

MATHEUS RAINATO ZHOURI

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BICAMADA DE
POLIURETANO E N-ISOPROPILACRILAMIDA PARA POTENCIAL APLICAÇÃO
NO TRATAMENTO DE FERIDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Danielle Marra De Freitas Silva Azevedo

Belo Horizonte

2016

MATHEUS RAINATO ZHOURI

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BICAMADA DE
POLIURETANO E N-ISOPROPILACRILAMIDA PARA POTENCIAL APLICAÇÃO
NO TRATAMENTO DE FERIDAS**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Danielle Marra De Freitas Silva Azevedo

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

Prof. Dr. Aline Bruna da Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Ricardo Moukhaiber Zhouri e Dulce Rainato Zhouri por todo apoio, cuidado, dedicação, e por sempre me inspirarem a correr atrás dos meus objetivos.

Aos meus irmãos Lucas Rainato Zhouri e Priscila Rainato Zhouri, pelos conselhos e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus amigos, pela amizade sincera e compreensão durante os frequentes períodos de ausência.

Á minha orientadora Dra. Danielle Marra De Freitas Silva Azevedo, por todo apoio, atenção, compreensão e pela confiança depositada em mim no desenvolvimento desse projeto.

Ao João Paulo Eleutério Silva pela dedicação, auxílio e participação na realização desse trabalho.

Á Isadora Cota por elucidar grande parte das minhas dúvidas e pelos momentos de descontração.

Ao meu grande amigo Túlio S. S. Esteves por suas contribuições indiretas e estímulo constante à minha rotina de estudos.

Á Luzia Maria pela paciência e simpatia mesmo em horários inoportunos.

Ao Bruno Cordeiro Silva pela ajuda na fase de realização dos procedimentos experimentais.

Á Dra. Aline Bruna da Silva pela comunicação com o Departamento de Materiais da UFSCar e auxílio na obtenção dos *pellets*.

Á Dr. Rosária Elida Suman Bretas (professora titular do Departamento de Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos - UFSCar) e ao Luiz Felipe (mestrando da UFSCar) pelo fornecimento dos *pellets* de poliuretano.

Ao Dr. Marcello Rosa Dumont por ter cedido o balão de três bocas para a realização dos procedimentos experimentais.

Resumo

O estudo de materiais poliméricos responsivos a estímulos variados como temperatura, pH, campo magnéticos, concentrações iônicas e outros, tem recebido grande atenção devido ao seu potencial de uso em aplicações variadas como em sistemas de liberação controlada de drogas, engenharia de tecidos, revestimento de cateteres, fabricação de lentes de contato, curativos e no agronegócio para melhoria das propriedades do solo. Um dos materiais termossensíveis mais estudados atualmente é o poli (N-isopropilacrilamida) – N-IPAAm, um polímero cuja transição de fases ocorre próxima à temperatura fisiológica (32°C). A transição de comportamento hidrofílico e hidrofóbico desse polímero por meio de estímulos externos (mecanismo *on-off*) tem sido explorada por muitos pesquisadores por ser bastante promissora no campo da engenharia de tecidos. A proposição para o poli N-IPAAm para aplicação de curativos é que o estado hidrofóbico favoreça a adesão de proteínas e células, enquanto que o estado hidrofílico contribui para a perda dessa adesão, isto possibilita a remoção do curativo causando danos mínimos ao tecido neoformado, e aumentando a eficiência do tratamento. No presente trabalho filmes de poliuretano (PU) foram produzidos por moldagem por compressão, tratados com radiação ultravioleta (UV) por diferentes tempos e grafitizados pelo método de adição química com poli N-IPAAm. Os *pellets* de PU utilizados para a confecção dos filmes foram caracterizados físico-quimicamente pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Já os filmes produzidos foram submetidos às técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), FTIR e medição do ângulo de contato. Dentre os filmes de PU produzidos e caracterizados, o filme tratado por duas horas com UV, quando submetido à reação de polimerização isoladamente no reator apresentou ganho de massa em relação ao controle, grande quantidade de escamas na superfície observadas pela técnica de MEV, presença de bandas características de N-IPAAm verificadas nas análises de FTIR e transição do comportamento hidrofílico e hidrofóbico observada nas análises do ângulo de contato e na opacidade do filme. Esses resultados em conjunto sugerem fortemente que a grafitização na superfície do filme de poliuretano ocorreu eficientemente. Além disso, não foi verificado indícios de grafitização de N-IPAAm no filme de PU utilizado como controle, ou seja, filme que não foi submetido ao tratamento com UV, mas foi levado ao reator. Devido à pequena quantidade de monômeros de N-IPAAm disponível para testes, não foi possível concluir se o tempo de tratamento de 2 horas com radiação UV foi mais eficiente que o de 4 horas na criação de grupos reativos, sem, contudo, gerar danos à superfície. Palavras Chave: Curativos. Poliuretano. Moldagem por Compressão. Radiação Ultravioleta. Poli (N-isopropilacrilamida). Grafitização. Regeneração Tecidual.

Abstract

The study of polymeric materials responsive to many stimulus such as temperature, pH, magnetics, ionic concentration and others, have drawn the attention of many researchers due to its potential use in different fields such as drug delivery systems, tissue engineering, catheters' coating, manufacturing of contact lenses, dressings and in the agribusiness in order to improve the soil properties. Nowadays, one of the most studied thermosensitive material is the poly (N-Isopropylacrylamide), a polymer with phase's transition is close to the physiological temperature (approximately 32 °C). The transition of the hydrophilic and hydrophobic behaviour of this polymer by means of external stimulus (on-off mechanism) is being studied by many researchers due to its promising application in the tissue-engineering field. The hypothesis for the poly (N-Isopropylacrylamide) is that hydrophobic state favours the adhesion of proteins and cells, while the hydrophilic state results in adhesion's loss, making it possible to remove the dressing without damaging the newly formed tissue. In the present work, polyurethane films (PU) were produced by compression moulding, treated with ultraviolet radiation (UV) for various times and graphitized by chemical addition method poly (N-IPAAm). The PU pellets used for making the films were characterized physicochemically by the following techniques: thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectrometry with Fourier transform (FTIR). Already produced films were subjected to scanning electron microscopy techniques (SEM), FTIR and contact angle measurement. Among the PU film produced and characterized, the film treated for two hours with UV, when subjected to the polymerization reaction alone in the reactor showed weight gain when compared with the control film, lots of scales on the surface were observed by SEM technique, presence of typical N-IPAAm bands were observed in the FTIR analysis and the transition of the hydrophilic and hydrophobic behaviour were observed in the contact angle analysis and opacity of the film. All these results together strongly suggest that the graphitization in the polyurethane film surface was efficient. Furthermore, there was no evidence that the N-IPAAm was grafted in the PU film used as control (film that was not UV treated, but was taken into the reactor). Due to the small amount of N-IPAAm monomers available for testing, it was unable to conclude whether the 2 hour treatment time with UV radiation was more efficient than 4 hours in the creation of reactive groups, without, however, damaging the surface. Key words: Responsive-polymers. Dressings. Polyurethane. Compression moulding. Ultraviolet radiation. Poly (N-Isopropylacrylamide). Grafting. Tissue repairing. Tissue Engineering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1) Representação esquemática das camadas da pele e da hipoderme.....	17
Figura 2) Cicatrização: Fase Inflamatória.....	20
Figura 3) Cicatrização: Fase fibroblástica.....	21
Figura 4) Cicatrização: Fase de maturação.....	21
Figura 5) Tipos de copolímeros.....	27
Figura 6) Representação esquemática de polímeros termoplásticos e termorrígidos.....	28
Figura 7) Reação genérica de síntese de poliuretanos.....	29
Figura 8) Hidrogéis químicos e físicos.....	30
Figura 9) Sistemas LCST e UCST.....	31
Figura 10) Representação estrutural da poli (Acrilamida) e do poli (N-IPAAm).....	32
Figura 11) Comportamento do poli (N-IPAAm).....	32
Figura 12) Representação do curativo proposto.....	34
Figura 13) Modelo de adesão de proteínas e células no poli (N-IPAAm).....	35
Figura 14) Fluxograma do procedimento experimental.....	37
Figura 15) Formas de distribuição dos <i>pellets</i> de poliuretano entre os filmes de Kapton.....	39
Figura 16) Tratamento ultravioleta da superfície do poliuretano.	40
Figura 17) Aparato para tratamento superficial dos filmes de poliuretano por radiação ultravioleta (UV).....	41
Figura 18) Etapa de degaseificação.....	42
Figura 19) Reação de grafitação.....	43
Figura 20) Energias interfaciais e ângulo de contato.....	44
Figura 21) Equipamento de medição do ângulo de contato.....	44
Figura 22) Representação esquemática das regiões de medição do ângulo de contato.....	45

Figura 23) Análise termogravimétrica do <i>pellet</i> de poliuretano.....	47
Figura 24) Pellets de poliuretano. Painel A, estrutura química; Painel B, espectro infravermelho.....	49
Figura 25) Filme de poliuretano sem tratamento UV e não submetido à reação de grafitação.....	58
Figura 26) Região limítrofe do filme de poliuretano sem tratamento UV e não submetido à reação de grafitação.....	58
Figura 27) Filme controle (filme de poliuretano não submetido ao tratamento UV porém levado ao reator).....	59
Figura 28) Filme poliuretano com tratamento UV (4 horas).....	60
Figura 29) Filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e introduzido no reator em conjunto.....	60
Figura 30) Filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e introduzido no reator individualmente.....	61
Figura 31) Filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e grafitado individualmente no reator. Painel A, região de descontinuidade ; Painel B, ampliação da imagem do painel A.....	61
Figura 32) Imagem da gota de água na superfície do filme de poliuretano (filme tratado por 2 horas e introduzido em conjunto no reator).....	63
Figura 33) Imagem da gota de água na superfície do filme de poliuretano (filme tratado por 2 horas e introduzido no reator isoladamente).....	64
Figura 34) Alterações visíveis no filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e submetido a reação de grafitação isoladamente. Painel A, filme a 25 °C, Painel B, filme a 45°C.....	66
Figura 35) Espectros na região do infravermelho para os filmes de poliuretano introduzidos em conjunto no reator.....	67
Figura 36) Espectro infravermelho para o filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e grafitado isoladamente.....	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 1) Sistematização do curativo: Gaze não aderente.....	23
Quadro 2) Sistematização do curativo: Filme transparente.....	23
Quadro 3) Sistematização do curativo: Espuma polimérica.....	24
Quadro 4) Sistematização do curativo: Hidrocolóide com alginato de cálcio.....	24
Quadro 5) Sistematização do curativo: Hidrogel.....	25
Quadro 6) Sistematização do curativo: Carvão ativado com prata.....	25
Quadro 7) Sistematização do curativo: Papaína.....	26
Quadro 8) Sistematização do curativo: Gel com fator de crescimento.....	26
Quadro 9) Parâmetros dos testes 1 e 2.....	50
Quadro 10) Parâmetros do teste 3.....	50
Quadro 11) Parâmetros do teste 4.....	51
Quadro 12) Parâmetros do teste 5 e 6.....	52
Quadro 13) Parâmetros do teste 7.....	52
Quadro 14) Parâmetros do teste 8 e 9.....	53
Quadro 15) Parâmetros do teste 10.....	54
Quadro 16) Parâmetros do teste 11.....	54
Quadro 17) Parâmetros do teste 12.....	55
Quadro 18) Parâmetros do teste 13.....	55
Quadro 19) Parâmetros do teste 14.....	56
Quadro 20) Parâmetros do teste 15.....	57
Quadro 21) Valores de ângulos de contato obtidos.....	62
Quadro 22) Variação de massa dos filmes de poliuretano após reação de grafitação.....	65

Quadro 23) Representação das principais bandas do N-Isopropilacrilamida e do poliuretano.....	66
---	----

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HCl: cido clorídrico

H₂O: gua

LCST: Temperatura Crítica Inferior – *Lower Critical Solution Temperature*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NH₃: Amnia

N-IPAAm: N-isopropilacrilamida

pH: potencial Hidrogeniônico

PU: Poliuretano

TGA: Análise Termogravimétrica

UCST: Temperatura Crítica Superior – *Upper Critical Solution Temperature*

UV: Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Principal.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3. DESENVOLVIMENTO.....	16
3.1 Pele.....	16
3.2 Feridas.....	17
3.2.1 Classificação das Feridas.....	17
3.3 Processo cicatricial.....	19
3.4 Tratamento de feridas.....	22
3.5 Tipos de curativos.....	22
3.6 Polímeros.....	26
3.6.1 Poliuretano.....	28
3.6.2 Hidrogéis.....	30
3.6.2.1 Hidrogéis Termosensíveis.....	31
3.6.2.1.1 Poli (N-isopropilacrilamida).....	31
3.7 Curativo proposto.....	33
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.1 Materiais.....	38
4.2 Caracterização físico-química do pellet de poliuretano.....	38
4.2.1 Análise Termogravimétrica – TGA.....	38
4.3 Produção dos filmes de poliuretano.....	39
4.4 Ativação da superfície dos filmes – Método da radiação ultravioleta (UV).....	40

	12
4.5 Grafitação do N-isopropilacrilamida na superfície dos filmes de poliuretano	41
4.6 Caracterização dos filmes	43
4.6.1 Ângulo de contato	44
4.6.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	45
4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	46
4.6.4 Pesagem dos filmes	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 Caracterização físico-química do pellet de poliuretano	47
5.1.1 Análise termogravimétrica	47
5.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	48
5.2 Caracterização físico-química do filme de poliuretano	49
5.2.1 Processo de produção dos filmes de poliuretano por moldagem por compressão ...	49
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	58
5.2.3 Ângulo de contato	62
5.2.4 Variação de massa	65
5.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	66
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO

A pele é o maior órgão do corpo humano e possui importância vital, uma vez que age como barreira física a agentes externos, atua na manutenção da temperatura corporal, na síntese de vitamina D, na sensibilidade (receptores sensoriais), excreção e balanço hídrico (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2013). A descontinuidade do tecido epitelial ocasionada por fatores externos tais como objetos perfurantes, calor, irradiações, agentes cáusticos e biológicos resulta no comprometimento da sua função e danos à fisiologia corporal. Neste sentido, o tratamento das lesões superficiais é de suma importância para o reestabelecimento da função normal da pele.

A maior parte dos atendimentos em hospitais que possuem serviços de emergência está relacionada a traumatismos superficiais provenientes de acidentes de trabalho, domésticos ou de trânsito (SAVASSI-ROCHA *et al.*, 2013). O tratamento dessas lesões nem sempre é trivial e requer cuidados específicos em diferentes situações e pacientes. Patologias variadas, tais como a diabetes, hemofilia, obesidade, desnutrição e tabagismo dificultam o processo cicatricial normal e fazem com que os indivíduos estejam mais susceptíveis a feridas crônicas levando a um quadro inflamatório contínuo e de difícil resolução. Diante disto, o conhecimento sobre os diferentes tipos de cicatrizes e tratamentos disponíveis se torna essencial na busca das melhores opções que acelerem a cicatrização, evitem a contaminação e garantam uma melhor qualidade de vida ao enfermo durante o tratamento.

O estudo e o desenvolvimento de diferentes modelos de curativos para o tratamento dos mais variados tipos de feridas receberam grande atenção por parte de pesquisadores, culminando em avanços notáveis principalmente com a utilização de materiais responsivos a estímulos externos, tais como temperatura, luz, umidade, pH e campo elétrico. Inúmeros estudos têm sido realizados no intuito de desenvolver curativos para uso em sistemas de liberação de drogas (fatores de crescimento e antibióticos) e que causem danos mínimos ao tecido neoformado durante suas múltiplas trocas. Entretanto, apesar dos grandes avanços alcançados nesta área, esse segmento ainda não está consolidado devido ao número reduzido de empresas que dominam o mercado nacional e ao custo elevado dos curativos importados. Esses fatores dificultam a utilização em grande escala desses materiais e comprometem o tratamento de indivíduos com danos teciduais, uma vez que nem sempre as melhores opções estarão disponíveis devido às dificuldades financeiras do tratamento.

Filmes de poliuretano são tradicionalmente usados na produção dos mais variados curativos principalmente pela sua translucidez que permite a visualização do leito da ferida e a permeabilidade seletiva que possibilita a difusão de gases e ao tempo funciona como uma barreira a entrada de microrganismos (CANDIDO, 2006). A possibilidade de combinação

deste polímero com a N-Isopropilacrilamida, um polímero sensível a variações de temperatura e que apresenta uma transição de fase próxima a temperatura fisiológica é extremamente promissora é digna de estudo.

Neste contexto, a produção de um curativo nacional com mecanismo *on-off* de aderência às feridas, que proporcione uma barreira à entrada de microrganismos, e ao mesmo tempo, favoreça a difusão de gases e o processo de proliferação celular (cicatrização) é uma abordagem extremamente interessante. Este curativo poderia atender as demandas hospitalares especializadas e crescentes e ao mesmo tempo proporcionar um tratamento mais humanizado aos enfermos com um custo reduzido. Deste modo, neste trabalho propõe-se o desenvolvimento e a caracterização de um filme bicamada de poliuretano e poli (N-isopropilacrilamida) para potencial aplicação no tratamento de feridas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

- Desenvolver e caracterizar físico-quimicamente filmes bicamadas de poliuretano e poli (N-isopropilacrilamida).

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir filmes de poliuretano pelo método de moldagem por compressão.
- Caracterizar físico-quimicamente os filmes de poliuretano produzidos.
- Realizar o tratamento superficial dos filmes produzidos pelo método de radiação ultravioleta.
- Realizar a grafitação de poli (N-isopropilacrilamida) na superfície dos filmes de poliuretano tratados.
- Caracterizar físico-quimicamente os filmes bicamadas de poliuretano e poli (N-isopropilacrilamida).

3. DESENVOLVIMENTO

3.1 Pele

A pele é o maior órgão do corpo humano e representa aproximadamente 16% do peso corporal, é composta por duas camadas: a epiderme e a derme. A epiderme consiste em uma camada de epitélio queratinizado formada por células justapostas com matriz extracelular escassa ou inexistente. As principais células encontradas são os queratinócitos, melanócitos, células Langerhans e células de Merkel, e a união dessas se dá principalmente pelos desmossomos; contudo, as interdigitações, zônulas de oclusão e as glicoproteínas do cálice também contribuem para essa coesão. A epiderme é um tecido avascular e não inervado que obtém sua nutrição a partir da derme (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2013).

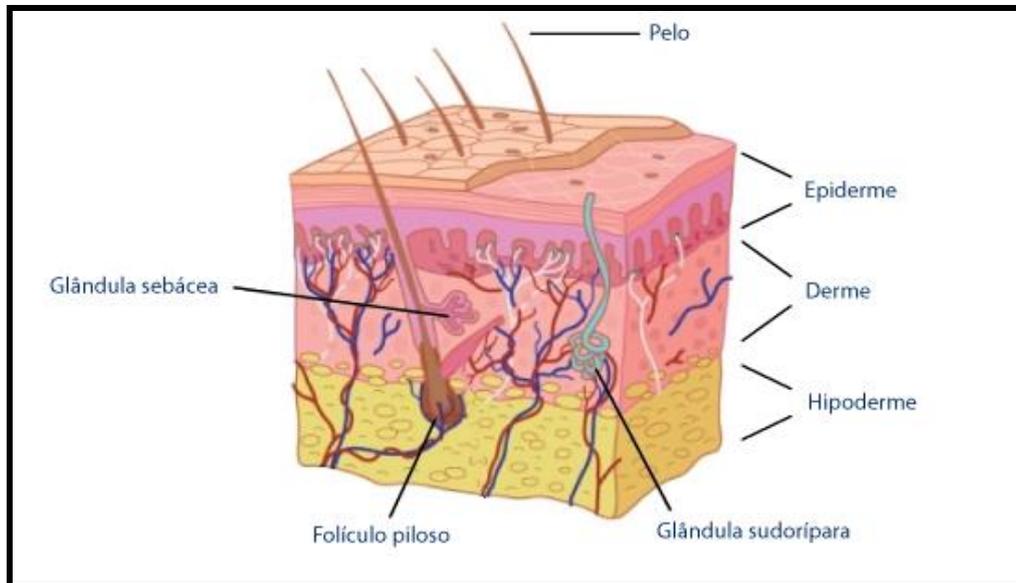
A derme é a camada intermediária composta por tecido conjuntivo, sendo, portanto, inervada e vascularizada, apresenta fibras colágenas e elásticas envoltas por substância fundamental amorfa, garantindo assim flexibilidade ao órgão. Nessa camada também são encontrados os folículos pilosos, estruturas capazes de produzir pêlos, as glândulas sebáceas que produzem uma secreção rica em lipídeos e as glândulas sudoríparas, responsáveis pela produção do suor, que é uma solução diluída, pobre em proteínas, contendo sódio, potássio, cloreto, ureia, amônia e ácido úrico e que contribui para controle da temperatura corporal (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2013).

Logo abaixo e em continuidade com a derme encontra-se a hipoderme ou tecido celular subcutâneo, que é uma camada formada por tecido conjuntivo frouxo, rico em adipócitos, células volumosas capazes de armazenar gordura. Apesar de não fazer parte da pele, a hipoderme faz a sua união com os órgãos subjacentes, é responsável pelo deslizamento da pele sobre as estruturas nas quais ela se apoia e pelo amortecimento de impacto (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2013)

Segundo Junqueira & Carneiro (2013) dentre as principais funções da pele destacam-se a percepção sensorial, promovida pelo grande número de terminações nervosas que recebem e enviam ao sistema nervoso central informações acerca do ambiente, a termorregulação corporal, a proteção contra raios ultravioletas promovida pela proteína melanina, barreira física à entrada de microrganismos, formação de vitamina D e excreção.

A figura 1 consiste em uma representação esquemática da pele e as suas respectivas estruturas.

Figura 1) Representação esquemática das camadas da pele e da hipoderme.



Fonte: Dermatologia.net – A pele.

3.2 Feridas

Feridas são lesões teciduais que comprometem a integridade anatômica e a vivência celular, podendo ser ocasionadas por agentes físicos (mecânicos, térmicos, elétricos e irradiantes), químicos (denominados agentes cáusticos) e biológicos (origem animal ou vegetal) (COSTA, 2005). Pelo fato da pele ser o órgão que está em contato direto com o ambiente externo, a ocorrência de feridas nesta região é muito comum e dependendo da gravidade do processo pode comprometer seu funcionamento e a homeostase do organismo.

3.2.1 Classificação das Feridas

A classificação das feridas é complexa e leva em consideração diferentes aspectos tais como a etiologia, conteúdo microbiano, complexidade, grau de abertura, profundidade e tempo (SAVASSI-ROCHA *et al.*, 2013).

- **Quanto a etiologia**

Nesta categoria as feridas são classificadas como acidentais, intencionais ou ulcerativas. As feridas acidentais têm sua origem associada a situações imprevistas com objetos cortantes, perfurantes, químicos (ácidos e venenos) e queimaduras. As lesões teciduais intencionais ou cirúrgicas são feitas sob assepsia prévia e são resultantes de incisões (não há remoção de tecidos e as bordas são fechadas por sutura), excisões (remoção de tecidos para enxertos) e punções. Já as feridas ulcerativas são provenientes de traumatismos ou doenças relacionadas ao impedimento do suprimento sanguíneo (ECHER *et al.*, 2010)

- **Quanto ao conteúdo microbiano**

Em relação ao conteúdo microbiano as feridas podem ser: limpas, caso a atuação do sistema imune seja efetiva e o grau de infecção bacteriana mínimo, ou seja, inferior a 10^3 bactérias por centímetro cúbico; sujas ou poluídas caso o grau de contaminação seja elevado, com grande possibilidade de infecção e quantidade bacteriana entre 10^3 e 10^7 bactérias por centímetro cúbico; e feridas infectadas que são aquelas nas quais a concentração bacteriana é superior a 10^7 por centímetro cúbico e apresentam grande potencial de se espalhar para tecidos vizinhos e generalizar no organismo (SAVASSI-ROCHA *et al.*, 2013).

- **Quanto a complexidade**

Savassi-Rocha *et al.* (2013) destacam que as feridas podem ser divididas em dois grupos quanto à complexidade. As feridas simples são aquelas nas quais não há perda de tecidos nem contaminação expressiva, elas constituem a maior parte dos acidentes domésticos. Por outro lado, as feridas complexas envolvem grandes perdas de substâncias, deslocamento de tecidos e queimaduras, sendo, portanto, graves e podendo apresentar corpos estranhos em seu interior.

- **Quanto ao grau de abertura**

Feridas abertas apresentam as bordas da pele afastadas enquanto que nas fechadas as suas bordas estão justapostas (ECHER *et al.*, 2010).

- **Quanto a profundidade**

Podem ser divididas em feridas superficiais e profundas. Lesões teciduais superficiais são aquelas que podem afetar a epiderme, a derme e tecido subcutâneo, não há comprometimento de estruturas internalizadas, tais como os nervos, tendões, vasos de maior calibre, vísceras e ossos. Já as feridas profundas atingem camadas mais internas, como músculos e tecidos adjacentes (SAVASSI-ROCHA *et al.* 2013).

- **Quanto ao tempo de duração**

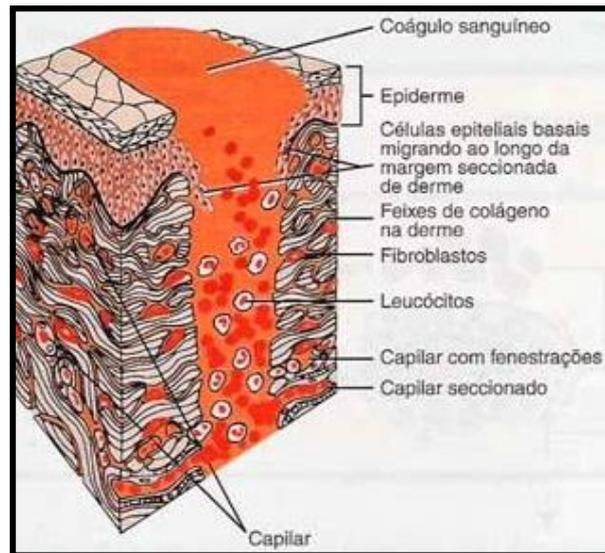
Echer *et al.* (2010) destacam que a classificação das feridas quanto ao tempo leva em consideração o período de cicatrização. Feridas agudas apresentam início repentino e são de curta duração, enquanto que feridas crônicas não apresentam a fase regenerativa no período esperado e com isso há um retardo no processo cicatricial.

3.3 Processo cicatricial

Logo após a ocorrência de uma lesão tecidual inicia-se cicatrização, um processo contínuo e complexo que tem como resultado a reparação do tecido. Ela é composta basicamente de três etapas não excludentes e sobrepostas: fase inflamatória, fase proliferativa e fase de maturação (ECHER *et al.* 2013).

A primeira etapa é a fase inflamatória que tem duração média de três a cinco dias. Esta fase é caracterizada pela intensa liberação no meio extracelular de material intracelular constituído de histamina e serotonina. Estes mediadores químicos promovem uma vasodilatação e geram pequenas aberturas nas paredes endoteliais que permitem a migração de leucócitos para a região. Linfócitos B e T acumulam no local estabelecendo um mecanismo de defesa no sítio. Em seguida, células necróticas e coágulos são removidos pelos macrófagos e células mesenquimais indiferenciadas se transformam em fibroblastos, finalizando assim a primeira etapa que se encontra representada na figura 2 (HUPP *et al.*, 2009).

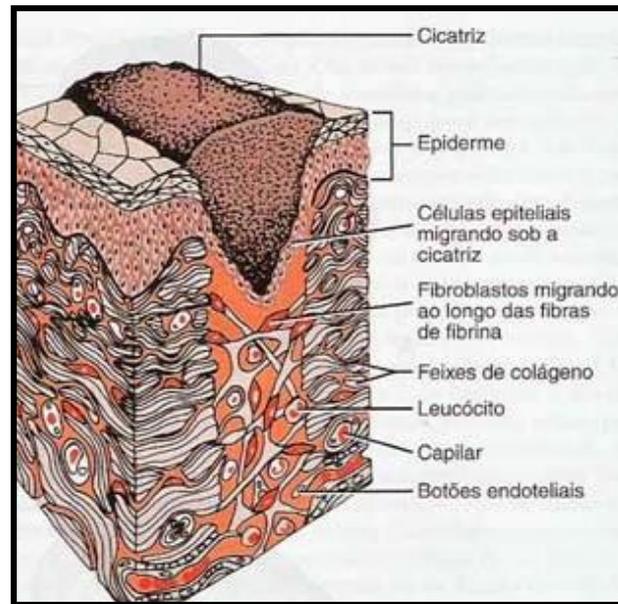
Figura 2) Cicatrização: Fase Inflamatória.



Fonte: HUPP *et al.*, 2009.

Posteriormente inicia-se a etapa fibroblástica ou etapa proliferativa (figura 3) que tem duração aproximada de duas a quatro semanas (SAVASSI-ROCHA *et al.*, 2013). Conforme abordado por Hupp *et al.* (2009), uma rede de fibrina se forma a partir do fibrogênio contido no exsudado plasmático atuando como base para a migração dos fibroblastos. Estes, por sua vez, secretam mucopolissacarídeos que fazem a adesão das fibras colágenas sintetizadas e produzem fibronectinas, que estabilizam a rede de fibrinas e auxiliam a resposta imune. Capilares neoformados também utilizam o suporte das fibrinas para cruzar a ferida trazendo consigo plasminas que atuam na destruição das fibrinas. No final desta fase a ferida tem um aumento considerável de resistência proporcionado pelo aumento da densidade de fibras colágenas (em torno de 70% da resistência do tecido não lesado).

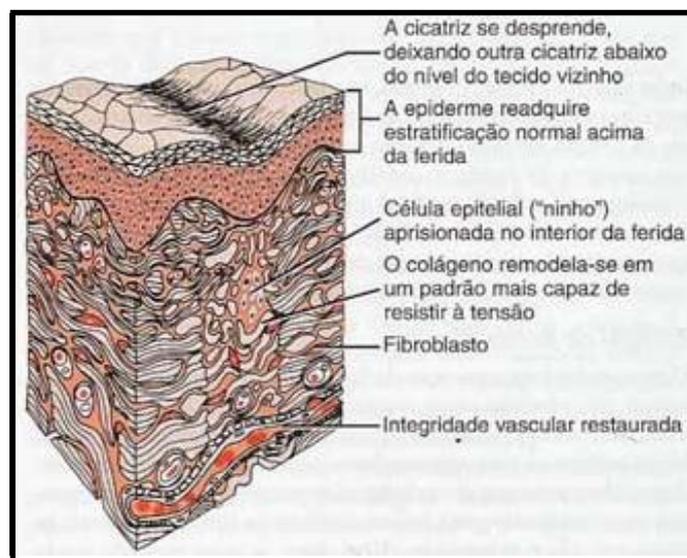
Figura 3) Cicatrização: Fase fibroblástica.



Fonte: HUPP *et al.*, 2009.

Finalizando o processo cicatricial, a síntese de colágeno diminui e inicia-se a maturação ou remodelação (Figura 4) que pode durar de três meses a alguns anos. Nesta etapa a integridade vascular é reestabelecida, têm-se a orientação das fibras colágenas gerando um aumento da resistência do tecido neoformado (cerca de 85% do valor normal para o tecido sadio), e a destruição das fibras colágenas desordenadas que resulta no aumento da elasticidade da cicatriz, porém em níveis inferiores ao tecido base, já que não há reposição de elastina durante a cicatrização (HUPP *et al.*, 2009).

Figura 4) Cicatrização: Fase de maturação.



Fonte: HUPP *et al.*, 2009.

3.4 Tratamento de feridas

O tratamento de lesões superficiais tem como objetivo acelerar e facilitar o processo de cicatrização e reestabelecer a integridade funcional e anatômica do tecido (SMANIOTTO *et al.*, 2012). Para feridas fechadas que não resultaram em danos profundos as medidas de conduta indicadas são: limpeza, redução da dor e da progressão da hemorragia ou edema traumático. A limpeza pode ser feita com água e sabão ou soluções antissépticas não irritativas (iodo, água oxigenada, permanganato de potássio, hipoclorito de sódio, clorexidina, cetrimida e nitrato de prata). O resfriamento inicial do local através da aplicação de gelo, compressão com atadura de crepom, imobilização, elevação e repouso da área afetada e uso de analgésicos também é indicado. Os hematomas pequenos serão absorvidos enquanto que os grandes devem ser puncionados ou drenados. Em casos de potencial risco de infecção antibióticos deverão ser ministrados no local (SAVASSI-ROCHA *et al.*, 2013).

Savassi-Rocha *et al.* (2013) também relatam a necessidade da assepsia em feridas abertas para evitar o aumento da contaminação, e da realização da hemostasia e do desbridamento, que atua na remoção de tecidos não viáveis e contaminantes, contribuindo para a diminuição da carga bacteriana e facilitando mecanismos de defesa local. Posteriormente a essas etapas, faz-se o fechamento primário, através de procedimento cirúrgico, no caso de feridas limpas e com pequeno risco de infecção. Caso o risco de infecção seja mais expressivo o fechamento secundário é o mais indicado, ou seja, primeiramente é efetuado o tratamento aberto da lesão tecidual e quando se inicia a granulação da ferida é feita a sutura. Em situações em que fechamentos primário e secundário falhem ou a ferida esteja infectada, realiza-se o tratamento aberto utilizando-se antibióticos de amplo espectro de ação e cobertura da ferida com curativos como gases esterilizadas e umedecidas.

3.5 Tipos de curativos

Durante o tratamento das feridas, o curativo constitui uma das etapas do processo ou o próprio tratamento em si sendo essencial para proteger a ferida contra traumas mecânicos e infecções, limitar o movimento dos tecidos em torno da lesão, promover um ambiente úmido, absorver secreções e reduzir a dor (SAVASSI-ROCHA *et al.*, 2013). Há uma grande variedade de curativos disponíveis no mercado e dentre eles pode-se citar: gases, filmes transparentes, espumas poliméricas, hidrocolóides, hidrogéis, carvão ativado, papaína e géis com fatores de crescimento, sendo cada um deles empregado em situações específicas

(SMANIOTTO *et al.*, 2012). Nos quadros 1 a 15 encontram-se destacadas as características dos principais curativos comercializados.

Quadro 1) Sistematização do curativo: Gaze não aderente.

Composição	Tela de acetato de celulose impregnada com petrolato
Indicações	Queimaduras parciais e áreas doadoras e receptoras de enxertos
Contraindicações	Não deve ser usado em presença de infecção ou exsudado purulento
Marcas Comercializadas	Adaptic® e Lamatuell®
Preço	Entre 2 e 6 reais a unidade de 7,5 x 7,5 cm
Troca	A cada 24 horas

Fonte: Próprio autor.

Quadro 2) Sistematização do curativo: Filme transparente.

Composição	Filme de poliuretano com adesivo acrílico em uma das faces
Indicações	Feridas superficiais sem ou com pouca quantidade de exsudado e áreas doadoras de enxertos. Fixação de cateteres.
Contraindicações	Não deve ser usado em presença de infecção ou grande quantidade de Exsudado
Marcas Comercializadas	Op-Site®, Tegaderm® e Bioclusive® Aqua Gard®
Preço	Entre 8 e 12 reais o filme de 10 x 12 cm
Troca	De 5 a 7 dias

Fonte: Próprio autor.

Quadro 3) Sistematização do curativo: Espuma polimérica.

Composição	Matriz de poliuretano e silicone com ou sem prata
Indicações	Feridas limpas em fase de granulação com media e pequena quantidade de exsudado
Contraindicações	Não deve ser usado em presença de infecção ou grande quantidade de Exsudado
Marcas Comercializadas	Allevyn®, Cavity®, Biatain®, Curafoam®, Elasto-Gel®, Aid®
Preço	Entre 35 e 45 reais a unidade de 7,5 x 7,5 cm
Troca	A cada 48 horas

Fonte: Próprio autor.

Quadro 4) Sistematização do curativo: Hidrocolóide com alginato de cálcio.

Composição	Espuma de poliuretano constituindo a camada externa e camada interna de gelatina, alginato e carboximetilcelulose sódica
Indicações	Feridas limpas com média e pequena quantidade de exsudado e queimaduras de segundo grau
Contraindicações	Não deve ser usado em presença de infecção ou grande quantidade de Exsudado
Marcas Comercializadas	Ultec® PRO
Preço	Entre 18 e 25 reais a unidade de 10 x 10cm
Troca	De 5 a 6 dias com a saturação do produto

Fonte: Próprio autor.

Quadro 5) Sistematização do curativo: Hidrogel.

Composição	Polivinilpirrolidona (PVPA) e água, alguns contém propilenoglicol
Indicações	Tratamento de queimaduras e remoção de crostas e tecidos desvitalizados (promove o desbridamento autolítico)
Contraindicações	Não deve ser usado em presença de infecção ou grande quantidade de Exsudado
Marcas Comercializadas	Duoderm Gel®, Hydrosorb®, Intrasite®, Nugel® e Purilon®
Preço	Bastante variado, em média 54 reais a cada 15 gramas
Troca	A cada 12h

Fonte: Próprio autor.

Quadro 6) Sistematização do curativo: Carvão ativado com prata.

Composição	Carvão ativado impregnado com prata (0,15%)
Indicações	Tratamento de feridas fétidas, infectadas ou com grande quantidade de exsudado. Pode ser combinado com alginato de cálcio
Contraindicações	Pacientes com hipersensibilidade a prata
Marcas Comercializadas	Actsorb Plus®
Preço	De 45 a 70 reais a unidade de 10,5 x 10,5 cm
Troca	Depende da saturação, em média de 48 a 72 horas

Fonte: Próprio autor.

Quadro 7) Sistematização do curativo: Papaína.

Composição	Complexo de enzimas proteolíticas retiradas do látex do mamão papaia
Indicações	Tratamento de feridas abertas e desbridamento de tecidos desvitalizados
Contra-Indicações	Não é indicado em feridas fechadas e em regiões de contato com metais, pois pode resultar em processos oxidativos
Marcas Comercializadas	Manipulado
Troca	Em média de 12 em 12 horas

Fonte: Próprio autor.

Quadro 8) Sistematização do curativo: Gel com fator de crescimento.

Composição	Gel com becaplermina (fator de crescimento humano recombinante derivado das plaquetas)
Indicações	Úlceras cutâneas em pacientes diabéticos (deficientes em fatores de crescimento)
Contraindicações	Feridas infectadas e hipersensibilidade à becaplermina
Marcas Comercializadas	Regranex®
Preço	Não encontrado no mercado nacional, de 900 a 950 dólares cada 15 g
Troca	A cada 24 horas

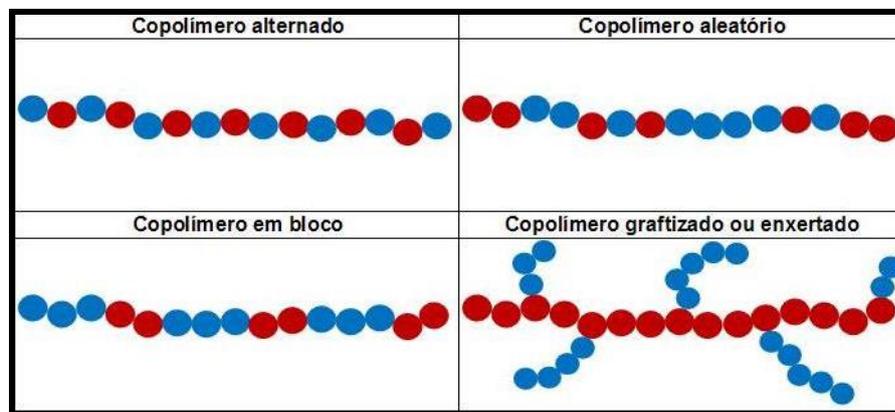
Fonte: Próprio autor.

3.6 Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas por várias unidades estruturais menores e repetitivas denominadas meros. Ocorrem naturalmente na natureza como no caso de proteínas, carboidratos (por exemplo, quitina, celulose e amido) e ácidos nucleicos, mas também podem ser sintetizados através de reações de polimerização, que são classificadas em dois tipos principais: adição e condensação. Nas reações por condensação, a formação do polímero é acompanhada pela formação de moléculas mais simples, como HCl, H₂O e NH₃, já na polimerização por adição, monômeros insaturados reagem entre si gerando o polímero, mas não levam à formação de subprodutos (SANCHES, 2013).

Considerando os tipos de monômeros presentes na estrutura das macromoléculas, os polímeros podem ser denominados homopolímeros, quando apresentam apenas um tipo de mero, copolímeros quando são formados por dois meros distintos e terpolímero, cuja cadeia principal é formada por três meros diferentes. Os copolímeros apresentam, ainda, classificações diferentes quanto à sequência de meros (figura 5): copolímeros randômicos ou estatísticos - seus meros estão dispostos ao acaso; alternados - possuem uma sequência regular de unidades monoméricas; em bloco - formado por uma sequência de monômeros ligada covalentemente à uma outra sequência de um monômero diferente; grafitizados - a cadeia principal é formada por um monômero específico enquanto a lateral é formada por outro tipo de mero. (SILVA, 2006).

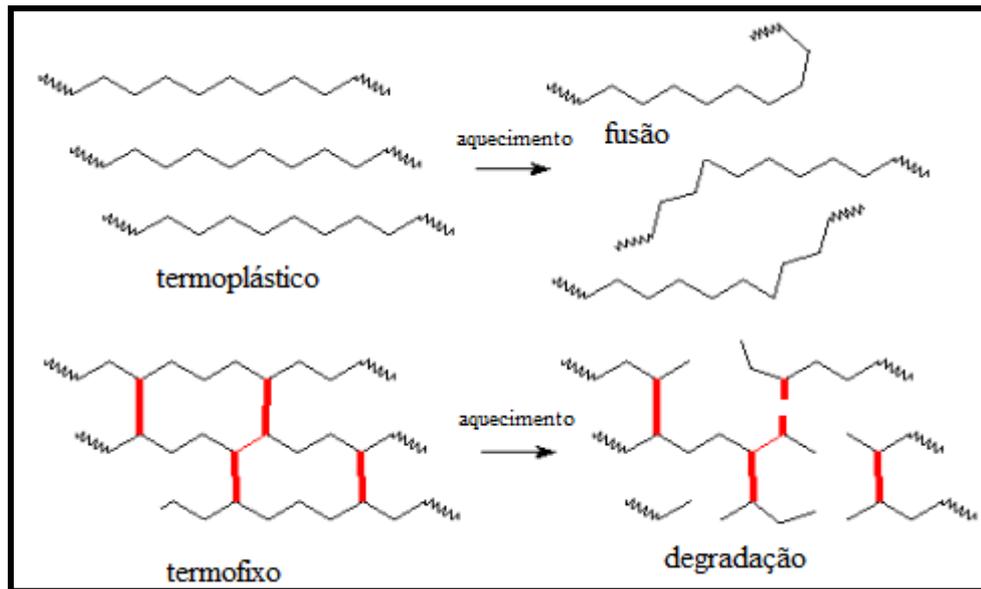
Figura 5) Tipos de copolímeros.



Fonte: Materiais Plásticos.

Os polímeros também podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos levando-se em consideração o comportamento após aquecimento (figura 6). Polímeros termoplásticos são aqueles capazes, por repetidas vezes, de fundir quando aquecidos e solidificar quando resfriados, característica essa que possibilita o seu reaproveitamento, reciclagem. Já os polímeros termorrígidos são aqueles que quando aquecidos pela primeira vez sofrem amolecimento, mas após a cura levam à formação de ligações cruzadas (ligações covalentes) e ligações de hidrogênio intermoleculares que resultam em uma estrutura reticulada (tridimensional), rígida, insolúvel e infusível (CANEVAROLO, 2006).

Figura 6) Representação esquemática de polímeros termoplásticos e termorrígidos.



Fonte: Design Technology – Plastics (Adaptada)

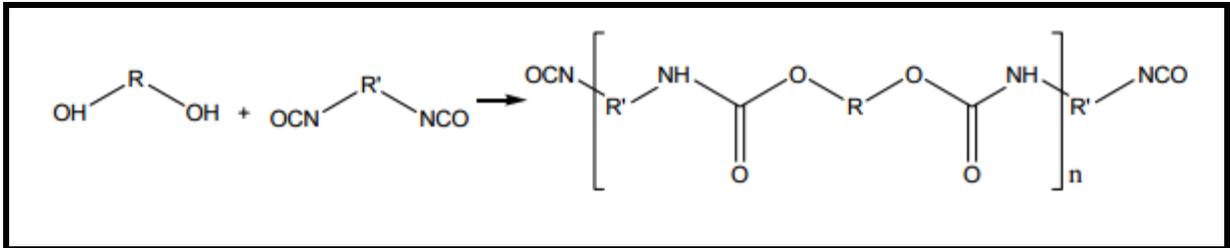
As unidades de repetição de um polímero estão ligadas entre si através de ligações primárias fortes (normalmente ligações covalentes), enquanto que cadeias poliméricas distintas ou segmentos de uma cadeia se atraem por forças secundárias (interações intermoleculares, mais fracas) (CANEVAROLO, 2006). Devido à grande versatilidade de estruturas que podem ser formadas com diferentes tipos de meros e as variadas formas de processamento existentes, uma ampla gama de propriedades diversificadas pode ser alcançada, garantindo uma multifuncionalidade a esses materiais que contribui para a intensificação do seu uso nas áreas da medicina e engenharia.

3.6.1 Poliuretano

Os polímeros poliuretanos foram desenvolvidos inicialmente em 1937 por Otto Bayer, que realizou os primeiros estudos com esse material. Eles são sintetizados através da reação de adição em etapas de um isocianato e um polioliol, ambos com dois ou mais grupos funcionais, em presença de catalizador (figura 7); agentes de cura e aditivos (pigmentos, surfactantes, expansores, cargas, retardantes de chama, desmoldantes) também podem ser utilizados durante a síntese. Caso a reatividade dos reagentes (pontos passíveis de reação em

condições favoráveis) seja maior do que dois, é possível a formação de cadeias ramificadas ou reticuladas (VILAR, 2004).

Figura 7) Reação genérica de síntese de poliuretanos.



Fonte: SOUZA, 2013.

Os isocianatos empregados na reação de síntese de poliuretanos podem ser aromáticos ou alifáticos e os polióis são poliéteres, poliésteres, polibutadienos e produtos naturais (como o óleo da mamona). A presença da ligação dupla entre carbono e nitrogênio no isocianato possibilita a ocorrência da reação e os hidrogênios reativos do poliól se ligam ao nitrogênio resultando na formação de produtos mais estáveis (SOUZA, 2013).

A natureza química e a funcionalidade dos reagentes influenciam diretamente as propriedades finais dos produtos formados. Como existe uma grande variedade de reagentes disponíveis para uso e condições de síntese diversificadas (temperatura, tempo, estequiometria), poliuretanos com propriedades físico-químicas bastante diferentes podem ser obtidos para condições de uso distintas. Portanto, dentre suas aplicações podem ser destacadas: a fabricação de peças automotivas, espumas rígidas para isolamento térmico e preenchimento de estruturas, espumas flexíveis para colchões, móveis e transporte, revestimento de superfícies, calçados, fabricação de preservativos e filmes para aplicações médicas (VILAR, 2004).

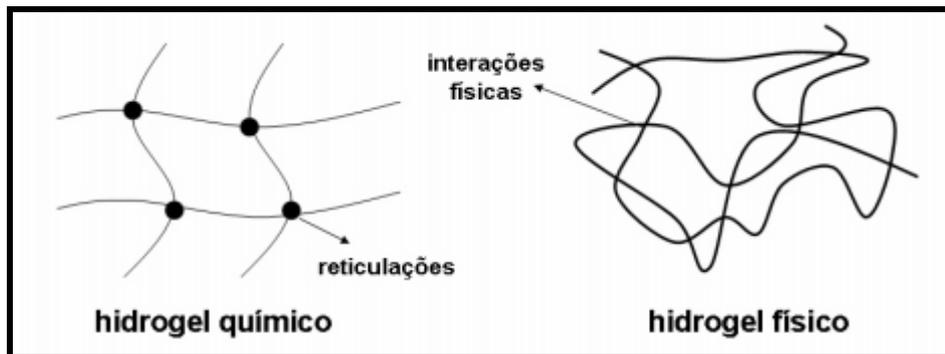
Os poliuretanos têm sido utilizados de modo crescente na fabricação de filmes para cobertura de áreas doadoras de enxertos e feridas, promovendo uma aceleração do processo de epitelização (FERREIRA, 2009). Dentre as características que favorecem a utilização desse material como curativo estão a flexibilidade (favorecida pela utilização de isocianatos alifáticos), a biocompatibilidade, resistência à degradação enzimática e hidrolítica (controlada pelo aumento da cadeia carbônica hidrofóbica e favorecida pela utilização de poliéteres), a transparência (favorecida pela diminuição da cristalinidade, isocianatos não aromáticos), a resistência ao rasgo e ao cisalhamento (SOUZA, 2013).

3.6.2 Hidrogéis

Hidrogéis são polímeros reticulados (tridimensionais) que sofrem intumescimento quando colocados em contato com a água. Apesar de serem hidrofílicos, não dissolvem em solução aquosa devido à presença de ligações covalentes fortes entre as cadeias poliméricas, sofrendo apenas um processo de expansão que é regulado pelo grau de reticulações e o entrelaçamento das cadeias poliméricas (SILVA, 2006).

Os hidrogéis podem ser classificados em físicos ou químicos de acordo com as interações que regem a sua estrutura (figura 8). Os géis químicos são aqueles em que as cadeias poliméricas são mantidas por interações primárias e secundárias, possuem reticulações, já nos físicos, a manutenção da cadeia se dá apenas por ligações secundárias e entrelaçamentos moleculares, sendo estas facilmente desfeitas a determinadas temperaturas e pHs (RIBEIRO, 2012).

Figura 8) Hidrogéis químicos e físicos.



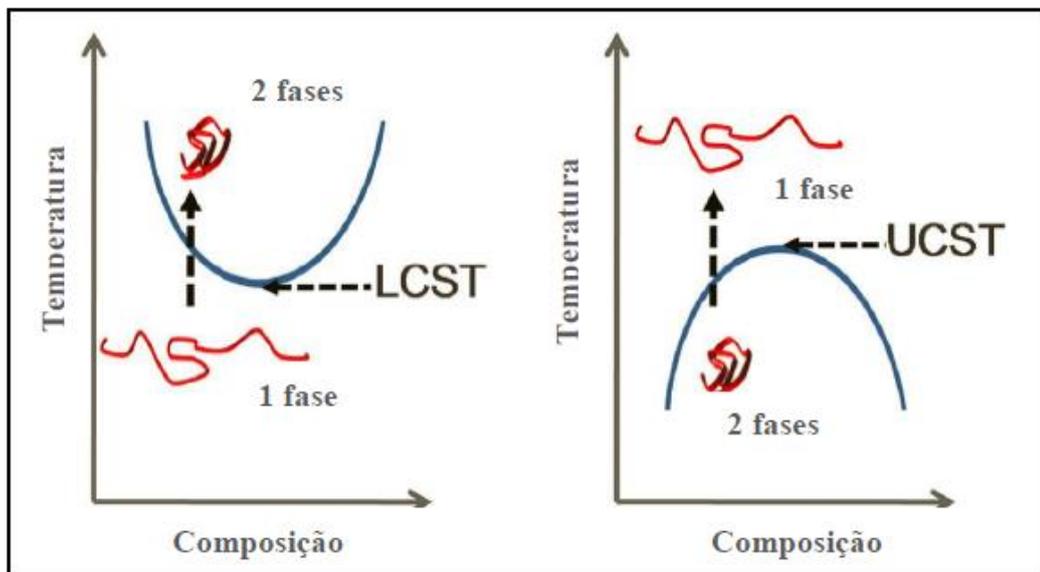
Fonte: AOUADA; MATTOSO, 2009.

Alguns hidrogéis, denominados responsivos, são capazes de apresentar uma variação reversível no seu grau de inchamento ou nas propriedades de transição de fase quando submetidos a determinados estímulos externos como temperatura, pH, campo elétrico, estímulos magnéticos, força iônica e outros (MOREIRA, 2014). Diante dessa característica e de outras propriedades como a biocompatibilidade, elasticidade, atoxicidade e a facilidade de obtenção de diferentes formas, esses materiais receberam grande atenção da comunidade científica e, atualmente, estão sendo utilizados na confecção de sistemas de liberação controlada de fármacos, fabricação de revestimentos (principalmente para cateteres), engenharia de tecidos, produção de lentes de contato, músculos artificiais, além serem também empregados no agronegócio para melhoria das propriedades físicas e hidráulicas do solo (AOUADA, et al. 2009).

3.6.2.1 Hidrogéis Termossensíveis

Hidrogéis Termossensíveis são aqueles que sofrem uma grande expansão ou uma agregação das cadeias poliméricas conforme a temperatura esteja acima ou abaixo da temperatura crítica. Nos géis que apresentam temperatura crítica inferior (LCST), o aumento da temperatura para valores acima do valor crítico resulta na agregação das cadeias poliméricas gerando uma contração volumétrica (2 fases), enquanto que a redução da temperatura para valores abaixo da LCST leva ao intumescimento do polímero e consequente expansão volumétrica (1 fase). Nos hidrogéis com temperatura crítica superior (UCST) o inverso ocorre conforme mostrado na figura 9 (MOREIRA, 2014).

Figura 9) Sistemas LCST e UCST.

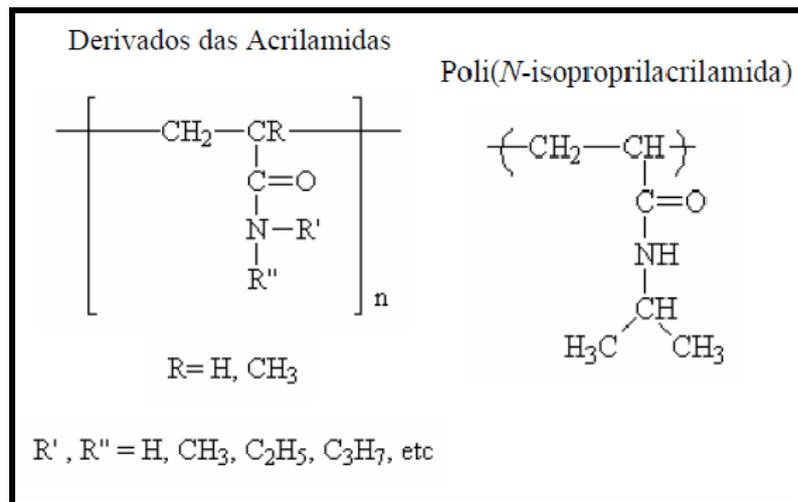


Fonte: MOREIRA, 2014.

3.6.2.1.1 Poli (N-isopropilacrilamida)

Conforme abordado por Sanches (2013) o poli N-isopropilacrilamida ou poli (N-IPAAm) é um polímero termossensível, derivado da acrilamida N-substituída, que é obtido através de processos de polimerização dos monômeros sintéticos N-IPAAm mediante a utilização de iniciadores (Figura 10). A peculiaridade que faz desse material um dos polímeros mais estudados atualmente no ramo dos materiais termossensíveis é a sua transição de fases em uma temperatura próxima da temperatura fisiológica.

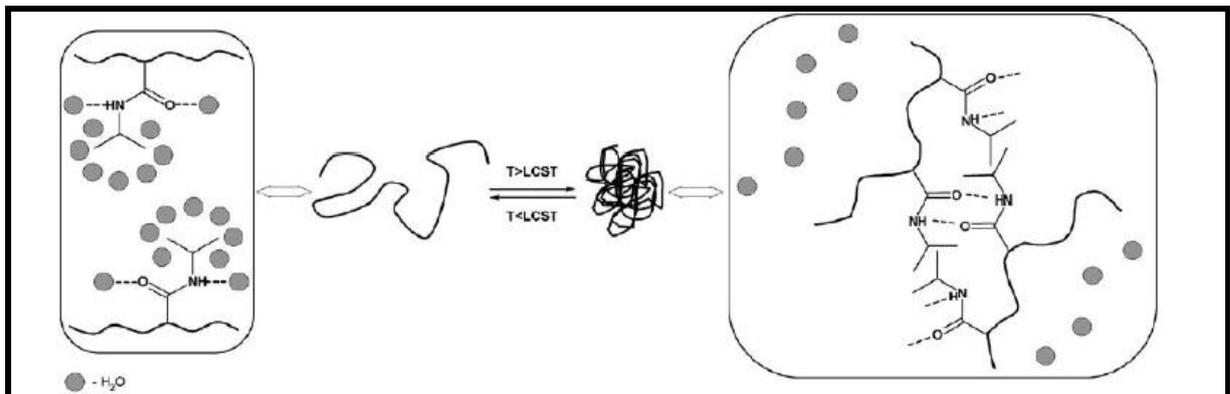
Figura 10) Representação estrutural da poli (Acrilamida) e do poli (N-IPAAm).



Fonte: SOUZA, 2006.

O poli (N-IPAAm) possui temperatura crítica inferior de 32 °C, apresentando uma mudança de comportamento reversível caso a temperatura varie acima ou abaixo desse valor (Figura 11). Em sua constituição ele possui grupos hidrofílicos, como a amina (NH) e a carboxila (COOH) e grupos hidrofóbicos (isopropil). Em temperaturas abaixo de 32 °C o polímero apresenta alto grau de intumescimento (caráter hidrofílico) devido às interações de hidrogênio entre os grupos polares e as moléculas de água, fazendo com que as cadeias poliméricas fiquem rodeadas por moléculas do solvente e levando uma expansão volumétrica. Acima de 32 °C ocorre um enfraquecimento das ligações de hidrogênio, favorecendo as interações entre grupamentos polares intramoleculares e intermoleculares, portanto as interações polímero-polímero e solvente-solvente são preferenciais, resultando num colapso da estrutura e na consequente eliminação das moléculas de água, ou seja, comportamento hidrofóbico que resulta na contração volumétrica (SANCHES, 2013).

Figura 11) Comportamento do poli (N-IPAAm).



Fonte: RIBEIRO, 2012.

A incorporação de novas propriedades à matriz polimérica e a alteração da temperatura crítica pode ser alcançada através de reações de copolimerização (SOUSA, 2006). Gonzalez (2008) relatou o incremento da temperatura crítica para 37 °C através da copolimerização do N-IPAAm com ácido acrílico (AAc) e a melhoria das propriedades mecânicas com a presença do poli álcool vinílico (PVA). A copolimerização do N-IPAAm com quitosana resultou em uma melhora significativa da biocompatibilidade (ALVAREZ-LORENZO & CHONCHEIRO 2002). Já um polímero sensível simultaneamente à temperatura e ao pH e com uma melhor estabilidade mecânica foi sintetizado a partir dos monômeros NIPAAm, dietil amino etil metacrilato e butil metacrilato (FEIL *et al.*, 1992).

3.7 Curativo proposto

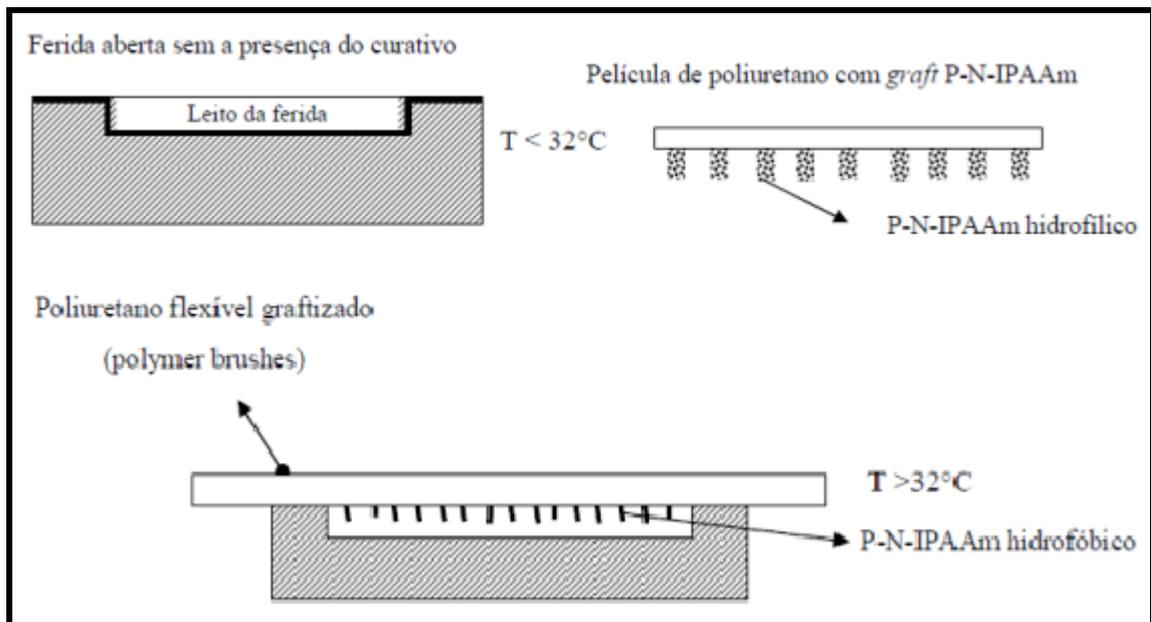
Apesar da grande diversidade de curativos existentes no mercado, ainda não existe um curativo universal capaz de ser empregado em todas as situações, entretanto alguns fatores devem ser considerados na elaboração de um curativo ideal. A promoção do meio úmido no sítio da ferida é de grande importância, uma vez que acelera a epitelização em cerca de 50%, evitando a formação de crostas, amenizando a dor, favorecendo a migração de leucócitos e a ação enzimática no leito da ferida (ECHER *et al.*, 2013). Outro fator a ser destacado é que o processo de cicatrização em feridas expostas tende a ser mais demorado uma vez que há a formação de crostas secas. Barreiras à entrada de bactérias e contaminantes devem ser estabelecidas para evitar infecções e o desenvolvimento de processos inflamatórios no sítio da lesão. Além disso, a manutenção da temperatura do local em torno dos 37 ° C tem se revelado favorável à atividade mitótica das células (SAVASSI-ROCHA *et al.*, 2013).

Diante desse quadro propõe-se a criação de um curativo bicamada constituído por poliuretano (PU) na camada externa e poli (N-isopropilacrilamida) – poli (N-IPAAm) - na camada interna (figura 12). A camada externa de PU contribui para a manutenção do meio úmido, evitando o ressecamento das extremidades dos nervos e conseqüentemente reduzindo a dor. Além disso, o filme de poliuretano apresenta uma permeabilidade seletiva, atuando como uma barreira externa a entrada de microrganismos, mas possibilitando a difusão de gases (CANDIDO, 2006). A troca gasosa no sítio da ferida favorece a oxigenação e contribui para o processo de reparação tecidual que chega a ser duas vezes mais rápido (SAVASSI-ROCHA *et al.*, 2013). Um outro benefício da utilização do poliuretano é a transparência que

permite uma melhor visualização da ferida, possibilitando uma avaliação mais precisa do processo reparativo e do momento de troca mais adequado.

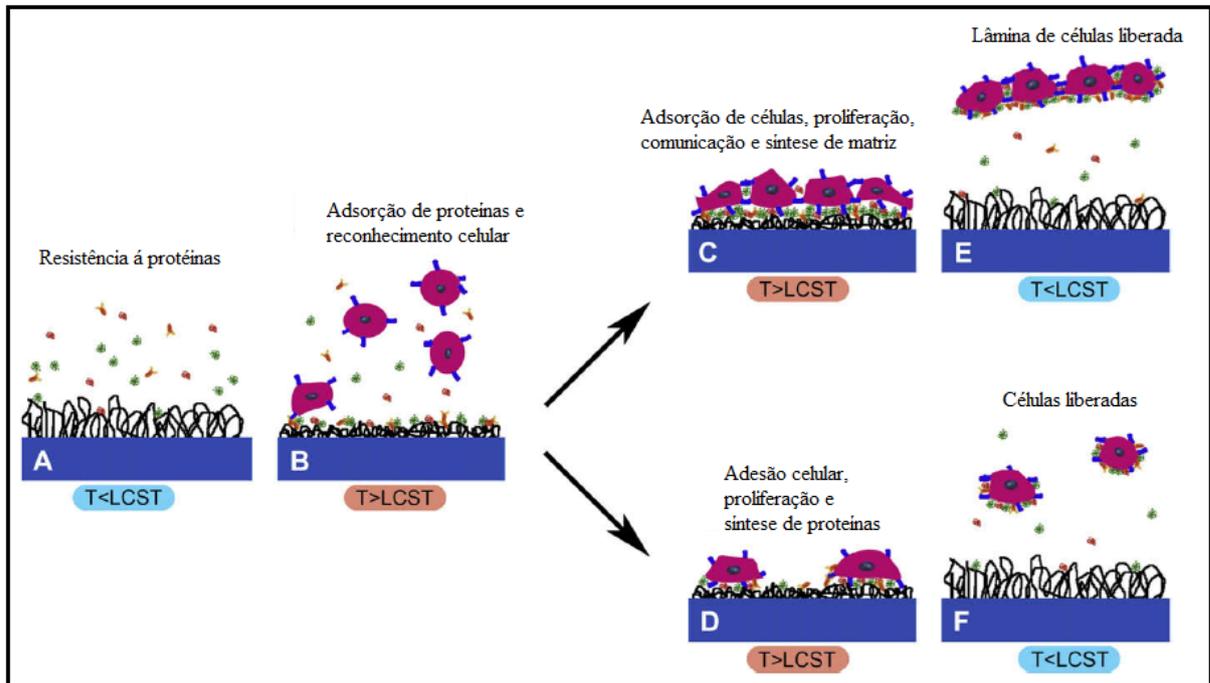
A camada interna do filme proposto será composta por poli (N-isopropilacrilamida). Cole *et al.* (2009) demonstraram que o estado colapsado do N-IPAAm acima da LCST favorece a adsorção de proteínas do soro e a adesão e proliferação celular. Em contrapartida, nas temperaturas abaixo da LCST, onde o polímero apresenta um comportamento hidrofílico, ocorre a liberação dessas células no sítio da ferida (Figura 13). Este comportamento permite que através de um simples resfriamento o curativo possa ser retirado sem que haja danos no tecido neoformado, já que possui baixa aderência em temperaturas inferiores a 32°C evitando assim processos inflamatórios por novas lesões a esse tecido. Além disso, o poli (N-IPAAm), também contribui para a manutenção do meio úmido e o desbridamento autolítico, favorecendo assim, o processo de cicatrização (CANDIDO, 2006).

Figura 12) Representação do curativo proposto.



Fonte: IGNÁCIO, 2009.

Figura 13) Modelo de adesão de proteínas e células no poli (N-IPAAm).



Fonte: COLE *et al.* 2009.

Variados métodos de adição da poli (N-IPAAm) em diferentes substratos poliméricos foram descritos na literatura. Liang *et al.* (2000) demonstraram a deposição de poli (N-isopropilacrilamida) em polipropileno (PP) através do método de polimerização por plasma. Shtanko *et al.* (2000) induziram a polimerização de N-IPAAm em um filme de politereftalato de etileno (PET), através da aplicação de radiação, utilizando fontes de ^{60}C emissoras de radiação gama em soluções contendo a membrana e os monômeros, em presença de inibidores de homopolimerização. Spohr *et al.* (1998), obtiveram bons resultados através da irradiação de raios gama provenientes de uma fonte de cobalto em uma solução contendo a membrana de PET e monômeros de N-IPAAm à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Filmes de PET e N-IPAAm também foram produzidos pela aplicação de radiação ultravioleta ($8000\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$) em soluções contendo a membrana, os monômeros e iniciadores (YANG & YANG 2003). Uma outra maneira de realizar essa deposição é o método químico. Rattan *et al.* (2012) realizaram a adição de N-IPAAm à superfície de um filme de policarbonato (PC) utilizando peróxido de benzoíla como iniciador, mediante aquecimento da mistura em um banho de água termostaticado.

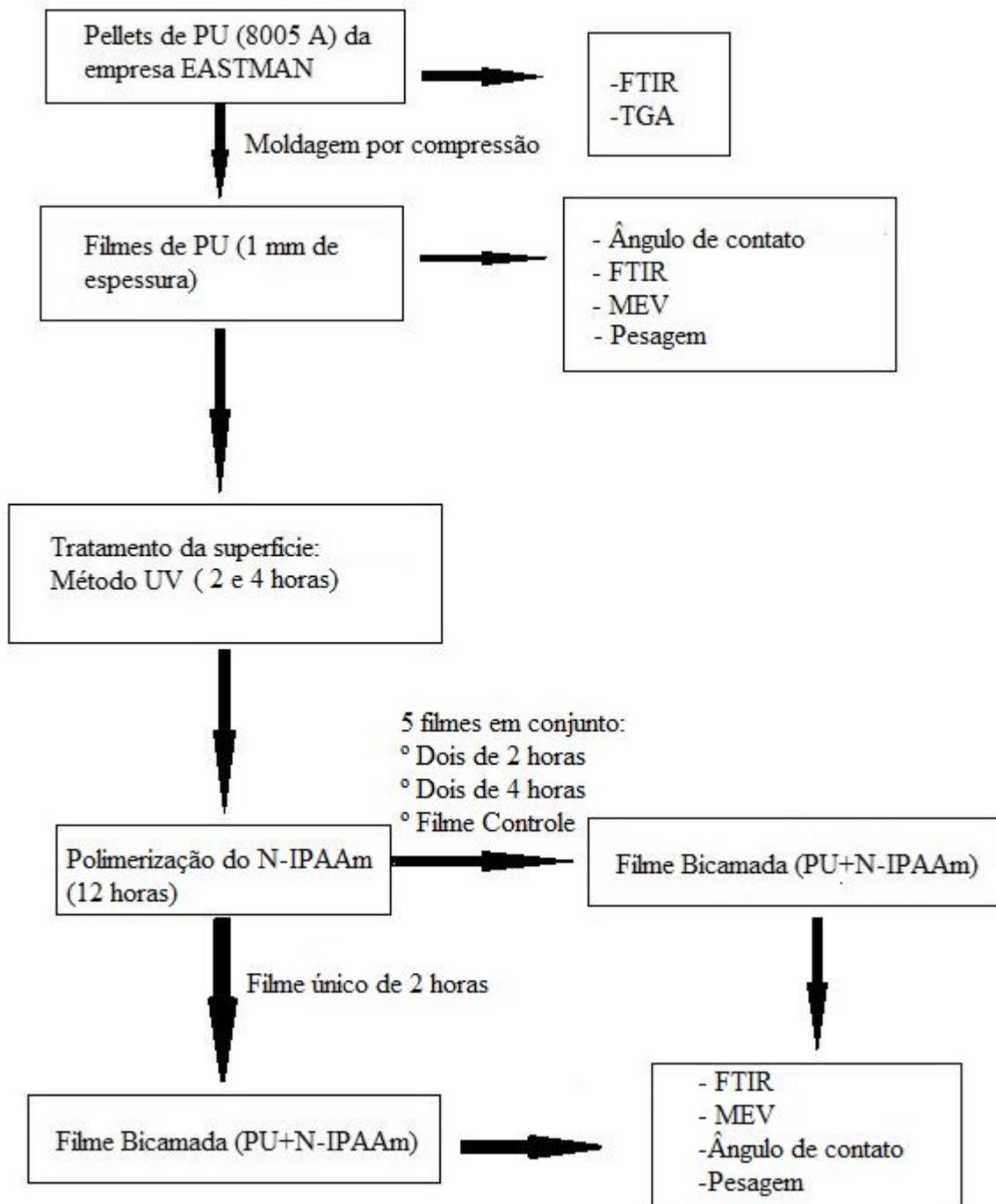
Neste trabalho a grafitação de N-IPAAm no filme de PU foi realizada pelo método químico e a caracterização físico-química dos filmes obtidos será feita utilizando diferentes técnicas. A análise da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) realizada nos filmes antes e depois da grafitação possibilitará uma avaliação da composição das amostras e a confirmação ou não da presença do N-IPAAm na superfície do filme de PU,

de acordo com os espectros obtidos. A utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a análise estrutural da superfície das amostras, complementando o método FTIR. A avaliação da diferença de hidrofiliicidade das membranas antes e após a adição, em diferentes temperaturas, através da medição dos ângulos de contato das gotas de água, possibilitará a confirmação do aumento do caráter hidrofóbico na superfície (aumento do ângulo de contato) com o aumento da temperatura, evidenciando a presença do N-IPAAm.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado neste trabalho para a produção e a caracterização físico-química do filme bicamada de poliuretano e N-isopropilacrilamida está representado esquematicamente no fluxograma abaixo (figura 14).

Figura 14) Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Próprio Autor.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para a confecção dos filmes e os reagentes da reação de polimerização foram:

- *Pellets* de poliuretano termoplástico (TPU) 8005A da EASTMAN.
- Monômeros de N-isopropilacrilamida (97%) da Sigma Aldrich.
- Nitrato Cérico Amoniacal (98,5%) da Guimibras Indústrias Químicas.
- Ácido Nítrico (65%) da NEON.
- Filmes de Kapton.

4.2 Caracterização físico-química do *pellet* de poliuretano

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi feita nos *pellets* de poliuretano pelo aluno Luiz Felipe, mestrando da UFSCar, e os espectros foram analisados no presente trabalho. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

4.2.1 Análise Termogravimétrica – TGA

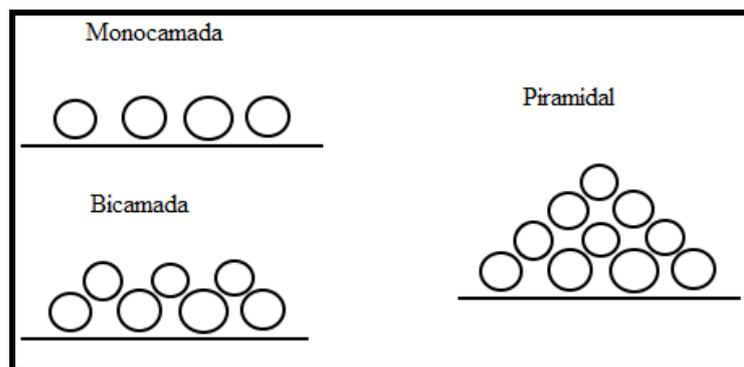
A análise termogravimétrica é uma técnica destrutiva que permite avaliar a perda de massa do material com a temperatura ou com o tempo (quando se mantém a temperatura constante) em atmosfera controlada. Através do ensaio TGA a estabilidade térmica do material pode ser investigada, a temperatura em que ocorre o início da decomposição da amostra e a taxa máxima de degradação podem ser definidas e assim, é possível determinar uma faixa de temperatura de trabalho para a qual um material de composição química fixa apresentar-se-á de modo estável (SILVA, 2006). O equipamento utilizado na realização desta técnica foi o DTG 60H da SHIMADZU, o ensaio foi realizado com 13,5 gramas de poliuretano, a taxa de aquecimento foi mantida em 10 °C/min e o fluxo de nitrogênio de 50 ml/min.

4.3 Produção dos filmes de poliuretano

A produção dos filmes foi feita por compressão com a utilização da prensa hidráulica manual SL11 da SOLAB, os parâmetros foram determinados empiricamente ao longo de quinze testes. Para minimizar a adesão do poliuretano na matriz metálica e facilitar a retirada do filme recém-formado, os *pellets* foram dispostos entre duas camadas de Kapton posicionadas sobre dois suportes metálicos situados em contato direto com as matrizes superior e inferior.

O posicionamento dos *pellets* entre os filmes do Kapton foi realizado de três modos distintos. Em monocamada: os *pellets* foram dispostos sobre o Kapton e com ajuda de um bastão de vidro colocados o mais próximo possível, evitando a sobreposição dos mesmos e a permanência de espaços vazios. Em camada dupla camada: o mesmo procedimento da monocamada foi repetido e a montagem do segundo nível foi realizada com o auxílio de uma pinça, os *pellets* foram coletados individualmente e colocados sobre a primeira camada mantendo a distância mínima entre eles. Piramidal: organização aleatória de empilhamento dos *pellets* (Figura 15).

Figura 15) Formas de distribuição dos *pellets* de poliuretano entre os filmes de Kapton.



Fonte: Próprio autor.

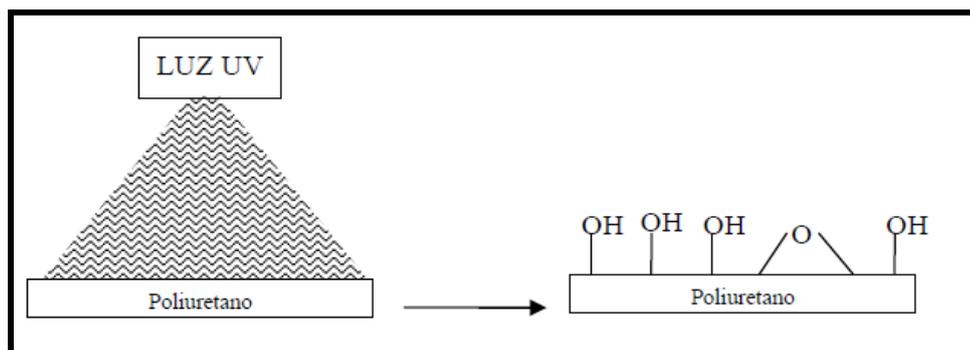
A compressão foi realizada em duas etapas, quando os *pellets* estavam organizados em camada única ou em duas camadas sobrepostas; e quatro etapas, quando os *pellets* estavam dispostos em bicamada ou em forma piramidal e submetidos a temperaturas acima de 160°C. Na primeira etapa, ou etapa de estabilização térmica, realizou-se a aproximação das matrizes e a manutenção de uma pressão mínima para que os *pellets* e os suportes metálicos atingissem um equilíbrio térmico antes da prensagem efetiva. Essa etapa tem como principal objetivo

evitar a formação irregularidades superficiais no filme a ser produzido que podem surgir devido aos diferentes focos de fusão gerados pelo aquecimento diferencial dos *pellets* em regiões distintas da placa; como apenas a matriz inferior é móvel, o contato com a matriz superior é mais tardio. Posteriormente realizou-se a etapa de prensagem efetiva, nesta fase a pressão foi mantida constante, sendo esta mais elevada que na primeira etapa e desse modo propiciando uma maior compactação e fusão dos *pellets*, formando o filme. Em alguns testes com distribuição bicamada ou piramidal dos *pellets*, fez-se necessário a realização de uma etapa intermediária entre duas etapas de prensagem, a degasagem, que consiste na realização de ciclos sucessivos de compressão e alívio de pressão, este procedimento visa evitar a formação de bolhas no corpo do filme (HARPER, 2006).

4.4 Ativação da superfície dos filmes – Método da radiação ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta é uma radiação eletromagnética cujo comprimento de onda varia entre 100 e 400 nm. Ela pode ser classificada em três grupos: *UVC* (100-280 nm), *UVB* (280-320 nm) e *UVA* (320-400 nm) (IGNACIO, 2009). O tratamento de materiais poliméricos com radiação ultravioleta é capaz de fornecer energia suficiente para a criação de sítios ativos e hidroperóxidos na superfície do filme que são pontos de iniciação da grafitação (ORÉFICE *et al.*, 2011), assim como demonstrado na figura 16.

Figura 16) Tratamento ultravioleta da superfície do poliuretano.



Fonte: ORÉFICE; IGNÁCIO; GOMES 2011.

Os filmes de poliuretano obtidos no processo de moldagem por compressão foram posicionados sobre um vidro relógio de modo que não mantivessem contato entre si. O vidro foi colocado a 6 cm das lâmpadas fluorescentes instaladas em uma calha de alumínio (figura 17). As lâmpadas utilizadas nesse aparato são de 80 W de potência e comprimento de onda de 250 - 400 nm. Três filmes foram irradiados por 2 horas e outros dois por 4 horas. Posteriormente as amostras foram pesadas e encaminhadas para a reação de polimerização

juntamente com um outro filme de poliuretano não tratado com UV, controle negativo da reação.

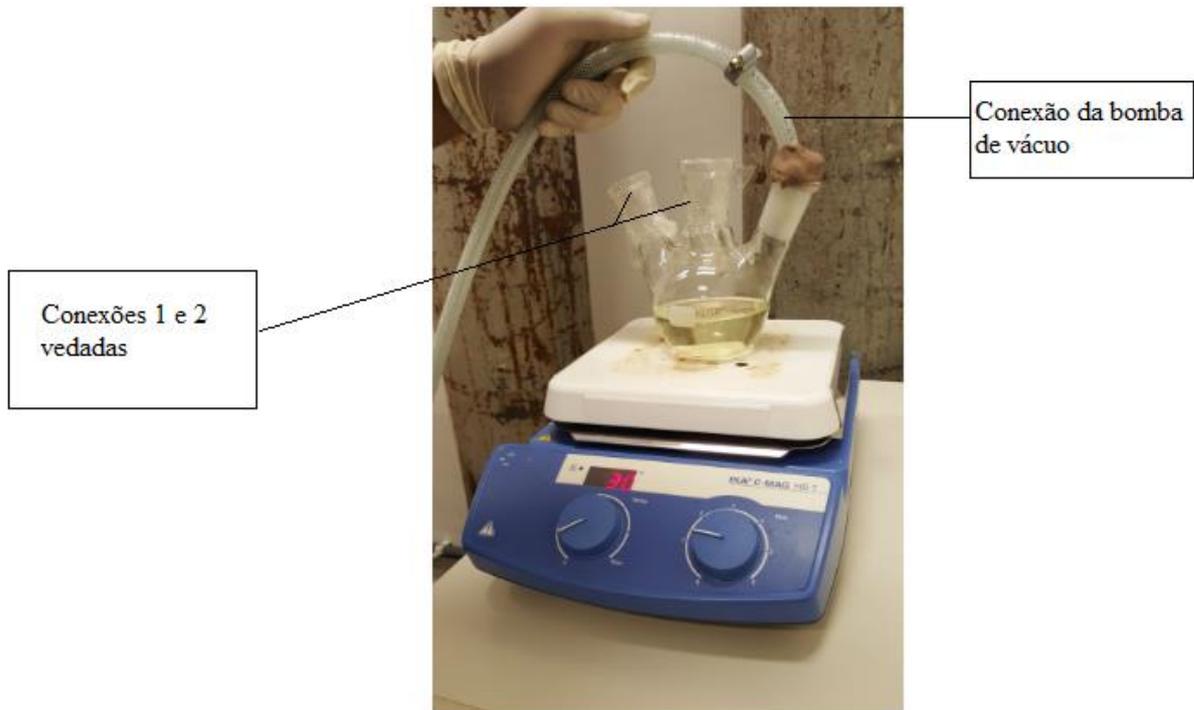
Figura 17) Aparato para tratamento superficial dos filmes de poliuretano por radiação ultravioleta (UV).



Fonte: Próprio autor.

4.5 Grafitação do N-isopropilacrilamida na superfície dos filmes de poliuretano

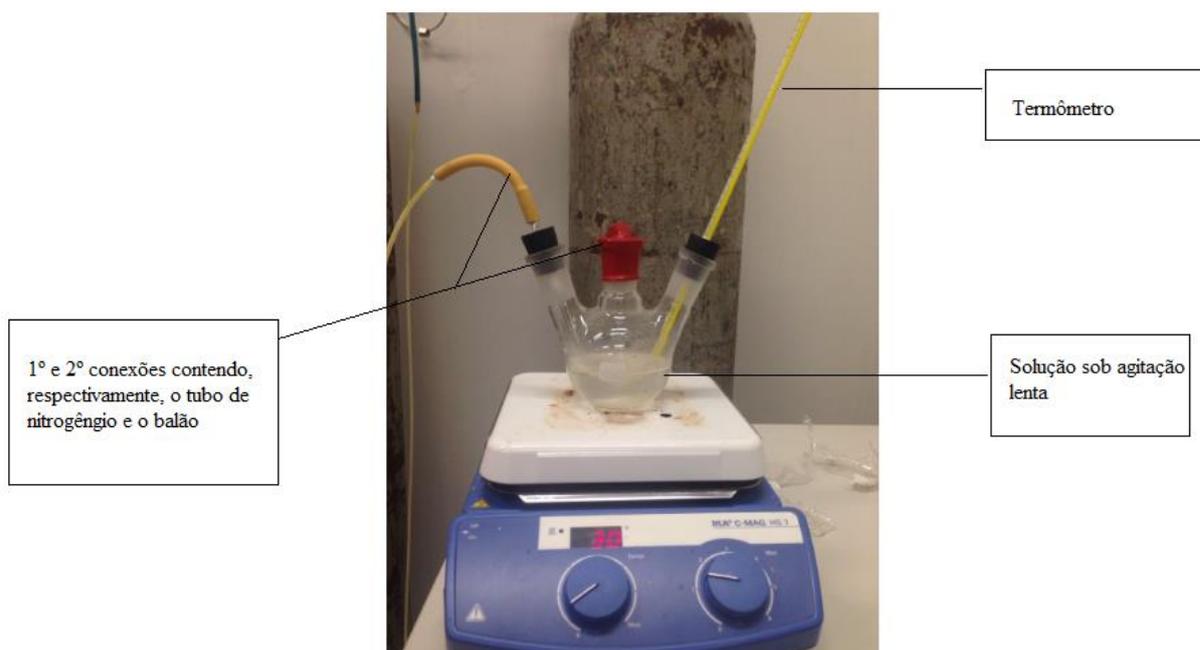
O processo de grafitação foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, em um balão de três bocas de 250 ml, adicionou-se 100 ml de água destilada, 5% de N-IPAAm, ácido nítrico 0,04 N e 0,1 % de nitrato cérico amoniacal, conforme previamente descrito por Ignácio, 2009. A mistura foi degaseificada a vácuo por 10 minutos com auxílio da Bomba de Vácuo 11051777 da NewPump (Figura 18).

Figura 18) Etapa de degaseificação.

Fonte: Próprio autor.

Logo em seguida, os quatro filmes tratados por UV (dois de 2 horas e dois de 4 horas) e o filme de poliuretano que não foi submetido à radiação ultravioleta (controle) foram pesados e introduzidos simultaneamente no balão de 3 três bocas. Nessa etapa, no primeiro bocal que estava vedado foi conectado o tubo de nitrogênio e o fluxo do gás foi mantido em uma bolha por segundo durante todo o processo de grafitização. No segundo bocal foi inserido um balão com vários furos pequenos, permitindo a saída do nitrogênio para o meio externo e evitando a penetração de oxigênio no reator. No terceiro bocal foi inserido um termômetro e a reação de polimerização ocorreu a 30 °C com duração aproximada de 12 horas (figura 19).

Figura 19) Reação de grafitação.



Fonte: Próprio autor.

Posteriormente o processo de grafitação foi repetido mantendo-se constante a mesma quantidade de reagentes, porém nesta etapa um único filme de poliuretano que foi submetido a 2 horas de ativação por radiação ultravioleta foi introduzido individualmente no reator.

Após 12 horas da reação de polimerização os filmes foram lavados em um béquer contendo 150 ml de água destilada à 70 °C por 4 horas, havendo troca contínua dessa água a cada hora. Esse procedimento foi realizado com o intuito de remover monômeros de N-IPAAm ligados fisicamente na superfície do filme. Por último os filmes lavados foram secos na estufa CIENCLAB a 100 °C por 20 minutos, logo após foram pesados e submetidos às técnicas de caracterização físico-química descritas a seguir.

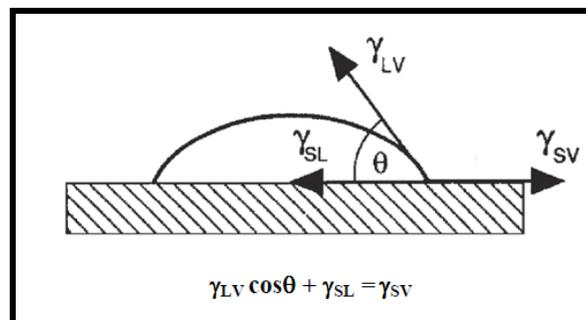
4.6 Caracterização dos filmes

Assim como representado no fluxograma da página 37 (figura 14), os filmes de poliuretano produzidos por moldagem por compressão foram pesados e submetidos aos ensaios de FTIR, MEV e ângulo de contato. A avaliação ângulo de contato e a pesagem também foram feitos nos filmes de poliuretano após tratamento superficial com radiação ultravioleta. O mesmo procedimento de caracterização (pesagem, FTIR, MEV e ângulo de contato) foi realizado nos filmes tratados com UV e submetidos à reação de grafitação.

4.6.1 Ângulo de contato

O ângulo de contato é um importante parâmetro na determinação do caráter hidrofílico ou hidrofóbico dos materiais. Ele pode ser determinado como uma função da energia interfacial entre o líquido e o vapor (γ_{LV}), a energia interfacial entre o sólido e o líquido (γ_{SL}) e a energia interfacial entre o sólido e vapor (γ_{SV}), assim como representado na figura 20 abaixo. Para $90^\circ < \theta < 180^\circ$ o líquido tem baixa molhabilidade sobre a superfície sólida, no intervalo de $0^\circ < \theta < 90^\circ$ o molhamento do sólido pelo líquido é parcial e para $\theta = 0^\circ$ o molhamento é total. (LUZ *et al.*, 2008).

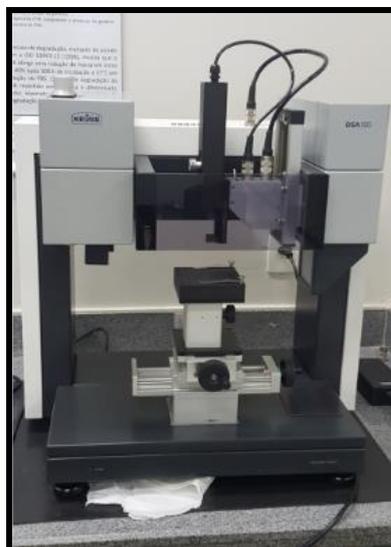
Figura 20) Energias interfaciais e ângulo de contato.



Fonte: LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008

A medição do ângulo de contato foi realizada utilizando o equipamento DSA1 da KRUSS que está representado na figura 21 abaixo.

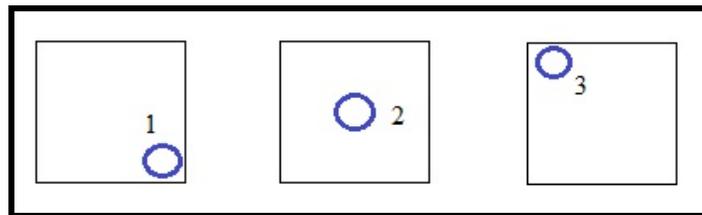
Figura 21) Equipamento de medição do ângulo de contato.



Fonte: Próprio autor.

O filme de poliuretano obtido no processo de compressão foi cortado em fragmentos de 1 cm². A medição do ângulo de contato foi realizada em três filmes de poliuretano, 3 uL de água foram colocados sobre o filme com auxílio de uma seringa, a velocidade do embolo foi mantida em 10 mm/min. O procedimento foi feito em regiões distintas de cada filme (figura 22), o ângulo θ final foi obtido como uma média simples dos valores encontrados nas medições e o desvio padrão das amostras também foi calculado.

Figura 22) Representação esquemática das regiões de medição do ângulo de contato.



Fonte: Próprio autor.

Para os filmes submetidos à reação de polimerização o procedimento realizado foi semelhante, entretanto a medição do ângulo de contato foi feita a 30 °C (acima de LCST) e posteriormente o processo foi repetido a 40°C (temperatura abaixo da 32°C). A medição do ângulo também foi realizada no controle negativo do processo de polimerização (filme de poliuretano que não foi tratado com UV, mas foi levado ao reator).

4.6.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Espectros de infravermelho dos filmes de poliuretano e dos filmes de poliuretano submetidos à reação de grafitação foram obtidos através de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (Shimadzu IR Prestige-21). Essa técnica possibilita a análise das ligações e grupamentos químicos presentes na superfície dos filmes produzidos.

4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A investigação da superfície dos filmes antes e depois da reação de polimerização com poli (N-isopropilacrilamida) foi feita através do microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX 550. Como as amostras poliméricas não condutoras, fez-se necessário a metalização com nanopartículas de ouro previamente à análise.

4.6.4 Pesagem dos filmes

Os filmes poliméricos foram pesados anteriormente e posteriormente ao tratamento superficial com radiação ultravioleta na balança analítica BEL ENGINEERING com precisão de 0,1 mg. A pesagem foi repetida logo após o processo de grafitação assim que os filmes foram lavados e secados. Este procedimento foi realizado para verificar o ganho de massa proveniente da grafitação do N-IPAAm no filme de poliuretano.

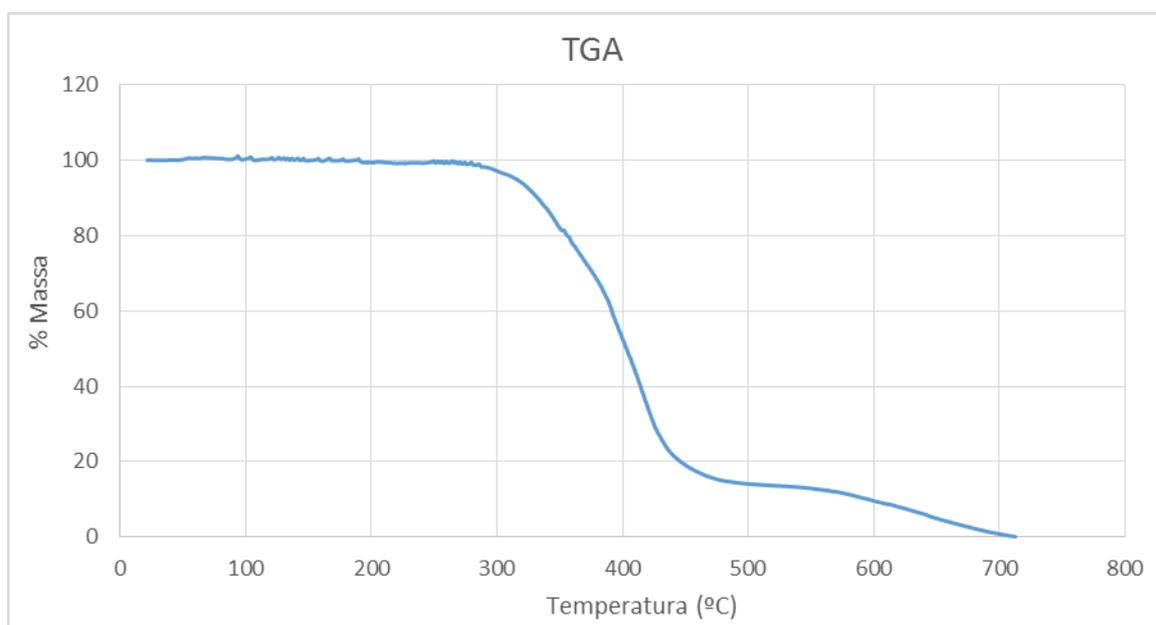
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização físico-química do *pellet* de poliuretano

5.1.1 Análise termogravimétrica

A curva da variação da massa do *pellet* de poliuretano em função do aquecimento controlado do mesmo está representada na figura 23. O início da perda de massa do polímero se deu em torno de 191°C e a taxa máxima de decomposição foi verificada na faixa de temperatura de 380°C a 420°C. A decomposição se processou em 2 etapas, a primeira é referente a quebra das ligações uretânicas (perda de massa aproximada de 61%), enquanto que a segunda fase se deve quebra das ligações ésteres (perda de massa de aproximadamente 39%). (CARDOSO 2010).

Figura 23) Análise termogravimétrica do *pellet* de poliuretano.



Fonte: Próprio autor.

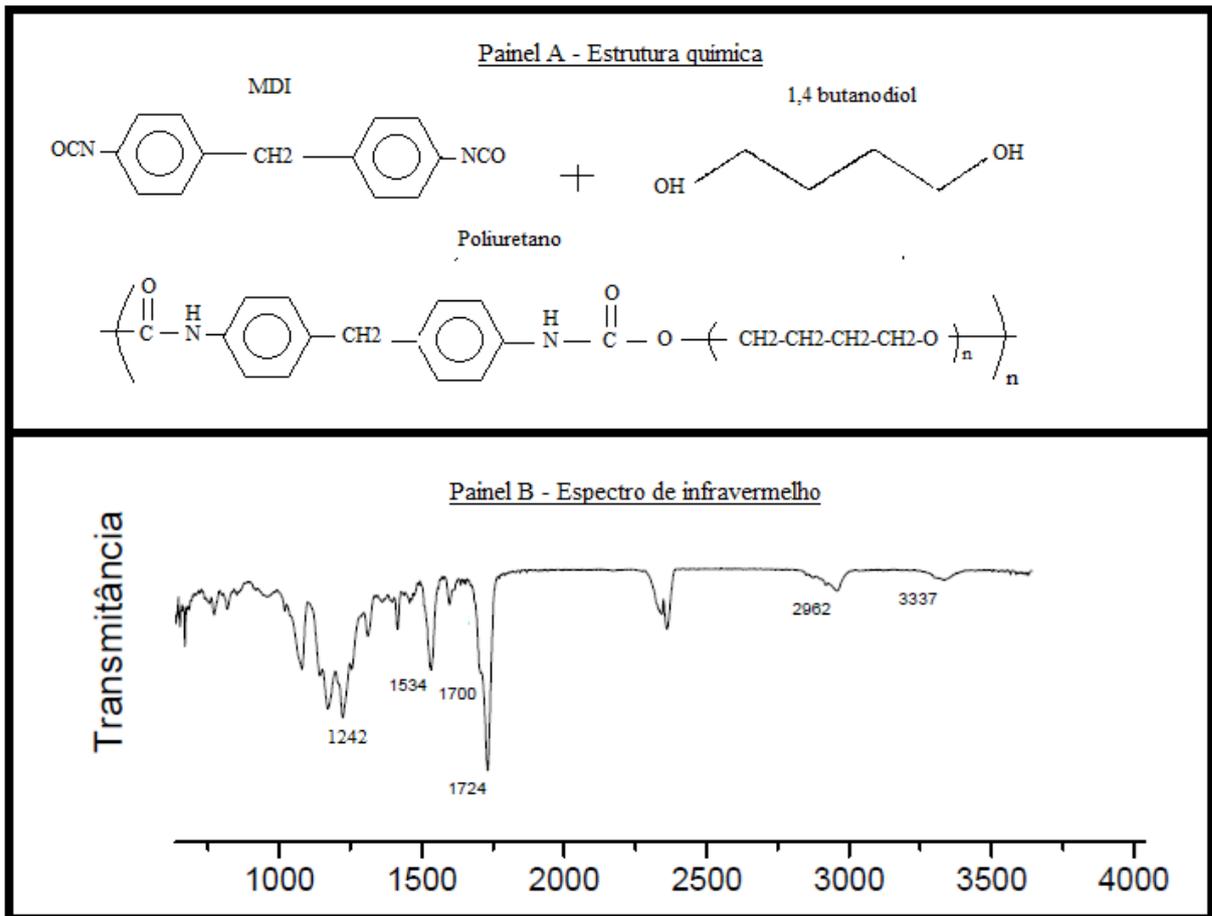
Mothé (2004) realizou a análise termogravimétrica dos *pellets* de poliuretano 1185A a base de polioli-poliéter da ELLASTOLAN, em seu estudo foi evidenciada uma perda de massa de 20% a 330°C, devido decomposição de segmentos rígidos e de 57% a 380°C devido à degradação dos segmentos flexíveis. Assim como Mothé (2004), Oliveira (2012) descreveu a decomposição térmica de *pellets* de poliuretano da ELLASTOLAN em dois estágios, sendo o primeiro referente à quebra das ligações uretânicas (a 343°C e com uma perda de massa de

59%) e o segundo devido a decomposição térmica do polioliol (a 403°C e perda de massa de 27%). Estes resultados estão compatíveis com o que foi obtido para os *pellets* de poliuretano 8005A da EASTMAN. Através da análise termogravimétrica foi possível determinar uma temperatura de trabalho para realização da compressão de até 190°C, onde a perda de massa do poliuretano é mínima ou inexistente.

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A estrutura molecular e o espectro infravermelho obtido do *pellet* de poliuretano puro, contendo as bandas características desse polímero, estão representados na figura 24. O PU8005A da EASTMAN é formado pela reação do difenilmetano diisociano (MDI) com o 1,4 butanodiol. As bandas de 3337 cm^{-1} e 1534 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento do NH presente no grupo uretânico e a deformação angular do NH (amida II). O número de onda de 2962 cm^{-1} se deve a deformação axial da funcionalidade CH. (BERWIG, 2006). A banda de 1727 cm^{-1} pode ser atribuído a carbonila da ligação uretânica (amida I) e o de 1700 cm^{-1} à vibração da parte cristalina do polímero. A banda de 1245 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento da ligação C-O-C e as bandas de 800 a 1200 cm^{-1} a deformação axial das ligações C-C. (SOUZA, 2013) (HELLGETH 2006).

Figura 24) *Pellets* de poliuretano. Painel A, estrutura química; Painel B, espectro infravermelho.



Fonte: Próprio autor.

5.2 Caracterização físico-química do filme de poliuretano

5.2.1 Processo de produção dos filmes de poliuretano por moldagem por compressão

Os filmes foram produzidos empiricamente ao longo de 15 testes através da otimização dos parâmetros de compressão, conforme mostrado nos testes 1 – 15 na sequência.

- Testes 1 e 2:

Nos dois primeiros testes os *pellets* foram dispostos em camada única entre os filmes de Kapton, entretanto a temperatura utilizada na compressão não foi suficiente para gerar o amolecimento e o coalescimento dos mesmos (quadro 9), produzindo apenas uma deformação elástica do material (achatamento dos *pellets* seguido pelo retorno elástico, alcançando a forma original em um pequeno intervalo tempo). Diante disso, evidenciou-se a necessidade de aumento da temperatura e pressão.

Quadro 9) Parâmetros dos testes 1 e 2.

Teste 1	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 1 
	Estabilização	0.5	90	2 min	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem efetiva	3	90	10 min	
Teste 2	Processo	Pressão	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 2 
	Estabilização	0.5	100	2min	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem	5	100	15min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 3

Os *pellets* foram dispostos em camada única, a temperatura foi aumentada para 140 °C e a pressão sobre os *pellets* para 7.5 MPa. Evidenciou-se a deformação plástica dos *pellets* e o início do coalescimento, entretanto a temperatura ainda não foi suficiente para a formação do filme (quadro 10).

Quadro 10) Parâmetros do teste 3.

Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 3 
Estabilização	0.5	140	2 min	
Degasagem	-	-	-	
Prensagem	7.5	140	10 min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 4:

Na temperatura de 160°C e pressão de 7.5 MPa o filme foi formado, mas os contornos dos *pellets* ficaram muito visíveis. A disposição em monocamada resultou na presença de vários espaços vazios no corpo do filme, principalmente próximo às bordas (quadro 11).

Quadro 11) Parâmetros do teste 4.

	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 4
Teste 4	Estabilização	0.5	160	10 min	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem	7.5	160	10 min	

Fonte: Próprio autor.

- Testes 5 e 6:

Foi realizada a disposição dos *pellets* em dupla camada e aumento da pressão durante a compressão. Em ambos os testes, os filmes formados ficaram com espessura superior a 1.5 mm, valor este que afeta a transparência do filme e, portanto, a viabilidade da sua aplicação como curativo. No experimento 6, a etapa de estabilização não foi realizada e verificou-se a presença de regiões onde os *pellets* estavam mais fundidos (contornos menos visíveis) e menos fundidos (contornos mais visíveis), ou seja, a qualidade superficial foi ruim (quadro 12).

Quadro 12) Parâmetros do teste 5 e 6.

Teste 5	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 5 
	Estabilização	0.5	160	10 min	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem	8	160	15 min	
Teste 6	Processo	Pressão	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 6 
	Estabilização	-	-	-	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem	10	160	30 min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 7:

A distribuição dos *pellets* foi feita em bicamada e na temperatura de 180°C. Houve fusão completa dos *pellets*, porém o filme formado ficou muito aderente ao Kapton e não foi possível a sua retirada, por este motivo também não foi possível a representação fotográfica do mesmo no quadro 13.

Quadro 13) Parâmetros do teste 7.

Teste 7	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo
	Estabilização	0.5	180	5min
	Degasagem	-	-	-
	Prensagem	10	180	15min

Fonte: Próprio autor.

- Testes 8 e 9:

Os *pellets* foram distribuídos em camada dupla, os filmes foram obtidos com espessura inferior a 1 mm e o contorno dos *pellets* não estavam visíveis, porém os filmes aderiram fortemente ao Kapton e a retirada foi acompanhada do enrugamento da superfície e do rompimento em alguns pontos onde o cisalhamento foi mais intenso. Na tentativa de diminuir a aderência, a pressão foi reduzida do teste 8 para o teste 9, porém sem sucesso (quadro 14).

Quadro 14) Parâmetros do teste 8 e 9.

					Resultado 8
	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	
Teste 8	Estabilização	0.5	170	5min	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem	7.5	170	10min	
					Resultado 9
	Processo	Pressão	Temperatura (°C)	Tempo	
Teste 9	Estabilização	0.5	170	5min	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem	5	170	10min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 10:

Manteve-se a distribuição dos *pellets* em bicamada, porém em uma temperatura inferior ao teste 9. Os resultados obtidos foram semelhantes aos testes 5 e 6 já descritos. Presença de pequenas bolhas em alguns pontos do filme (principalmente no centro) (quadro 15).

Quadro 15) Parâmetros do teste 10.

Teste 10	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 10
	Estabilização	0.5	165	5min	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem	5	165	10min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 11:

Neste teste realizou-se uma nova tentativa com a distribuição de pellets em monocamada e pressão superior ao teste 4, porém os resultados foram similares aos já obtidos neste teste (quadro 16).

Quadro 16) Parâmetros do teste 11.

Teste 11	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 11
	Estabilização	0.5	160	5 min	
	Degasagem	-	-	-	
	Prensagem	9	160	10 min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 12:

Efetuuou-se a distribuição piramidal dos *pellets* e a realização da etapa de degasagem entre as duas operações de compressão com o objetivo de evitar a formação de bolhas, como ocorrido no teste 10. Filme obtido com melhor qualidade superficial e contornos ligeiramente

visíveis, pouco aderente ao Kapton, porém a espessura não foi uniforme ao longo de sua extensão (quadro 17).

Quadro 17) Parâmetros do teste 12.

Teste 12	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 12
	Estabilização	0.5	165	5min	
	Prensagem 1	3	165	5min	
	Degasagem	0/10	165	4 seg 1ciclo	
	Prensagem 2	7	165	5min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 13:

Esta etapa foi realizada com a distribuição em bicamada dos *pellets* e resultou em uma boa qualidade superficial do filme formado, com espessura de 1 mm e contendo contornos pouco visíveis. Presença de pequenos espaços vazios próximo à borda do filme polimérico (quadro 18). Pouca dificuldade de retirar o filme devido à aderência ao Kapton.

Quadro 18) Parâmetros do teste 13.

Teste 13	Processo (MPa)	Pressão	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 13
	Estabilização	0.5	165	7min	
	Prensagem 1	7	165	7min	
	Degasagem	0/10	165	4 s/1min, 3 ciclos	
	Prensagem 2	7	165	5min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 14:

Força de compressão superior ao teste 13 e utilização de um molde metálico para confecção do filme com maiores dimensões (147mm x 97 mm), porém o material aderiu fortemente ao Kapton e a superfície enrugou durante a desmoldagem. Os contornos dos *pellets* ficaram ligeiramente visíveis e o filme ficou muito espesso (3 mm) (quadro 19).

Quadro 19) Parâmetros do teste 14.

	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 14
Teste 14	Estabilização	0.5	165	7min	
	Prensagem 1	10	165	7min	
	Degasagem	0/10	165	4 s/1min 3ciclos	
	Prensagem 2	10	165	5min	

Fonte: Próprio autor.

- Teste 15:

A temperatura foi mantida em 165 °C e a pressão reduzida em relação aos testes 13 e 14, porém superior ao teste 12. Resultado final satisfatório, filme obtido com espessura de 1mm, pouco aderente ao Kapton e de fácil retirada. Os contornos dos *pellets* ficaram ligeiramente visíveis ou ausentes em alguns pontos não afetando a transparência do filme (quadro 20).

Quadro 20) Parâmetros do teste 15.

Teste 15	Processo	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo	Resultado 15
	Estabilização	0.5	165	7min	
	Prensagem 1	6	165	7min	
	Degasagem	0/10	165	4 s/1min, 3ciclos	
	Prensagem 2	6	165	5min	

Fonte: Próprio autor.

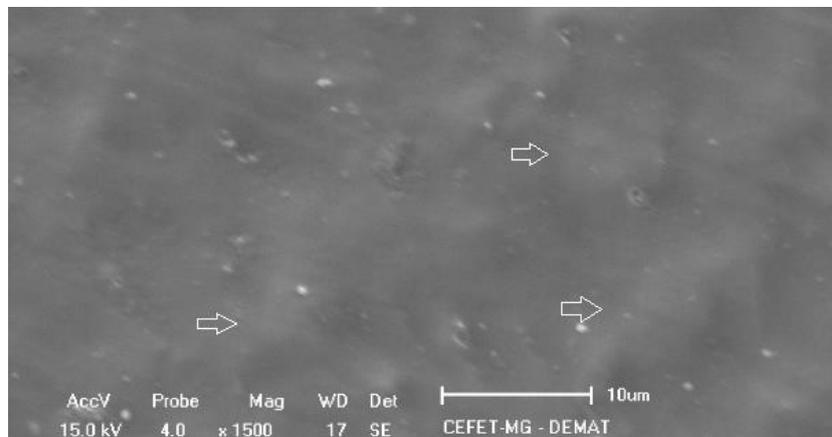
Após a realização de inúmeras tentativas alterando os valores de pressão, tempo e ciclos de degasagem, tempo de compressão e distribuição dos pellets, os melhores resultados foram obtidos no teste 15, ou seja, no procedimento em que os pellets foram dispostos em bicamada e a compressão se deu em 4 etapas (estabilização, prensagem 1, degasagem e prensagem 2) mantendo-se a pressão em 6 MPa durante as compressões e a temperatura de 165 °C, portanto, esses parâmetros foram mantidos na produção de novos filmes.

A produção de filmes de poliuretano por moldagem à compressão é um processo barato, de fácil realização, que dispensa o uso de solventes e é relativamente rápido quando comparado com outras técnicas, como por exemplo, a espalmagem. Porém, a obtenção de filmes com menos de 1 mm de espessura e com a fusão completa dos *pellets* (sem que os contornos dos *pellets* fiquem visíveis) se torna um problema, uma vez que pressões e temperaturas mais elevadas são requeridas, resultando em uma forte aderência do filme no molde e com isso, inviabilizando a desmoldagem. A utilização de lubrificantes a base de silicone e outros materiais inertes ao corpo humano e que não comprometem a regeneração tecidual caso em contato com a pele podem ser muito úteis no aprimoramento desta técnica e na otimização dos parâmetros de compressão.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A micrografia eletrônica do filme de poliuretano (figura 25) sem tratamento UV (filme que não foi levado ao reator) revelou uma superfície parcialmente plana, apresentando regiões com ondulações (setas) que provavelmente são provenientes da adesão do poliuretano ao Kapton durante a desmoldagem e a reutilização dos filmes de Kapton nos diferentes testes de moldagem por compressão. Filmes com textura diferente foram obtidos BERWIG (2006) que pela técnica de evaporação de solvente em clorofórmio produziu membranas com uma superfície mais homogênea e sem porosidade.

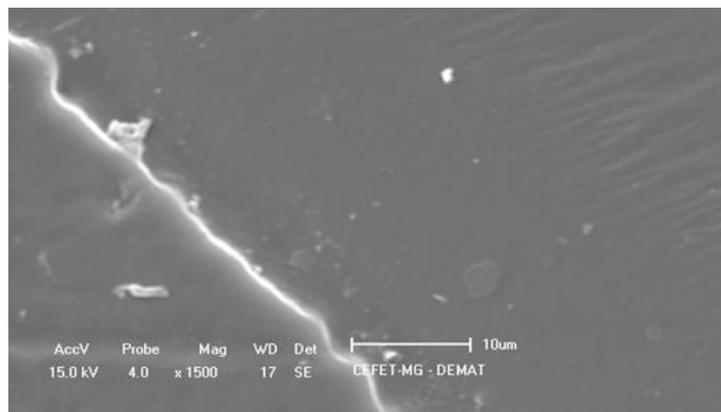
Figura 25) Filme de poliuretano sem tratamento UV e não submetido à reação de grafitação.



Fonte: Próprio Autor.

Algumas regiões de fronteira também foram observadas no filme não tratado com UV (figura 26), confirmando que não houve a fusão completa de todos os pellets durante a compressão.

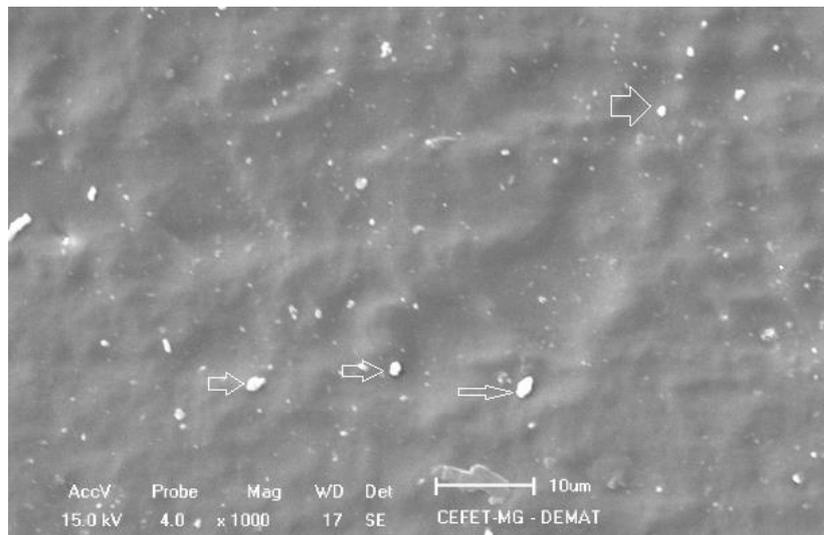
Figura 26) Região limítrofe do filme de poliuretano sem tratamento UV e não submetido à reação de grafitação.



Fonte: próprio autor.

O filme de poliuretano que não foi tratado com radiação ultravioleta, porém introduzido no reator, filme controle, não apresentou alterações superficiais significativas quando comparado com o filme descrito anteriormente, revelando que o tempo prolongado dentro do reator não foi suficiente para levar à degradação da superfície do filme de poliuretano. A presença de pontos brancos na superfície (setas) pode ser um indicativo de monômeros aderidos fisicamente na superfície e, portanto, em próximos experimentos pode-se aumentar o tempo de lavagem dos filmes (figura 27). A ausência de grafitização neste filme pode ser atribuída à baixa energia superficial do filme polimérico, reforçando a necessidade do tratamento superficial para a criação de grupos reativos (hidroxilas, cabonilas e epóxis) anteriormente ao processo de grafitização (BUBICZ *et al.*, 2009).

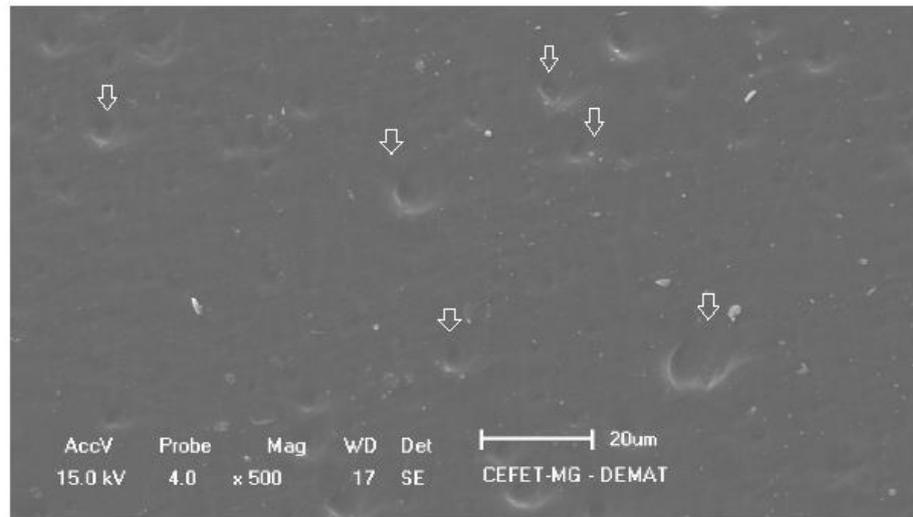
Figura 27) Filme controle (filme de poliuretano não submetido ao tratamento UV porém levado ao reator).



Fonte: Próprio autor.

Para o filme de poliuretano submetido ao tratamento UV por 4 horas e grafitizado, o aparecimento de sulcos (setas) em toda a extensão da superfície do polímero (figura 28) é um indicativo de degradação do polímero pela radiação ultravioleta, entretanto, não foi verificado, pela microscopia eletrônica, indícios da grafitização do N-IPAAm no filme, uma vez que as estruturas em escamas descritas por Ignácio (2009) e Yang & Yang (2003) não foram visualizadas.

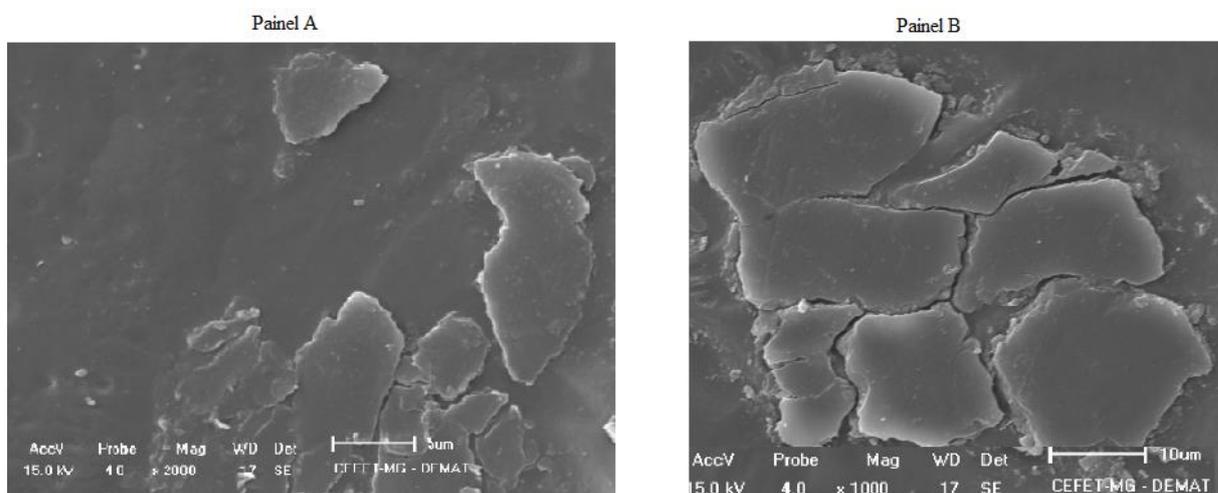
Figura 28) Filme poliuretano com tratamento UV (4 horas).



Fonte: Próprio autor.

O filme de poliuretano submetido a 2 horas de radiação UV apresentou um padrão de escamas em diferentes regiões do filme, estando essas regiões muito espaçadas entre si (figura 29, painéis A e B). Essas estruturas sugerem a grafitação do N-IPAAm na superfície do poliuretano, entretanto, provavelmente, a quantidade reduzida de monômero usada no processo de polimerização não foi suficiente para a grafitação em toda a superfície do polímero, mas apenas em alguns pontos específicos. Fez-se necessário então, a repetição do processo de grafitação para um filme com características semelhantes (também tratado por 2 sob radiação UV), porém neste caso ele foi introduzido individualmente no reator e manteve-se constante a concentração dos reagentes visando facilitar a reação de grafitação através do aumento da concentração N-IPAAm por filme de poliuretano.

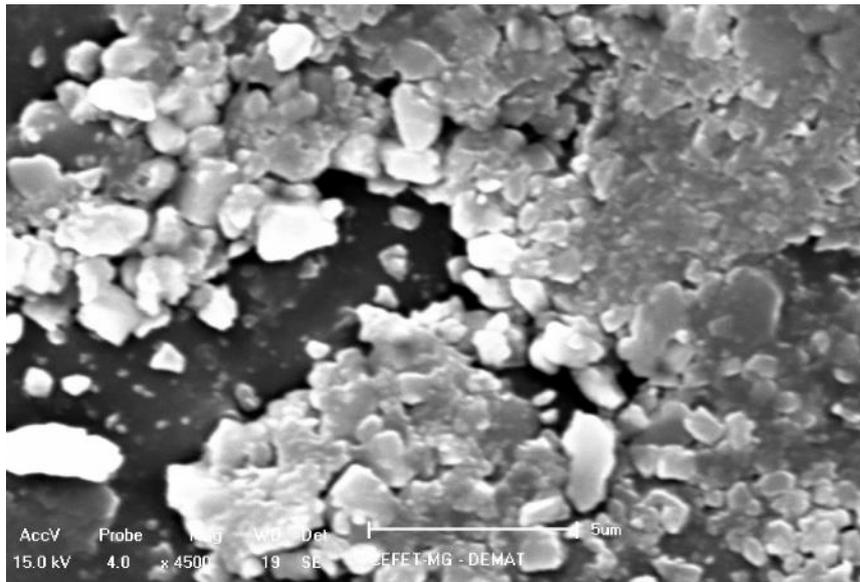
Figura 29) Filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e introduzido no reator em conjunto.



Fonte: Próprio autor

O filme de poliuretano introduzido individualmente no reator apresentou uma elevada taxa de grafitação (figura 30) decorrente da maior proporção de N-IPAAm por filme, revelando a formação de uma camada não uniforme de poli (N-isopropilacrilamida) na superfície. Nas regiões mais irregulares do filme de poliuretano (regiões de ondulações) a taxa de grafitação foi menor sendo evidenciada por uma descontinuidade na camada formada.

Figura 30) Filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e introduzido no reator individualmente.

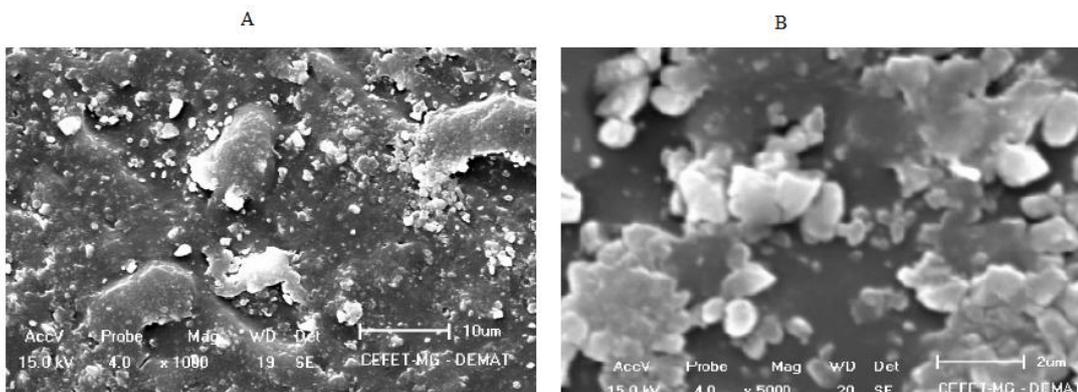


Fonte: próprio autor.

A figura 31 representa essas regiões de descontinuidade da camada de N-IPAAm grafitada sobre o filme de poliuretano com diferentes ampliações: 1080X e 5000X nos painéis A e B, respectivamente.

Figura 31) Filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e grafitado individualmente no reator.

Painel A, região de descontinuidade; Painel B, ampliação da imagem do painel A.



Fonte: próprio autor.

A estrutura característica em escamas foi observada em toda a extensão do polímero e como relatado anteriormente, este padrão também foi descrito por IGNÁCIO (2009), isto corrobora com o sucesso da grafitação.

5.2.3 Ângulo de contato

O quadro 21 contém os valores dos ângulos de contato obtidos para os diferentes filmes de poliuretano produzidos.

Quadro 21) Valores de ângulos de contato obtidos.

FILMES DE POLIURETANO	ÂNGULO DE CONTATO (Média ± desvio padrão)
Sem tratamento UV – T ambiente	81,2 ± 2
Tratado com UV (2 horas), não grafitado T ambiente	78,7 ± 0,5
Sem tratamento e após permanecer no reator (controle negativo) – T ambiente	83,7 ± 0,7
Tratado com UV (2horas) - T < 32°C grafitação em conjunto no reator	82,7 ± 0,3
Tratado com UV (2 horas) - T>32°C grafitação em conjunto no reator	95,5 ± 1
Tratado com UV (4 horas) - T < 32°C grafitação em conjunto no reator	86,3 ± 2
Tratado com UV (4 horas) - T>32°C grafitação em conjunto no reator	91,8 ± 2
Tratado com UV (2 horas) - T<32°C grafitado individualmente no reator	45,2 ± 0,4
Tratado com UV (2 horas) - T> 32°C grafitado individualmente no reator	89,1 ± 0,6

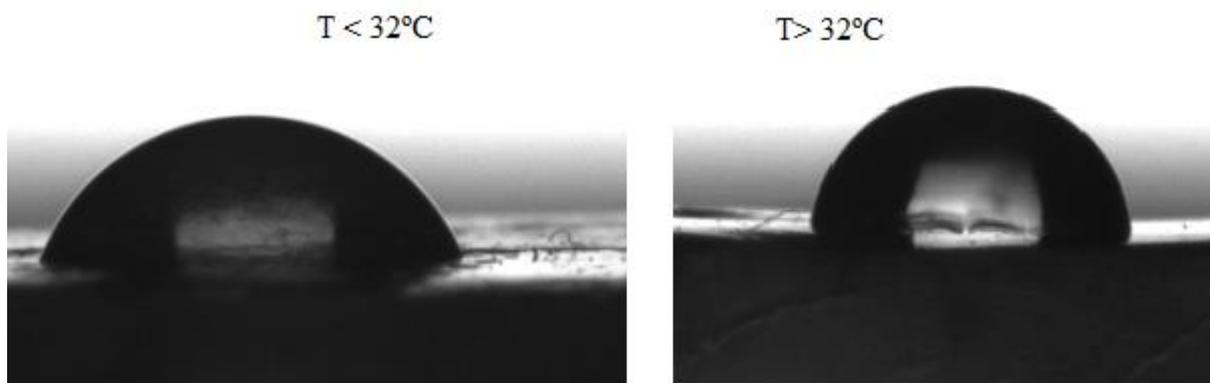
Fonte: Próprio autor.

Não houve variação do ângulo de contato na temperatura ambiente entre o filme de poliuretano sem tratamento superficial por radiação ultravioleta, filme este que não foi submetido à reação de grafitação, e o filme de poliuretano tratado com radiação ultravioleta por 2 horas, mas também não submetido à reação de grafitação.

A variação do ângulo de contato dos filmes de poliuretano tratados com radiação ultravioleta por 2 horas (grafitadas em conjunto) pode ser atribuída ao comportamento reversível do N-IPAAm que assume um caráter mais hidrofóbico em temperaturas superiores à LCST e mais hidrofílico abaixo da LCST (figura 32), esta mudança foi menor do que a

obtida para o filme tratado por 2 horas e grafitizado individualmente no reator (43,9 graus), pois a quantidade de N-IPAAm polimerizado na superfície foi inferior neste filme, assim como comprovado na microscopia eletrônica. Considerando o desvio padrão das amostras, os valores dos ângulos de contato obtidos para o filme de poliuretano tratado por 4 horas e grafitizado em conjunto no reator em temperaturas acima e abaixo de 32 °C estão muito próximos e, portanto, não evidenciam a grafitização do N-IPAAm na superfície deste filme. Resultado semelhante foi obtido na microscopia eletrônica em que as estruturas em escamas não foram observadas na micrografia deste filme.

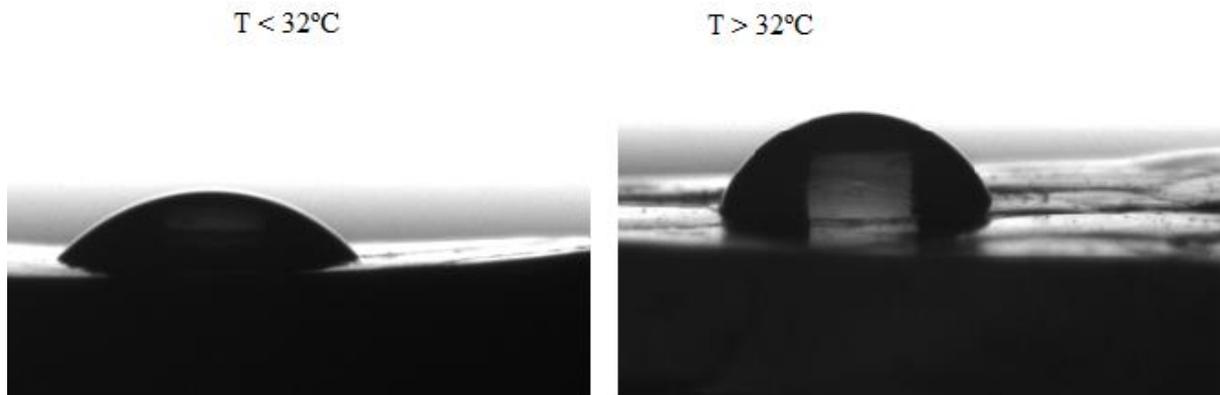
Figura 32) Imagem da gota de água na superfície do filme de poliuretano (filme tratado por 2 horas e introduzido em conjunto no reator).



Fonte: Próprio autor.

Para o filme grafitizado individualmente, verificou-se uma variação de ângulo de contato de 43,9 graus em temperaturas acima e abaixo de 32 °C. Esta mudança sugere fortemente a presença da camada de poli (N-IPAAm) grafitizada na superfície do filme de poliuretano (figura 33).

Figura 33) Imagem da gota de água no filme de poliuretano (filme tratado por 2 horas e introduzido no reator isoladamente).



Fonte: Próprio autor.

Alterações semelhantes da gota formada na superfície do filme de poliuretano com a variação da temperatura foram relatadas por Ignácio (2009), entretanto a diferença de ângulo de contato obtido por ele foi superior, aproximadamente 56 graus, e isto pode ser atribuído a dois motivos: no presente trabalho a medição do ângulo de contato foi realizada por um software que realiza inúmeras medições por segundo enquanto que a medição do ângulo de contato realizado por Ignácio (2009) foi feita manualmente e através de registros fotográficos, este procedimento está muito mais susceptível a erros, levando a resultados menos precisos; por outro lado, a camada de N-IPAAm obtida por ele sobre o filme de poliuretano foi mais homogênea e contínua o que também justifica os dados discrepantes.

A transição de comportamento hidrofílico e hidrofóbico também pode ser observada a olho nu para o filme tratado por 2 horas e grafítizado isoladamente, como representado na figura 34. À 25°C, o filme apresenta um aspecto translúcido, já que a camada de N-IPAAm se encontra mais hidrofílica, absorvendo moléculas de água do meio e com isso sofre um inchamento que permite o espalhamento da luz (Painel A). Na temperatura de 45°C (Painel B) o filme se torna mais opaco, o polímero assume um comportamento hidrofóbico, repele a água do meio e suas moléculas entram em colapso, impedindo o espalhamento da luz. Comportamento semelhante também foi relatado por Ignácio (2009) evidenciando o mecanismo *on-off* de resposta a estímulos externos (temperatura). A transição supracitada é um forte indício da maior grafitização do filme que estava na solução em que havia maior proporção de N-IPAAm por filme. Este fenômeno visual não foi observado nos outros filmes que foram submetidos à reação de grafitização.

Figura 34) Alterações visíveis no filme de poliuretano tratado por 2 horas com UV e submetido à reação de grafitação isoladamente. Painel A, filme a 25°C e Painel B, filme a 45°C.



Fonte: Próprio autor.

5.2.4 Variação de massa

Os filmes de poliuretano que foram grafitados simultaneamente no reator não apresentaram uma variação de massa capaz de ser detectável pela balança analítica com precisão de 0,1 mg. Entretanto, o filme de PU grafitado individualmente apresentou um ganho de massa de 0,7 mg (quadro 22).

Quadro 22) Variação de massa dos filmes de poliuretano após reação de grafitação

FILME DE POLIURETANO	GANHO DE MASSA APÓS REAÇÃO GRAFITIZAÇÃO (mg)
Controle (não tratado mas levado ao reator com os outros filmes)	0
Tratado por 2h e introduzido no reator juntamente com os outros filmes	0
Tratado por 4h e introduzido no reator juntamente com os outros filmes	0
Tratado por 2h e introduzido no reator isoladamente	0.7

Fonte: Próprio autor.

Os ganhos de massa obtidos estão condizentes com os resultados da microscopia eletrônica e do ângulo de contato. O filme de poliuretano tratado por 2h e grafitado individualmente, único que apresentou um ganho de massa mensurável na balança analítica utilizada, também revelou uma maior quantidade de escamas formadas na superfície quando investigado na microscopia eletrônica (indicativo da grafitação do N-IPAAm) e apresentou uma maior variação do ângulo de contato com a mudança de temperatura (valores acima e a baixo da LCST).

5.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

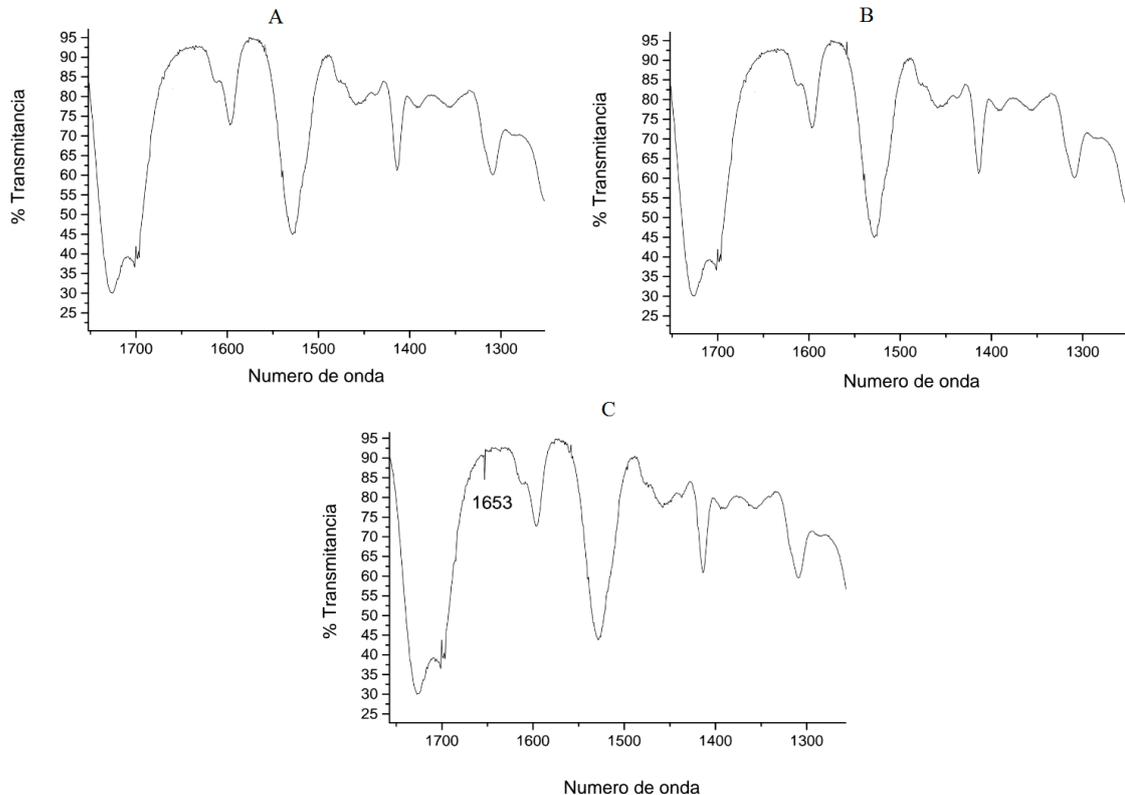
O quadro 23 apresenta as bandas características do N-IPAAm. Os espectros infravermelhos dos filmes de poliuretano grafitizados simultaneamente no reator estão representados na figura 35, como as bandas obtidas acima de 1700 cm^{-1} e abaixo de 1300 cm^{-1} foram idênticas as evidenciadas para o *pellet* de poliuretano (figura 24), optou-se por ampliar os gráficos no intervalo 1300 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} objetivando proporcionar uma melhor visualização dos dados e facilitar a comparação dos resultados obtidos para os diferentes filmes. Apesar da presença do N-IPAAm no filme de 2 horas (Painel A) ter sido evidenciada nas micrografias e pela variação do ângulo de contato com a temperatura, o filme analisado na espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier não apresentou as bandas características do N-IPAAm e as bandas obtidas foram iguais ao do poliuretano usado como grupo controle (Painel B). O filme de 4 horas (Painel C), não apresentou alterações em relação ao grupo controle na análise de micrografia eletrônica e na análise do ângulo de contato feita abaixo e acima de $32\text{ }^{\circ}\text{C}$, porém apresentou a banda de 1653 cm^{-1} característica do N-IPAAm e referente ao estiramento da carbonila do grupo amida. Como a camada de N-IPAAm formada foi delgada e descontínua, a banda de 1540 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação N-H não pode ser visualizado devido à sobreposição da banda de 1538 cm^{-1} proveniente do filme de poliuretano (deformação da ligação N-H). Esses resultados sugerem que o processo de grafitização para os filmes introduzidos no reator simultaneamente ocorreu de modo aleatório, e em pequena proporção, sendo provavelmente influenciado pela concentração de N-isopropilacrilamida presente na solução do reator.

Quadro 23) Representação das principais bandas do poli (N-Isopropilacrilamida) e do Poliuretano.

Poli (N-isopropilacrilamida)		Poliuretano	
Banda (cm^{-1})	Característica	Banda (cm^{-1})	Característica
1604	N-H vibração amida II	1538	Amida II - deformação - d NH
1446	C-N estiramento	1724	Amida I - estiramento C=O
1650	Estiramento carbonila	3330	Estiramento NH.
1540	N-H Estiramento amida I		

Fonte: IGNACIO, 2009.

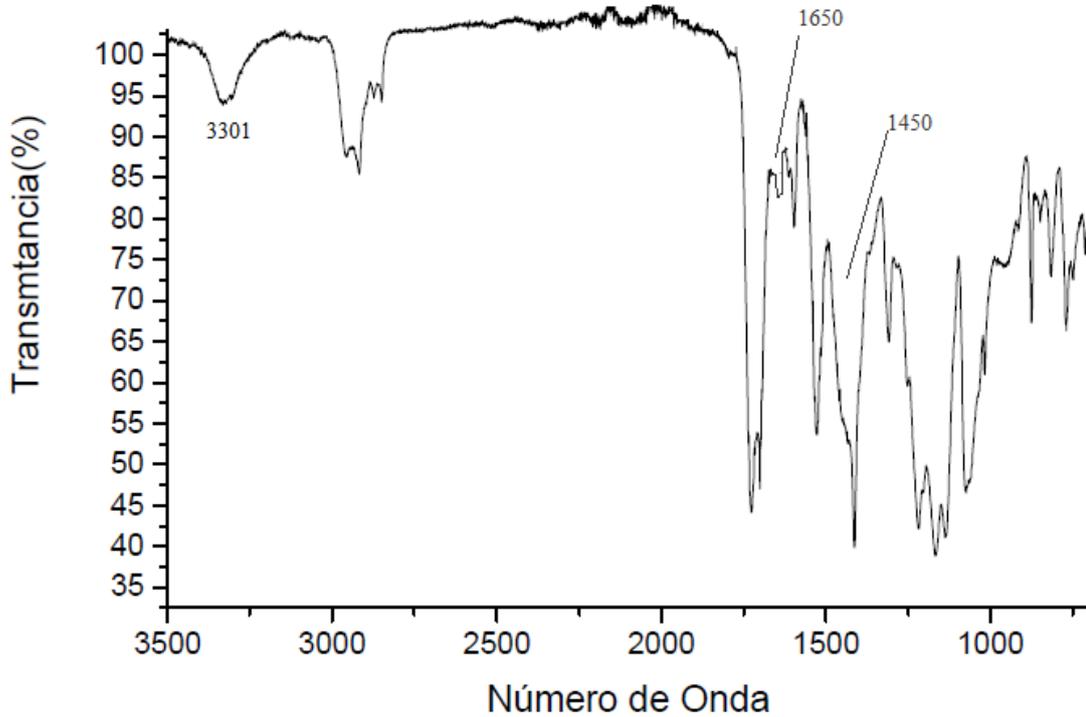
Figura 35) Espectros na região do infravermelho para os filmes de poliuretano introduzidos em conjunto no reator.



Fonte: Próprio autor.

No espectro da região do infravermelho representado na figura 36 estão assinaladas as principais diferenças observadas no filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e grafiteado isoladamente. A banda de 1650 cm^{-1} relacionada ao estiramento da carbonila do N-IPAAm continuou presente, porém houve um alargamento da banda de 1450 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-N do polímero grafiteado. Não houve mudança significativa na banda de 1604 cm^{-1} que está presente em ambos os polímeros. Além disso, foi observado um alargamento da banda de 3301 cm^{-1} relacionado às hidroxilas da água, uma vez que a superfície grafiteada é higroscópica.

Figura 36) Espectro infravermelho para o filme de poliuretano tratado com UV por 2 horas e grafitzado isoladamente.



Fonte: Próprio autor.

Após a realização de todas as técnicas de caracterização pode-se afirmar que as bandas supracitadas para o filme de poliuretano tratado por 2 horas e introduzido no reator isoladamente, confirmam, juntamente com a alteração superficial evidenciada na microscopia eletrônica (formação de escamas em toda a superfície), o incremento da massa após remoção do reator, a alteração do ângulo de contato (43,9 graus) e da opacidade do filme em temperaturas acima e abaixo de 32°C (transição de comportamento hidrofílico e hidrofóbico) a grafitzação do N-isopropilacrilamida na superfície do poliuretano produzido por moldagem por compressão.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho demonstrou a viabilidade da grafitação do N-isopropilacrilamida na superfície de filmes de poliuretano produzidos por moldagem à compressão e tratados com radiação ultravioleta. A transição de comportamento hidrofílico e hidrofóbico dos filmes grafitados também foi confirmada, evidenciando seu potencial uso na fabricação de curativos com mecanismos *on-off* para o tratamento de feridas.

A possibilidade de produção de filmes de poliuretano, sem a utilização de solventes, por moldagem à compressão é extremamente promissora, entretanto mais estudos são necessários para otimização dos parâmetros de compressão e elaboração de técnicas de desmoldagem.

Devido à pouca quantidade de reagentes disponíveis (monômeros de N-IPAAm) não foi possível concluir se o tratamento ultravioleta de 2 horas foi mais eficaz que o de 4 horas na criação de grupos reativos que favoreçam a grafitação do N-IPAAm na superfície dos filmes de poliuretano, portanto novos testes para grafitar individualmente os filmes de poliuretano tratados por 4 horas contribuirão para a produção de resultados mais conclusivos. A reação de polimerização se processou durante 12 horas e esse tempo foi suficiente para a grafitação das cadeias de N-IPAAm na superfície dos filmes de poliuretano.

Testes *in vitro* e *in vivo* para avaliar a citotoxicidade dos filmes grafitados, monitorar os efeitos sobre a adesão de proteínas e células e a velocidade de regeneração tecidual, e analisar se o resfriamento do filme a temperaturas abaixo LSCT contribui para a diminuição da adesão do tecido neoformado, serão necessários para validar a hipótese de utilização dos filmes bicamada de poliuretano e N-isopropilacrilamida na reparação de feridas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ-LORENZO, C; CONCHEIRO, A. Reversible adsorption by a pH and temperature sensitive acrylic hydrogel, **Journal of Controlled Release**, v.80, 247-257, 2002.

BERWIG, E. **Preparação e classificação de filmes de poliuretano com potencial aplicação na liberação controlada de fármacos**. 2006. 70f. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

BUBICZ, E; SILVA, B; DARBELLO, S; SANTANA, R. Modificação da energia de superfície do polipropileno. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. 2009. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1308.pdf>>. Acesso em: 23 de jun. 2016.

CANDIDO, L C. **Livro do feridólogo: Tratamento clínico cirúrgico de feridas cutâneas agudas e crônicas**. Santos: Webmaster, 2006.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2º ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARDOSO, G. **Caracterização de espuma rígida de poliuretano (PU) derivada de óleo de mamona para isolamento térmico na construção civil**. 2010. 82f (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

COLE, M. A; VOELCKER, N.H; THISSEN, H; GRIESSER, H. J. Stimuli-responsive interfaces and systems for the control of protein–surface and cell–surface interactions. **Biomaterials**. v.30, p. 1827-1850, jan 2009.

COSTA, M. R; GOMES, F. V. L; MARIANO L. A. A. **Avaliação e tratamento de feridas, manual de curativos**. Goiânia: Santa Casa de Misericórdia, 2005, 33p.

Design Technology: Plastics. Disponível em: <http://http://www.ruthtrumpold.id.au/destech/?page_id=83>. Acesso em 20 de dez. 2015.

ECHER, I. C. et al. **Avaliação e tratamento de feridas: orientações aos profissionais de saúde**. Porto Alegre: Hospital de Clínicas, 2010, 44p.

FEIL, H; BAE, Y; FEIJEN, J; KIM, W. Mutual influence of pH and temperature on the swelling of ionisable and thermosensitive hydrogels. **Macromolecules**. v.25, p.5528-5530, 1992.

FERREIRA, M. C; LIMA, J. E; ALESSI, M. S; NAKAMOTO, H; TUMA JR, P. Estudo comparativo entre filme transparente de poliuretano e curativo de rayon para cobertura de área doadora de enxertos de pele parcial. **Revista Brasileira de Cirurgia Plástica**. São Paulo. v.24, n.4, p. 466-470, out. 2009.

FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo poss via extrusão reativa**. 2011. 135f (Doutorado). Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GONZALEZ, R. S. **Preparação, caracterização morfológica e aplicações de hidrogéis de P(N-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico)**. 2008. 120f (Doutorado). Departamento de Físico-Química. Universidade Estadual de Campinas.

HARPER, A. C; **Handbook of Plastic Processes**. New Jersey: WILEY INTERSCIENCE, 2006.

HELLGETH, W. J; GRIFFITHS, R. P. **Handbook of Vibrational Spectroscopy**. New Jersey: WILEY INTERSCIENCE, 2006.

HULME, A; GOODHEAD C. T. Cost effective reprocessing of polyurethane by hot compression moulding. **Journal of Materials Processing Technology**. v.139, p.322-326, 2003.

HUPP, J. R; ELLIS, E. R; TUCKER, M. R. **Cirurgia oral e maxilofacial contemporânea**. 5° ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

IGNACIO. C. **Desenvolvimento de curativos para cicatrização de feridas por segunda intenção baseados em biomateriais capazes de promoverem resposta celular controlada via estímulo externo**. 2009. 129f (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais.

JUNQUEIRA, L. C; CARNEIRO, J. **Histologia básica**. 12° ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2013.

LIANG, L. *et al.* Temperature-sensitive polypropylene membranes prepared by plasma polymerization. **Journal of Membrane Science**. Richland, v.177, p.97-108, 2000.

LUZ, A; RIBEIRO, S; PANDOLFELLI, V. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**. v.54, p.174-183, 2008.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. 2° ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1985.

Materiais Plásticos, 2013. Disponível em: <<https://materiaisplasticos.wordpress.com/>>. Acesso em 20 de dez. 2015.

MOREIRA, C. D. F. **Avaliação da adição de colágeno tipo I e nanopartículas de vidro bioativo a hidrogéis termossensíveis de quitosana para uso na engenharia de tecido**. 2014. 75f (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais.

MOTHÉ, C; ARAUJO, C. Caracterização térmica e mecânica de compostos de poliuretano com fibras de carauá. **Polímeros: Ciência e tecnologia**. v.14, p.274-278, 2004.

OLIVEIRA, D. **Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e incorporação de partículas de sílica**. 2012. 118f (Doutorado). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

OREFICE, R. L; IGNACIO, C; GOMES, I. A. S. Polyurethane membranes with tunable surface properties for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**. v.121, p. 3501-3508, 2011.

OREFICE, R. L; IGNACIO, C; MOURA, S. A. L; BARCELLOS, L; FERREIRA, M. D; SOARES, I. A. In vivo tests of a novel wound dressing based on biomaterials with tissue adhesion controlled through external stimuli. **Journal of Mater Science**. v.22, p. 1357-1364, 2011.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. DE M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais**. 1^a, Reimpr ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012.

Pele, o maior órgão do corpo humano. *Dermatologia.net*. Disponível em: <<http://www.dermatologia.net/a-pele/>>. Acesso em 15 ago. 2015.

RATTAM, S; SEHGAL, T. Stimuli-responsive polymeric membranes through graft copolymerization of N-isopropylacrylamide onto polycarbonate track etched membranes for biomedical applications. **Procedia Chemistry**. Nova Deli, v.4, p.194-201, 2012.

RIBEIRO, C. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis termossensíveis baseados em Poli (N-isopropilacrilamida)**. 2012. 118f (Mestrado). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá.

SANCHES, S. C. C. **Caracterização físico-química e avaliação toxicológica preliminar do copolímero sulfado de condroitina-co-N-isopropilacrilamida para uso farmacêutico**. 2013. 152f (Mestrado). Departamento de Ciências da saúde, Universidade Federal do Pará.

SAVASSI-ROCHA, P. R; FONSECA, F. P. **Cirurgia ambulatorial**. 3^o ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2013.

SCHILD, G. H. Thermal decomposition of PNIPAAm: TGA-FTIR analysis. **Polymers Chemistry**.v.34, p. 2259-2262, 1996.

SHTANKO, N. I. *et al.* Preparation of permeability-controlled track membranes on the basis of 'smart' polymers. **Journal of Membrane Science**. v.179, p. 155-161, 2000.

SMANIOTTO P. H. S; FERREIRA M.C; ISAAC C. Sistematização de curativos para o tratamento clínico de feridas. **Revista brasileira de cirurgia plástica**. São Paulo, v.27, n.4, p.623-626, 2012.

SILVA, F. P. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poli(N-isopropilacrilamida)-co-(Ácido Metacrílico) e sua aplicação como sistemas de liberação controlada de medicamentos**. 2006. 153f (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

SOUZA, D. R. S. **Preparação e caracterização de poliuretano à base de poli(ε-caprolactona) reforçado com monocristais de celulose**. 2013. 77f (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

SPOHR, R. *et al.* Thermal control of drug release by a responsive ion track membrane observed by radio tracer flow dialysis. **Journal of Controlled Release**. v.50, p. 1-11, 1998.

VILAR, W. **Química e tecnologia de poliuretanos**. 3^o ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

YANG, B; YANG, W. Thermo-sensitive switching membranes regulated by pore-covering polymer brushes. **Journal of Membrane Science**. v.218, p. 247-255, 2003.