**. United States of America, New York: John Wiley & Sons, 2005. p. (107) – (125).

XIA, Zhenhai. **General Introduction** em: XIA, Zhenhai. **Biomimetic Principles and Design of Advanced Engineering Materials**. John Wiley & Sons, Ltd. 1° ed. 2016. p. (001) – (012).

XIA, Zhenhai. **Preface** em: XIA, Zhenhai. **Biomimetic Principles and Design of Advanced Engineering Materials**. John Wiley & Sons, Ltd. 1° ed. 2016. p. (XI) – (XII)

YANG, Z.; WANG, F.; ZHANG, C.; LI, J.; ZHANG, R.; WU, Q.; SUN, P. **Bio-Inspired Self-Healing Polyurethanes with Multiple Stimulus Responsiveness**. em: Polymer Chemistry. Maio, 2019. V. 10. P. (3362) – (3370).

Disponível em: www.rsc.li/polymers. Acessado em: 22/05/2020

YASEEN, Mohammed; LU, Jian. **Smart Thermo-responsive Biomaterials** em: TIWARI, Ashutosh; KOBAYASHI, Hisatoshi. **Responsive Materials and Methods: State-of-the-Art Stimuli-Responsive Materials and Their Applications**. The United States of America, New York: John Wiley and Sons Inc, 2013. p. (003) – (025).

ZHAO, J.; YANG, Y.; HAN, X.; LIANG, C.; LIU, J.; SONG, X.; LIU, Z. **Redox-Sensitive Nanoscale Coordination Polymers for Drug Delivery and Cancer Theranostics**. em: ACS Applied Materials & Interfaces, v. 9 (28), p. (23555) – (23563). Junho de 2017.

Disponível em: www.acsami.org. Acessado em: 07/03/2021.

