

UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**Caracterização de Poliuretano a Base de Açaí Formulado
para Construção de Dispositivos Biomédicos**

Autora: Laís Pellizzer Gabriel

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração de desenvolvimento de processos químicos.

Campinas – São Paulo

Fevereiro/2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE – UNICAMP

G114c Gabriel, Laís Pellizzer
Caracterização de poliuretano a base de açaí
formulado para construção de dispositivos biomédicos /
Laís Pellizzer Gabriel. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biopolímeros. 2. Poliuretano. 3. Açaí. 4.
Polimeros na medicina. 5. Materiais biomedicos. I.
Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Characterization of polyurethane based on açaí used for
biomedical devices

Palavras-chave em Inglês: Biopolymer, Polyurethane, Açaí, Polymers in
medicine, Biomedical materials

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

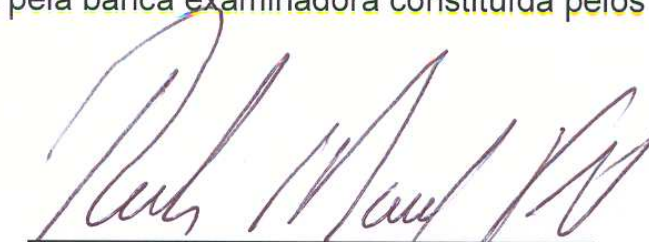
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: André Luiz Jardini , Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Data da defesa: 07-02-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

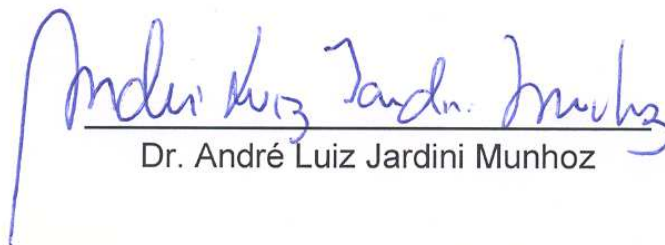
Dissertação de mestrado defendida por Laís Pellizzer Gabriel e aprovada em
07/02/2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Dr. Rubens Maciel Filho

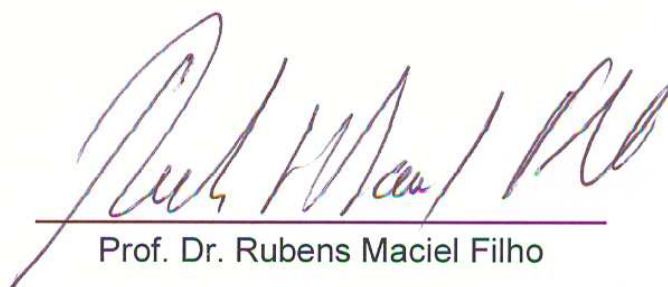


Dr^a. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia



Dr. André Luiz Jardim Munhoz

Este exemplar corresponde a versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química na área de desenvolvimento de processos químicos defendida por Laís Pellizzer Gabriel e aprovada pela comissão julgadora em 07 de fevereiro de 2012.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso”.

Albert Einstein

*Aos meus pais Leda e Gerson, e ao meu irmão Murilo
pelo incentivo e apoio através do exemplo de dedicação
para seguir em frente superando os desafios da vida.*

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao professor Dr. Rubens Maciel Filho pela oportunidade, orientação e confiança durante a realização deste trabalho.

À professora Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias da UFPA pela orientação, incentivo, carinho e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. André Luiz Jardini por ter me instigado a iniciar esta jornada, pela oportunidade e confiança, pelas imensas horas de conversa e orientação.

Ao Mestre Dagoberto José dos Santos pela parceria e colaboração.

À professora Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia pela colaboração e pelo carinho de participar de alguns trabalhos e da banca de defesa.

À Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos pelo carinho de participar como suplente e incentivo.

Ao Dr. Paulo Kharmandayan por participar como suplente.

Ao Laboratório de Eco-compósitos da Universidade Federal do Pará por ceder o poliol do açaí e pelas análises de reologia.

À Perstorp Quimica do Brazil Ltda por ceder o Isocianato utilizado no projeto.

Ao Mestre Leonardo Ribeiro Rodrigues por ceder a Hidroxiapatita utilizada nesta dissertação.

À professora Maria Regina Wolf Maciel por toda a ajuda e colaboração.

Ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP por toda a oportunidade e análises.

À Elisabete Maria Saraiva Sanchez do Laboratório do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluídos da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP pelas análises de compressão.

Ao Laboratório de Caracterização de Produtos e Processos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelas análises de termogravimetria.

Ao Laboratório Labiomec da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP pelas análises de Espectroscopia e Estereomicroscopia.

À amiga e Mestre Andréa Arruda Martins Shimojo pelos incontáveis ensinamentos, amizade, carinho e incentivo.

Aos colegas do Lopca, em especial à Paula, Anderson, Ingrid, Aulus, Ana e Marcele, pela troca de experiências e conselhos.

Aos colegas do Labiomec, da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, em especial ao Leonardo, Lonetá, Carmo e Danielle, pela ajuda e amizade.

À toda minha família pelo amor, apoio e incentivo.

Ao INCT-Biofabris pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo financiamento.

RESUMO

Poliuretanos (PUs) têm sido largamente usados em dispositivos biomédicos devido às propriedades físicas e mecânicas, mostrando excelente compatibilidade sanguínea, e alguns com propriedades antibacterianas. A síntese de poliuretanos a partir de recursos renováveis tem sido estudada academicamente e industrialmente e reconhecida como viável. *Scaffolds* para engenharia tecidual devem ter adequados tamanhos de poros e exibir uma matriz 3D apropriada para adesão celular, proliferação e infiltração na estrutura porosa, para formar uma estrutura biodegradável, biocompatível e rígida ou flexível para ser implantada no paciente. O objetivo deste trabalho é apresentar um estudo de poliuretanos baseados em açaí, *Euterpe oleracea* Mart., uma semente natural da região Amazônica Brasileira, e um biureto alifático poliisocianato (HDB), em um reator sob diferentes condições de temperatura e pressão, e para aumentar a bioatividade do *scaffold* foram incorporadas nanopartículas de hidroxiapatita (HA), com o intuito de obter suporte celular para engenharia tecidual. No presente trabalho, espumas porosas de poliuretano foram sintetizadas e investigadas usando diferentes técnicas: Estereomicroscopia, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA), Microtomografia de Raios X, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Teste de Compressão. Os resultados mostraram que o material é apropriado para uso como dispositivos biomédicos porque ele contém alta porosidade, poros abertos, interconectados e bem distribuídos pelo *scaffold*, com uma porosidade média de 66%, ideal para crescimento celular. Os estudos por FT-IR mostraram que o isocianato foi completamente consumido na reação. Os estudos por TGA/DTG indicaram que a degradação do material inicia em 233 °C. Os testes de compressão indicaram que o polímero está dentro da faixa de resistência aplicada a biomateriais. Esses resultados contribuem com o desenvolvimento de PU baseados em açaí para aplicações na medicina e engenharia.

Palavras-chave: Biopolímero, poliuretano, açaí, polímeros na medicina, materiais biomédicos.

ABSTRACT

Polyurethanes (PU) have been used in biomedical devices due to physical and mechanical properties, showing excellent blood compatibility, and some antibacterial properties. The synthesis of polyurethane from renewable resources has been studied academically and industrially, and recognized as viable. Scaffolds for tissue engineering must have adequate porous size and should exhibit an appropriate three-dimensional matrix for cell adhesion, proliferation and infiltration into the porous structure, to form a biodegradable, biocompatible and rigid or flexible structure to be implanted into the patient. The aim of this work is to present a study of polyurethanes based on acai, *Euterpe oleracea* Mart., a natural seed from the Amazon Region of Brazil, and aliphatic polyisocyanate biuret (HDB), in a batch reactor under different conditions of temperature and pressure, and to improve the bioactivity of the scaffold were incorporated nanoparticles of hydroxyapatite (HA), in order to obtain cellular support for tissue engineering. In the present work porous polyurethane foams were synthesized and investigated using different techniques: Stereomicroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Microcomputed Tomography (microCT), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Compression Tests. The results showed that the material is appropriate for use as biomedical devices because it contains high porosity, open, interconnected and well-distributed pores structures throughout the scaffold, with an average porosity of 66%, ideal for the cell growth. The studies by FT-IR showed that the isocyanate was completely consumed in the reaction. The TGA/DTG study indicated that the material degradation starts at 233 °C. The compression tests indicated that the polymer is in the range of values pre-established attributed to biomaterials. These results contribute to the development of PU based on acai for applications in medicine and engineering.

Keywords: Biopolymer, polyurethane, açaí, polymers in medicine, biomedical materials.

SUMÁRIO

RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
SUMÁRIO	xvii
Lista de Figuras	xxi
Lista de Tabelas	xxiii
Nomenclatura	xxv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ENGENHARIA TECIDUAL	5
2.2 BIOMATERIAIS	6
2.3 SCAFFOLDS	9
2.4 POLIURETANO	11
2.5 SEGREGAÇÃO DE FASES	12
2.6 ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO	13
2.7 POLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS	13
2.8 POLIURETANOS OBTIDOS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS	14
2.9 REGIÃO AMAZÔNICA BRASILEIRA	14
2.10 AÇAIZEIRO	15
2.10.1 ASPECTOS ECONÔMICOS.....	17
2.10.2 PRODUTOS DO AÇAIZEIRO	18
2.10.3 COMPONENTES QUÍMICOS.....	18
2.10.4 ESTUDOS COM AÇAÍ	20
2.10.5 POLIOL POLIÉTER DE AÇAÍ	23
2.10.6 CELULOSE	23
2.10.7 LIGNINA	24
2.10.8 HEMICELULOSE	24

2.11 ISOCIANATOS.....	24
2.12 HIDROXIAPATITA.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 MATERIAIS.....	31
3.1.4 UNIDADE DE POLIMERIZAÇÃO	32
3.2 MÉTODOS	34
3.2.1 MÉTODO DE PREPARO DO POLIURETANO URETANO A BASE DE AÇAÍ	34
3.2.2 PREPARO DO PRIMEIRO LOTE:.....	34
3.2.3 PREPARO DO SEGUNDO LOTE:	34
3.2.4 PREPARO DO TERCEIRO LOTE.....	35
3.2.5 MÉTODO DE PREPARO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA...36	
3.2.6 MÉTODO DE PREPARO DE COMPÓSITOS (PU-HA).....	36
3.3 CARACTERIZAÇÕES.....	37
3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA.....	37
3.3.1.1 REOLOGIA.....	37
3.3.1.2 ESTEREOMICROSCOPIA.....	38
3.3.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	38
3.3.1.4 MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X.....	39
3.3.1.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	40
3.3.1.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	40
3.3.2 PERFIL TÉRMICO	41
3.3.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	41
3.3.2.2 ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	42
3.3.3 PERFIL MECÂNICO	43
3.3.3.1 ENSAIO DE COMPRESSÃO.....	43

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 REOLOGIA	45
4.2 ESTÉREOMICROSCOPIA.....	46
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	47
4.4 MICROTOMOGRÁFIA DE RAIOS X.....	51
4.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	58
4.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON	63
4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	66
4.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	69
4.9 COMPRESSÃO.....	72
5. CONCLUSÕES	75
5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	78
6. REFERÊNCIAS.....	79

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema do estudo da Engenharia Tecidual (Adaptado de Barbanti <i>et al.</i> , 2005)	6
Figura 2.2 - Classificação de biomateriais de acordo com sua origem para implante (Adaptado de Camilo, 2006).....	9
Figura 2.3 - Esquema das estruturas de domínios nos PUs (Vilar, 2004).	13
Figura 2.4 - Imagem do açazeiro (Souza, 2009).....	15
Figura 2.5 - Frutos do açai por secção longitudinal e transversal (Aguiar & Mendonça, 2003)	16
Figura 2.6 - Imagem A: Imagem de Microtomografia Computadorizada do fruto do açai. Imagem B: Imagem obtida por Microscopia. 1. Epiderme e parênquima externo; 2. Camada de esclerênquima; 3. Parênquima de reserva; 4. Monostelos; 5. Endocarpo; 6. Prolongamento do Endocarpo; 7. Endosperma. (Ribeiro, 2010).....	21
Figura 2.7 - Estrutura química do biureto de hexametileno de diisocianato	26
Figura 2.8 - Estrutura de ressonância do isocianato	26
Figura 2.9 - Representação da reação entre o isocianato e alcoóis:.....	27
Figura 2.10 - Representação da reação entre o isocianato e aminas:	27
Figura 2.11 - Representação da reação entre o isocianato e água	27
Figura 2.12 - Representação da reação entre o isocianato e ácido carboxílico	27
Figura 2.13 - Representação da reação entre o isocianato e uretano.....	28
Figura 2.14 - Representação da reação entre o isocianato e uréia	28
Figura 3.1 - Esquema da síntese das partículas de HA (Rodrigues, 2008).....	32
Figura 3.2 - Esquema da unidade de polimerização	33
Figura 3.3 - Unidade de polimerização presente no LOPCA	33
Figura 3.4 - Reação de Síntese do Pré-polímero	34
Figura 3.5 - Esquema da produção dos poliuretanos	35
Figura 3.6 - Fotos do poliuretano obtido.....	36
Figura 3.7 - Esquema das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho.....	37
Figura 4.1 - Reologia do isocianato e do poliol.....	46
Figura 4.2 - Microscopia Estéreo do Lote 1 Amostra 1.....	46
Figura 4.3 - Microscopia Estéreo do Lote 1 Amostra 2.....	47

Figura 4.4 - Microscopias obtidas por MEV da superfície fraturada obtidas de diferentes amostras com diferentes ampliações: (a) e (b) L1AM2 com aumento de 150 vezes, (c) e (d) L1AM2 com aumento de 500 vezes, (e) e (f) L3AM2 com aumento de 150 vezes, (g) e (h) L3 com HA e aumento de 150 vezes.	49
Figura 4.5 - Espectro de Raios X dos elementos químicos presentes na amostra L2AM2 com HA.....	50
Figura 4.6 - Espectro de Raios X dos elementos químicos presentes na amostra L3AM2 com HA.....	51
Figura 4.7 - Gráfico de porcentagem de variação de tamanho de poros da espuma rígida de PU do Lote 1 Amostra 2 gerado através da análise de Microtomografia de Raios X.....	52
Figura 4.8 - Gráfico de porcentagem de variação de tamanho de poros da espuma rígida de PU do Lote 2 Amostra 1 gerado através da análise de Microtomografia de Raios X.....	53
Figura 4.9 - Imagens da Microtomografia de Raios X para a amostra L1AM2 com diferentes rotações.....	55
Figura 4.10 - Imagens da Microtomografia de Raios X para a amostra L2AM1 com diferentes rotações.....	57
Figura 4.11 - Espectro de infravermelho da amostra L1AM1.	59
Figura 4.12 - Espectro de infravermelho da amostra L1AM2 após 24 horas.....	59
Figura 4.13 - Espectro de infravermelho do gás da reação.....	60
Figura 4.14 - Espectro de infravermelho da amostra L2AM1	60
Figura 4.15 - Espectro de infravermelho da amostra L2AM2.	61
Figura 4.16 - Espectro de RMN ¹ H da amostra L2AM1	64
Figura 4.17 - Espectro de RMN ¹ H da amostra L3AM1	65
Figura 4.18 - Espectro de RMN ¹ H da amostra L3AM2	66
Figura 4.19 - Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do Polioli de Açai	67
Figura 4.20 - Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do Polímero.....	68
Figura 4.21 - Termograma de DSC da amostra L1AM1	70
Figura 4.22 - Termograma de DSC da amostra L1AM2	71
Figura 4.23 - Termograma de DSC da Amostra 3.....	72
Figura 4.24 - Corpos de prova da amostra 2 após compressão.....	73
Figura 4.25 - Corpos de prova da amostra 3 após compressão.....	74

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 - Semi-quantificação dos elementos químicos presentes na amostra L2AM2 com HA.....	49
Tabela 4.2 - Semi-quantificação dos elementos químicos presentes na amostra L3AM2 com HA.....	50
Tabela 4.3 - Tabela comparativa dos resultados obtidos na análise de Microtomografia de Raios X.....	53
Tabela 4.4 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^1H PU segundo Lote AM 1	63
Tabela 4.5 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^1H PU terceiro Lote AM 1.	64
Tabela 4.6 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^1H PU terceiro Lote AM 2.	65
Tabela 4.7 - Esquema do PU Lote 2 com poros	73
Tabela 4.8 - Esquema do PU Lote 3 com poros	74

Nomenclatura

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Curva derivada da análise termogravimétrica

ET – Engenharia de Tecidos

FT-IR – Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier

HA – Hidroxiapatita

LOPCA – Laboratório de Otimização Projeto e Controle Avançado

L1AM1 – Lote 1 Amostra 1

L1AM2 – Lote 1 Amostra 2

L2AM1 – Lote 2 Amostra 1

L2AM2 – Lote 2 Amostra 2

L3AM1 – Lote 3 Amostra 1

L3AM2 – Lote 3 Amostra 2

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PU – Poliuretano

PUs – Poliuretanos

PR – Prototipagem Rápida

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Próton

rpm – Rotação por minuto

TGA – Análise Termogravimétrica

T_g – Temperatura de transição vítrea

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 INTRODUÇÃO

Atualmente a questão ambiental está sendo discutida em busca de se obter o desenvolvimento sustentável, este tem ganhado destaque por propor que consciência ambiental e desenvolvimento econômico estejam interligados. Neste contexto, a substituição do petróleo por matérias primas renováveis para a síntese de polímeros tem sido muito estudada e reconhecida como viável.

A produção de polímeros tendo como principal matéria prima o petróleo, intensificou-se após a II Guerra Mundial em decorrência da substituição de materiais como metal e vidro, devido às propriedades melhoradas que o petróleo proporcionava no produto final, como aumento da resistência mecânica de polímeros de base natural até então desenvolvidos, e também por sua abundância, praticidade e custo reduzido. O uso intensificado do petróleo gerou problemas, como seu alto tempo de decomposição na natureza, acúmulo de material nos lixões e aquecimento global.

Com o aumento do valor do petróleo, ameaça de seu esgotamento a curto prazo, e pelos danos causados ao meio-ambiente tornou-se necessária a substituição deste por recursos renováveis, onde e quando é possível, para buscar o desenvolvimento sustentável e assim minimizar os danos ambientais.

A biomassa representa uma fonte renovável de carbono, que pode ser aproveitada como matéria-prima para a produção de bioenergia e biomateriais, pode também fornecer a matéria prima permanente para a indústria química, e por consequência minimizar a emissão de gás carbônico ao meio ambiente (MEIER *et al.*, 2007). Além disso considerando as matérias primas renováveis como um potencial natural podemos encontrar princípios da Química Verde, como também uma esperada diminuição da toxicidade dos produtos gerados (EISSEN *et al.*, 2002).

O sucesso do uso de implantes na área médica depende não somente do bio-material utilizado, mas também de todo o processo de fabricação, das características dos materiais utilizados, de como o produto foi processado e da adição específica de cada componente para obter assim as propriedades finais desejadas.

Poliuretanos são polímeros versáteis em utilizações biomédicas por possuírem excelentes propriedades físicas e mecânicas, demonstrando compatibilidade sanguínea e alguns com propriedades antibacterianas (Sayed *et al.*, 2010).

O açaí possui numerosos tipos de fitoquímicos como antocianinas e flavonóides (Souza, 2009), atualmente considerado como "alimento funcional" com potencial para atividades anti-inflamatórias, anti-oxidantes e anti-trombogênicas.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo a caracterização do Biopoliuretano obtido a partir do poliol de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), referente ao trabalho inserido ao mesmo projeto temático e intitulado "Síntese de Biopoliuretano em Unidade Experimental de Polimerização a partir de Açaí para Construção de Dispositivos Biomédicos" (Santos, 2011), já que o biopoliuretano sintetizado objetiva a substituição das matérias-primas não renováveis por uma nova rota de base renovável, ou seja, através do açaí, visando contribuir com a preservação ambiental. Além disso, este projeto representa um impacto social voltado para a área da saúde pelo estudo de *scaffolds* para regeneração celular obtidos pelo bio-poliuretano produzido. Portanto, este assunto tem recebido grande destaque nos mais importantes congressos e revistas nacionais e internacionais, e muitas das contribuições que compõem o escopo deste projeto são inéditas na literatura.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- O estudo apresenta como objetivo a síntese do poliuretano com a substituição do petróleo pelo poliol de açaí, que é de base natural e renovável, sem a necessidade de extração do óleo deste, pois a semente do açaí já é oleaginosa,
- Avaliação da morfologia do polímero por Estereomicroscopia e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV),
- Análise do tamanho, porcentagem de distribuição, morfologia e interconectividade dos poros presentes no suporte celular por Microtomografia de Raios X,
- Avaliação da estrutura química presente no material por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier,
 - Avaliação térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC),
 - Avaliação mecânica por Analisador Termogravimétrico (TGA), e ensaio de compressão,
 - Incorporação de nanopartículas de Hidroxiapatita no polímero,
 - Avaliação da distribuição das nanopartículas de HA no compósito PU-HA,
 - Estudo dos suportes celulares, *scaffolds*, para regeneração celular obtidos pelo bio-poliuretano produzido e suas propriedades.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENGENHARIA TECIDUAL

A Engenharia de Tecidos (ET) compreende o estudo da reconstrução de novos órgãos e tecidos que sofreram traumas ou danos em substituição ao transplante destes, evitando assim a coleta de materiais autogênicos para enxertos, como músculos e gordura. As áreas biológicas, médicas e de ciência e engenharia dos materiais estão interligadas durante todo o processo de fabricação, caracterização e aplicação dos biomateriais em desenvolvimento (Oliveira *et al.*, 2010). Os biomateriais poliméricos apresentam algumas vantagens sobre os materiais de implante metálicos, como o titânio, como eliminação da segunda cirurgia para a retirada do implante metálico, alívio de dores, e redução da capacidade de tensão acumulada.

As pesquisas direcionadas a rotas efetivas para a fabricação de dispositivos biomédicos através de reações de processos de manufatura para aplicações médicas estão ganhando destaque atualmente. O estudo beneficia os pacientes, profissionais médicos, pesquisadores e cientistas. Isso porque essas pesquisas podem melhorar significativamente a qualidade de vida dos pacientes.

A perda de um órgão acarreta no paciente transtornos sociais e psicológicos. Os estudos estão oferecendo novas opções a esses pacientes através da substituição total ou parcial dos ossos fraturados por implantes, como biomateriais, gerando assim, uma melhor qualidade, e uma maior expectativa de vida ao paciente.

Fatores como biocompatibilidade, biodegradabilidade e biorreabsorvibilidade devem ser considerados. Os materiais biocompatíveis são materiais que não induzem resposta inflamatória ao organismo humano. Materiais biodegradáveis podem ser decompostos naturalmente e seus subprodutos permanecerão no organismo, já os biorreabsorvíveis são degradados, porém são aos poucos eliminados pelo organismo.

A Figura 2.1 apresenta as etapas de como é feito o estudo da ET desde a seleção do suporte polimérico a ser utilizado, a proliferação celular *in vitro* e sua inoculação sobre o suporte celular, tendo como última etapa o estudo *in vivo* em animal.

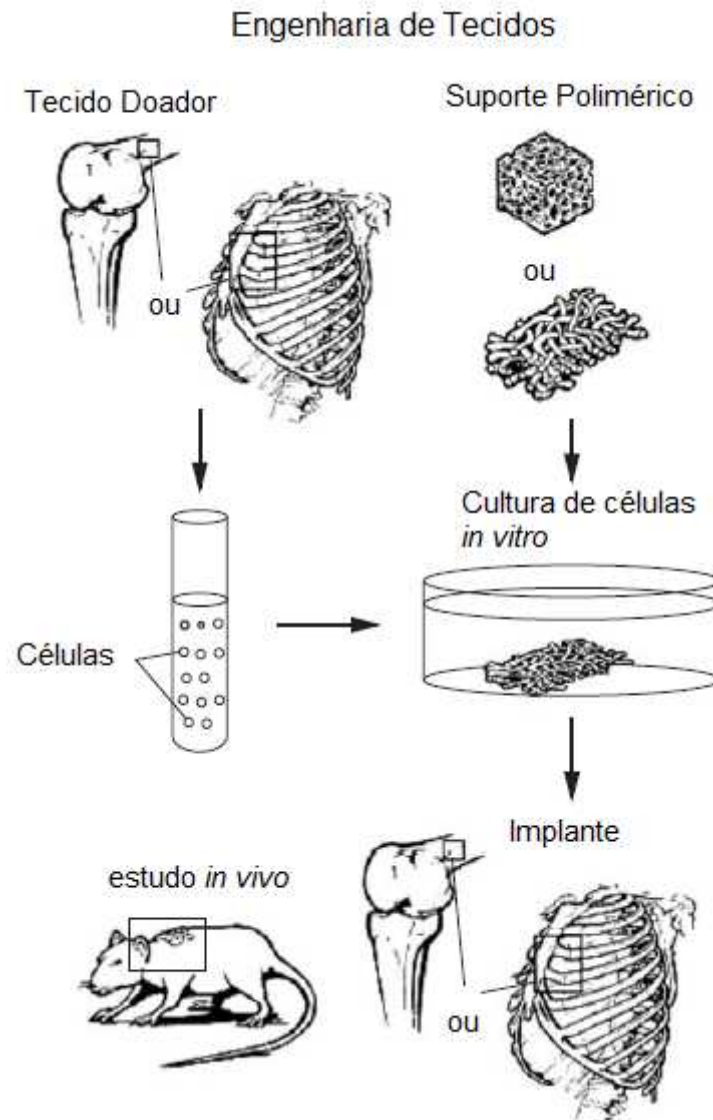


Figura 2.1 - Esquema do estudo da Engenharia Tecidual (Adaptado de Barbanti *et al.*, 2005).

2.2 BIOMATERIAIS

Biomateriais são materiais naturais ou artificiais, que compreendem o todo ou uma parte da estrutura viva, que executa, acrescenta ou substitui uma função natural do organismo humano (Maia *et al.*, 2010), ou seja, são os constituintes básicos de próteses ou implantes, os quais têm como finalidade a restauração de órgãos ou tecidos como, por exemplo, substitutos de ligamentos e estruturas ósseas. Nos últimos 50 anos, o conceito de biomateriais usados para a construção de próteses tem se

expandido rapidamente. Uma grande variedade de materiais está sendo rotineiramente utilizada em aplicações médicas, como dispositivos para terapias, contraste por diagnóstico de imagens, dispositivos de distribuição controlada de drogas (Guo, *et al.*, 2010), como também para estimulação de reparo de nervos ou tecidos, em um período pré-determinado.

Os materiais aplicados como próteses e implantes devem ser purificados, sintetizados e esterelizados utilizando métodos tradicionais. Não devem conter impurezas, aditivos, iniciadores, estabilizadores.

Utilizando conceitos de biofabricação que consistem na aplicação de técnicas de engenharia para viabilizar a obtenção de substitutos biológicos para tecidos vivos ou órgãos humanos, buscamos tornar viável a mimetização de estruturas vivas, tanto em forma quanto em função, para que estas possibilitem a regeneração de tecidos defeituosos ou faltantes. Para isso, obtemos pela técnica de tomografia computadorizada em três dimensões, as informações necessárias para a mimetização das estruturas biológicas.

Entre as técnicas mais estudadas estão tecnologias de prototipagem rápida industrial, com impressão em três dimensões, de forma a obter biomateriais estruturados camada a camada, para então depositar as células vivas sobre o suporte celular, e assim permitir a colonização pelas células vivas para a obtenção direta de tecidos.

A possível conjugação dessas tecnologias, bem como o desenvolvimento de novas técnicas capazes de manipular diretamente células vivas e guiar seu crescimento integrado a tecidos originais do paciente, compõe as pesquisas mais atuais na área de biofabricação e uso de biomateriais.

Com esta finalidade, estão sendo estudados diversos tipos de biomateriais, para verificar o mais apropriado para cada lesão. Foi admitido que as propriedades dos biomateriais afetam diretamente os resultados biológicos e podem ter impacto na proliferação de células e remodelamento dos tecidos. Portanto os biomateriais devem causar o mínimo de efeito possível sobre o corpo humano, e conseqüentemente fatores como biocompatibilidade, biodegradabilidade, biorreabsorvibilidade, taxa de degradação, tamanho de poro e morfologia da superfície devem ser estudados (Maia *et al.*, 2010).

Esses biomateriais não podem gerar respostas biológicas adversas, ou seja, o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sangüíneas, eles devem também ser não-trombogênicos. Dentre os materiais que estão sendo avaliados estão polímeros, metais, cerâmicas e compósitos.

Inicialmente, é feito todo o estudo do processo do novo biomaterial, das características desejadas, do local e do tamanho da lesão, e então são aplicados os melhores reagentes e condições ao processo, até obter o produto desejado. Então o material é testado *in vitro* e *in vivo* e observam todas as reações causadas.

Os testes *in vitro* são realizados sobre um suporte apropriado, onde ocorre a inoculação das células. O órgão ou tecido é regenerado e o suporte é então biodegradado, bioreabsorvível, bioabsorvível ou retirado após certo tempo através de intervenção cirúrgica.

A biodegradação do material ocorre por dispersão *in vivo*, sem que ocorra a eliminação dos produtos e subprodutos no organismo. A bioreabsorção ocorre *in vivo*, com a eliminação total do material e dos subprodutos da degradação. A bioabsorção acontece com a dissolução em fluídos corpóreos (Barbanti *et al*, 2005).

A Figura 2.2 apresenta um esquema da classificação dos biomateriais de acordo com sua origem. Os biomateriais naturais são classificados como autógenos, homógenos ou heterógenos. Materiais autógenos são materiais que são transplantados de um local para outro no mesmo animal, homógenos são materiais transplantados de um animal a outro da mesma espécie e heterógenos são materiais transplantados entre animais de espécies diferentes. Os biomateriais artificiais são divididos entre biomiméticos e sintéticos. Materiais biomiméticos são materiais baseados nos processos encontrados nos sistemas biológicos e são divididos entre poliméricos, compósitos ou cerâmicos. Já os materiais sintéticos estão divididos entre biodegradáveis (polímeros e cerâmicos), bioativos (cerâmicos), bioinertes (polímeros e cerâmicos) e biotoleráveis (metais e polímeros).

Materiais biodegradáveis podem ser decompostos naturalmente e seus subprodutos permanecerão no organismo. Materiais bioativos são materiais com a capacidade de interagir com os tecidos vivos de modo a estimular processos físico-químicos inerentes a sistemas biológicos e capazes de permitir a integração do

biomaterial no ambiente receptor. Materiais bioinertes não induzem resposta local do sistema imunológico. Os materiais biotoleráveis são materiais que induzem uma resposta mínima no sistema imunológico, porém são aceitos pelo organismo receptor.

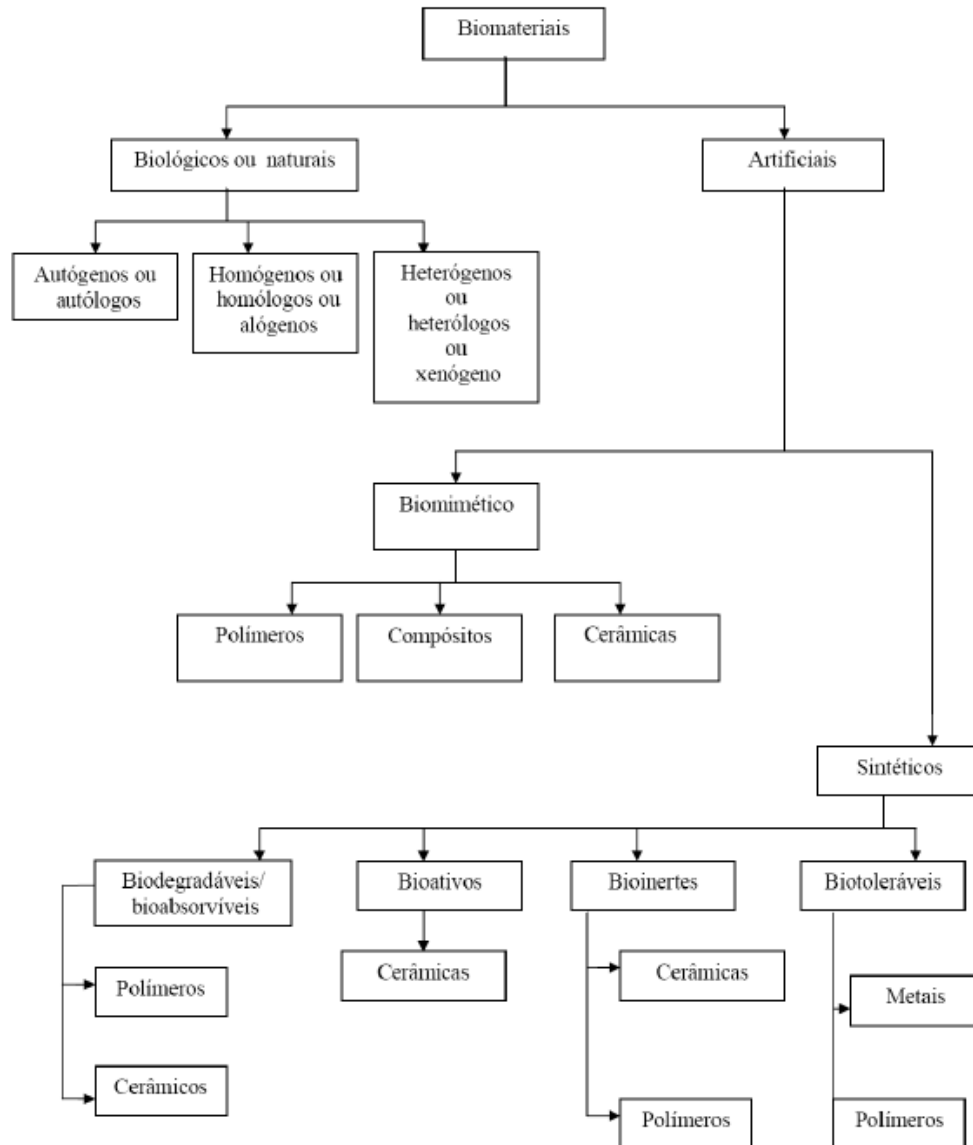


Figura 2.2 - Classificação de biomateriais de acordo com sua origem para implante (Adaptado de Camilo, 2006).

2.3 SCAFFOLDS

Os suportes biológicos, também conhecidos como *scaffolds*, representam uma alternativa viável para a reconstrução de um órgão ou tecido. Para biomaterial,

principalmente para substituição de um osso, o *scaffold* deve apresentar alguns fatores desejáveis: superfície que permita adesão e crescimento celular, estrutura tridimensional, porosidade com elevada interação célula-*scaffold* sendo que as células sejam ordenadas e interconectadas com os poros de forma a permitir adequada difusão dos nutrientes para proliferação e a diferenciação celular de acordo com as características desejadas como forma física e vascularização completa do tecido em crescimento, e que nenhum subproduto de degradação possa gerar reações inflamatórias ou tóxicas ao organismo (Olsoon *et al.*, 2008).

Os materiais são classificados em naturais, cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos. Os biomateriais são classificados de forma diferente, de acordo com a interação com o meio, podem ser permanentes ou temporários, porém os implantes permanentes podem gerar reações não desejadas ao organismo humano, como inflamações. Podem também serem polímeros sintéticos ou naturais, desde que eles possam ser facilmente fabricados em estruturas tridimensionais. Dentre os polímeros naturais, estão sendo muito estudados para uso na regeneração tecidual o Alginato (Olmez *et al.*, 2007), Colágeno, Ácido hialurônico (Kim *et al.*, 2007). Já os Implantes sintéticos estão sendo feitos de polímeros como o Poli (ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) (Nie *et al.*, 2007), Poli (L-ácido láctico) (PLLA), Poli (D,L-ácido láctico co-ácido glicólico) (Motta & Duek, 2009) (PLGA) e Poli (ϵ -Caprolactona) (PCL) (Maafi *et al.*, 2010; Pereira *et al.*, 2010; Covolan *et al.*, 2004), ganharam destaque nas pesquisas médicas. Polímeros são vantajosos para uso como biomateriais, pois apresentam a características físicas e mecânicas semelhantes aos materiais biológicos.

Além das características citadas, a seleção do scaffold apropriado considera o tipo, o local e a extensão da lesão. Os testes *in vitro* são realizados sobre um suporte apropriado, onde ocorre a inoculação das células. O órgão ou tecido é regenerado e o suporte é então biodegradado, bioreabsorvível, bioabsorvível ou retirado do organismo após certo tempo através de intervenção cirúrgica.

2.4 POLIURETANO

Obtido por Otto Bayer e colaboradores em 1937 na Alemanha, o poliuretano foi um novo material desenvolvido para competir com o mercado das fibras de poliamida (Delpech, 1996). Poliuretano é um tipo de polímero que compreende repetidas unidades de uretano, caracterizado pela ligação (-NH-CO-O-). Uretanos provém do ácido carbâmico. A reação de síntese do poliuretano é uma reação de poliadição em etapas, e como reagente temos o isocianato, que pode ser difuncional ou polifuncional, e um poliol, ou outros reagentes, contendo dois ou mais grupos reativos, para a obtenção de poliuretanos ramificados ou reticulados. Além disso, uma grande variedade de produtos químicos pode ser adicionada para controlar ou modificar tanto a reação de formação dos poliuretanos quanto as suas propriedades finais, podendo ser adicionados catalisadores, agentes de cura, agentes de expansão, surfactantes, extensores de cadeias, cargas, desmoldantes, retardantes de chama, corantes, pigmentos, agentes antienvelhecimento.

Poliuretanos são polímeros extremamente versáteis em termos de aplicação, estando presentes em diversos segmentos da ciência e tecnologia, no setor automotivo, na medicina e na indústria. O mercado de PUs atingiu em 2005 um consumo mundial de 13,6 milhões de toneladas, e com estimativa que em 2010 atinja 16 milhões de toneladas (Vilar, 2004). No Brasil estima-se que em 2012 a produção deverá ser de 441 mil toneladas. Podem ser encontrados como tintas, adesivos, isolantes acústicos e térmicos, utensílios domésticos, brinquedos, revestimentos, embalagens e implantes em seres humanos.

Poliuretanos estão sendo considerados excelentes materiais para aplicações biomédicas por possuírem excelentes propriedades físicas e mecânicas, demonstrando compatibilidade sanguínea e alguns com propriedades antibacterianas (Sayed *et al.*, 2010). Estão sendo aplicados na engenharia tecidual como implantes de próteses, implantes mamários (Prokopovich & Perni, 2010), reparador de perdas ósseas e cartilagem (Podsiadlo *et al.*, 2009, Spaans *et al.*, 1998), bem como em outras áreas tais como aplicações ortodônticas (Jung & Cho, 2010) e cardiovasculares (Ashton *et al.*, 2011, Stachelek *al.*, 2010, Kidane *et al.*, 2009), na forma de cateteres (Rosenheck *et*

al., 2000), recobrimentos de marcapassos e stents (Xue *et al.*, 2010). Poliuretano tem sido amplamente investigado como suporte celular para fins de engenharia de tecidos (Blit *et al.*, 2010, Shah *et al.*, 2009, Yeganegi *et al.*, 2010, Ragaert *et al.*, 2011). Poliuretanos empregados como biomateriais estão sendo produzidos a partir de mamona (Trovati *et al.*, 2010), politetrametileno glicol (PTMG) (Wang *et al.*, 2011), polietileno glicol (PEG) (Zhu & Han, 2010., Ding *et al.*, 2011, Liu *et al.*, 2010, Hood *et al.*, 2010, Hafeman *et al.*, 2011, Broekema *et al.*, 2011, Hsu *et al.*, 2010), policaprolactona diol (PCL) (Chen *et al.*, 2011, Wang *et al.*, 2010, Ryszkowska *et al.*, 2010, Xue *et al.*, 2010, Hicks *et al.*, 2011, Hashizume *et al.*, 2010, Pichon *et al.*, 2010, Jung *et al.*, 2010, Martinez-Valencia *et al.*, 2011, Baraniak *et al.*, 2011, Yaseen *et al.*, 2010).

2.5 SEGREGAÇÃO DE FASES

Poliuretanos sintetizados a partir de isocianatos e polióis são polímeros em bloco, sendo os blocos imiscíveis, e apresentando um bloco rígido de ligações uretana (proveniente do isocianato) e um bloco flexível de ligações tipo éter (proveniente do poliol). Foi comprovado que a compatibilidade sanguínea que alguns PUs possuem é devido a sua estrutura composta por domínios.

Os segmentos rígidos são formados através das interações entre as cadeias, principalmente através das ligações de hidrogênio, e são eles que conferem excelentes propriedades mecânicas aos poliuretanos.

Os segmentos flexíveis apresentam-se na forma de novelos, como na Figura 2.3, e sua mobilidade depende de sua natureza química e tamanho das cadeias (Hood *et al.*, 2010). Propriedades como flexibilidade a baixa temperatura e comportamento químico são controlados por esse segmento.

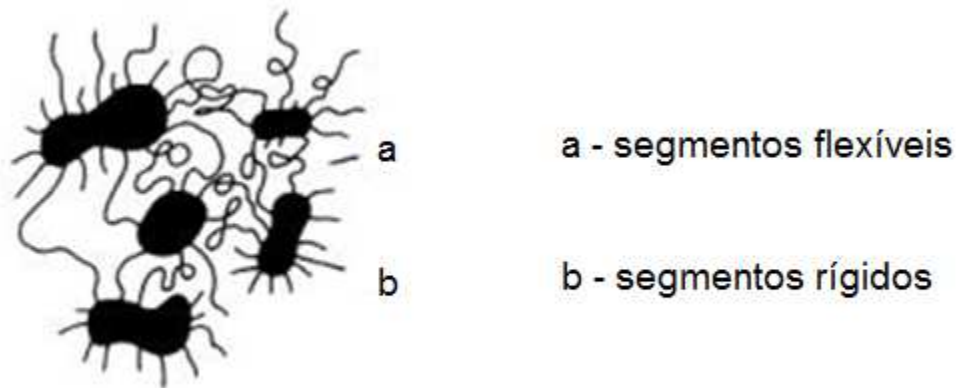


Figura 2.3 - Esquema das estruturas de domínios nos PUs (Vilar, 2004).

2.6 ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO

São materiais termorrígidos, com estrutura altamente reticulada, de baixa densidade e alta resistência mecânica. São produzidas através de polióis de baixa massa molar e alta funcionalidade. Quando utilizada para isolamento térmico a espuma de PU apresenta menor coeficiente de condutividade térmica para a faixa de temperatura de -10 a 50 °C, ou seja, maior isolamento se comparado a materiais como cortiça, lã de vidro, poliestireno expandido e madeira. Se utilizada no setor de refrigeração, as espumas rígidas de PU são utilizadas como isolamento térmico, se utilizada no transporte, pode ser aplicada nos caminhões frigoríficos, se utilizada na construção civil é aplicada como cobertura de forros e painéis, se utilizada na indústria moveleira é aplicada na substituição da madeira.

2.7 POLÍMEROS OBTIDOS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS

São polímeros obtidos a partir de recursos renováveis naturais, como por exemplo, os óleos obtidos a partir de plantas naturais, como soja, milho, linhaça, mamona, açaí e girassol e são utilizados em aplicações biológicas ou biomédicas. Como propriedades frequentes são não tóxicos e biodegradáveis.

Geralmente os biopolímeros sintetizados a partir de óleos naturais são flexíveis e emborrachados. Usualmente são preparados como copolímeros de ligação cruzada (Sharma & Kundu, 2008).

Os polímeros são largamente utilizados e são esperadas características como estabilidade térmica, flexibilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, condutividade elétrica. A estrutura do monômero utilizado na preparação polimérica está diretamente relacionada a essas características (Guner *et al.*, 2006).

2.8 POLIURETANOS OBTIDOS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS

Poliuretanos são um dos mais versáteis polímeros pelo seu uso generalizado devido à flexibilidade de sua estrutura no seu sítio ativo. A síntese de poliuretanas a partir de recursos renováveis tem sido muito estudada academicamente e industrialmente, e reconhecida como viável (Seniha Güner *et al.*, 2006). Estão sendo produzidos a partir de mamona (Trovati *et al.*, 2010, Rodrigues, 2005), óleos de linhaça e maracujá (Lopes, 2009), óleo de baru (Drummond, 2008), óleo de soja (Monteavaro, 2005).

Petrovic (2008) fez um estudo de revisão sobre poliuretanos a partir de óleos vegetais e avaliou o efeito do uso de diversos óleos vegetais na estrutura dos poliuretanos. Fez também a discussão sobre polióis para a produção de espumas rígidas e flexíveis e métodos de preparação como oxidação direta, epoxidação por abertura de anel, hidroformulação, ozonólise e transesterificação. Estudou também os aspectos ambientais dos poliuretanos baseados em fontes renováveis e suas estabilidades térmicas, e aspectos de biodegradabilidade.

2.9 REGIÃO AMAZÔNICA BRASILEIRA

A Região Amazônica Brasileira concentra grande parte da biodiversidade mundial devido a sua formação geológica e seu vasto território. Como resultado desta biodiversidade, temos um enorme potencial de utilização da biodiversidade, como o uso de plantas e animais para uso ornamental como até o uso de seus componentes

químicos e genéticos para serem aplicados em diversas áreas como na biotecnologia e farmacêutica.

2.10 AÇAIZEIRO

Dentre as espécies presentes na Região Amazônica Brasileira, o açazeiro, *Euterpe oleracea* Mart., é uma palmeira nativa presente principalmente no estuário amazônico, nos estados do Pará e Amapá. É também conhecida como açai do Pará, açai do baixo amazonas, açai de planta, açai verdadeiro, açai de touceira, entre outras.

É classificado botanicamente como *Euterpe oleracea* Mart., pertencendo ao gênero *Euterpe* Mart., da família Arecaceae, classe Monocotiledoneae, ordem Arecales e grupo Commelinidae.



Figura 2.4 - Imagem do açazeiro (Souza, 2009).

A palmeira possui caules do tipo estipe, lisos e com altura variando entre 10 a 15 metros, assim a palmeira pode atingir a altura de até 35 metros. As raízes possuem comprimento de 2 a 3,5 metros (Ribeiro, 2010). Os frutos denominados açai, são arredondados, arroxeados e possuem diâmetro em torno de 10 a 20 milímetros. Contém uma semente marrom, a qual ocupa aproximadamente 80% do tamanho total da fruta. O açai é recoberto com uma camada fibrosa.

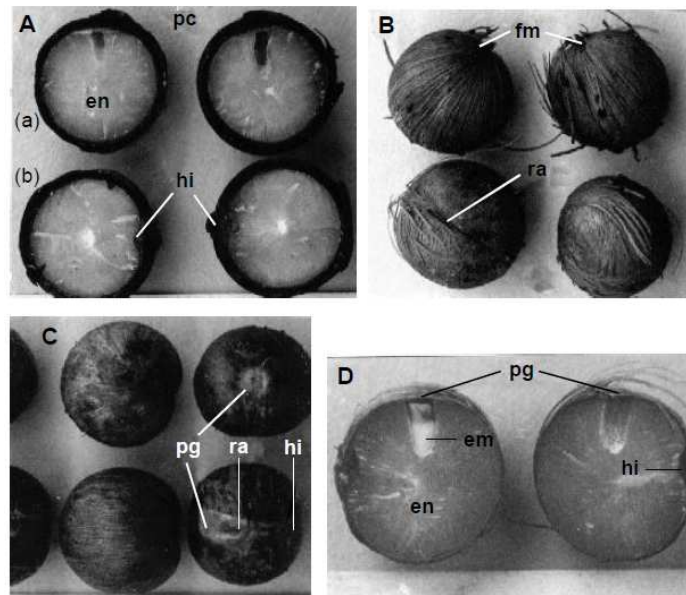


Figura 2.5 - Frutos do açaí por secção longitudinal e transversal (Aguiar & Mendonça, 2003).

A Figura 2.5 ilustra os frutos do açaí. A figura A apresenta a semente na secção longitudinal (a) e transversal (b). A figura B ilustra a semente com as fibras. Em C está apresentada a semente sem as fibras. Na Figura D observamos o detalhe da posição do embrião na semente. Sendo que em é o embrião, en o endosperma, fm as fibras mesocárpicas, hi o hilo, pc o pericarpo, pg o poro germinativo e ra a rafe.

O embrião é a maior e principal parte da semente, responsável pela origem de um novo vegetal. O endosperma é um tecido de reserva que nutre o embrião durante o seu desenvolvimento. As fibras mesocárpicas conferem proteção e sustentação a semente. O hilo é o local da cicatriz deixada pela separação do óvulo e do ovário (do fruto e da semente). O tegumento ou pericarpo é a cobertura protetora externa que delimita a semente e possui função reguladora. O poro germinativo tem a função de germinação das sementes. A rafe é a saliência típica de óvulos anátropos ou campilótropos.

2.10.1 ASPECTOS SOCIO-ECONÔMICOS

Segundo estudo feito por Araujo *et al.*, 2010, a fitocosmética está voltada atualmente na pesquisa e no desenvolvimento de princípios ativos extraídos de plantas nativas para a produção de cosméticos de base vegetal. Entre as plantas mais utilizadas na fabricação e industrialização de cosméticos estão a andiroba, a aroeira, o açaí, babaçu, o maracujá e a pitanga. Essa utilização é vantajosa pelo baixo custo da e pela maior aceitação dos consumidores por ser um produto de base natural.

O Brasil é considerado mundialmente o terceiro maior exportador de frutas, como banana, melão, manga, limão, coco, uva. O açaí está sendo apresentando ao mercado externo através de feiras internacionais, e também estão sendo enviadas amostras de polpa e derivados a diversos países, como Estados Unidos, Áustria, Alemanha, Itália e Japão (Farias Neto *et al.*, 2010). A expansão do açaí na região Norte se dá principalmente ao investimento de grandes empresários brasileiros. A região Amazônica compreende quatro principais atividades econômicas, sendo mineração, produção de madeira e pecuária, e fruticultura, respectivamente.

O estado do Pará é a principal região brasileira em produção e consumo do açaí, com aproximadamente 180 mil toneladas por ano, representando em torno de 93% da produção nacional. O açaí é também encontrado no estado do Amapá, Maranhão, Tocantins, em outros países da América do Sul como Venezuela, Colômbia, Equador, Suriname, Guiana, e no Panamá. Segundo Castro (2000), com demanda crescente nas áreas urbanas, uma rede de fornecimento foi criada basicamente e em laços familiares, da coleta de fruto e desta forma passa a ser importante fonte de renda familiar. Na medicina popular é bastante utilizado para o tratamento de verminoses, diarreia e anemia. Em meados de 1966, a palmeira destaca-se economicamente pela extração do palmito, e não somente pelos frutos. O palmito era destinado aos mercados do Sudeste, Nordeste e Sul brasileiros.

A colheita dos cachos é efetuada aproximadamente 180 dias após a fecundação das flores. A produção mais acentuada ocorre entre janeiro e junho. No período de safra o preço médio do saco de 60 kg é de R\$13,00. São consumidos em torno de 180 toneladas por ano de polpa da fruta (Martins *et al.*, 2008). No Pará as atividades

decorrentes do açaizeiro geram em torno de 25 mil empregos diretos, e em torno de 40 milhões de reais de receitas (Farias Neto *et al.*, 2010).

Este mercado está em ascensão decorrente das propriedades do açaí, que ajuda a combater os radicais livres, previne doenças, possui um alto valor nutricional, e possui 10 vezes mais antioxidantes que as uvas e 2 vezes mais antioxidantes que muitas frutas pequenas, além de todas essas propriedades é uma fonte de Ômega 3.

2.10.2 PRODUTOS DO ACAIZEIRO

O açaizeiro é uma palmeira muito versátil em relação ao seu aproveitamento integral da matéria-prima. Tradicionalmente a produção de açaí é resultado do despulpamento manual dos frutos, que são embebidos em água morna e amassados sobre peneiras de fibras naturais, separando a polpa, caroços e cascas. A mistura da polpa é amassada para formar uma emulsão (Rogez, 2000). O fruto pode ser utilizado como bebida, na indústria alimentícia, de cosméticos, de fármacos. O estipe (caule) é utilizado para a extração do palmito e da celulose, para papel. Também são produzidos corantes e bebidas isotônicas. A polpa é utilizada na produção de sorvetes e geléias. A semente é utilizada principalmente no mercado de artesanato, como biojóias, e como adubo orgânico. As folhas podem ser utilizadas como cobertura, na construção rústica. O caroço corresponde a 85% da massa total do açaí e é utilizado como adubo, na geração de vapor, na torrefação do café, como carvão vegetal. O óleo extraído do açaí é composto de ácidos graxos de boa qualidade, com 60% de monoinsaturados e 13% de poliinsaturados. Encontramos também nos supermercados como produtos prontos doce de leite de açaí, licor de açaí, açaí em pó, açaí com xarope de guaraná, entre outros.

2.10.3 COMPONENTES QUÍMICOS

O açaí é rico em polifenóis bioativos e em ácidos graxos insaturados, e dentre os principais componentes químicos presentes na espécie se destacam: antocianinas,

proantocianidinas e outros flavonóides, como a cianidina-3-glucosídeo e vílio-3-rutinosídeo detectados como compostos predominantes (Schauss *et al.*, 2006., Kang *et al.*, 2010). Substâncias como α -amirina, β -amirina, α -D-glicose, β -D-glicose e estigmast-4-en-6 β -ol-3-ona foram isoladas das raízes e dos talos. Compostos polifenólicos como os flavonóides homoorientina, orientina, isovitexina, taxifolina desoxi-hexose e as antocianinas cianidina-3-glicosídeo, cianidina-3-rutinosídeo e derivados de cianidina e peonidina já foram identificadas através de métodos cromatográficos e espectroscópicos em estudos realizados com a polpa dos frutos (Gallori *et al.*, 2004; Schauss *et al.*, 2006). Para uso em fármacos, foi realizada a abordagem fitoquímica dos extratos etanólico bruto a qual detectou a presença de flavonóides, catequinas, açúcares redutores, taninos catequínicos, esteróides e triterpenóides (Souza, 2009), já no extrato hidroacetônico foi detectada a presença de flavonóides, taninos catequínicos, catequinas e açúcares redutores foi possível identificar os esteróides: estigmasterol, sitosterol, β -sacharostenona, campesterol, estigmastenona e estigmastano-3,6-diona. Foram identificados os ácidos graxos e derivados: o ácido dodecanóico (ácido láurico), ácido tetradecanóico (ácido mirístico), ácido pentadecanóico, ácido hexadecanóico (ácido palmítico), ácido octadecanóico (ácido esteárico), ácido decanóico (ácido cáprico), o aldeído n-nonanal e o n-hexadecanoato de metila (éster metílico do ácido palmítico).

Os flavonóides são compostos fenólicos que possuem em sua estrutura química anéis aromáticos. São encontrados em frutas e vegetais e atuam como antioxidantes, e alguns com propriedades antiinflamatórias e antialérgicas. As antocianinas pertencem a um subgrupo dos flavonóides e são pigmentos fenólicos ligados a açúcares responsáveis por conferirem aos frutos, flores e folhas suas cores características. Como outros fenóis, as antocianinas são antioxidantes e no organismo combatem os radicais livres e espécies reativas do oxigênio. As catequinas são polifenóis derivado dos flavonóides e possuem ação antioxidante, capaz de reduzir a ação dos radicais livres. Os taninos são componentes polifenólicos encontrados em plantas, alimentos e bebidas empregadas na medicina no tratamento de diarreias, hipertensão arterial, reumatismo, queimaduras e processos antiinflamatórios. Os principais açúcares redutores são frutose, glicose, maltose e lactose. Esteróides são agentes inflamatórios. Os ácidos

graxos são ácidos carboxílicos encontrados em vegetais e animais, e são considerados bons para o organismo humano, se consumidos em quantidade certa, por isso devem estar inclusos na dieta alimentar.

2.10.4 ESTUDOS COM AÇAÍ

Considerando que a agroindústria que utiliza o açaí gera uma grande quantidade de resíduos, Martins *et al.*, (2009) estudou a comportamento térmico e a caracterização morfológica das fibras do mesocarpo e do caroço do açaí, estes considerados resíduos. Os resultados obtidos foram que as fibras do açaí se comportam de forma semelhante as fibras vegetais que já são utilizadas na indústria, ou seja, essas podem se tornar matérias-primas promissoras para a área industrial, já que o uso de fibras naturais possuem baixo custo, baixa abrasividade, não-toxicidade, baixa densidade, além de apresentarem maior reciclabilidade e biodegradabilidade.

Ribeiro (2010) caracterizou o fruto de açaí em função do teor de água utilizando microtomografia de Raios X e microscopia óptica. As técnicas analíticas foram eficazes e o processo de desidratação causou efeitos de ruptura e retração do mesocarpo do fruto. As imagens da identificação dos compostos no fruto do açaí estão mostradas na Figura 2.6.

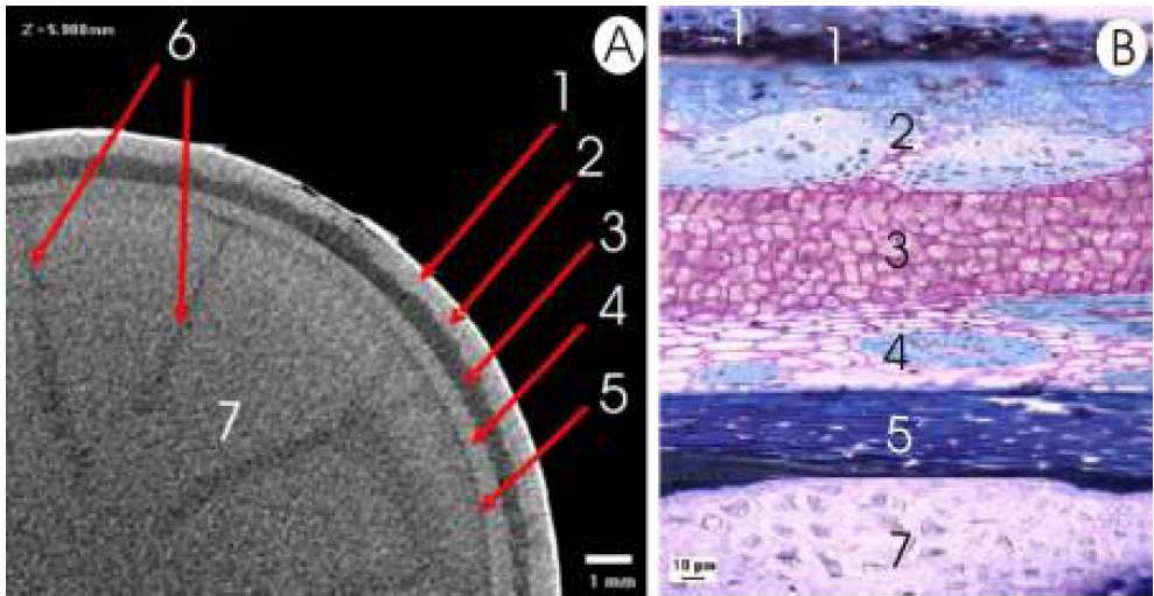


Figura 2.6 - Imagem A: Imagem de Microtomografia Computadorizada do fruto do açaí. Imagem B: Imagem obtida por microscopia óptica. 1. Epiderme e parênquima externo; 2. Camada de esclerênquima; 3. Parênquima de reserva; 4. Monostelos; 5. Endocarpo; 6. Prolongamento do Endocarpo; 7. Endosperma. (Ribeiro, 2010).

O óleo do açaí tem ganhado destaque nos últimos anos devido a possuir alta capacidade anti-oxidante, anti-inflamatória e antinociceptiva (Favacho, 2009) e está sendo considerada como um “alimento funcional”. Substâncias oxidantes desempenham um papel importante na saúde humana, ou seja, a presença de espécies reativas de oxigênio e a oxidação das moléculas biológicas é um mecanismo danoso presente em vários processos patológicos, como inflamação, derrame, infarto do miocárdio, aterosclerose, doença de Alzheimer e Parkinson e ainda em alguns tipos de câncer (Ozben, 1998). A atividade anti-oxidante e outras bioatividades do açaí foram estudadas *in vivo* em humanos e animais e *in vitro* (Del *et al.*, 2006). A capacidade anti-inflamatória refere-se ao combate do agente agressor, evitando sua disseminação e promovendo a eliminação dos produtos resultantes da destruição celular e assim, promover condições para a reparação do tecido lesado. A capacidade antinociceptiva é descrita como um estímulo de redução da capacidade de perceber a dor.

O xarope produzido a partir da raiz e das folhas do açazeiro é utilizado contra picadas de cobra, contra dores musculares e peitorais, e como um tônico geral contra

anemias, diabetes, doenças no rim e fígado (Bourdy *et al.*, 2000, Deharo *et al.*, 2004). O fruto é usado medicinalmente no tratamento da diarreia (Gallori *et al.*, 2004., Rodrigues *et al.*, 2006., Schauss *et al.*, 2006a., Pacheco-Palencia *et al.*, 2007).

Udani e colaboradores (2011) avaliaram os efeitos da polpa do açaí sobre os fatores de risco em uma população saudável com excesso de peso. Para isso, dez adultos com sobrepeso tomaram 100 gramas de açaí duas vezes por dia durante um mês e seus níveis de glicose, insulina, colesterol, triglicérides, metabólitos do óxido nítrico e níveis de plasma de alta sensibilidade proteína C-reativa. Os testes de glicose no sangue, pressão arterial e metabólitos de óxido nítrico foram determinados no início e após o tratamento de 30 dias. Os testes apontaram que houve redução dos valores de glicemia, colesterol total, e não houve efeito na pressão arterial, nos níveis de plasma de alta sensibilidade a proteína reativa C, e nos metabólitos de óxido nítrico. A conclusão deste estudo foi que o consumo da polpa de açaí reduziu os níveis de risco de doença metabólica em adultos com sobrepeso, o que indica que mais estudos são necessários.

De acordo com Castro e colaboradores (2010), a reciclagem de resíduos fibrosos do açaí foi estudada, demonstrando que podem ser utilizados como reforços em termoplásticos reciclados. Para tal avaliação foram combinadas as fibras em matrizes de poliestireno de alto impacto e polipropileno, moldados por compressão a quente. Foram utilizadas como técnicas analíticas FT-IR, MEV, ensaios de compressão e impacto. Os resultados mostraram um melhor desempenho para a fibra combinada com as matrizes poliméricas, e que moldagem de compressão a quente é uma alternativa viável para o reprocessamento das fibras.

Schauss e colaboradores (2006) estudaram a atividade antioxidante do açaí através de testes *in vitro*. Foram avaliadas a capacidade antioxidante da polpa congelada e do pó da casca do fruto. Os resultados apresentaram atividade contra o radical superóxido e peróxil e fraca atividade contra os radicais peroxinitrito e hidroxil.

2.10.5 POLIOL POLIÉTER DE AÇAÍ

O termo polioliol nada mais é do que a abreviação de álcoois polifuncionais. O polioliol do açaí é um polioliol poliéter, com nanocargas de celulose presentes. Cerca de 90% dos poliolióis utilizados na fabricação dos PUs são poliéteres hidroxilados e obtidos pela polimerização aniônica do óxido de propileno ou pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno e etileno.

Podemos citar outros poliolióis para obtenção de poliuretana, como o polipropileno glicol (PPG) e politetrametileno glicol (PTMG) (De Ilarduya *et al.*, 2010) polioliol de óleo de mamona, poliolióis derivados do óleo de soja, etileno glicol (Hevus *et al.*, 2010), dietileno glicol, propileno glicol, 1,4-butanodiol (Choi *et al.*, 2010) e 1,6-hexanodiol.

2.10.6 CELULOSE

De característica fibrosa, a celulose é o polímero com maior abundância na natureza. É o principal constituinte da parede celular das células vegetais, em combinação com a lignina, hemicelulose e pectina, e é encontrado também em algas e bactérias.

É um polissacarídeo linear de cadeia longa formado pelo monômero glicose, ou seja, a celulose é um polímero da glicose. A estrutura da celulose se forma pela união de moléculas de β -glucose através de ligações β -1,4-glicosídicas. É composta por múltiplas ligações de hidrogênio, entre os grupos hidroxila, e é esta estrutura que confere propriedades como rigidez das cadeias unitárias e ligações intermoleculares, responsáveis pela formação da fibra vegetal, alta resistência à tração, alongamento, solvatação, portanto estão sendo bastante utilizadas como reforço estrutural (Silva, 2008).

2.10.7 LIGNINA

A lignina é uma macromolécula tridimensional amorfa, de natureza aromática e complexa. É um polímero complexo baseado em unidades fenilpropanóides que sofre modificações estruturais durante o seu isolamento das paredes celulares.

É encontrada na parede celular, associada à celulose, e na lamela média dos vegetais, sendo um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas. É o terceiro componente mais importante encontrado na madeira, correspondendo de 15 e 35% do seu peso total.

Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, impermeabilidade, além de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos.

2.10.8 HEMICELULOSE

A hemicelulose é um polissacarídeo que quando associado à celulose, forma a parede celular das células vegetais. É constituído de hexoses e pentoses e ácidos hexurônicos.

São divididas em pentosanas e hexosanas e encontram-se intercaladas às microfibrilas de celulose, contribuindo na elasticidade e na textura rígida de vegetais, perceptíveis no corte e na mastigação.

2.11 ISOCIANATOS

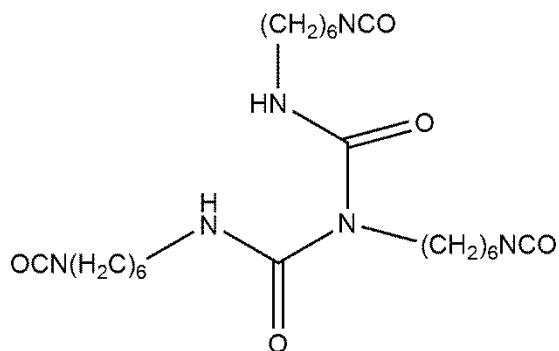
Isocianatos são compostos orgânicos que contêm o grupo ($-N=C=O$) em sua estrutura química. Os grupos NCO reagem facilmente com compostos que possuam átomos de hidrogênio ativo disponíveis, possuindo no mínimo dois grupos funcionais.

A reação do grupo isocianato acontece quando o hidrogênio suficientemente ativo está ligado a átomos com um par de elétrons disponível, como no nitrogênio e no oxigênio, e esta reação é denominada reação uretânica quando o hidrogênio está ligado ao oxigênio da hidroxila.

Estão atualmente disponíveis no mercado isocianatos com estrutura química alifática e aromática. Cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos são à base de tolueno diisocianato (TDI) e metileno-difenil-isocianato (MDI), e derivados. O MDI é o isocianato de maior consumo mundial, e está sendo muito estudado academicamente (Bertoldi *et al.*, 2010, Xue *et al.*, 2010, Wik *et al.*, 2011, Sonnenschein *et al.*, 2010, Gupta *et al.*, 2010, Buckley *et al.*, 2010, Smith *et al.*, 2009, Chung *et al.*, 2010, Pichon *et al.*, 2010, Gao *et al.*, 2010, Jung *et al.*, 2010, Wang & Min, 2010, Yaseen *et al.*, 2010, Nikje & Tehrani, 2009).

Temos também outros isocianatos que estão sendo estudados atualmente para uso na engenharia tecidual, como 4,4-dibenzil diisocianato (DBDI) (Buckley *et al.*, 2010), 1,4-diisocianato butano (BDI) (Broekema *et al.*, 2011, Hashizume *et al.*, 2010, Yue *et al.*, 2010, Baraniak *et al.*, 2011, Guan *et al.*, 2011), Poliisocianato polioliol (BIP) (Lee *et al.*, 2010), 1,6-diisocianato hexano (HDI) (Chengwei & Zhijiang, 2011, Hafeman *et al.*, 2011, Hood *et al.*, 2010, Zhong *et al.*, 2011, Martinez-Valencia *et al.*, 2011, Chen *et al.*, 2010, Hsu *et al.*, 2010, Attia *et al.*, 2011), 4,4-metileno dicitclohexil diisocianato (HMDI) (Manjula *et al.*, 2010, Liu *et al.*, 2010, Laschke *et al.*, 2010, Asefnejad *et al.*, 2011), 4-isocianato-4-(3,3-dimetil-2,4-dioxoazetidino) difenil metano (IDD) (Chen *et al.*, 2011), diisocianato de isoforona (IPDI) (Tan *et al.*, 2010, Jiu *et al.*, 2011, Xue *et al.*, 2010, Shen *et al.*, 2011, Sardon *et al.*, 2010, Wang *et al.*, 2010), Isocianatofenóis (Yang *et al.*, 2011), diisocianato de lisina (LDI) (McBane *et al.*, 2011), 2-metacriloloxiethyl isocianato MOI (Chen *et al.*, 2010), polimérico metileno difenil diisocianato (PMDI) (Tan *et al.*, 2011), 3-Isopropenil-dimetilbenzil Isocianato (TMI) (Kyulavska *et al.*, 2010), tolueno 2,4-diisocianato (TDI) (Manjula *et al.*, 2010, Teramoto *et al.*, 2009, Dong *et al.*, 2009, Sun *et al.*, 2010, Pichon *et al.*, 2010, Maji *et al.*, 2010, Zhang *et al.*, 2011, Fuqiang & Xiangjiao, 2011).

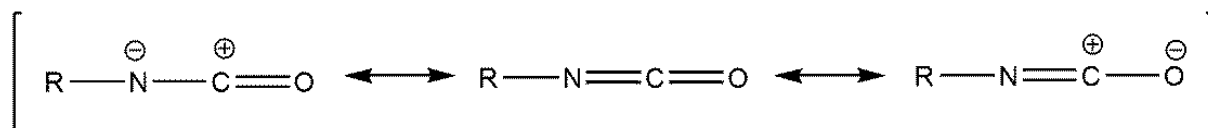
O isocianato utilizado nesse estudo tem nome comercial de biureto de hexametileno de diisocianato (HDB). Ele é um isocianato alifático, viscoso, transparente. Possui três agrupamentos NCO em sua estrutura. A escolha deste isocianato foi feita em relação a sua pureza e viscosidade, pois, comparado aos isocianatos citados anteriormente, este não contém diluentes, ou seja, não é tóxico ao ser humano. Sua estrutura química está apresentada na figura 2.7.



Poli-isocianato alifático bi-uretano

Figura 2.7 - Estrutura química do biureto de hexametileno de diisocianato.

Na estrutura química do isocianato, a densidade eletrônica é menor no átomo de Carbono, e maior no Oxigênio. Portanto a maior parte das reações químicas ocorre com a quebra da ligação dupla (C=N), e adição do átomo nucleofílico ao Nitrogênio. A reatividade está diretamente ligada aos fatores estéreos do isocianato e do hidrogênio ativo. A estrutura de ressonância do agrupamento NCO está exemplificada no esquema 2.8.

**Figura 2.8** - Estrutura de ressonância do isocianato.

Além da principal reação entre o isocianato e a hidroxila, durante a polimerização dos poliuretanos, também ocorrem reações secundárias. As principais reações químicas que podem ocorrer com o grupo isocianato estão esquematizadas abaixo:

A reação entre isocianato e alcoóis é uma reação de velocidade moderada, gera o uretano e pode ser catalisada por bases, aminas terciárias e organometálicos, como na Figura 2.9.

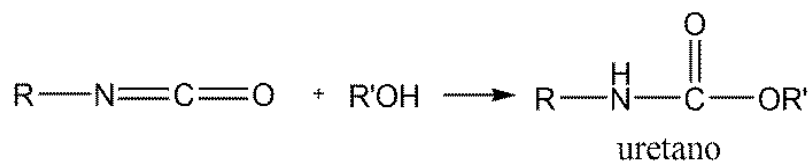


Figura 2.9 - Representação da reação entre o isocianato e alcoóis.

Quando se reage isocianato com amina obtemos uréia. A velocidade da reação é rápida, não necessitando portanto, de catalisadores.

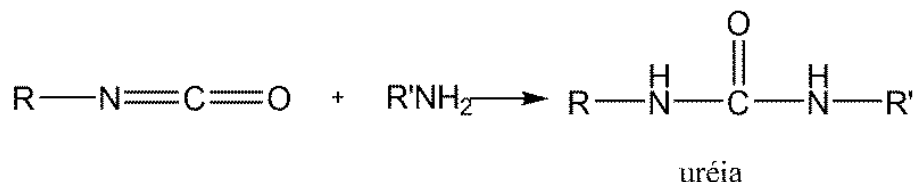


Figura 2.10 - Representação da reação entre o isocianato e aminas.

Ao reagir isocianato com água, obtêm-se o ácido carbâmico, que é um composto instável, e esse se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente. O gás carbônico gerado é o composto que causa a expansão das espumas de poliuretano. A velocidade desta reação é similar a velocidade da reação dos alcoóis.

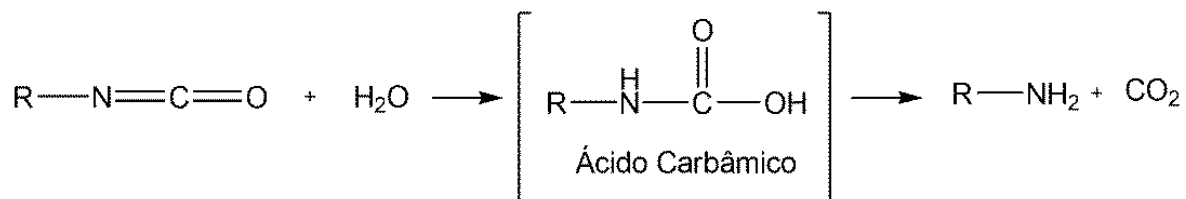


Figura 2.11 - Representação da reação entre o isocianato e água.

Quando se reage isocianato com ácido carboxílico, obtêm-se novamente um composto instável, que se decompõe em amida e gás carbônico.

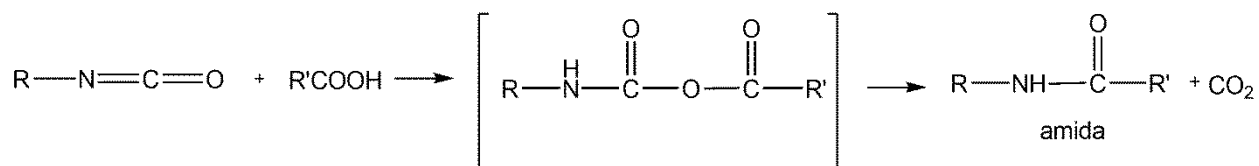


Figura 2.12 - Representação da reação entre o isocianato e ácido carboxílico.

A reação entre o agrupamento isocianato com uretano dá origem a ligações cruzadas de alofanato, e essa reação por sua vez, é lenta.

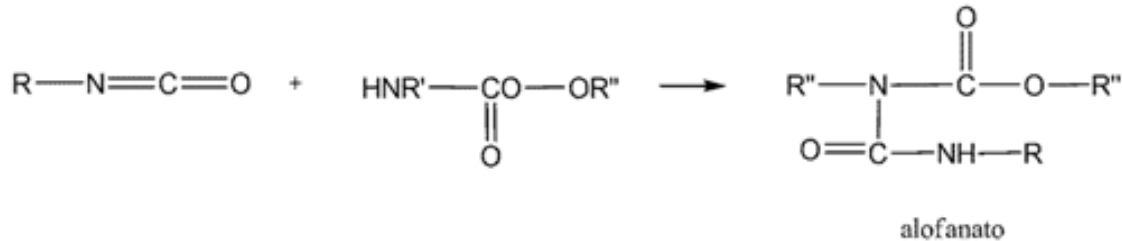


Figura 2.13 - Representação da reação entre o isocianato e uretano.

Quando se reage isocianato e uréia obtêm-se novamente ligações cruzadas, porém de biuretano, e esta reação também é lenta.

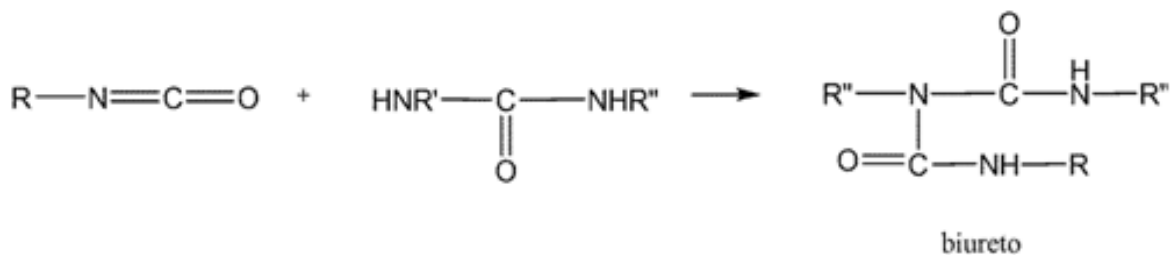


Figura 2.14 - Representação da reação entre o isocianato e uréia.

Quando necessário, a velocidade da reação e o tamanho das células são controlados por catalisadores e surfactantes apropriados, respectivamente.

2.12 HIDROXIAPATITA

A composição química da hidroxiapatita (HA) é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que é o principal componente mineral do osso e constitui 60% do esqueleto humano calcificado.

Materiais bioativos baseados em fosfato inorgânico como fosfato de cálcio e hidroxiapatita possuem propriedades semelhantes ao osso humano e se modificados com a adição de polímeros, como o poliuretano, através de métodos como cobertura

(coating) (Yang *et al.*, 2010), foaming (Dong *et al.*, 2009), casting (Bonderer *et al.*, 2010., Ciobanu *et al.*, 2009., Zhang *et al.*, 2011) resultando em um material com propriedades mecânicas aumentadas e melhoradas, ideais para uso como material biomédico.

Dong & Zou (2009) estudaram *scaffolds* porosos contendo 30% de HA e 70% de PU, preparado através de óleo de mamona. Os resultados encontrados mostraram que as partículas de HA foram devidamente dispersas na matriz e que o scaffold apresentou macroporos interconectados com os microporos, adequadas para aderência, crescimento e proliferação celular. Também se concluiu que os *scaffolds* não são tóxicos e são degradáveis, apropriados para uso como substituto do menisco no joelho e da cartilagem articular.

Asefnejad e colaboradores (2011) avaliaram a morfologia, e as propriedades físicas e mecânicas de um nanocompósito de PU e fluor-HA obtido através da reação com policaprolactona, hexametileno diisocianato e 1,4-butanodiol e da síntese de nano fluor-HA sintetizada pelo método sol-gel. Os resultados mostraram poros interconectados e distribuídos homoganeamente pelo scaffold. Também foi concluído que com uma maior razão de nano fluor-HA as propriedades morfológicas, físicas e mecânicas do scaffold são mais adequadas para o possível uso na engenharia de regeneração.

Liu e colaboradores (2010) avaliaram *scaffolds* de HA e PU incorporados com microesferas de etil celulose com capacidade de entrega de droga. Os resultados mostraram que as microesferas foram uniformemente distribuídas no scaffold e que não houve mudança no tamanho da estrutura porosa. Os *scaffolds* apresentaram citocompatibilidade e propriedades antibacterianas.

Um grande número de autores têm estudado a influência da adição a polímeros sintéticos de polissacarídeos, aminoácidos, peptídeos, mostram potencial para uso em uma variedade de aplicações como biomateriais, incluindo a engenharia tecidual.

Espera-se com o presente trabalho, a partir do uso/aprimoramento de metodologias que vêm sendo aplicadas nesses estudos, bem como o desenvolvimento de novas metodologias contribuirmos com a obtenção de biopolímeros com

características adequadas a utilização para uso na biofabricação utilizando técnicas de PR, atendendo as necessidades da área médica-odontológica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 AÇAÍ

O poliol do açaí foi gentilmente cedido pelo Laboratório de Eco-compósitos da Universidade Federal do Pará, um sólido granular abaixo de 200 mesh, com coloração arroxeada, estando presentes somente, o endosperma, O hilo e o embrião (onde está presente o catalisador natural) da semente do açaí.

3.1.2 ISOCIANATO

O isocianato utilizado foi gentilmente cedido pela empresa Perstorp, na forma líquida, de coloração transparente, com nome comercial de biureto de hexametileno de diisocianato, HDB. É um Isocianato alifático, contendo 100% de sólidos, 9.000 mPa.s de viscosidade, 22% de NCO e monômero livre abaixo dos 0,3% (Perstorp, 2011).

3.1.3 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita nanoparticulada foi gentilmente cedida pelo doutorando Leonardo Ribeiro Rodrigues do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp. Esta apresentava a forma sólida, com coloração branca (Rodrigues, 2008). Um esquema do método de obtenção da HA está exemplificado na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Esquema da síntese das partículas de HA (Rodrigues, 2008).

3.1.4 UNIDADE DE POLIMERIZAÇÃO

A uretanização ocorreu em uma unidade experimental de polimerização em batelada presente Laboratório de Otimização Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, conforme o esquema que segue na Figura 3.2. Na unidade de polimerização estão disponíveis, um reator de polimerização (autoclave), com conjunto motor/redutor com variador de frequência no motor de tal forma a permitir controlar a rotação do sistema de agitação, sistema de aquecimento controlado com manta termo-elétrica, sistema de condensação de vapores de purga do reator, válvula de segurança de pressão alta (PSV), sistema de vácuo, sistema de suprimento de nitrogênio (N_2), válvula de controle de pressão de N_2 e sistema de suprimento de água para refrigeração do sistema de selagem do eixo do reator e condensador.

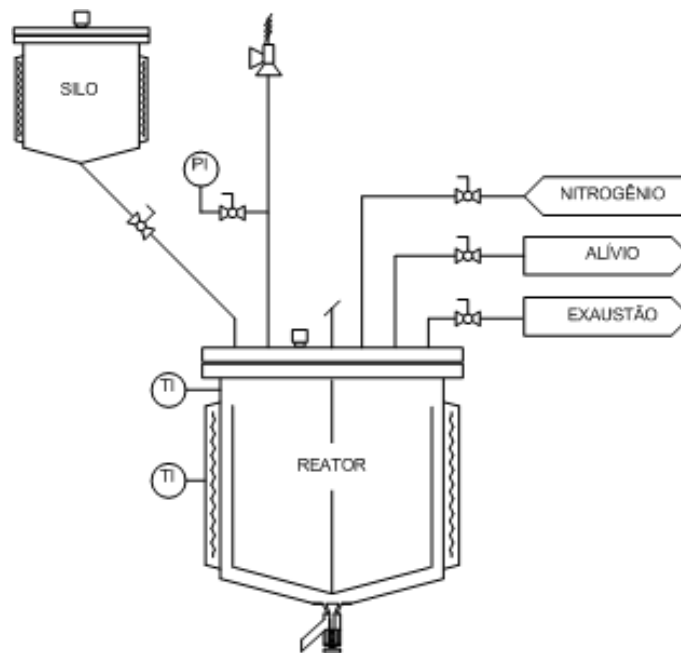


Figura 3.2 - Esquema da unidade de polimerização.



Figura 3.3 - Unidade de polimerização presente no LOPCA.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 MÉTODO DE PREPARO DO POLIURETANO A BASE DE AÇAÍ

Em um reator de batelada foram preparados poliuretanos a partir de polioliol de açaí e poli-isocianato alifático bi-uretano. Foram produzidos três lotes e obtidas duas amostras de cada lote, variando somente pressão e temperatura do sistema. Um esquema da reação está apresentado na Figura 3.4.

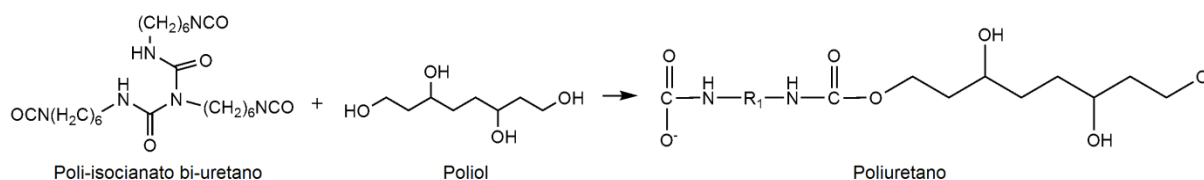


Figura 3.4 - Reação de Síntese do Pré-polímero.

3.2.2 PREPARO DO PRIMEIRO LOTE:

Foi preparado a partir de polioliol de açaí e poli-isocianato alifático bi-uretano (HDB) em um reator de batelada com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até 75 °C com pressão de 4 kgf/cm² e rotação de 100 rpm. Foi retirada a primeira amostra, o pré-polímero. Em seguida, o aquecimento e a pressão foram retomados até a temperatura de 105 °C. Foi retirada então a segunda amostra do 1º Lote, já curada dentro do reator.

3.2.3 PREPARO DO SEGUNDO LOTE:

Neste lote foi diminuída a temperatura final da segunda amostra a fim de se obter o pré-polímero líquido. Foi preparado a partir de polioliol de açaí e poli-isocianato alifático bi-uretano (HDB) em um reator de batelada com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até 75 °C com pressão de 4 kgf/cm² e rotação de 100 rpm. Foi retirada a primeira amostra, o pré-polímero. Em seguida, o aquecimento e a pressão foram

retomados até a temperatura de 100 °C. O reator foi então esgotado para retirar a segunda amostra do 1º Lote, ainda líquida viscosa.

3.2.4 PREPARO DO TERCEIRO LOTE

Neste lote foi testado o efeito do aumento da pressão e da diminuição da temperatura. Foi preparado a partir de polioli de açai e poli-isocianato alifático bi-uretano (HDB) em um reator de batelada com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até 52 °C com pressão de 8 kgf/cm² e rotação de 100 rpm. Foi retirada a primeira amostra, o pré-polímero. Em seguida, o aquecimento e a pressão foram retomados até a temperatura de 78 °C. O reator foi então esgotado para retirar a segunda amostra do 1º Lote, ainda líquida viscosa.

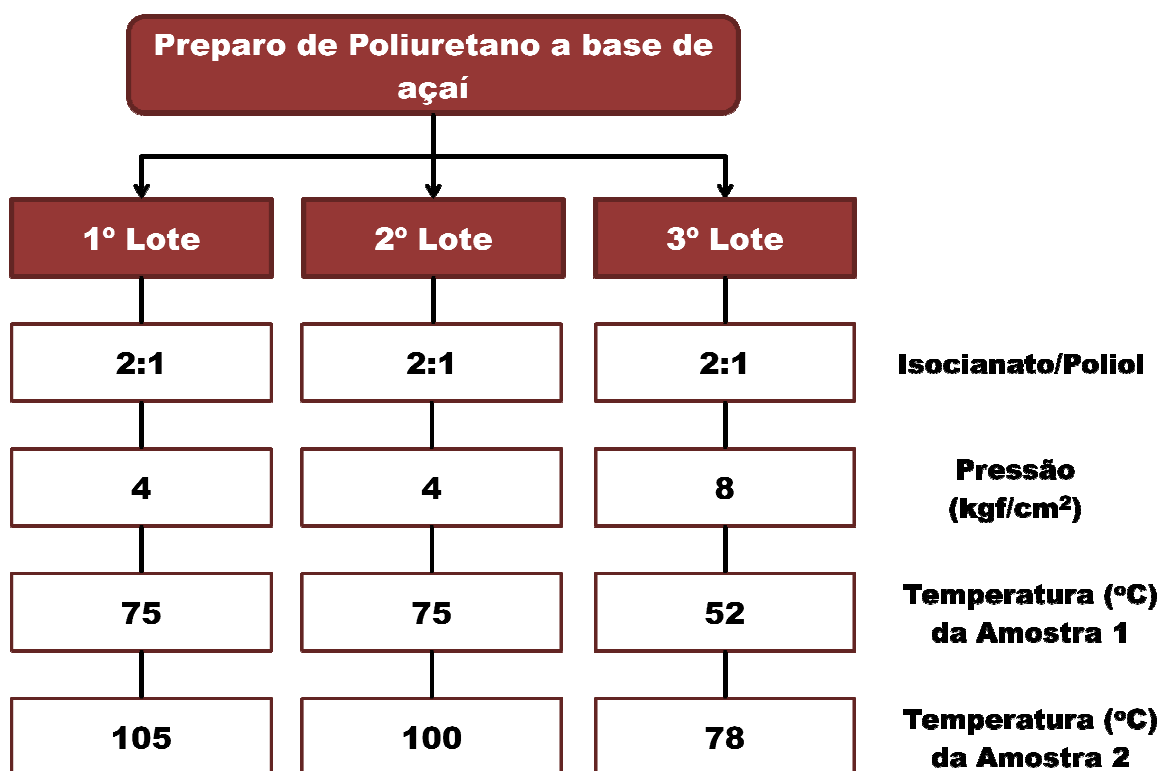


Figura 3.5 - Esquema da produção dos poliuretanos.

Estão apresentadas na Figura 3.6 as imagens do PU obtido. A primeira imagem apresenta a espuma de PU, a coloração característica devido ao poliálcool de açaí e seus poros. A segunda imagem apresenta um PU curado do primeiro lote.



Figura 3. 6 - Fotos do poliuretano obtido.

3.2.5 MÉTODO DE PREPARO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA

Foram sintetizadas utilizando-se o método de sol-gel, tendo como precursores de cálcio e fosfato soluções aquosas com sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), de nitrato de cálcio [$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$] ($C_{12}H_{22}O_{11}$) e de ácido fosfórico (H_3PO_4), sendo 30% de massa de nanopartícula, e evaporadas de sol-gel a pó a 70 °C e calcinados a 700 °C por 4 horas.

3.2.6 MÉTODO DE PREPARO DE COMPÓSITOS (PU-HA)

Foram obtidos por dispersão de nanopartículas em pré-polímero sob ultra-som por 30 minutos e curados a 120 °C por 30 minutos.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

Foram caracterizados os pré-polímeros, polímeros e compósitos, através das técnicas analíticas que seguem na Figura 3.7.

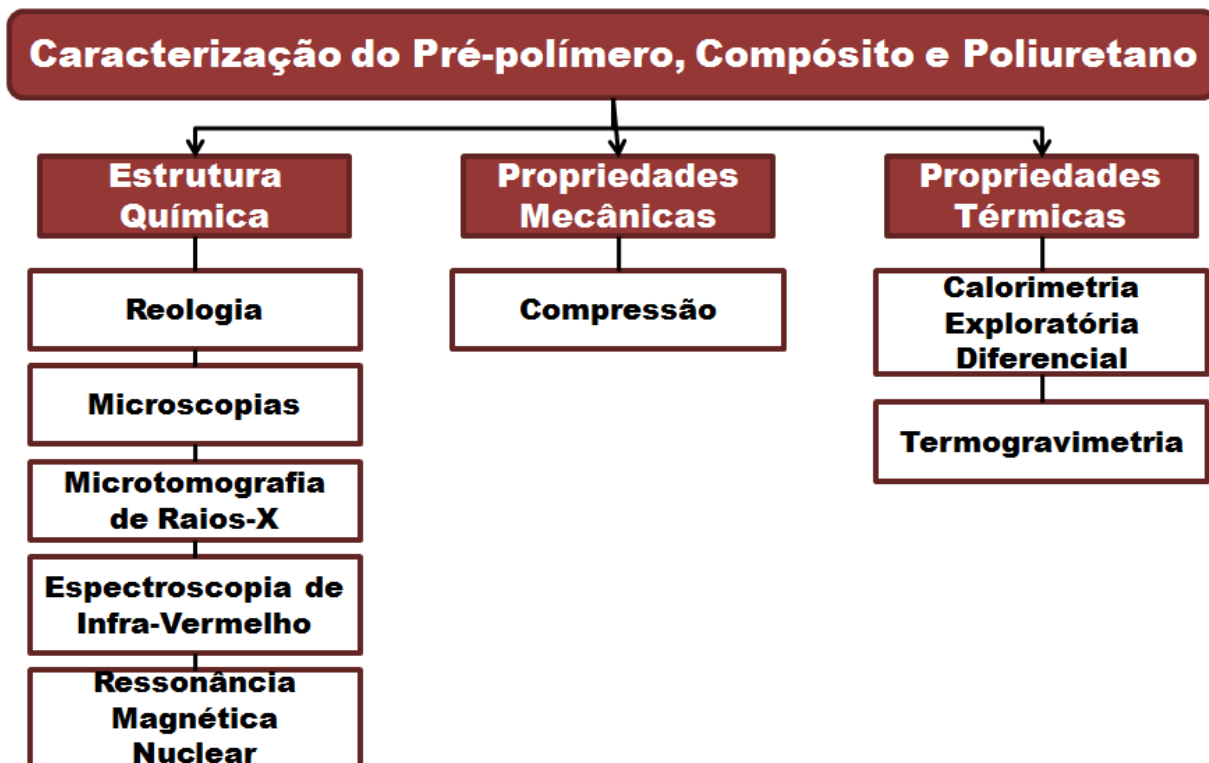


Figura 3.7 - Esquema das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho.

3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA

3.3.1.1 REOLOGIA

As análises reológicas foram realizadas pelo uso de um Reômetro da HAAKE modelo RS6000, com tensão controlada e pratos paralelos. Os parâmetros de análise utilizados foram: gap = 0.500 mm, frequência = 1 rad/s e tensão = 1 Pa. Foram analisadas as misturas recém-preparadas contendo 66% de biomassa de açaí e 33% de HDB.

3.3.1.2 ESTÉREOMICROSCOPIA

O Microscópio Estéreo é um equipamento que possibilita o aumento da imagem real através da luz, esta incide pela amostra e passa por um conjunto de lentes, aumentando assim, o poder de resolução do olho humano. Com a ampliação, conseguimos ver detalhes como a superfície da amostra e pequenas imperfeições.

A avaliação da morfologia do polímero foi efetuada no Laboratório Labiomec, da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, em um Microscópio Olympus modelo SZ40. O aumento utilizado foi de duas vezes.

3.3.1.3 MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. No Microscópio Eletrônico obtêm-se detalhes que o olho humano não vê, com uma ampliação de até 300 mil vezes. O MEV também possui um detector de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), que faz a identificação e semi-quantificação dos elementos presentes na amostra de interesse. O Microscópio Eletrônico de Varredura convencional é utilizado para análise de superfície, análise topográfica e microanálise elementar. O sistema de EDS é capaz de identificar elementos de Carbono a Urânio com limite de detecção de 0,5 % em massa.

É um microscópio que utiliza feixe de elétrons ao invés de luz para obtenção da imagem. Consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,3 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração. A correção do percurso do feixe é realizada pelas lentes condensadoras que alinham o feixe em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco do feixe de elétrons antes deste atingir a amostra a ser analisada.

O feixe de elétrons atinge a amostra e efetivamente se espalha por uma área da amostra analisada, conhecida como volume de interação, o qual toma proporções que

dependem da amostra. Interações entre elétrons e amostra levam a subsequentes emissões de elétrons, os quais são detectados para obtenção de imagens ou para análise elementar.

Alguns tipos de materiais que podem ser analisados por MEV são esponjas de aço, nanoestruturas, tecidos, madeira e polímeros. As amostras têm que ser condutoras de elétrons, para que sejam observadas. Em amostras não condutoras é necessário fazer uma etapa de preparação, feita num metalizador, para o recobrimento destas com uma fina camada de metal, geralmente ouro.

A avaliação da morfologia do polímero foi feita em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Leo 430i, da Zeiss, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. A tensão utilizada foi 10 kV e a corrente foi 100 pA. Foi utilizado o metalizador Sputter Coater SC7620 para o recobrimento da amostra com Ouro. Na microanálise elementar foi utilizado o modelo 6070 uma resolução de 61 eV, e 600 pA para obtenção dos espectros de Raios X.

3.3.1.4 MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X

A microtomografia computadorizada é uma importante técnica analítica para as áreas médica, veterinária e agrária, e permite a visualização e a medida de parâmetros morfológicos e das propriedades físicas no interior do material, sem destruir a amostra.

A técnica baseia-se no princípio de que os materiais absorvem a radiação de Raios X, sendo assim, é possível a visualização das seções transversais ou cortes internos de uma amostra. Ou seja, o equipamento divide virtualmente a amostra em seções e parâmetros como porosidade, densidade e tamanho de poros são avaliados. A caracterização ocorre com a amostra sendo dividida em projeções que sofrem rotações angulares, geralmente de 180 ° ou 360 °. São obtidas imagens bidimensionais do objeto estudado e a reconstrução das imagens ocorre por meio de algoritmos computacionais, obtendo assim a reconstrução tridimensional da amostra.

A análise de avaliação das células do material foi feita em um microtomógrafo de Raios X modelo SKYSCAN 1074. Amostras de 1 x 1 x 0,5 cm foram preparadas e

submetidas a 960 ms de exposição a 40KV e 1000mA, com passo angular de varredura de 0,9° e reconstrução de 360°.

3.3.1.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise de espectroscopia de infra-vermelho é usada para identificar muitos materiais orgânicos. É obtido um espectro de absorção, com absorvância variando de acordo com número de onda, dentro do Infra-Vermelho, e este representa os dados sobre as bandas químicas, e a estrutura molecular do material.

A espectroscopia no infravermelho considera que as ligações químicas das moléculas possuem frequências de vibração específicas, que correspondem aos níveis vibracionais da molécula, e variam de acordo com a geometria molecular, da massa atômica. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, wag e twist.

Essa análise precisa de uma preparação de amostra específica. Primeiramente é preparada uma pastilha de Brometo de Potássio (KBr) , transparente ao comprimento infravermelho, através da trituração e da prensa. Calibra-se então o equipamento com essa pastilha, e em seguida, adiciona-se certa quantidade de amostra sobre a pastilha e da mesma forma, faz-se a análise e então obtêm-se o espectro de absorção.

O espectro de infra-vermelho (FT-IR) foi coletado no Laboratório Labiomec da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, em um Espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet IR100, com o auxílio do uso de discos de KBr. O espectro foi resultado de 16 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 1 cm^{-1} .

3.3.1.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A técnica de RMN permite a determinação de estruturas químicas de compostos químicos através de ímãs supercondutores. O composto contendo átomos de ^1H é colocado em um campo magnético muito forte e é irradiado com radiação de

radiofrequência. A radiação absorvida pelos núcleos de ^1H gera a ressonância e a excitação dos núcleos promove um fluxo de corrente elétrica. Esse fluxo é quantizado e produz um espectro característico.

As amostras foram dissolvidas em tetrahidrofurano (THF) deuterado e filtradas. A caracterização estrutural foi realizada por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H) pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp em Espectrômetro de RMN Bruker 250 MHz.

3.3.2 PERFIL TÉRMICO

3.3.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica é um processo que envolve a medida da variação de massa do analito em função da variação da temperatura ou variação do tempo a uma mesma temperatura, portanto a análise é considerada como contínua.

O equipamento constitui-se de uma microbalança, um forno, um programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados (computador).

Primeiramente é pesada certa quantidade de massa dentro de um cadinho e este é lacrado, e então colocado no equipamento. Sob atmosfera inerte (N_2), oxidativa (ar, O_2), corrosiva (SO_2) ou a pressão reduzida, a análise é iniciada. O equipamento considera a variação da massa da amostra em relação à referência.

É selecionada a velocidade de aquecimento ou resfriamento da amostra, a uma taxa constante. Como resultados da análise obtêm-se um gráfico do percentual de massa perdida ou ganha, em função da temperatura.

São obtidos dados como decomposição térmica, pirólise, determinação de umidade, teor de voláteis e cinzas, estudo de degradação e higroscopicidade, oxidação térmica degradativa, estudo cinético de reações químicas, curvas de adsorção e dessorção química.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi utilizada para a avaliação da estabilidade térmica do material e realizada no Laboratório de Caracterização de

Produtos e Processos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, em um equipamento Shimadzu TGA-50, a partir da temperatura ambiente até 600 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.2.2 ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma importante técnica analítica para as áreas de processamento, pesquisa e desenvolvimento de materiais devido a importância em relação às mudanças das propriedades relacionadas a esses materiais, onde se estuda o comportamento dos materiais em função do aquecimento/resfriamento. São obtidas as temperaturas de fusão, cristalização, e também os calores necessários para tais mudanças de estado físico. Para materiais cristalinos, somente consegue-se obter no aquecimento os picos de fusão e de degradação. Nesta técnica, a amostra a ser investigada e um material de referência são aquecidos concomitantemente e submetidos a um programa controlado de temperatura, qualquer evento físico-químico que ocorra na amostra, tais como fusão, cristalização, transição vítrea, degradação, que envolva a troca de calor com o meio deverá ser compensada com o fornecimento ou retirada de energia para que a diferença de temperatura permaneça constante. Desta forma, a técnica fornece uma curva que representa a diferença entre as energias fornecidas para a amostra e a referência, registrada em função da temperatura ou do tempo.

A análise térmica foi efetuada no Laboratório de Otimização Projeto e Controle Avançado da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, em um Calorímetro Mettler Toledo modelo DSC 823e, com fluxo de Nitrogênio de 45 mL/minuto, massa de aproximadamente 5 gramas, com rampa térmica de 25 °C até 200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.3 PERFIL MECÂNICO**3.3.3.1 ENSAIO DE COMPRESSÃO**

O ensaio da determinação da resistência à compressão simples foi efetuado no Laboratório do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluídos da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP de acordo com a ABNT D695-10 em uma prensa universal de ensaios sob a velocidade de carregamento constante. O equipamento utilizado foi Tinius Olsen modelo H5K-S, com carga de 500 N. Os corpos de prova estavam na forma de cilindro sendo que a medida do comprimento era o dobro da medida do diâmetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REOLOGIA

Chambon e colaboradores (1986) descrevem que no ponto de gel, o módulo de armazenamento G' e o de perda G'' são os mesmos. Em uma curva típica de evolução de G' e G'' , o comportamento viscoso domina a parte inicial do experimento ($G'' \gg G'$) e por outro lado, o comportamento elástico domina a parte final do experimento ($G' \gg G''$) como resultado do aumento das ligações cruzadas.

Na Figura 4.1, pode-se observar a evolução dos módulos, elásticos ou estocagem G' , viscoso ou de perdas G'' e viscosidade η^* para a reação de uma mistura contendo uma parte de poliol de açaí e duas partes de HDB, suficiente para a incorporação do poliol de açaí, que estava disponível micronizado. Observa-se que o módulo de viscosidade G'' decresce durante o aquecimento do sistema até 75 °C sem variações significativas do módulo elástico G' e da viscosidade η^* . A partir de 75 °C o módulo elástico G' começa a aumentar o que indica o início das ramificações. Com 115 °C os valores de G' e G'' são os mesmos e identifica-se o ponto de gel onde ocorre a formação de rede reticulada com propriedades elásticas que não são encontradas nas moléculas de baixo peso molecular e nos polímeros lineares. O sistema apresenta o aumento da viscosidade com o tempo de reação e a massa molecular média aumenta e “tende” ao infinito.

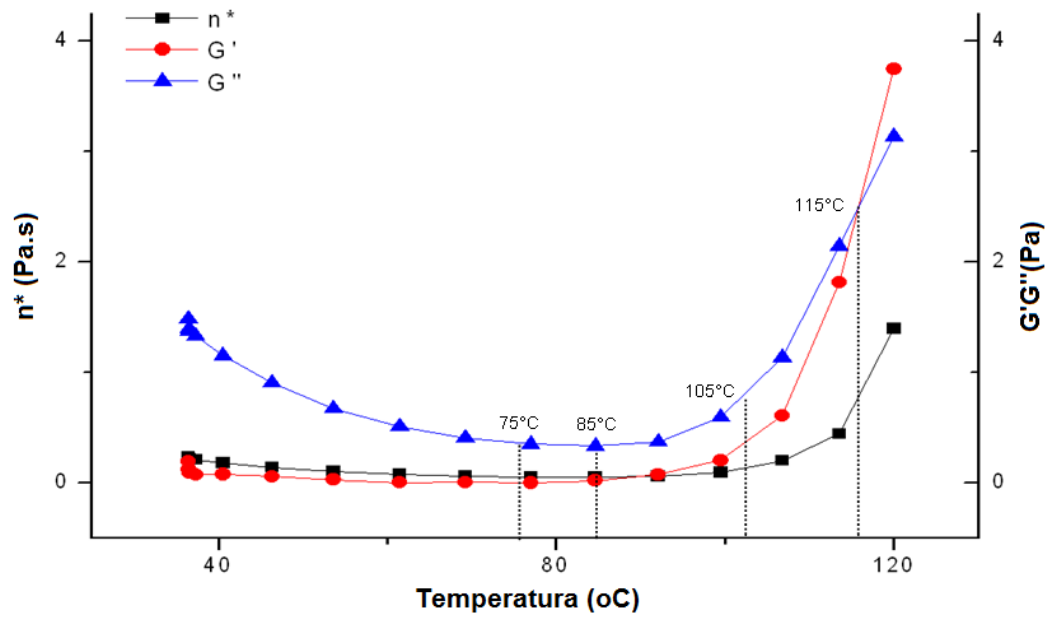


Figura 4.1 - Reologia do isocianato e do polioli.

4.2 ESTÉREOMICROSCOPIA

Na Figura 4.2 observa-se o polímero pré-polymerizado do Lote 1 Amostra 1. É possível observar a formação dos poros no material.



Figura 4.2 - Microscopia Estéreo do Lote 1 Amostra 1.

Na Figura 4.3 temos o polímero do Lote 1 Amostra 2, após sete dias de cura a temperatura ambiente. Podemos observar a carga lignocelulósica no polímero representada pela coloração esbranquiçada.

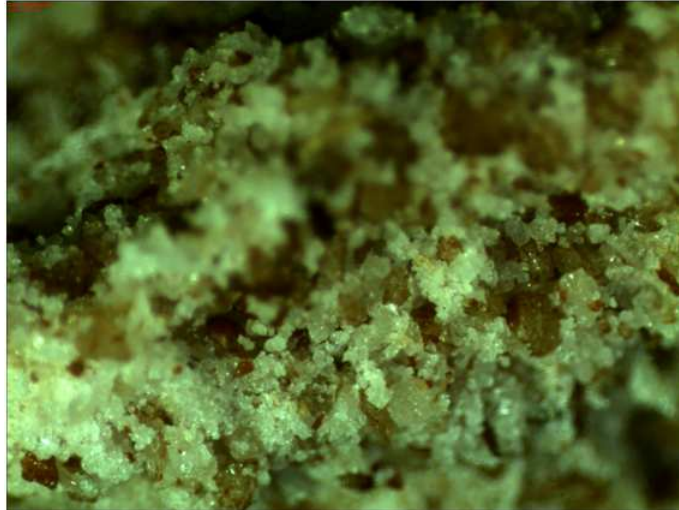


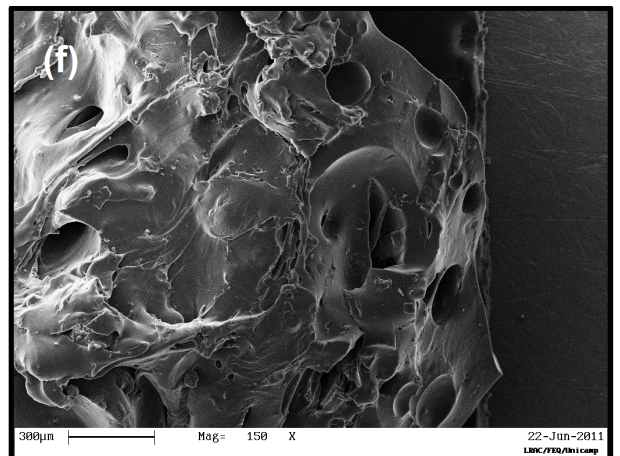
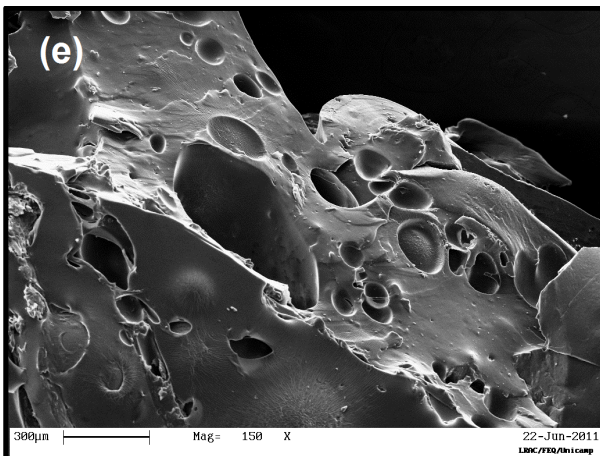
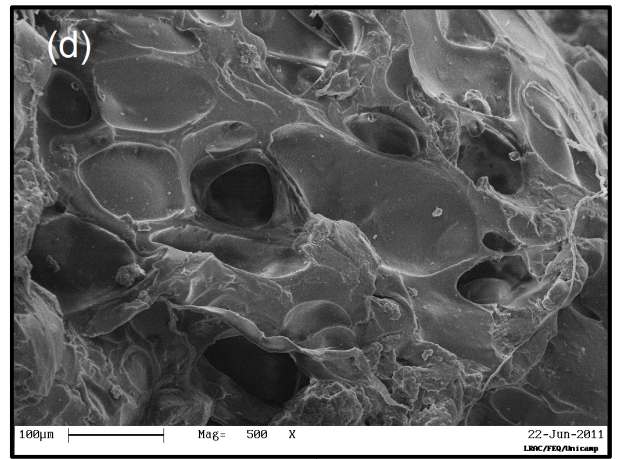
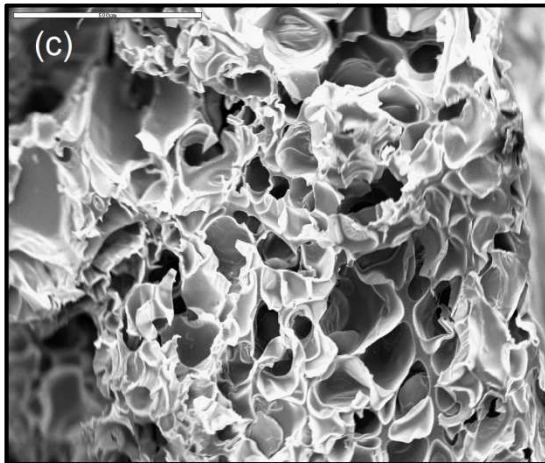
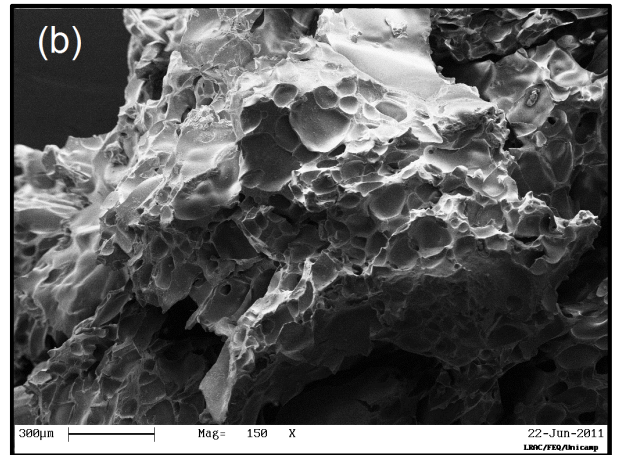
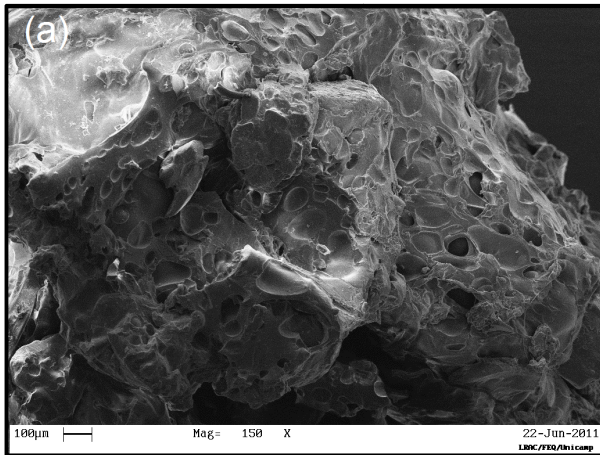
Figura 4.3 - Microscopia Estéreo do Lote 1 Amostra 2.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As microscopias do poliuretano e compósitos para as amostras L1AM2, L2HA, L3AM2 e L3HA estão apresentadas na figura 4.4.

Observamos que o material é poroso, as células estão ordenadas e interconectadas com os microporos, e apresentam um tamanho uniforme. A porosidade do material acontece devido a reação dos grupos NCO livres com a umidade do ar. Na micrografia é possível ver a orientação das moléculas durante o estiramento das bolhas.

As nanopartículas de HA estão dispersas por todo o material, ocorreu a redução e o alargamento das regiões porosas e observa-se a formação de clusters, devido ao modo como as nanopartículas de HA foram dispersas no material.



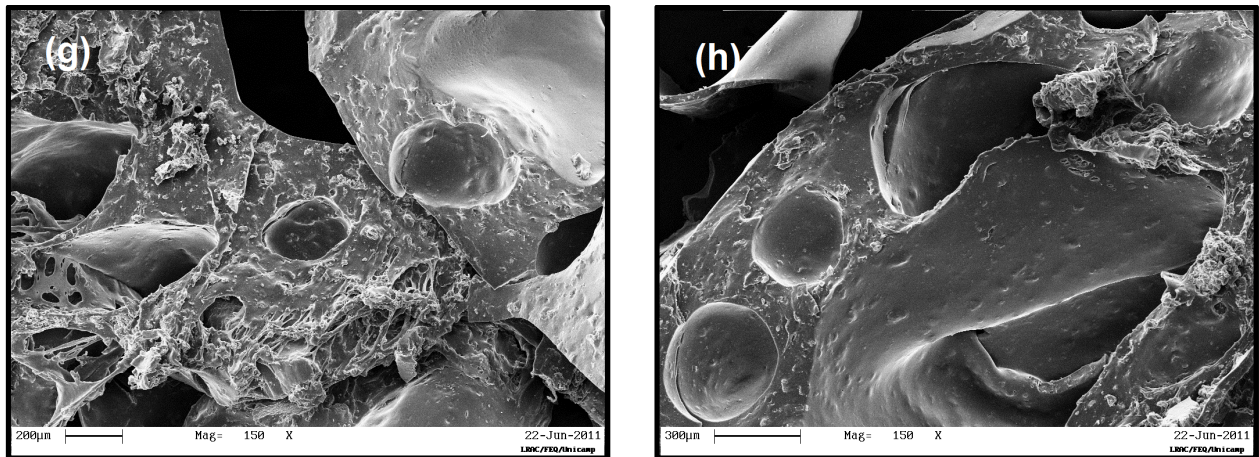


Figura 4.4 - Microscopias obtidas por MEV da superfície fraturada obtidas de diferentes amostras com diferentes ampliações: (a) e (b) L1AM2 com aumento de 150 vezes, (c) e (d) L1AM2 com aumento de 500 vezes, (e) e (f) L3AM2 com aumento de 150 vezes, (g) e (h) L3 com HA e aumento de 150 vezes.

A semi-quantificação feita dos elementos presentes na amostra indicou para a amostra L2AM2 com HA a presença somente dos elementos Carbono, Oxigênio e Cálcio, sendo que o elemento mais abundante é o Carbono. A Tabela 4.1 apresenta as porcentagens.

Tabela 4.1 - Semi-quantificação dos elementos químicos presentes na amostra L2AM2 com HA.

Lote 2 com Hidroxiapatita	
Elemento Químico	Porcentagem
C	72,72
O	27,06
Ca	0,22
Total	100

O espectro de Raios X para a amostra L2AM2 obtido pelo sistema EDS do MEV está mostrado abaixo. A Figura 4.5 apresenta o espectro dos elementos químicos encontrados na amostra e a contagem destes.

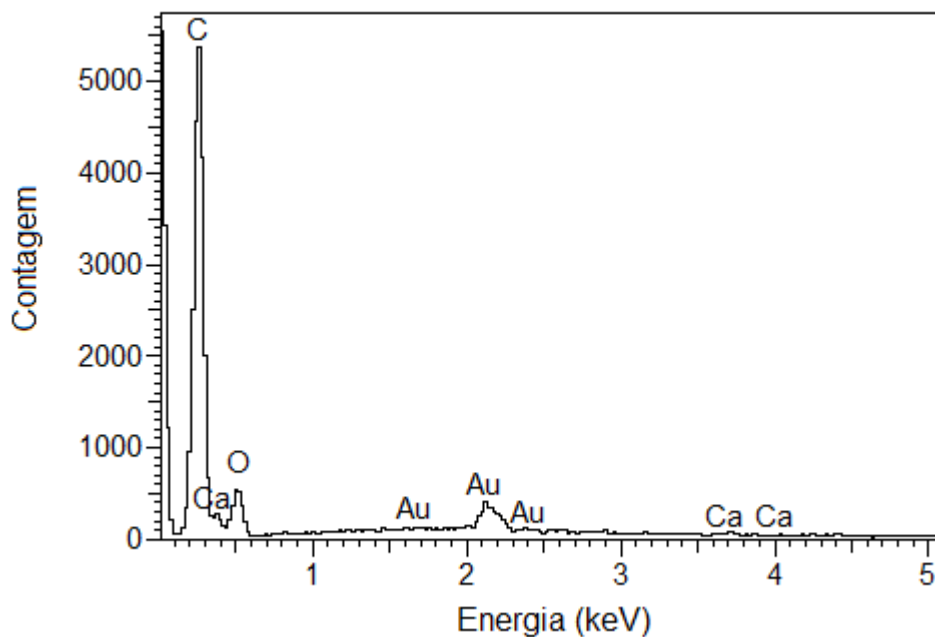


Figura 4.5 - Espectro de Raios X dos elementos químicos presentes na amostra L2AM2 com HA.

A semi-quantificação feita dos elementos presentes na amostra indicou para a amostra L3AM2 com HA a presença somente dos elementos Carbono, Oxigênio e Cálcio, sendo que o elemento mais abundante é o Carbono. A Tabela 4.2 apresenta as porcentagens.

Tabela 4.2 - Semi-quantificação dos elementos químicos presentes na amostra L3AM2 com HA.

Lote 3 com Hidroxiapatita	
Elemento Químico	Porcentagem
C	69,88
O	29,03
Ca	1,10
Total	100

O espectro de Raios X para a amostra L3AM2 obtido pelo sistema EDS do MEV está mostrado abaixo. A Figura 4.6 apresenta o espectro dos elementos químicos encontrados na amostra e a contagem destes.

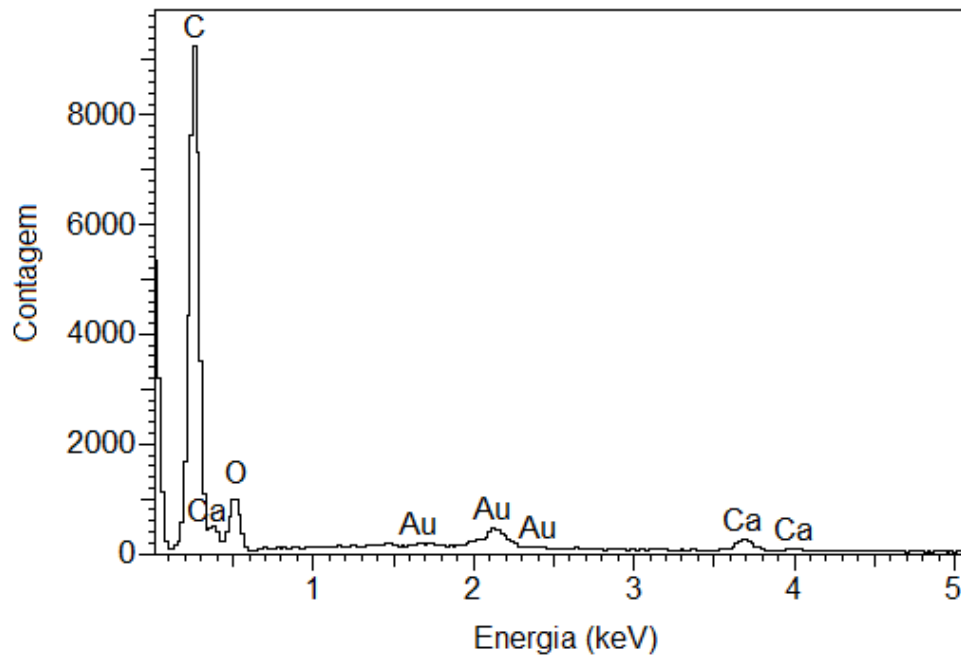


Figura 4.6 - Espectro de Raios X dos elementos químicos presentes na amostra L3AM2 com HA.

Não foi encontrada diferença significativa entre as porcentagens dos elementos químicos presentes entre as amostras L2AM2 e L3AM2.

4.4 MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X

Foram analisados por Microtomografia de Raios X porosidade, média de poros e distribuição de tamanho de poros.

O modelo tridimensional gerado pela análise do Lote 1 Amostra 2 apresentou uma morfologia homogênea da espuma e um tamanho variável de poros. A porosidade do material acontece devido à reação dos grupos NCO livres com a umidade do ar, e variou entre 45% e 55%, com tamanho médio dos poros de 0,400 μm . A cura do material ocorreu dentro do reator, com pressão e temperatura controlada. As espumas porosas para uso como osso na engenharia tecidual devem apresentar diâmetro médio entre 150 e 400 μm , portanto o material desenvolvido está adequado para tal utilização (Hutmacher, 2007). A Figura 4.7 apresenta o gráfico de porcentagem de variação de

tamanho de poros obtido na análise de microtomografia de Raios X para a amostra L1AM2.

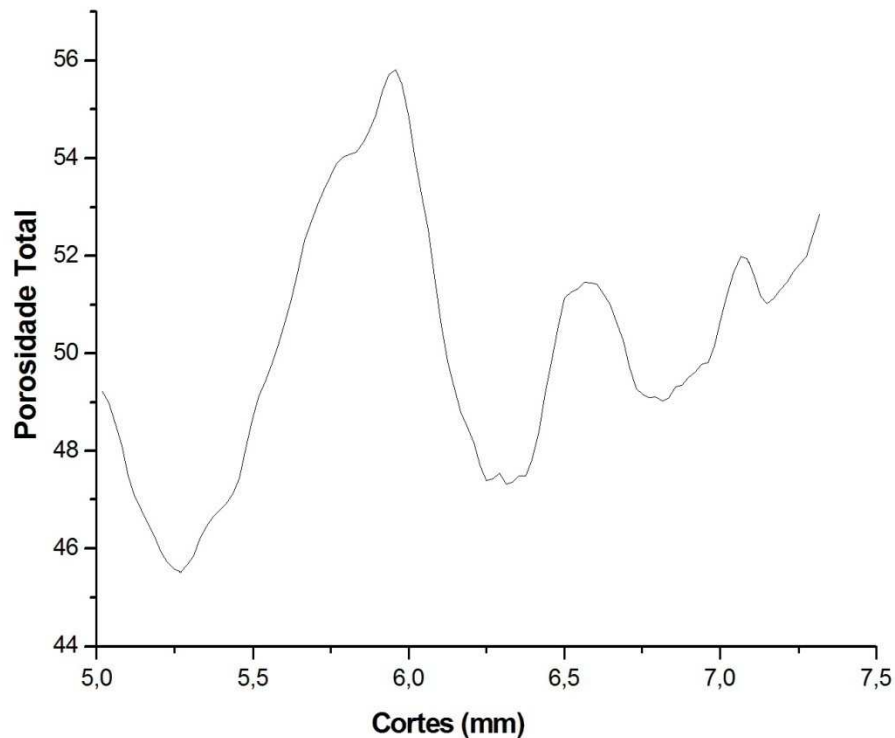


Figura 4.7 - Gráfico de porcentagem de variação de tamanho de poros da espuma rígida de PU do Lote 1 Amostra 2 gerado através da análise de microtomografia de Raios X.

O modelo tridimensional gerado pela análise do Lote 2 Amostra 1 apresentou uma morfologia homogênea da espuma e um tamanho variável de poros. A porosidade do material acontece devido à reação dos grupos NCO livres com a umidade do ar, e variou entre 59% e 66%, com tamanho médio dos poros de 0,250 μm . A cura do material ocorreu à pressão e temperatura ambiente. Portanto este material desenvolvido também está adequado para utilização na engenharia tecidual. A Figura 4.8 apresenta o gráfico de porcentagem de variação de tamanho de poros obtido na análise de microtomografia de Raios X para a amostra L2AM1.

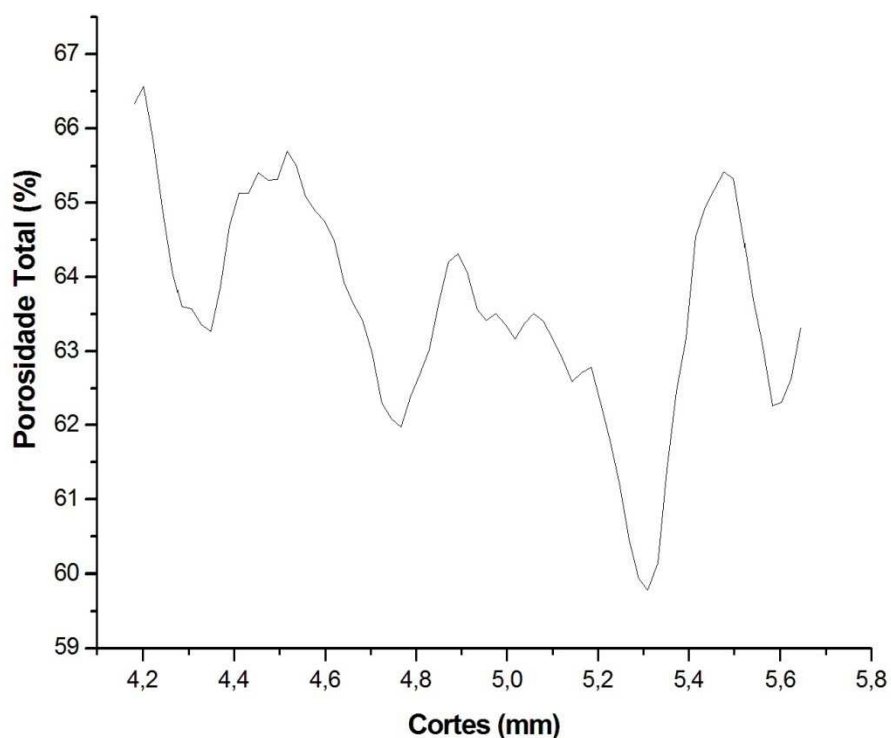


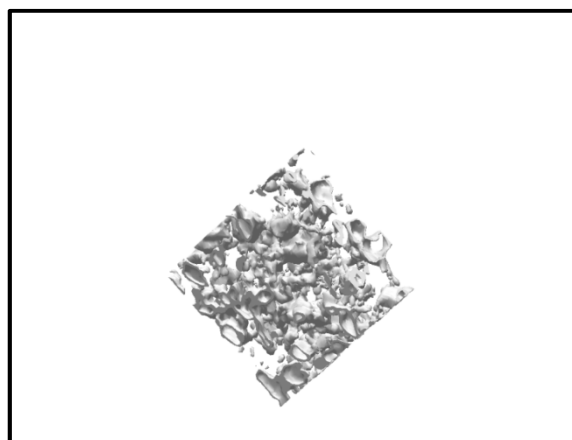
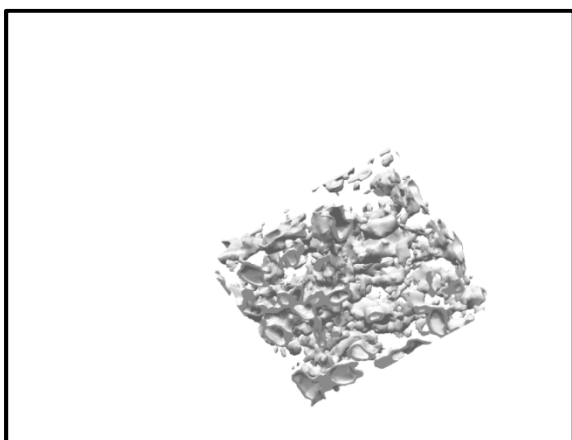
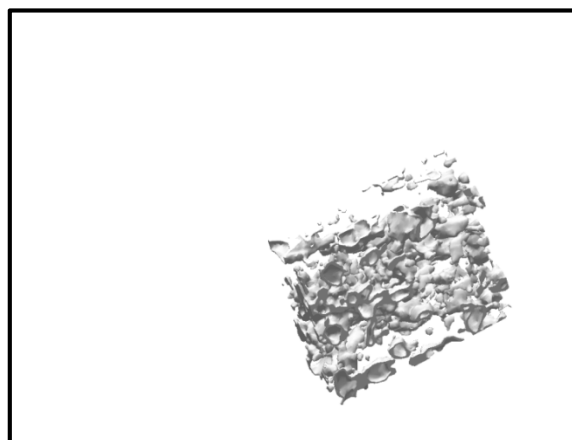
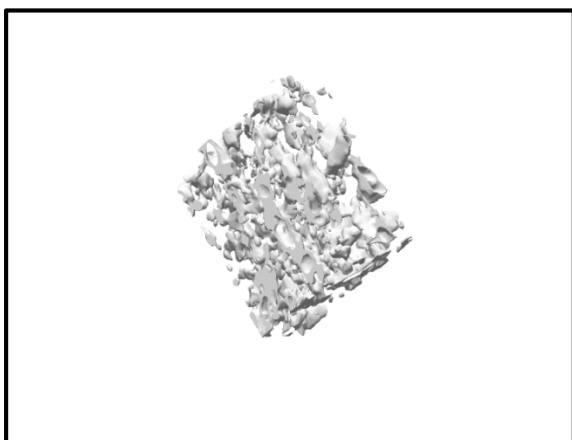
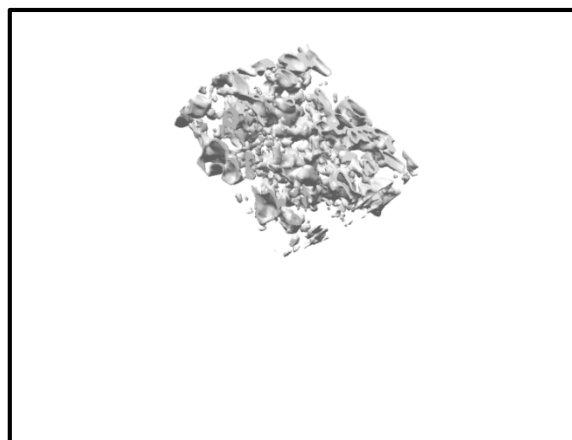
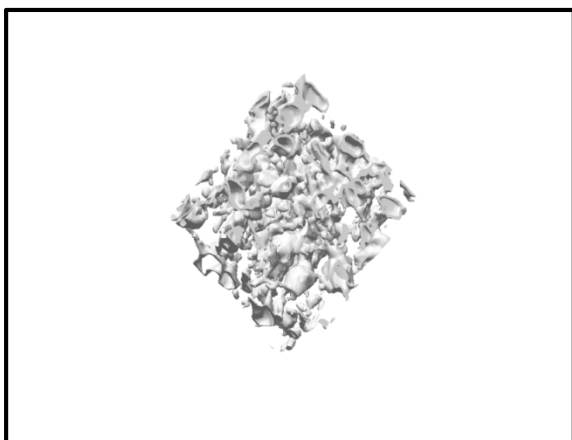
Figura 4.8 - Gráfico de porcentagem de variação de tamanho de poros da espuma rígida de PU do Lote 2 Amostra 1 gerado através da análise de microtomografia de Raios X.

Na tabela 4.3 foi feita uma comparação entre as amostras e suas respectivas porosidades e tamanho médio dos poros.

Tabela 4.3 - Tabela comparativa dos resultados obtidos na análise de microtomografia de Raios X.

Amostra	Porosidade (%)	Tamanho médio dos poros (μm)
Lote 1 Amostra 2	45-55	0,400
Lote 2 Amostra 1	59-66	0,25

Na figura 4.9 estão apresentadas as micrografias obtidas a partir de diversas rotações do material para a amostra L1AM2.



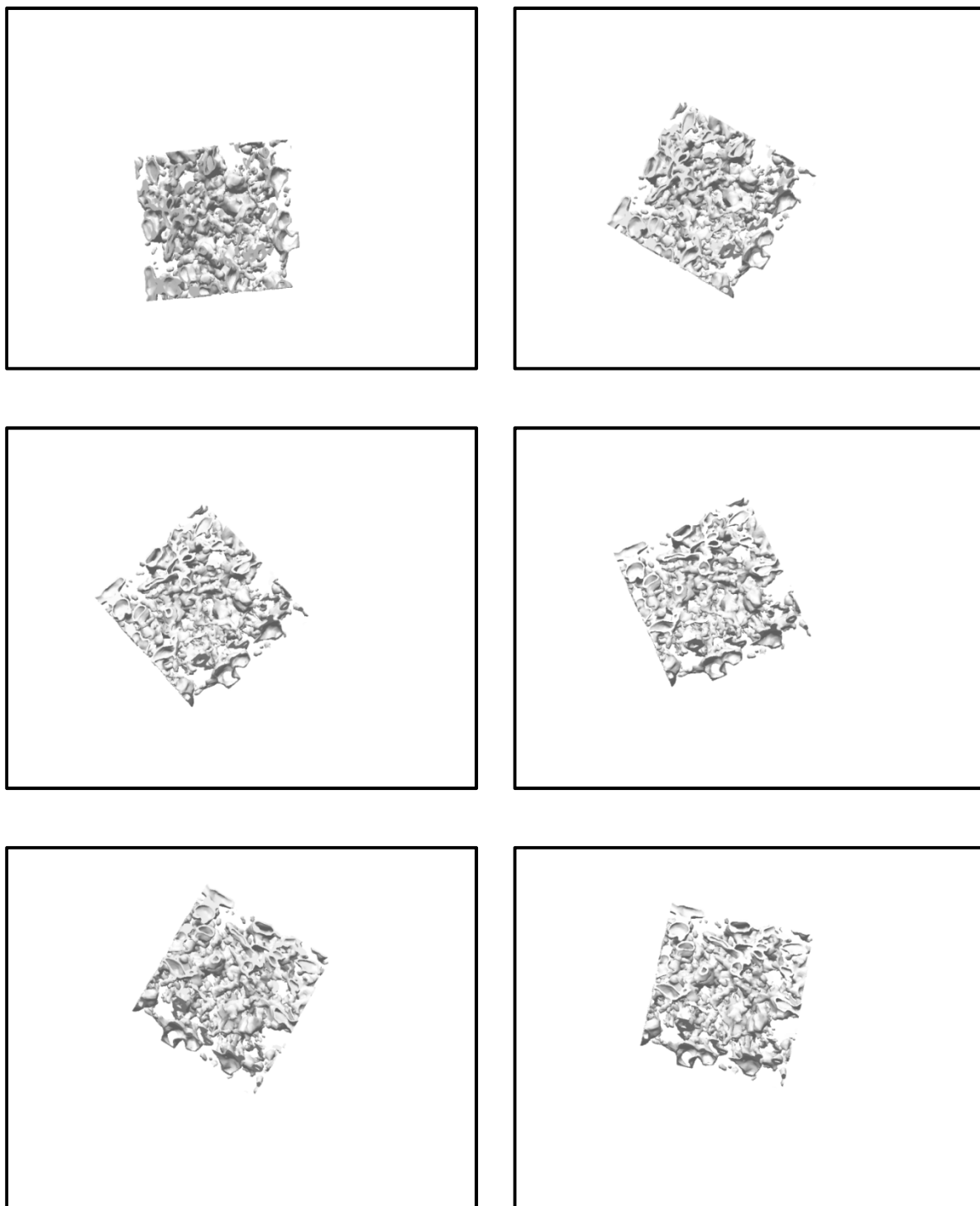
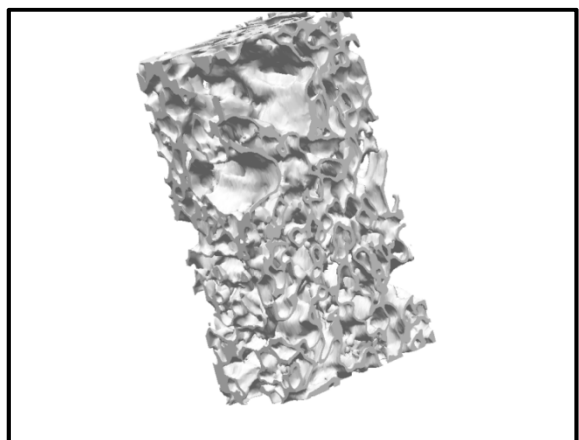
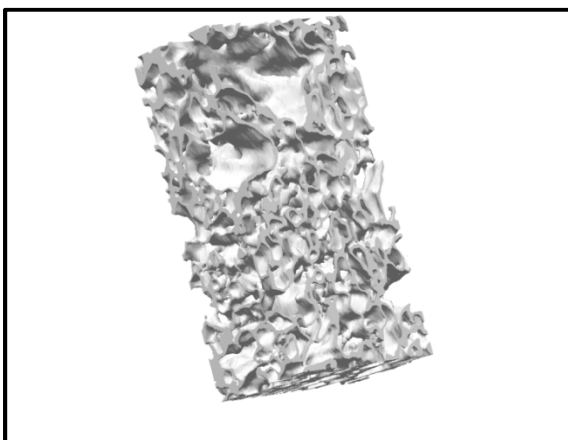
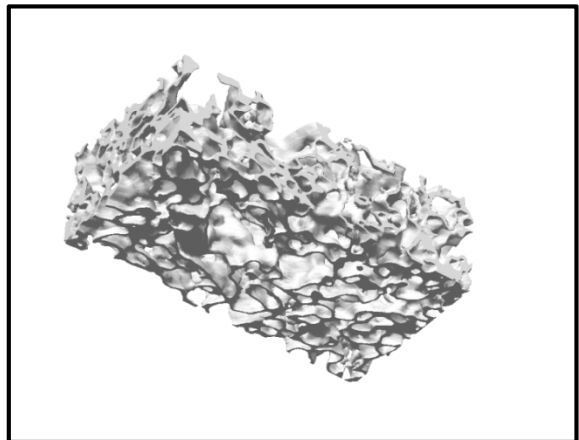
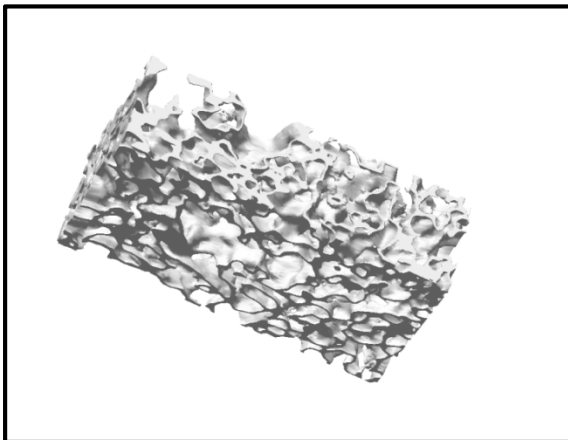
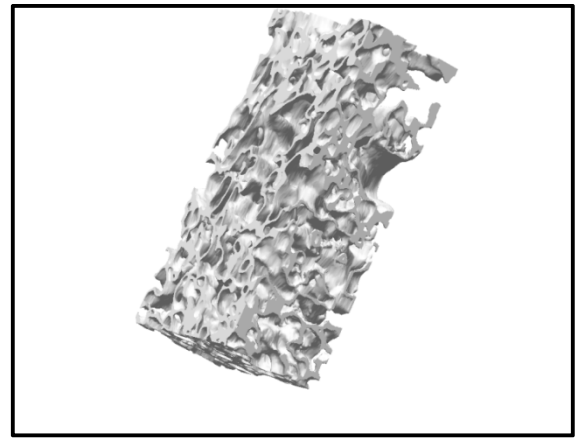
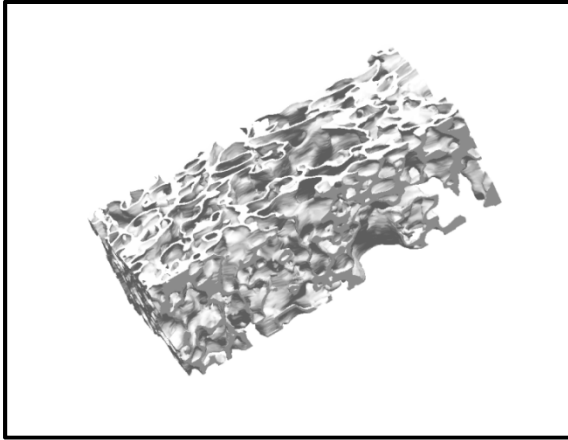


Figura 4.9 - Imagens da Microtomografia de Raios X para a amostra L1AM2 com diferentes rotações.

Na figura 4.10 estão apresentadas as micrografias obtidas a partir de diversas rotações do material para a amostra L2AM1.



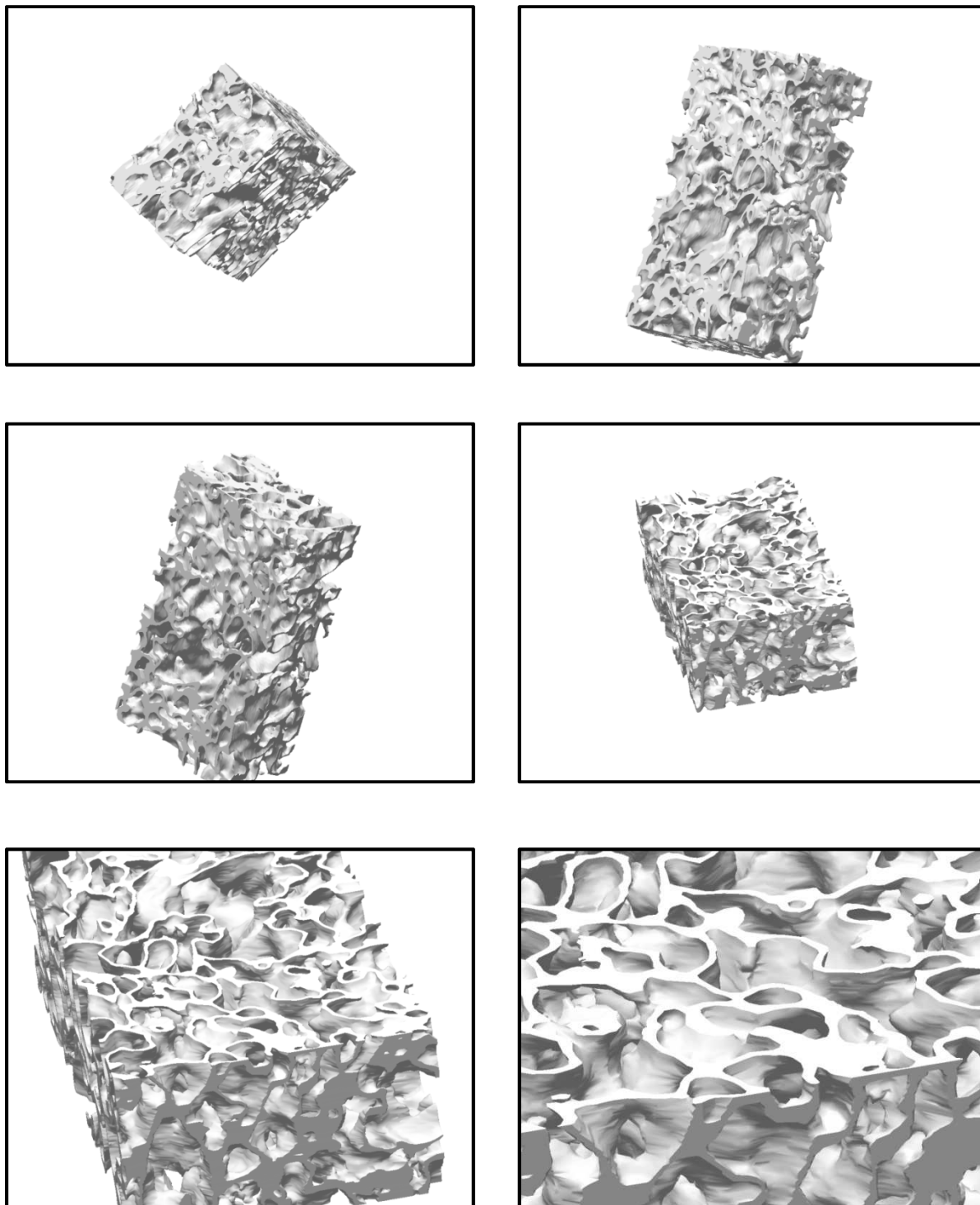


Figura 4.10 - Imagens da Microtomografia de Raios X para a amostra L2AM1 com diferentes rotações.

Bertoldi e colaboradores (2010) avaliaram *scaffolds* de espumas de PU sendo que aos *scaffolds* foram aderidas células mesênquimais diferenciadas a partir da placenta humana, e seus efeitos foram estudados por microtomografia de Raios X. O modelo 3D gerado demonstrou morfologia homogênea das espumas e poros com tamanho regular, forma e distribuição. O tamanho de poros variou entre 150 e 400 μm . Os autores concluíram que as propriedades morfológicas encontradas tornam o material estudado um scaffold válido para suportar a adesão celular e a diferenciação.

4.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

As análises de FT-IR do pré-polímero, polímero e gás da reação estão representadas.

Na L1AM1 a banda em 3374 cm^{-1} foi atribuída às hidroxilas. Em 2931 e 2858 cm^{-1} foram encontradas bandas de CH, CH_2 e CH_3 . A banda em 2268 cm^{-1} refere-se ao agrupamento NCO do isocianato. A banda em 1766 cm^{-1} refere-se ao grupo éster ($-\text{R}'-\text{COO}-\text{R}^\circ-$). Em 1690 cm^{-1} foi encontrado C=O da carbonila. A banda em 1518 cm^{-1} foi atribuída ao N-H. Em 1353 cm^{-1} foi encontrada a ligação C-C e em 1104 cm^{-1} encontramos a ligação C-O-C referente a éter, o espectro está apresentado na figura 4.11.

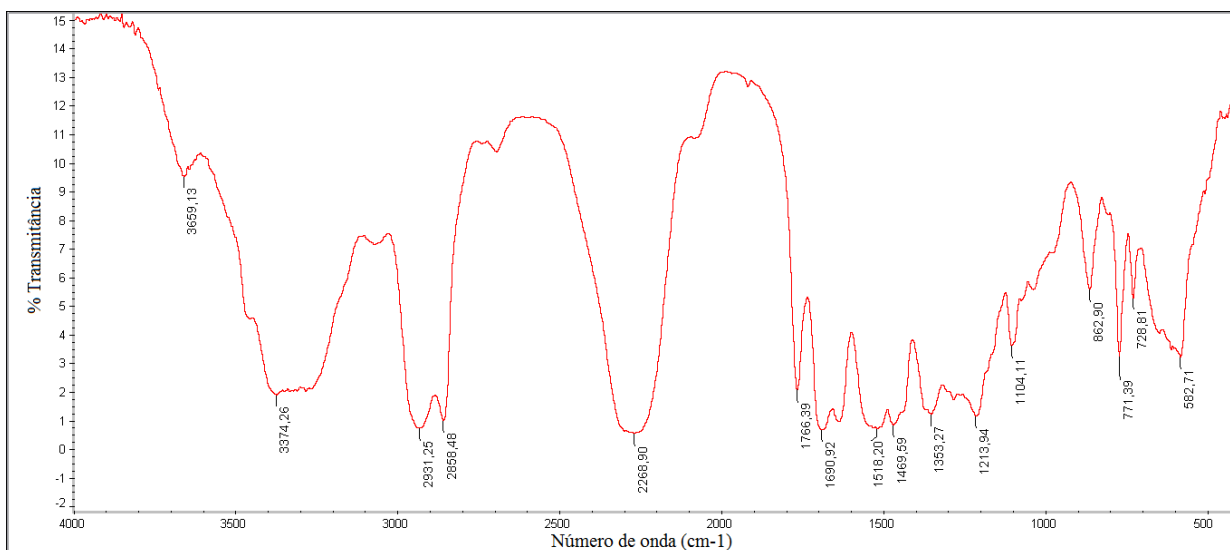


Figura 4.11 - Espectro de infravermelho da amostra L1AM1.

No L1AM2 após 24 horas de reação foi encontrada a banda em 3374 cm^{-1} atribuída às hidroxilas. Em 2922 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} encontramos CH_2 simétrico e assimétrico. O agrupamento NCO foi encontrado em 2273 cm^{-1} , e em 1638 cm^{-1} encontramos $\text{C}=\text{O}$. A banda em 1561 cm^{-1} foi atribuída ao N-H, o espectro está apresentado na Figura 4.12.

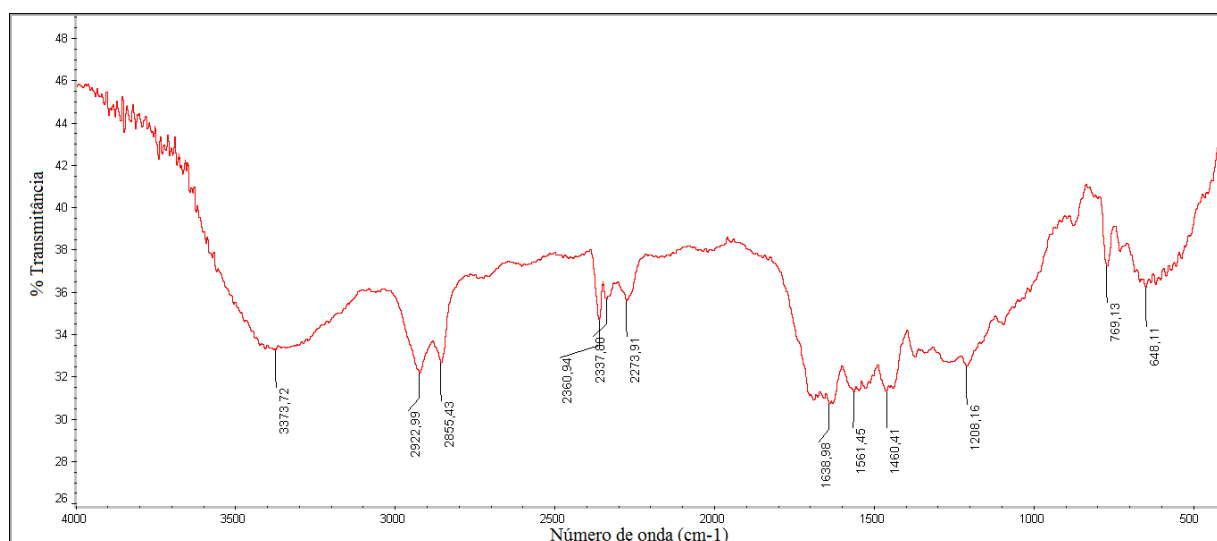


Figura 4.12 - Espectro de infravermelho da amostra L1AM2 após 24 horas.

Na espectroscopia do gás da reação do L1AM1, na figura 4.13, foi encontrado o pico de 2359 cm^{-1} referente ao CO_2 .

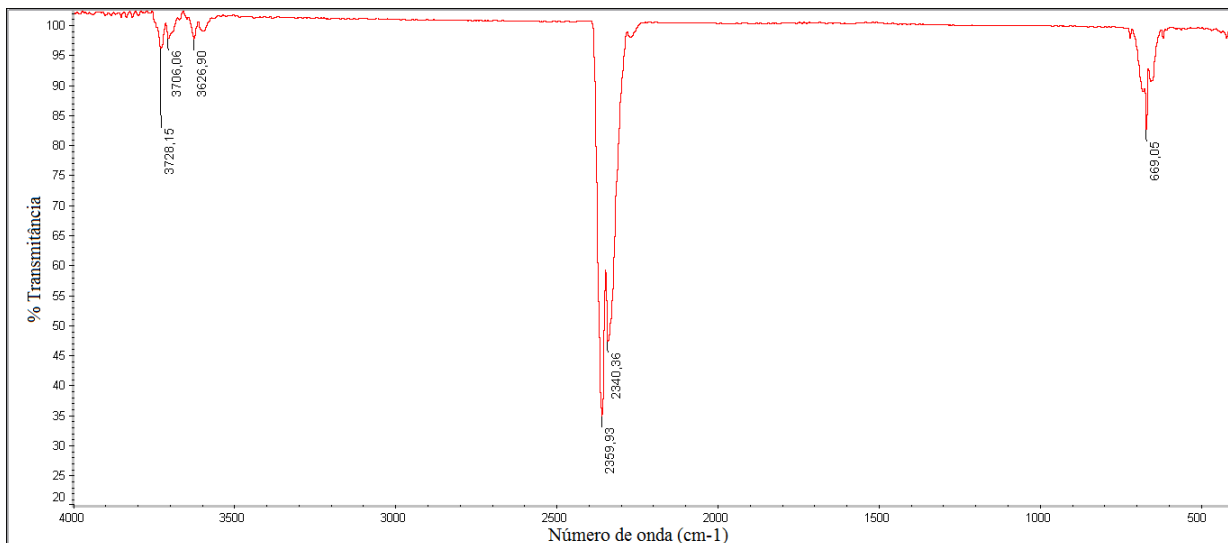


Figura 4.13 - Espectro de infravermelho do gás da reação.

Na amostra L2AM1, apresentada na figura 4.14, foi observado em 2873 cm^{-1} a banda de CH, CH_2 e CH_3 . A banda em 1410 cm^{-1} foi atribuída ao C=O. Em 1223 cm^{-1} encontramos amida terciária.

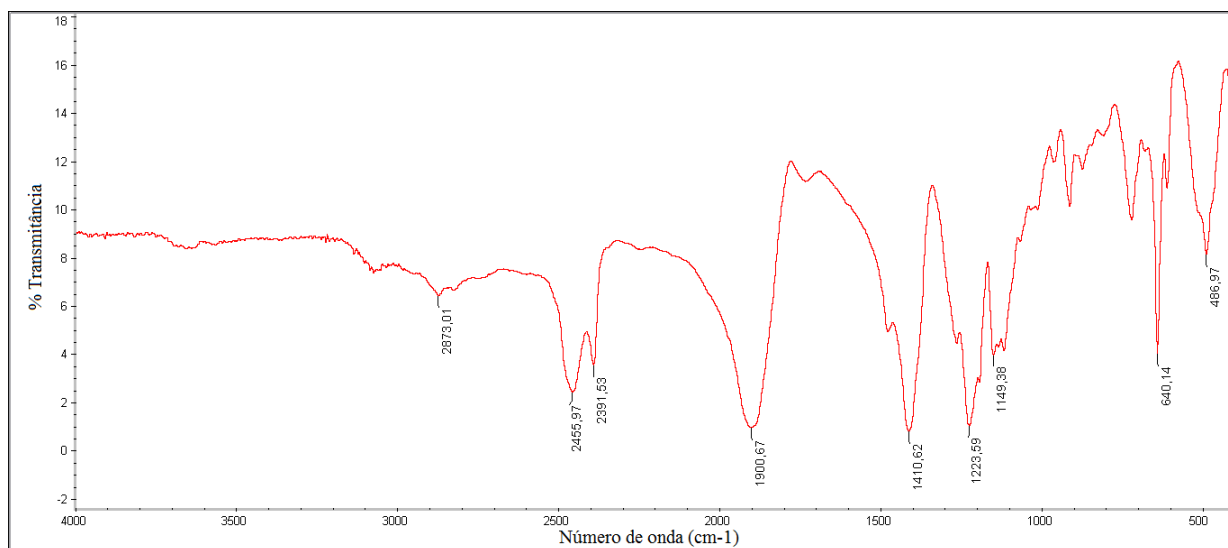


Figura 4.14 - Espectro de infravermelho da amostra L2AM1.

Na amostra L2AM2 A banda em 3378 cm^{-1} foi atribuída a hidroxila. Em 2932 cm^{-1} encontra-se a banda de CH, CH_2 e CH_3 . Em 2273 cm^{-1} novamente encontramos o agrupamento NCO. Em 1683 cm^{-1} encontra-se o C=O de amida I. Em 1519 cm^{-1} encontramos N-H. Em 1352 cm^{-1} encontra-se a ligação C-C, o espectro está apresentado na figura 4.15.

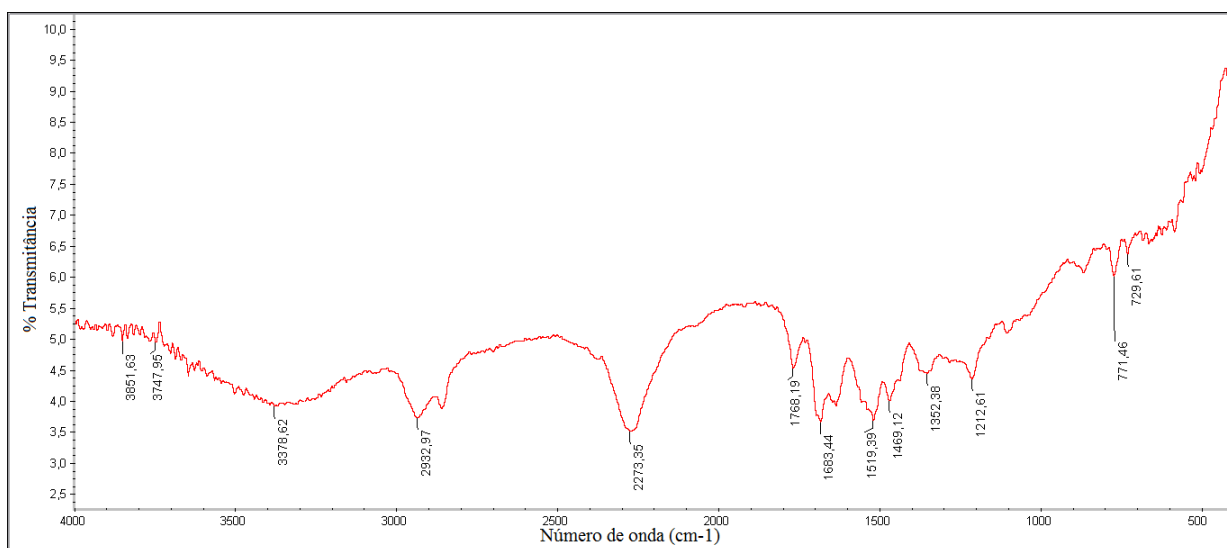


Figura 4.15 - Espectro de infravermelho da amostra L2AM2.

El-Sayed e colaboradores (2010) estudaram um pré-tratamento em tecidos acrílicos para evitar atividade bacteriana. Para isso, polymerizaram o poliuretano com IPDI (di-isocianato de isoforona), PEG (polietileno glicol) e Ácido 2,2-Bis (hidroximetil)propiónico. Então utilizaram quitosana como extensor de cadeia e como um agente finalizador no processo de produção dos tecidos acrílicos. Foi avaliada então a atividade antibacteriana nos tecidos, e o resultado mostrou que o tratamento melhorou a atividade antibacteriana, mesmo após quinze lavagens do tecido. O pré-tratamento do tecido com hidrazina hidratada foi feito para uma melhor absorção do polímero no tecido. Foram avaliados o efeito da hidrazina e do poliuretano por FT-IR. Eles observaram em 1103 cm^{-1} o pico de -C-O-C-, em 3327 , 1730 , 1530 , and 1450 cm^{-1} as bandas de -NH-, -C=O, -COO-, e -CNH, respectivamente, e também a banda de NCO em $2250\text{-}2270\text{ cm}^{-1}$.

Zhou e colaboradores (2011) sintetizaram e caracterizaram um poliuretano biodegradável pH-sensível com potencial para aplicações de entrega de droga através

de um macrodiol contendo PCL-hidrazona-PEG-hidrazona-PCL. O poliuretano foi sintetizado através de diisocianato de L -lisina e tripeptídeo derivado de L -lisina como extensor de cadeia. O polímero foi então caracterizado por FT-IR e os autores encontraram bandas em 3367 e 1558 cm^{-1} pertencendo a vibração das bandas N-H das ligações uretano e uréia. Em 1727 cm^{-1} a banda encontrada corresponde ao C=O dos grupos éster. Os picos de absorção na faixa de $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao C=O. Como conclusão um novo tipo de poliuretano pH-sensível foi obtido e os testes *in vitro* confirmaram o ataque às células tumorais.

Segundo Sarkar e colaboradores (2009) que estudaram a síntese e a caracterização de poliuretanos baseados em L-tirosina para aplicações biomédicas, sintetizados a partir de PEG e PCL, diisocianato de hexametileno e L-tirosina. As avaliações da estrutura molecular por FT-IR apresentaram picos em $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ que representam a formação da banda de uretano nos pré-polímeros. Em 1630 e 1540 cm^{-1} apresentaram as bandas de C=O e N-H, respectivamente. Em 2280 cm^{-1} foi observada a presença do grupo isocianato somente no pré-polímero, e no polímero a ausência deste, indicou a reação completa de formação do poliuretano final. Os autores concluíram que a diferença dos segmentos macios da estrutura oferecem uma variação significativa nas propriedades finais do polímero. O poliuretano sintetizado mostrou potencial para aplicações em diferentes tipos de biomateriais, principalmente em aplicações de engenharia tecidual.

Barikani e colaboradores (2009) sintetizaram e caracterizaram elastômeros de poliuretano baseados em quitosana e PCL, através de di-isocianato de isoforona (IPDI) e 1,4-butanodiol. A estrutura química foi avaliada por FT-IR e mostrou as absorções em 3443 cm^{-1} devido ao OH, em 3360 cm^{-1} devido ao N-H. As ligações simétricas e assimétricas do C-H e os grupos CH_2 foram observados em 2943 e 2863 cm^{-1} , respectivamente. Em 1727 , 1637 e 1563 cm^{-1} atribuídas as bandas C=O e deformações N-H. As bandas de absorção em 1458 , 1360 e 1302 cm^{-1} foram atribuídas ao CH_2 e CH. A banda intensa em $1020\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída a abertura de anel do C-O-C da quitosana. A conclusão do trabalho foi que os polímeros apresentaram boas propriedades térmicas para processamento futuro e o polímero pode ser utilizado em um grande número de aplicações.

Werkmeister e colaboradores (2010) estudaram o metacrilato injetável funcionalizado baseado em uretano para regeneração da cartilagem articular sintetizado através de PEG e PCL e monitoraram a cura da reação através da análise de FT-IR na banda de metacrilato em 1631 cm^{-1} . Citaram que os polímeros biodegradáveis que podem ser injetados na forma de solução viscosa, e curados no tecido danificado oferecem vantagens como a alternativa de entrega de gel para a reparação da cartilagem e podem ser formulados para o controle mecânico e degradativo.

4.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON

Foram obtidos os espectros de RMN ^1H das amostras L2AM1, L3AM1 e L3AM2. A caracterização ocorreu através dos picos característicos, e estão apresentadas nas tabelas e figuras abaixo.

Os espectros obtidos revelam semelhança nos valores de deslocamento químicos e nos picos observados e também é possível notar que a intensidade dos picos muda um pouco de amostra para amostra.

Infelizmente não foi possível a solubilização das amostras L1AM1 e L2AM2 em um solvente deuterado apropriado, e portanto, não temos os espectros dessas amostras.

O espectro de RMN de ^1H para o L2AM1 está mostrado na figura 4.16, enquanto que as atribuições para os deslocamentos químicos são mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^1H PU segundo Lote AM 1.

δ (ppm)	Atribuição
1,36 a 3,70	CH_2
4,72	OH
5,76	$\text{CH}_2\text{-NH-CO-N}$
7,86	$\text{O-CO}^-\text{-NH-CH}_2$

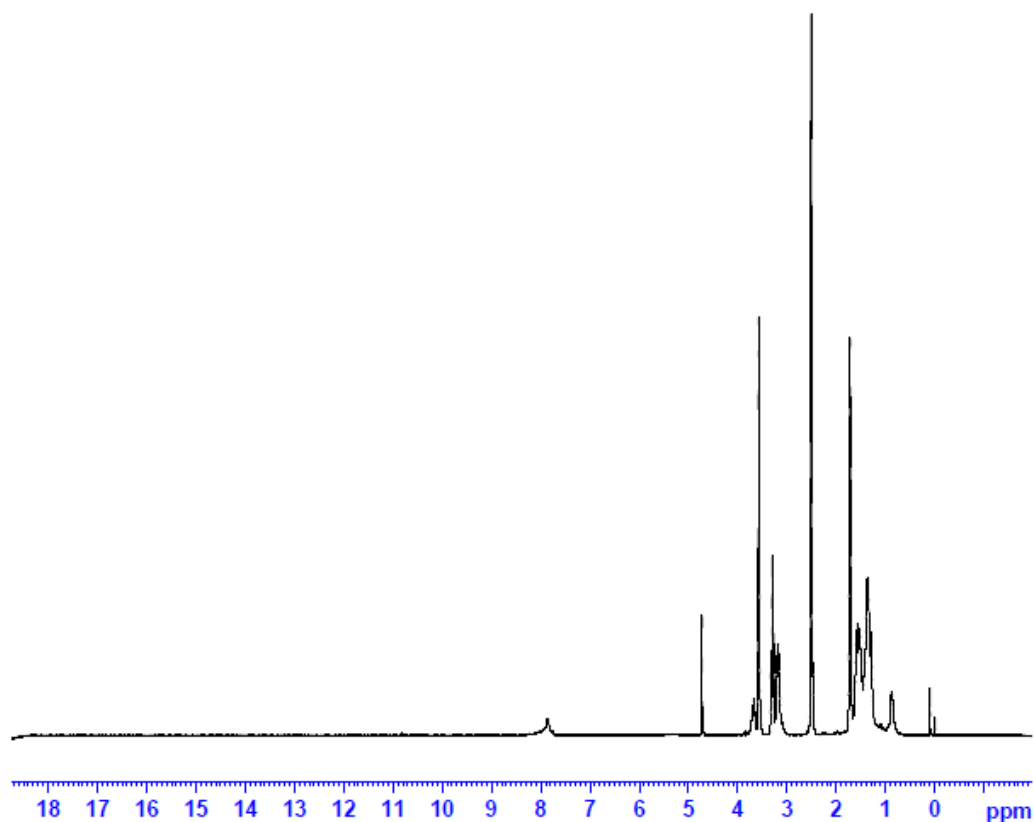


Figura 4.16 - Espectro de RMN ^1H da amostra L2AM1.

O espectro de RMN de ^1H para o L3AM1 está mostrado na figura 4.17, enquanto que as atribuições para os deslocamentos químicos são mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^1H PU terceiro Lote AM 1.

δ (ppm)	Atribuição
1,34 a 3,70	CH_2
4,72	OH
5,76	$\text{CH}_2\text{-NH-CO-N}$
7,86	$\text{O-CO}^-\text{-NH-CH}_2$

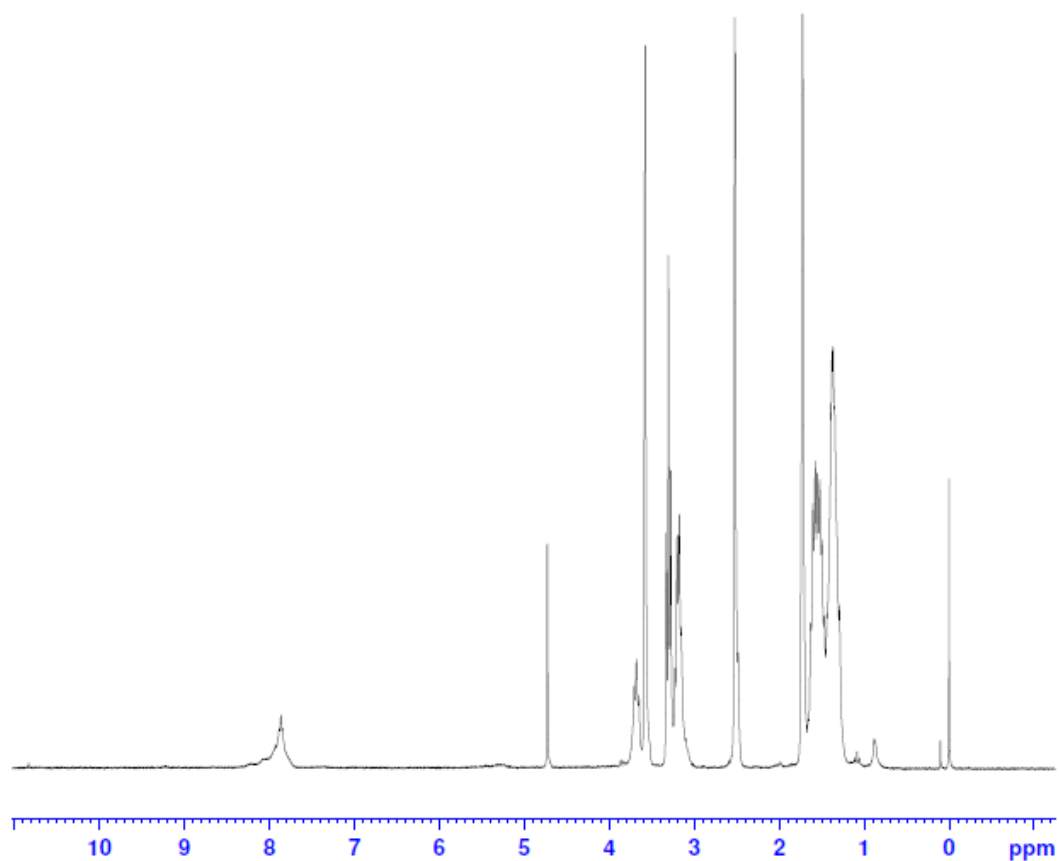


Figura 4.17 - Espectro de RMN ^1H da amostra L3AM1.

O espectro de RMN de ^1H para o L3AM2 está mostrado na figura 4.18, enquanto que as atribuições para os deslocamentos químicos são mostrados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^1H PU terceiro Lote AM 2.

δ (ppm)	Atribuição
1,28 a 3,70	CH_2
4,73	OH
5,76	$\text{CH}_2\text{-NH-CO-N}$
7,86	$\text{O-CO}^-\text{-NH-CH}_2$

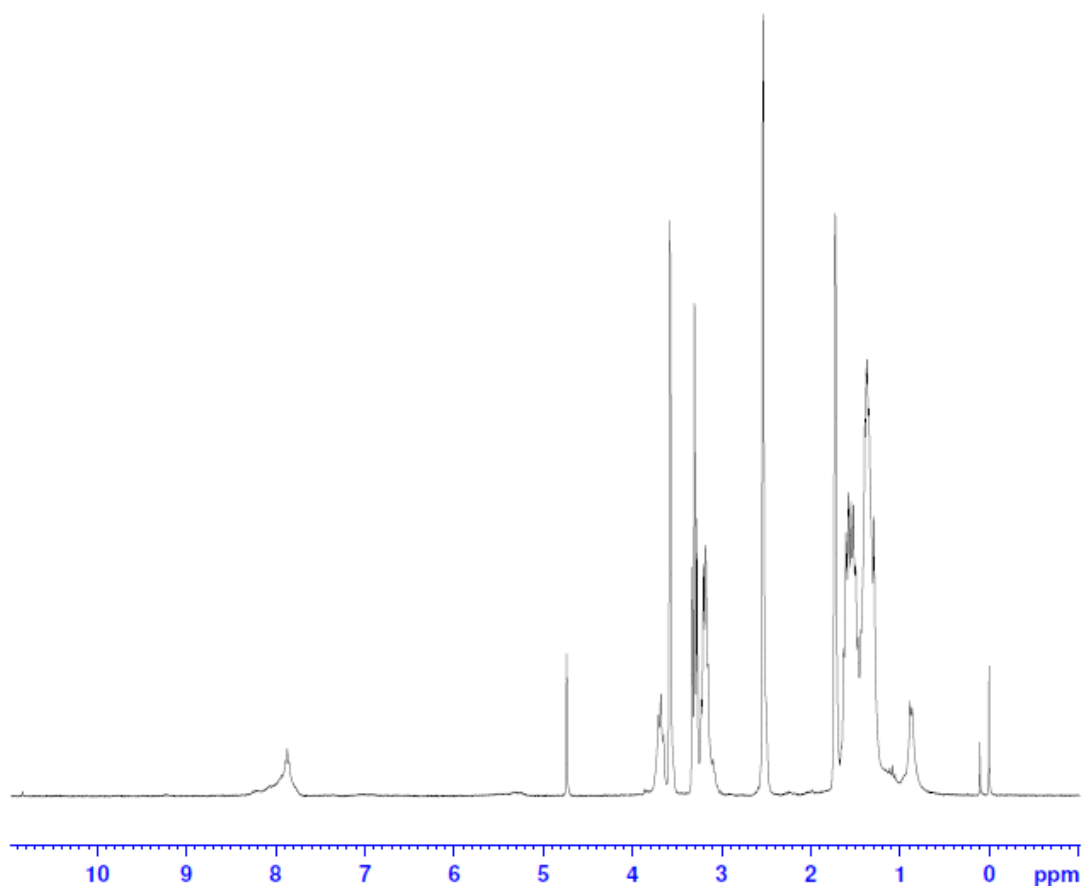


Figura 4.18 - Espectro de RMN ^1H da amostra L3AM2.

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As técnicas termoanalíticas são essenciais na caracterização dos materiais para o conhecimento e controle dos processos do material. A análise de TGA/DTG nos apresenta duas curvas, a de variação de perda de massa em relação ao tempo ou temperatura, e a derivada primeira da primeira curva.

As análises de TG/DTG do polioli de açai e do polímero estão apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente. O principal estágio de variação de massa na amostra de polioli ocorreu entre 279 °C até 312 °C, com perda de massa de 65% atribuída a decomposição dos oligo-polissacarídeos presentes.

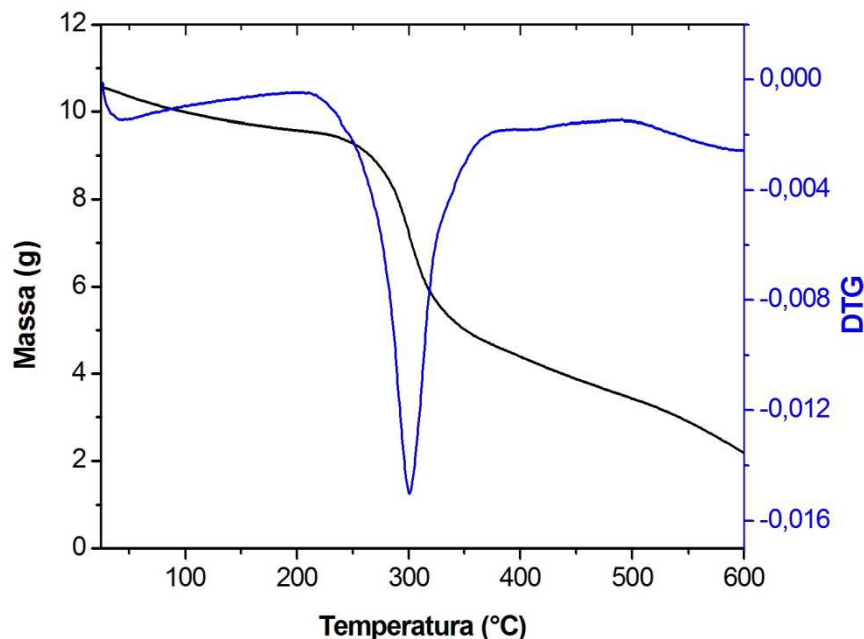


Figura 4.19 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) do polioli de açaí.

No poliuretano a primeira variação acentuada da massa ocorreu entre 233 °C e 270 °C com redução de massa de 16% atribuída à decomposição dos segmentos oligopolissacarídeos residuais. A segunda variação acentuada da massa ocorreu entre 322 °C e 376 °C e redução de massa de 54% devido à decomposição dos segmentos rígidos do poliuretano. O terceiro estágio com variação de massa ocorreu entre as temperaturas de 427 °C e 590 °C com perda de massa de 13% atribuída à degradação dos segmentos flexíveis do poliuretano.

O poliuretano desenvolvido nesta dissertação é um polímero termorrígido, e portanto, as ligações covalentes são responsáveis pelas ligações cruzadas entre as cadeias, formadas no processo de cura. Essas ligações somente são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia, e acarretam a degradação do polímero. Portanto o tipo de ligação entre as cadeias é o responsável pelo comportamento dos termorrígidos de não serem facilmente conformados e reprocessados através de pressão e temperatura.

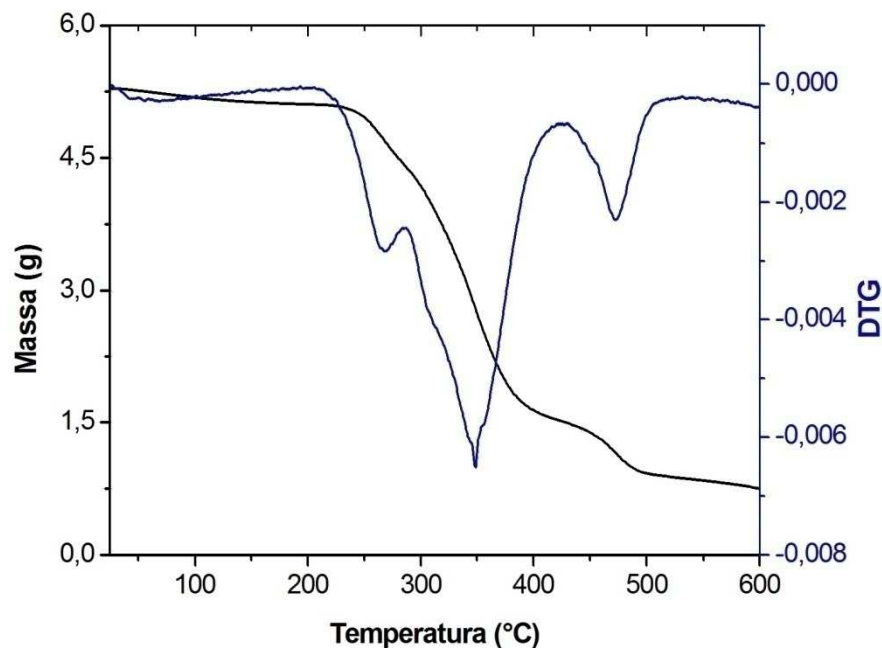


Figura 4.20 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) do polímero.

De acordo com Mothé & Araujo (2004) que avaliaram compósitos de poliuretano com fibras de Carauá e a variação da perda de massa de 23% do poliuretano ocorreu em 230 °C, 20% de perda de massa ocorreu a 330 °C decorrente da decomposição dos segmentos rígidos do poliuretano, a 380 °C ocorreu uma variação de 57% na massa decorrente a degradação dos segmentos flexíveis do poliuretano.

Martinez-Valencia e colaboradores (2011) produziram materiais híbridos de poliuretano e nano-hidroxiapatita e utilizaram a análise térmica para avaliação da degradação do material. As nanopartículas de HA foram sintetizadas por cristalização hidrotérmica e por co-precipitação assistida por ultrassom. O poliuretano foi obtido usando 1,6-diisocianato hexano, PCL e 1,4-butanodiol. As nano-partículas de HA foram adicionadas *in situ* durante a reação de polimerização, e as diferentes porcentagens de HA foram testadas. A técnica de TGA/DTG relatou dois processos de perda de massa, o primeiro iniciado na temperatura de 200 °C e terminado na temperatura de 330 °C, correspondendo a perda de massa do PU. A segunda perda de massa iniciou em 300 °C e terminou em 450 °C, e foi associada com a remoção da fase orgânica dos materiais híbridos. A estabilidade térmica dos PUs foi aumentada pela incorporação das

partículas de HA. Os autores concluíram que, no futuro, os materiais nanohíbridos podem ser adequados para aplicação no corpo humano.

Martins e colaboradores (2009) avaliaram o comportamento térmico das fibras do mesocarpo e caroço do açaí, para utilização em materiais compósitos, através de termogravimetria. O resultado encontrado foi que as fibras são estáveis até 230 °C, e apresentam um processo de degradação em três etapas. Em 100 °C foi encontrada uma variação de massa de 5%, referente a perda de umidade. A segunda perda de massa em 230 °C, com perda de 65% de massa, devido a decomposição da hemicelulose e a quebra das ligações da celulose. A última perda de massa ocorreu em 370 °C com redução de massa de 18%, devido a decomposição final da celulose e da lignina. Os resultados térmicos do caroço do açaí apresentaram estabilidade térmica até 200 °C, iniciando então o processo de degradação da hemicelulose, celulose e da lignina. Como conclusões os autores citam que as fibras do açaí apresentam um comportamento térmico semelhante ao de outras fibras vegetais, e que o caroço e as fibras do açaí podem ser utilizadas como reforço na área de compósitos poliméricos.

Wang e colaboradores (2010) avaliaram o efeito da adição de nano-sílica em emulsão híbrida de poliuretano-sílica (PuSi), pelo processo sol-gel. A emulsão foi obtida através da reação de isocianato de isoforona, poliálcool poliéter, nanosílica híbrida, ácido propiônico, propano trimetiol e 3-aminopropiltriétoxissilano. A caracterização termogravimétrica obteve primeira perda de massa iniciando em 25 °C e terminando em 300 °C, resultados da vaporização da água residual e da perda de oligômero. A segunda perda de massa iniciou em 300 °C e terminou em 350 °C, indicando a decomposição dos segmentos rígidos do uretano. A terceira perda de massa, iniciou em 350 °C e terminou em 450 °C, atribuída a decomposição dos segmentos flexíveis do poliuretano. Os autores concluíram com a análise de TGA que a adição de nano-sílica pode aumentar a estabilidade térmica do poliuretano.

4.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Polímeros termorrígidos não apresentam temperatura de fusão cristalina (T_m) após o processo de cura, apresentando portanto só temperatura de transição vítrea

(Tg) na qual as cadeias poliméricas começam a ganhar mobilidade. Na figura 4.21 temos a amostra ainda não curada, mantida resfriada. Em 25 °C partiu uma reação exotérmica de liberação de CO₂, portanto esse pico nos mostra que ainda existe CO₂, e grupos para reagir. A primeira Tg é observada em 60 °C no ponto de inflexão do termograma. Em 105 °C observamos uma reação residual que ainda existe não é Tg.

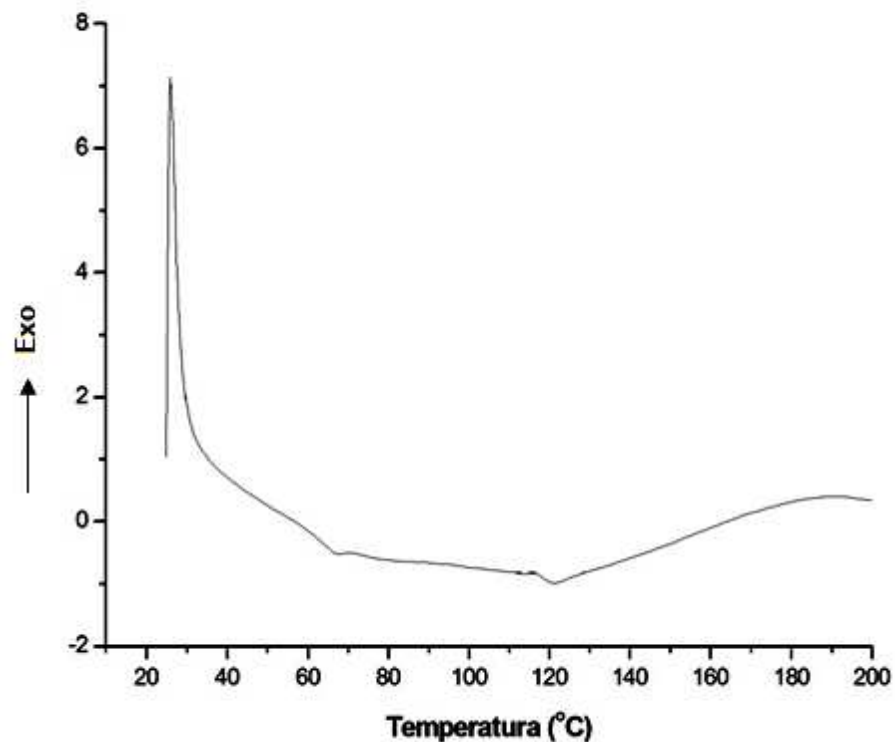


Figura 4.21 - Termograma de DSC da amostra L1AM1.

Na figura 4.22 está apresentada a amostra L1AM2, curada, percebe-se que em 25 °C partiu a reação exotérmica de liberação de CO₂. A primeira Tg é observada em 60 °C. Em 105 °C observamos uma reação residual que ainda existe não é Tg.

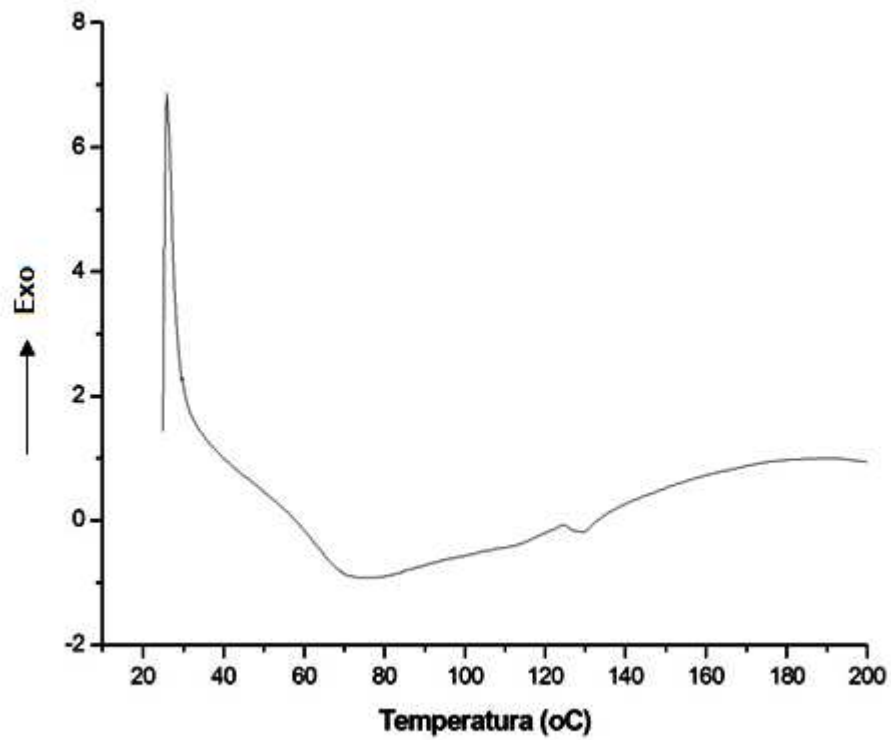


Figura 4.22 - Termograma de DSC da amostra L1AM2.

Na amostra 3 foi observada somente um evento térmico, a temperatura de transição vítrea, em 180 °C, como mostrado na figura 4.23.

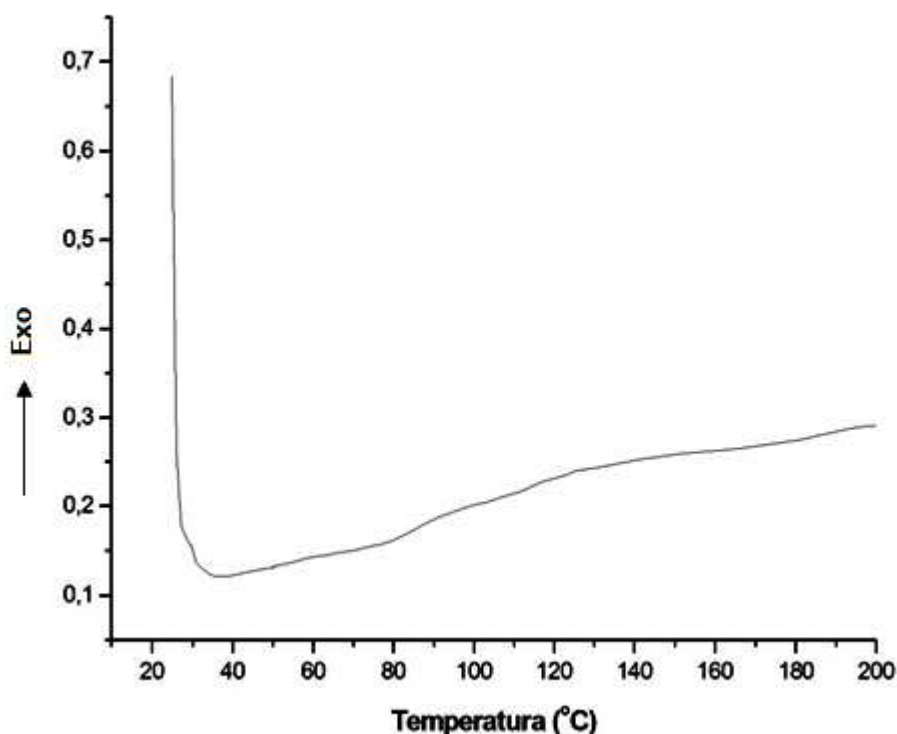


Figura 4.23 - Termograma de DSC da Amostra 3.

Martinez-Valencia e colaboradores (2011) estudaram a produção de PUs e a variação da concentração de nanopartículas de HA foi avaliada. A síntese do PU foi feita com HDI, PCL e 1,4-butanodiol. A incorporação da HA foi através de métodos de co-precipitação assistida por ultrassom e a transição térmica foi estudada por DSC. Foram obtidas temperaturas de transição vítrea para os híbridos PU/nHA e PU entre 61 e 67 °C, e esta temperatura diminuiu com o aumento do peso molecular dos segmentos flexíveis do PU.

4.9 COMPRESSÃO

Como a estrutura química do poliuretano é uma estrutura reticulada tridimensionalmente a resistência mecânica do material é considerada boa. A

resistência mecânica é influenciada pela densidade da espuma (Saint-Michel *et al.*,2006), tamanho e isotropia das células (Hamkins *et al.*, 2005; Silva, 2008).

Os corpos de prova foram preparados e ainda restaram alguns poros neles com tamanho de 1,5 mm. Isso afeta o resultado final da compressão, porém podemos admitir que o módulo do valor médio dos poros é inversamente proporcional ao tamanho de poros, portanto quanto menor o tamanho de poros, maior é a porcentagem de poros do material.

No lote 2, os corpos de prova apresentavam poros com tamanho médio de 1,5 mm e o valor do módulo médio de poros encontrado foi de 84 MPa. Sendo que o tamanho médio de poros encontrado para esta amostra pela análise de microtomografia foi 0,407 micrômetros, o módulo real é $3,09 \times 10^5$ MPa. A tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos e a figura 4.24 apresenta os corpos de prova, após o ensaio.

Tabela 4.7 - Esquema do PU Lote 2 com poros.

Diâmetro (mm)	Área (m ²)	Módulo médio de elasticidade na compressão (MPa)
11	110	84 ± 19

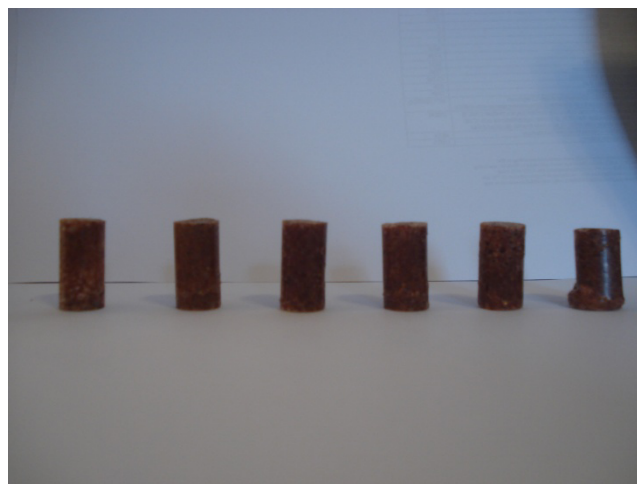


Figura 4.24 - Corpos de prova da amostra 2 após compressão.

No lote 3 obtemos um valor de módulo médio de 97 MPa. Sendo que os corpos de prova apresentavam poros com tamanho médio de 1,5 mm e o tamanho médio de poros encontrado na análise de microtomografia foi 0,250 micrometros, concluiu-se que o módulo real é $5,04 \times 10^5$ MPa.

Tabela 4.8 - Esquema do PU Lote 3 com poros.

Diâmetro (mm)	Área (m ²)	Módulo médio de elasticidade na compressão (MPa)
11	110	97 ± 31

**Figura 4.25** - Corpos de prova da amostra 3 após compressão.

5. CONCLUSÕES

Diante do mencionado anteriormente foi proposto que o estado da técnica dispusesse de um produto poliuretano de base natural e renovável, de forma a não conter diluentes, resultando em não toxicidade ao organismo humano, para uso em Engenharia de Tecidos. A fim de caracterizar as espumas rígidas de poliuretano obtidas em um reator de batelada, tendo como variáveis pressão e temperatura, foram efetuados ensaios químicos, térmicos e mecânicos. A partir dos resultados obtidos e discutidos nessa dissertação e juntamente com os dados já descritos na literatura, podemos concluir que:

- A síntese de espuma rígida de poliuretano a partir de um polioliol de açaí e de um isocianato alifático bi-uretano é viável e apropriada para uso na área médica, como biomaterial de suporte para crescimento celular (*scaffold*).
- Obteve-se *scaffolds* com tamanho, morfologia e interconectividade de poros apropriado, uma matriz tridimensional para adesão, proliferação e adesão de células na estrutura porosa, e assim obter características biodegradáveis e/ou biocompatíveis.
- Obteve-se um polímero com boas propriedades físicas e químicas, com produção através de um processo simples e rápido.
- O poliuretano proposto possui grande vantagem para o uso em biofabricação por ter um polioliol de base natural e renovável em sua composição.
- Com esta forma reacional, podemos obter o produto na forma desejável, isto é, já curado e sólido, porém ainda moldável e esterilizado, ou na forma de pré-polímero, necessitando de resfriamento e apresentando um menor tempo de estocagem.
- A utilização do polioliol do açaí foi favorável por:
 - Substituir o petróleo pelo polioliol do açaí, que é de base natural e de fonte renovável, além de estar presente em grande quantidade na Região Amazônica Brasileira;
 - Utilizar uma semente oleaginosa, sem a necessidade de extração do óleo do açaí;

- Utilizar um catalisador natural já presente no poliálcool do açaí, sem a necessidade de adição de outros catalisadores.
- O isocianato alifático bi-uretano apresentou como vantagem a substituição de isocianatos tóxicos por isocianato alifático que não utiliza diluentes, sendo portanto, não tóxico ao ser humano.
- Da caracterização química concluiu-se que:
 - O polímero obtido resultou em um produto com densidade, rigidez e tamanho de células apropriado para biomateriais, segundo obtido na análise de microtomografia de Raios X;
 - O tamanho dos poros pode ser controlado, pois é função da temperatura e pressão de cura, segundo obtido na análise de microtomografia de Raios X;
 - Através das microscopias verificamos que o material é poroso, as células apresentam-se ordenadas e interconectadas com os microporos, e com tamanho uniforme, devido à ordenação das células pelo reator;
 - A análise de FT-IR nos mostrou que a principal diferença observada entre o pré-polímero e o polímero foi a banda característica do isocianato, presente no pré-polímero e ausente no polímero, confirmando que todo este foi consumido durante a reação;
 - A análise de RMN nos confirmou que o polímero contém principalmente agrupamentos metil.
- Da caracterização térmica concluiu-se que:
 - A degradação térmica do material inicia em 233 °C, de acordo com a análise termogravimétrica;
 - Por calorimetria exploratória diferencial podemos acompanhar a reação exotérmica de liberação de CO₂ e obtivemos os valores de temperatura de transição vítrea do polímero.

- Da caracterização mecânica concluiu-se que:
 - A análise de compressão demonstrou que o polímero está dentro da faixa de resistência a compressão atribuída a biomateriais.

Tendo em vista que o objetivo do poliuretano desenvolvido nesta dissertação é para uso como dispositivo biomédico, concluiu-se que o 1º Lote produzido está mais apropriado, pois o material já deixa o reator esterilizado e num molde adequado para cada lesão.

Os resultados obtidos nesta dissertação evidenciam um potencial científico e tecnológico da síntese de poliuretanas a partir de polioliol de açai para uso como dispositivos médicos.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os ensaios *in vitro* com os scaffolds de PU obtidos;
- Após os ensaios *in vitro* e somente com resultados positivos, realizar os ensaios *in vivo* com os scaffolds de PU;
- Avaliar as propriedades do material segundo biocompatibilidade, biodegradabilidade e biorreabsorvibilidade;
- Avaliar através de testes analíticos a presença dos constituintes químicos do açaí no PU final;
- Avaliar se as propriedades anti-inflamatórias, anti-oxidantes, anti-trombogênicas, curativas e antinociceptivas do açaí estão presentes no PU final;
- Avaliar se o efeito da adição das nanopartículas de HA é favorável para uso como biomaterial;
- Realizar os testes de compressão para o compósito PU-HA;
- Realizar a prototipagem rápida do material e caracterizá-lo.

6. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. O., MENDONÇA, M. S. Morfo-anatomia da semente de *Euterpe precatoria* Mart. **Rev. Bras. Sementes**, v. 25, n. 1. p. 37-42, 2003.
- ARAÚJO, A. I. F., LIMA, E. P., SILVA, G. A., SANTOS, O. Z., SOARES, T. F. Plantas nativas do Brasil empregadas em Fitocosmética. In: X Jornada de ensino, pesquisa e extensão, 5, 2010, Recife. p.1-3.
- ASEFNEJAD, A., BEHNAMGHADER, A., KHORASANI, M. T., FARSADZADEH, B. Polyurethane/fluor-hydroxyapatite nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering. Part I: morphological, physical, and mechanical characterization. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 93-100, 2011.
- ASHTON, J. H., MERTZ, J. A. M., HARPER, J. L., SLEPIAN, M. J., MILLS, J. L., MCGRATH, D. V., VANDEGUEEST, J. P. Polymeric endoaortic paving: Mechanical, thermoforming, and degradation properties of polycaprolactone/polyurethane blends for cardiovascular applications. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 1, p. 287-294, 2011.
- ATTIA, M., SANTERRE, J. P., KANDEL, R. A. The response of annulus fibrosus cell to fibronectin-coated nanofibrous polyurethane-anionic dihydroxyoligomer scaffolds. **Biomaterials**, v. 32, n. 2, p. 450-460, 2011.
- BARANIAK, P. R., NELSON, D. M., LEESON, C. E., KATAKAM, A. K., FRIZ, J. L., CRESS, D. E., HONG, Y., GUAN, J., WAGNER, W. R. Spatial control of gene expression within a scaffold by localized inducer release. **Biomaterials**, v. 32, n. 11, p. 3062-3071, 2011.
- BARBANTI, S. H., ZAVAGLIA, C. A. C., DUEK, E. A. R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. **Polímeros**, v. 15, n. 1, p. 13-21, 2005.
- BARIKANI, M.; HONARKAR, H.; BARIKANI, M. Synthesis and characterization of polyurethane elastomers based on chitosan and poly(ϵ -caprolactone). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 5, p. 3157-3165, 2009.
- BERTOLDI, S., FARÈ, S., DENEGRI, M., ROSSI, D., HAUGEN, H. J., PAROLINI, O., TANZI, M. C. Ability of polyurethane foams to support placenta-derived cell

- adhesion and osteogenic differentiation: preliminary results. **J Mater Sci: Mater Med**, v. 21, n. 3, p. 1005-1011, 2010.
- BLIT, P. H., SHEN, Y. H., ERNSTING, M. J., WOODHOUSE, K. A. SANTERRE, J. P. Bioactivation of porous polyurethane scaffolds using fluorinated RGD surface modifiers. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 94A, n. 4, p. 1226-1235, 2010.
- BONDERER, L. J.; FELDMAN, K.; GAUCKLER, L. J. Platelet-reinforced polymer matrix composites by combined gel-casting and hot-pressing. Part II: Thermoplastic polyurethane matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 13, p. 1966-1972, 2010.
- BOURDY, G. et al. Medicinal plants uses of the Tacana, an Amazonian Bolivian ethnic group. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 70, n. 2, p. 87-109, 2000.
- BROEKEMA, F. I., OEVEREN, W. V., ZUIDEMA, J., VISSCHER, S. H., BOS, R. R. M. *In vitro* analysis of polyurethane foam as a topical hemostatic agent. **J Mater Sci: Mater Med**, v. 22, n. 4, p. 1081-1086, 2011.
- BUCKLEY, C. P., PRISACARIU, C., MARTIN, C. Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure. **Polymer**, v. 51, n. 14, p. 3213-3224, 2010.
- CAMILO, C.C. **Escafoldes para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análises mecânica e *in vitro***. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2006. (Dissertação de Mestrado).
- CASTRO, A. *O extrativismo do açaí na Amazônia central. In: A floresta em jogo*. Editora científica Laure Emperaira. São Paulo: editora UNESP: Imprensa Oficial do Estado, 2000. p.129-139.
- CASTRO, C. D. P. C., DIAS, C. G. B. T., FARIA, J. A. F. Production and Evaluation of Recycled Polymers from Açaí Fibers. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 159-163, 2010.
- CHAMBON, F., PETROVIC, Z. S., MACKNIGHT, W. J., WINTER, H. H. Rheology of Model Polyurethanes at the Gel Point. **Polymer Science and Engineering**, 1986.

- CHEN, Y., WANG, R., ZHOU, J., FAN, H., SHI, B. Membrane formation temperature-dependent gas transport through thermo-sensitive polyurethane containing in situ-generated TiO₂ nanoparticles. *Polymer*, v. 52, n. 8, p. 1856-1867, 2011.
- CHEN, S., HU, J., ZHUO, H., YUEN, C., CHAN, L. Study on the thermal-induced shape memory effect of pyridine containing supramolecular polyurethane . *Polymer*, v. 51, n. 1, p. 240-248, 2010.
- CHEN, Y. C., WU, W. Y., JUANG, T. Y., DAI, S. A., SU, W. C., LIU, W. L., LEE, R. H., JENG, R. J. Poly(urethane/malonamide) dendritic structures featuring blocked/deblocked isocyanate units. *Polym. Chem.*, v. 2, p. 1139-1145, 2011.
- CHEN, B. K., SHEN, C. H., CHEN, S. C., CHEN, A. F. Ductile PLA modified with methacryloyloxyalkyl isocyanate improves mechanical properties. *Polymer*, v. 51, n. 21, p. 4667-4672, 2010.
- CHENGWEI, H., ZHIJIANG, C. A novel long-life air working electro-active actuator based on cellulose and polyurethane blend. *Advanced Materials Research*, v. 298, p. 40-44, 2011.
- CHOI, T., WEKSLER, J., PADSALGIKAR, A., RUNT, J. Microstructural organization of polydimethylsiloxane soft segment polyurethanes derived from a single macrodiol. *Polymer*, v. 51, n. 19, p. 4375-4382, 2010.
- CHUNG, Y. C., NGUYEN, D. K., CHUN, B. C. Lateral Flexible Linking of Polyurethane Copolymer and the Effect on Shape Recovery and Tensile Mechanical Properties. *Polymer Engineering and Science*, v. 50, n. 12, p. 2457-2466, 2010.
- CIOBANU, G., IGNAT, D., LUCA, C. Polyurethane-Hidroxyapatite Bionanocomposites: Development and Characterization. *Chem. Bull "Politehnica" Univ*, v. 54, n. 1, p. 57-60, 2009.
- COVOLAN, V. L., DI PONZIO, R., CHIELLINI, F., FERNANDES, E. G., SOLARO, R., CHIELLINI, E. Polyurethane Based Materials for the Production of Biomedical Materials. *Macromolecular Symposia*, v. 218, n. 1, p. 273-282, 2004.
- DE ILARDUYA, A. M. N., CARVALHO, E., ALLA, A., MUÑOZ- GUERRA, S. Sequence Analysis of Polyether-Based Thermoplastic Polyurethane Elastomers by ¹³C NMR. *Macromolecules*, v. 43, n. 8, p. 3990-3993, 2010.

- DEHARO, E. R., GIMENEZ, A., QUENOVO, C., BOURDY, G. *In vitro* immunomodulatory activity of plants used by the Tacana ethnic group in Bolivia. ***Phytomedicine***, v. 11, n. 6, p. 516-522, 2004.
- DEL POZO-INSFRAN, D.; PERCIVAL, S. S.; TALCOTT, S. T. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) Polyphenolics in Their Glycoside and Aglycone Forms Induce Apoptosis of HL-60 Leukemia Cells. ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, v. 54, n. 4, p. 1222-1229, 2006.
- DELPECH, M. C. **Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersões aquosas**. Rio de Janeiro: Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996. (Tese de Doutorado).
- DING, M., QIAN, Z., WANG, J., LI, J., TAN, H., GU, Q., FU, Q. et al. Effect of PEG content on the properties of biodegradable amphiphilic multiblock poly([ϵ -caprolactone urethane)s. ***Polymer Chemistry***, v. 2, n. 4, p. 885-891, 2011.
- DONG, Z.; LI, Y.; ZOU, Q. Degradation and biocompatibility of porous nano-hydroxyapatite/polyurethane composite scaffold for bone tissue engineering. ***Applied Surface Science***, v. 255, n. 12, p. 6087-6091, 2009.
- DRUMMOND, A. L. **Compósitos Poliméricos obtidos a partir do óleo de Baru – Síntese e caracterização**. Brasília: Universidade de Brasília, 2008. (Dissertação de mestrado).
- EISSEN, M., METZGER, J.O., SCHMIDT, E., SCHNEIDEWIND, U. 10 Years after Rio- Concepts on the Contribution of Chemistry to a Sustainable Development. ***Angew. Chem***, v.114, n.2, p.402 – 425, 2002.
- EL-SAYED, A. A., GABRY, L. K., ALLAM, O. G. Application of Prepared Waterborne Polyurethane Extended with Chitosan to Impart Antibacterial Properties to Acrylic Fabrics. ***J Mater Sci: Mater Med***, v. 21, p. 507-514, 2010.
- FARIAS NETO, J. T. F., VASCONCELOS, M. A. M., SILVA, F. C. F. Cultivo, Processamento, Padronização E Comercialização Do Açai Na Amazônia. In: Semana da Fruticultura, Floricultura e Agroindústria – FRUTAL AMAZÔNIA/X Flor Pará, 2010, Belém, Pará, Brasil.

- FAVACHO, H. A. S. **Caracterização fitoquímica e avaliação da atividade anti-inflamatória e antinociceptiva do óleo fixo de *Euterpe Oleracea* Mart.** Belém: Universidade Federal do Pará, 2009. (Dissertação de mestrado).
- FUQIANG, C., XIANGJIAO, W. Water-based UV-curable polyurethane based on wheat straw lignin obtained by ethanol extraction. ***Advanced Materials Research***, v. 295-297, p. 278-281, 2011.
- GALLORI, S., BERGONIZI, M., BARBOSA, W., VINCIERI, F. Polyphenolic constituents of fruit pulp of *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí palm). ***Chromatographia***, v.59, n. 11-12, p.739-743, 2004.
- GAO, Z., WANG, W., ZHAO, Z., GUO, M. Novel whey protein-based aqueous polymer-isocyanate adhesive for glulam. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 120, n. 1, p. 220-225, 2011.
- GUAN, J., WANG, F., LI, Z., CHEN, J., GUO, X., LIAO, J., MOLDOVAN, N. I. The stimulation of the cardiac differentiation of mesenchymal stem cells in tissue constructs that mimic myocardium structure and biomechanics. ***Biomaterials***, v. 32, n. 24, p. 5568-5580, 2011.
- GUNER, F. S., YAGCI, Y., ERCIYES, A. T. Polymers from triglyceride oils. ***Progress in Polymer Science***, v.31, n. 7, p. 633-670, 2006.
- GUO, Q., Q., KNIGHT, P. T., WU, J., MATHER, P. T. Blends of Paclitaxel with POSS-Based Biodegradable Polyurethanes: Morphology, Miscibility, and Specific Interactions. ***Macromolecules***, v. 43, n. 11, p. 4991-4999, 2010.
- GUPTA, M., CHAUHAN, M., KHATOON, N., SINGH, B. Composite boards from isocyanate bonded pine needles. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 118, n. 6, p. 3477-3489, 2010.
- HAFEMAN, A. E., ZIENKIEWICZ, K. J., ZACHMAN, A. L., SUNG, H. J., NANNEY, L. B., DAVIDSON, J. M., GUELCHER, S. A. Characterization of the degradation mechanisms of lysine-derived aliphatic poly (ester urethane) scaffolds. ***Biomaterials***, v. 32, n. 2, p. 419-429, 2011.
- HAMKINS, M. C., O'TOOLE, B., JACKOVICH, D. Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam. ***Journal of Cellular Polymer***, v. 41, p. 267-284, 2005.

- HASHIZUME, R., FUJIMOTO, K. L., HONG, Y., AMOROSO, N. J., TOBITA, K., MIKI, T., KELLER, B. B., SACKS, M. S., WAGNER, W. R. Morphological and mechanical characteristics of the reconstructed rat abdominal wall following use of a wet electrospun biodegradable polyurethane elastomer scaffold. *Biomaterials*, v. 31, n. 12, p. 3253-3265, 2010.
- HEVUS, I.; KOHUT, A.; VORONOV, A. Amphiphilic Invertible Polyurethanes: Synthesis and Properties. *Macromolecules*, v. 43, n. 18, p. 7488-7494, 2010.
- HICKS, B. G., LOPEZ, E. A., EASTMAN JR, R., SIMONOVSKY, F. I., RATNER, B. D., WESSELLS, H., VOELZKE, B. B., BASSUK, J. A. Differential affinity of vitronectin versus collagen for synthetic biodegradable scaffold for urethroplastic applications. *Biomaterials*, v. 32, n. 3, p. 797-807, 2011.
- HOOD, M. A., B., SANDS, J.M., LA SCALA, J.J., BEYER, F. L. LI, C. Y. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. *Polymer*, v. 51, n. 10, p. 2191-2198, 2010.
- HSU, S. H., TSENG, H. J., LIN, Y. C. The biocompatibility and antibacterial properties of waterborne polyurethane-silver nanocomposites. *Biomaterials*, v. 31, n. 26, p. 6796-6808, 2010.
- HUTMACHER, D. W., SCHANTZ, J. T., LAM, C. X. F., TAN, K. C., LIM, T. C. State of the art and future directions of scaffold-based bone engineering from a biomaterials perspective. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, v. 1, p. 245-260, 2007.
- JIU, Y., ZENG, X., JI, J., ZHAI, Y., WANG, L. Properties of Waterborne Polyurethanes: Effect of NCO/OH Ratio. *Advanced Materials Research*, v. 284-286, p. 624-627, 2011.
- JUNG, Y. C., CHO, J. W. Application of shape memory polyurethane in orthodontic. *J Mater Sci: Mater Med*, v. 21, n. 10, p. 2881-2886, 2010.
- JUNG, Y. C., KIM, H. H., KIM, Y. A., KIM, J. H., CHO, J. W., ENDO, M., DRESSELHAUS, M. S. Optically Active Multi-Walled Carbon Nanotubes for Transparent, Conductive Memory-Shape Polyurethane Film. *Macromolecules*, v. 43, n. 14, p. 6106-6112, 2010.

- KANG, J., LI, Z., WU, T., JENSEN, G. S., SCHAUSS, A. G., WU, X. . Anti-oxidant capacities of flavonoid compounds isolated from acai pulp (*Euterpe oleracea* Mart.). **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 610-617, 2010.
- KIDANE, A. G., BURRIESCI, G., EDIRISINGHE, M., GHANBARI, H., BONHOEFFER, P., SEIFALIAN, A. M. A novel nanocomposite polymer for development of synthetic heart valve leaflets. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 7, p. 2409-2417, 2009.
- KIM, J., KIM I.S., CHO T.H., LEE K.B., HWANG S.J., TAE G. Bone regeneration using hyaluronic acid-based hydrogel with bone morphogenic protein-2 and human mesenchymal stem cells. **Biomaterials**, v. 28, n. 10, p. 1830-1837, 2007.
- KYULAVSKA, M., KOSTOV, G., AMEDURI, B., MATEVA, R., Unexpected Alternating Radical Copolymerization of Chlorotrifluoroethylene with 3-Isopropenyl-a,a-dimethylbenzyl Isocyanate. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n.12, p. 2681-2697, 2010.
- LASCHKE, M. W., STROHE, A., MENGER, M. D., ALINI, M., EGLIN, D. *In vitro* and *in vivo* evaluation of a novel nanosize hydroxyapatite particles/poly(ester-urethane) composite scaffold for bone tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 6, p. 2020-2027, 2010.
- LEE, J. H., LEE, U. S., JEONG, K. U., SEO, Y. A., PARK, S. J., KIM, H. Y. Preparation and characterization of poly(vinylalcohol) nanofiber mats crosslinked with blocked isocyanate prepolymer. **Polymer International**, v. 59, n. 12, p. 1683-1689, 2010.
- LIU, H., XU, W., ZHAO, S., HUANG, J., YANG, H., WANG, Y., OUYANG, C . Silk-inspired polyurethane containing GlyAlaGlyAla tetrapeptide. I. Synthesis and primary structure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 1, p. 235-242, 2010.
- LIU, H., ZHANG, L., SHI, P., ZOU, Q., ZUO, Y., LI, Y. Hydroxyapatite/polyurethane scaffold incorporated with drug-loaded ethyl cellulose microspheres for bone regeneration. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 95B, n. 1, p. 36-46, 2010.
- LOPES, R. V. V. **Poliuretanas obtidas a partir dos óleos de linhaça e maracujá – Preparação e caracterização**. Brasília: Universidade de Brasília, 2009. (Tese de doutorado).

- MAAFI, E. M.; MALEK, F.; TIGHZERT, L. Synthesis and characterization of new polyurethane based on polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, n. 6, p. 3651-3658, 2010.
- MAIA, M., KLEIN, E. S., MONJE, T. V., PAGLIOSA, C. Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão da literatura. *Rev. Bras. Cir. Plást*, v. 25, n. 3, p. 566-572, 2010.
- MAJI, P. K., DAS, N. K., BHOWMICK, A. K. Preparation and properties of polyurethane nanocomposites of novel architecture as advanced barrier materials. *Polymer*, v. 51, n. 5, p. 1100-1110, 2010.
- MANJULA, K. S., SATHEESH KUMAR, M. N., SOARE, B. G., PICCIANI, P., SIDDARAMAIAH. Biobased Chain Extended Polyurethane and Its Composites with Silk Fiber. *Polymer Engineering and Science*, v. 50, n. 4, p. 851-856, 2010.
- MARTINEZ-VALENCIA, A. B., CARBAJAL-DE LA TORRE, G., TORRES-SANCHEZ, R., TELLEZ-JURADO, L., ESPARZA-PONCE, H. E. Production of polyurethane/nano-hydroxyapatite hybrid materials and microstructural characterization. *International Journal of the Physical Sciences*, v. 6, n. 11, p. 2731-2743, 2011.
- MARTINS, A. M., MATTOSO, L. H. C., PESSOA, J. D. C. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 31, n. 4, p. 1150-1157, 2009.
- MARTINS, M. A., PESSOA, J. D. C., GONÇALVES, P. S., SOUZA, F. I., MATTOSO, L. H. C. Thermal and mechanical properties of the açaí fiber/natural rubber composites. *J Mater Sci*, v. 43, n. 19, p. 6531-6538, 2008.
- MCBANE, J. E., BATTISTON, K. G., WADHWANI, A., SHARIFPOOR, S., LABOW, R. S., SANTERRE, P. J. The effect of degradable polymer surfaces on co-cultures of monocytes and smooth muscle cells. *Biomaterials*, v. 32, n. 14, p. 3584-3595, 2011.

- MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 11, p. 1788-1802, 2007.
- MONTEAVARO, L. L. **Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. (Tese de doutorado).
- MOTHÉ, C. G., ARAUJO, C. R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.
- MOTTA, A. C., DUEK, E. A. R. Estudo inicial da degradação “*in vivo*” de poli(L-co-D,L ácido láctico), sintetizado em laboratório, aplicado como prótese tibial em coelhos. **Revista Matéria**, v. 14, n.3, p. 1070-1076, 2009.
- NIE H., WANG C.H. Fabrication and characterization of PLGA/HAp composite scaffolds for delivery of BMP-2 plasmid DNA. **Journal of Controlled Release**, v. 120, n. 1-2, p. 111-121, 2007.
- NIKJE, M. M. A., TEHRANI, Z. M. Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Rigid Foam/Modified Nanosilica Composite. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, n. 3, p. 468-473, 2010.
- OLIVEIRA, L. S. A. F., OLIVEIRA, C. S., MACHADO, A. P. L., ROSA, F. P. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências médicas e biológicas**, v. 9, n. 1, p. 37-44, 2010.
- OLMEZ S.S., KORKUSUZ P., BILGILI H., SENEL S. Chitosan and alginate scaffolds for bone tissue regeneration. **Pharmazie**, v. 62, n. 6, p. 423-431, 2007.
- OLSSON, D. C., PIPPI, N. L., TOGNOLI, G. K., RAISER, A. G. Comportamento biológico de matriz *scaffold* acrescida de células progenitoras na reparação óssea. **Ciência Rural**, v. 38, n. 8, p. 2403-2412, 2008.
- OZBEN, T. Free radical, Oxidative Stress and Antioxidants. Pathological and Physiological Significance, Plenum Press, New York, 1998.
- PACHECO-PALENCIA, L. A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S. T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food Research International**, v. 40, n. 5, p. 620-628, 2007.

- PEREIRA, I. H. L., AYRES, E., PATRÍCIO P. S., GÓES, A. M., GOMIDE, V. S., JUNIOR, E. P., ORÉFICE, R. L. Photopolymerizable and injectable polyurethanes for biomedical applications: Synthesis and biocompatibility. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 8, p. 3056-3066, 2010.
- PERSTORP. Folheto de informações de segurança de produtos químicos. Produto: Tolonato HDB. Disponível em: http://www.perstorp.com/upload/pds_tolonated_hdb-v_engl_v5_perstorp.pdf. Acesso em 16 de novembro de 2011.
- PETROVIC, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, v. 48, n. 1, p. 109-155, 2008.
- PICHON, P. G., DAVID, L., MÉCHIN, F., SAUTEREAU, H. Morphologies of Cross-Linked Segmented Polyurethanes. Evolution during Maturation and Consequences on Elastic Properties and Thermal Compressive Fatigue. *Macromolecules*, v. 43, n. 4, p. 1888-1900, 2010.
- PODSIADLO, P., QIN, M., CUDDIHY, M., ZHU, J., CRITCHLEY, K., KHENG, E., KAUSHIK, A. K., QI, Y., KIM, H. S., NOH, S. T., ARRUDA, E. M., WAAS, A. M., KOTOV, N. A. Highly Ductile Multilayered Films by Layer-by-Layer Assembly of Oppositely Charged Polyurethanes for Biomedical Applications. *Langmuir*, v. 25, n. 24, p. 14093-14099, 2009.
- PROKOPOVICH, P.; PERNI, S. Prediction of the frictional behavior of mammalian tissues against biomaterials. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 10, p. 4052-4059, 2010.
- RAGAERT, K., DEKEYSER, A., CARDON, L., DEGRIECK, J. Quantification of thermal material degradation during the processing of biomedical thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, n. 5, p. 2872-2880, 2011.
- RIBEIRO, G. V. **Morfoanatomia do fruto de açaí em função do teor de água utilizando microscopia óptica e microtomografia de Raios X.** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos. Dissertação de Mestrado. 2010.
- RODRIGUES, J. M. E. **Preparação de poliuretana a partir de óleo de mamona.** Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005. (Tese de doutorado).
- RODRIGUES, R. B., LICHTENTHAELER, R., ZIMMERMANN, B. F., PAPAGIANNPOULOS, M., FABRICIUS, H., MARX, F. Total Oxidant

- Scavenging Capacity of Euterpe oleracea Mart. (Açaí) Seeds and Identification of Their Polyphenolic Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 12, p. 4162-4167, 2006.
- RODRIGUES, L. R. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titania nanoestruturadas para a fabricação de compósitos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008. (Dissertação de mestrado).
- ROGEZ, H. *Açaí: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação*. Belém: EDUFPA, 2000, 313 p.
- ROSENHECK, S., SHARON, Z., LEIBOWITZ, D. Artifacts recorded through failing bipolar polyurethane insulated permanent pacing leads. *Europace*, v. 2, n. 1, p. 60-65, 2000.
- RYSZKOWSKA, J. L., AUGUSCIK, M., SHEIKH, A., BOCCACCINI, A. R. Biodegradable polyurethane composite scaffolds containing Bioglass® for bone tissue engineering. *Composites Science and Technology*, v. 70, n. 13, p. 1894-1908, 2010.
- SAINT-MICHEL, F., CHAZEAU, L., CAVAILLE, J. I., CHABERT, E. Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density. *Composites Science and Technology*, v. 66, n. 15, p. 2700-2708, 2006.
- SANTOS, D. J. **Síntese de Biopoliuretano em Unidade Experimental de Polimerização a partir de Açaí para Construção de Dispositivos Biomédicos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011. (Dissertação de Mestrado).
- SARDON, H., IRUSTA, L., FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J., LANSALOT, M., BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). *Polymer*, v. 51, n. 22, p. 5051-5057, 2010.
- SARKAR, D., YANG, J. C., GUPTA, A. S., LOPINA, S. T. Synthesis and characterization of L-tyrosine based polyurethanes for biomaterial applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 90A, n. 1, p. 263-271, 2009.

- SAYED, A.A., GABRY, L. K. E., ALLAM, O. G. Application of prepared waterborne polyurethane extended with chitosan to impart antibacterial properties to acrylic fabrics. *J Mater Sci: Mater Med*, v. 21, n. 2, p. 507-514, 2010.
- SCHAUSS, A. G., WU, X., PRIOR, R. L., OU, B., HUANG, D., OWENS, J., AGARWAL, A., JENSEN, G. S., CERVO, A. N., SHANBROM, E. Phytochemical and Nutrient Composition of the Freeze-Dried Amazonian Palm Berry, *Euterpe oleracea* Mart. (Acai). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 22, p. 8598-8603, 2006.
- SENIHA GÜNER, F.; YAĞCI, Y.; TUNCER ERCIYES, A. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 633-670, 2006.
- SHAH, P. N.; LOPINA, S. T.; YUN, Y. H. Blends of novel L-tyrosine-based polyurethanes and polyphosphate for potential biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 114, n. 5, p. 3235-3247, 2009.
- SHARMA, V.; KUNDU, P. P. Condensation polymers from natural oils. *Progress in Polymer Science*, v. 33, n. 12, p. 1199-1215, 2008.
- SHEN, T., ZHOU, D., LIANG, L., ZHENG, J., LAN, Y., LU, M. Synthesis and characterization of reactive blocked-isocyanate coupling agents from methyl ethyl ketoxime, ethyl cellosolve/ε-caprolactam blocked aromatic and aliphatic diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, n. 2, p. 748-757, 2011.
- SILVA, M. C. **Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de Poliuretana Reforçada com Resíduo de Celulose**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. (Tese de Doutorado).
- SMITH, R. A., HALLAB, N. J. *In vitro* macrophage response to polyethylene and polycarbonate-urethane particles. *Journal of Biomedical Material Research*, v. 93A, n. 1, p. 347-355, 2010.
- SONNENSCHNEIN, M. F., GUILLAUDEU, S. J., LANDES, B. G., WENDT, B. L. Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes. *Polymer*, v. 51, n. 16, p. 3685-3692, 2010.

- SOUZA, S. R. S. **Investigação fitoquímica e capacidade antioxidante da raiz de *Euterpe oleracea* Mart. (Açaí)**. Belém: Universidade Federal do Pará, 2009. (Dissertação de Mestrado).
- SPAANS, C. J., DE GROOT, J. H., BELGRAVER, V. W., PENNING, A. J. A new biomedical polyurethane with a high modulus based on 1,4-butanediisocyanate and ε-caprolactone. ***Journal of Materials Science: Materials in medicine***, v. 9, n. 12, p. 675-678, 1998.
- STACHELEK, S. J., ALFERIEV, I., UEDA, M., ECKELS, E. C., GLEASON, K. T., LEVY, R. J. Prevention of polyurethane oxidative degradation with phenolic antioxidants covalently attached to the hard segments: Structure–function relationships. ***Journal of Biomedical Materials Research Part A***, v. 94A, n. 3, p. 751-759, 2010.
- SUN, Y. Y., CHEN, C. H. Interpenetrating Polymer Network of Blocked Polyurethane and Phenolic Resin. I. Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties. ***Polymer Engineering and Science***, v. 51, n. 2, p. 285-293, 2011.
- TAN, J., WU, B., YANG, J., ZHU, Y., ZENG, Z. Photoinitiated dispersion polymerization using polyurethane based macrophotoinitiator as stabilizer and photoinitiator. ***Polymer***, v. 51, n. 15, p. 3394-3401, 2010.
- TAN, S., ABRAHAM, T., FERENC, D., MACOSKO, C. W. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol. ***Polymer***, v. 52, n. 13, p. 2840-2846, 2011.
- TERAMOTO, N., SAITOH, Y., TAKAHASHI, A., SHIBATA, S. Biodegradable polyurethane elastomers prepared from isocyanate-terminated poly(ethylene adipate), castor oil, and glycerol. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 115, n. 6, p. 3199-3204, 2010.
- TROVATI, G., SANCHES, E. A., NETO, S. C., MASCARENHAS, Y. P., CHIERICE, G. O. Characterization of polyurethane resins by FT-IR, TGA, and XRD. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 115, n. 1, p. 263-268, 2010.
- UDANI, J. K., SINGH, B. B., SINGH, V. J., BARRETT, M. L. Effects of Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) berry preparation on metabolic parameters in a healthy overweight population: A pilot study. ***Nutrition Journal***, v. 10, p. 45-51, 2011.

- VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Rio de Janeiro: Vilar, 2004, 3ª Ed, 340 p.
- WANG, L., SHEN, Y., LAI, X. LI, Z. Effect of nanosilica content on properties of polyurethane/silica hybrid emulsion and its films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, n. 6, p. 3521-3530, 2011.
- WANG, W.; GUO, Y.; OTAIGBE, J. U. Synthesis, characterization and degradation of biodegradable thermoplastic elastomers from poly(ester urethane)s and renewable soy protein isolate biopolymer. *Polymer*, v. 51, n. 23, p. 5448-5455, 2010.
- WANG, K., PENG, Y., TONG, R., WANG, Y, WU, Z. The Effects of Isocyanate Index on the Properties of Aliphatic Waterborne Polyurethaneureas. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 2, p. 920-927, 2010.
- WANG, S., MIN, K. Solid polymer electrolytes of blends of polyurethane and polyether modified polysiloxane and their ionic conductivity. *Polymer*, v. 51, n. 12, p. 2621-2628, 2010.
- WERKMEISTER, J. A., ADHIKARI, R., WHITE, J. F., TEBB, T. A., LE, T. P. T., TAING, H. C., MAYADUNNE, R., GUNATILLAKE, P. A., DANON, S. J., RAMSHAW, J. A. M. Biodegradable and injectable cure-on-demand polyurethane scaffolds for regeneration of articular cartilage. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 9, p. 3471-3481, 2010.
- WIK, V. M., ARANGUREN, M. I., MOSIEWICKI, M. A. Castor Oil-based Polyurethanes Containing Cellulose Nanocrystals. *Polymer Engineering and Science*, v. 51, n. 7, p. 1389-1396, 2011.
- XUE, L., DAI, S., LI, Z. Biodegradable shape-memory block co-polymers for fast self-expandable stents. *Biomaterials*, v. 31, n. 32, p. 8132-8140, 2010.
- XUE, D., WU, K., ZHANG, Q., HU, H., XI, K., CHEN, Q., YU, X., CHEN, J., JIA, X. Synthesis and biocompatibility of anionic polyurethane nanoparticles coated with adsorbed chitosan. *Polymer*, v. 51, n. 9, p. 1926-1933, 2010.
- YANG, Z., WICKS, D. A., YUAN, J., PU, H., LIU, Y. Newly UV-curable polyurethane coatings prepared by multifunctional thiol- and ene-terminated polyurethane

- aqueous dispersions: Photopolymerization properties. *Polymer*, v. 51, n. 7, p. 1572-1577, 2010.
- YANG, Y., ZHOU, Y., GE, J., WANG, Y., CHEN, X. Synthesis, characterization and infrared emissivity property of optically active polyurethane derived from tyrosine. *Polymer*, v. 52, n. 17, p. 3745-3751, 2011.
- YASEEN, M., ZHAO, X., FREUND, A., Seifalian, A. M., LU, J. R. Surface structural conformations of fibrinogen polypeptides for improved biocompatibility. *Biomaterials*, v. 31, n. 14, p. 3781-3792, 2010.
- YEGANEHI, M.; KANDEL, R. A.; SANTERRE, J. P. Characterization of a biodegradable electrospun polyurethane nanofiber scaffold: Mechanical properties and cytotoxicity. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 10, p. 3847-3855, 2010.
- YUE, Z., WEN, F., GAO, S., ANG, M. Y., PALLATHADKA, P. K., LIU, L., YU, H. Preparation of three-dimensional interconnected macroporous cellulosic hydrogels for soft tissue engineering. *Biomaterials*, v. 31, n. 32, p. 8141-8152, 2010.
- ZHANG, J., LIU, X., MA, T. Study on Mechanical Properties of Polyurethane Elastomers for Drum Scraper. *Advanced Materials Research*, v. 284-286 p. 2384-2387, 2011.
- ZHONG, Q., REN, J., WANG, Q. Preparation and Characterization of Polylactide-block-Poly(butylene adipate) Polyurethane Thermoplastic Elastomer. *Polymer Engineering and Science*, v. 51, n. 5, p. 908-916, 2011.
- ZHOU, L., YU, L., DING, M., LI, J., TAN, H., WANG, Z., FU, Q. Synthesis and Characterization of pH-Sensitive Biodegradable Polyurethane for Potential Drug Delivery Applications. *Macromolecules*, v. 44, n. 4, p. 857-864, 2011.
- ZHU, Q.; HAN, C. C. Study of telechelic polyurethane with perfluoropolyether tails. *Polymer*, v. 51, n. 4, p. 877-882, 2010.