DEYVID DE SOUZA PORTO

**Filmes formados simultaneamente às sínteses de
poliuretanos: celulose microcristalina e óleo de
mamona como polióis**

SÃO CARLOS

2021

Deyvid de Souza Porto

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**Filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos:
celulose microcristalina e óleo de mamona como polióis**

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Orgânica
e Biológica

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Frollini

SÃO CARLOS

2021

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Porto, Deyvid de Souza

Filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos: celulose microcristalina e óleo de mamona como polióis / Deyvid de Souza Porto. — São Carlos, 2021.

187 f.

Tese (Doutorado em Química Orgânica e Biológica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Edição revisada

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Frollini

1. Poliuretanos. 2. Celulose microcristalina. 3. Filmes. 4. Bio-baseado. 5. Compósitos. I. Título.

Sônia Alves - CRB: 4280/8

A Deus, Aquele que um dia me deu a chance de estar aqui e me proporcionou todas as experiências e forças que precisei para o engrandecê-lo.

Aqueles que me formaram, me ensinaram a sonhar e a ir em busca da realização destes sonhos, meus pais, João Carlos Ribeiro Porto e Noete de Souza Porto.

Aquela que é minha companheira, que me deu todo suporte nesta minha jornada, com a sua amizade, carinho e amor, Bianca Martins Estevão.

Aos amigos da fé, que por trás dos bastidores foram atuantes para que eu alcançasse os objetivos sem desanimar, com todo apoio.

Dedico a vocês esta tese e o título de Doutor em Ciências.

Agradecimentos

Em meio à pandemia do COVID-19, gostaria de agradecer à Deus por até aqui ter chegado com saúde e com a finalização deste doutorado.

Gostaria de agradecer à minha família, meu **pai João** e minha **mãe Noete**, por todo amparo, força e suporte que sempre me deram, o que me permitiu chegar aqui. Também gostaria de agradecer à minha **noiva Bianca**, que sempre esteve ao meu lado, me auxiliando, muitas vezes ajudando e dando suporte em todos os momentos.

Agradeço a **Profa. Dra. Elisabete Frollini** pela orientação, dedicação, paciência e amizade, durante todo esse percurso do desenvolvimento da pesquisa e da minha formação profissional. Muito aprendi com os ensinamentos concedidos. Obrigado pela oportunidade para desenvolver esse trabalho.

Agradeço às amizades e parcerias formadas no grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas (Macromolignocell) e fora dele, **Claudia, Dani, Érica, Roberta Polez, Joice, Ana, Gleyciara, Thamiris, Rachel, Felipe, Danilo, Andrea, Letícia, Lucas, Amanda, Bianca, Lidiane, Willian, Patrícia** e em especial à **Roberta Lopes**. Vocês foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, bem como para a minha formação profissional e pessoal.

Ao técnico **Luiz Ramos**, agradeço pelo empenho e dedicação na realização das análises térmicas e mecânicas.

Agradeço aos funcionários diretos e indiretos da **Universidade de São Paulo (USP/SC)**, e aos técnicos da **Central de Análises Químicas (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP)**, que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Também gostaria de agradecer à **Dra. Natália Inada**, a **Dra. Heloisa Ciol** e a **Ms. Clara Maria** pela realização das análises de biocompatibilidade no Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica (CEPOF) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP). Agradeço também a **Dra. Debora T. Balogh** do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross (IFSC/USP), pelo auxílio e treinamento para a realização das análises de ângulo de contato.

Ao **Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais**, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (Manaus, AM), pelas análises de difração de raios X.

Por fim, agradeço à **Universidade de São Paulo** e ao **Instituto de Química de São Carlos**, por proporcionar um ambiente de trabalho favorável ao desenvolvimento deste trabalho, e aos órgãos de fomento, **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, **Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)** e, principalmente, ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pela bolsa concedida, recursos os quais permitiram o financiamento e as condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Este estudo teve como objetivo a formação de filmes simultaneamente às sínteses de poliuretanos (PU), utilizando polióis de origem renovável, óleo de mamona (*Castor oil*, CO) e celulose microcristalina (MCC), na ausência de solventes e de catalisadores. Como isocianatos, foram usados o difenilmetano diisocianato polimérico, pMDI, e o trímero do hexametileno diisocianato, tHDI, com razão molar NCO/OH 1:1. Inicialmente, PUs foram sintetizados a partir de MCC (20 a 60%), CO e pMDI, temperatura ambiente, e parte das reações a 70, 90 e 100 °C. Resumidamente, foram observados valores para a temperatura do pico $\tan \delta$ (relacionado à transição vítrea, T_g) na sequência PU20CEL_{pMDI} (16 °C) < PU25CEL_{pMDI} < PU30CEL_{pMDI} < PU35CEL_{pMDI} < PU40CEL_{pMDI} < PU45CEL_{pMDI} < PU50CEL_{pMDI} < PU55CEL_{pMDI} < PU60CEL_{pMDI} (78 °C). A complexidade estrutural das macromoléculas geradas aumentou com a maior proporção de anéis glicosídicos (três grupos hidroxila reativos cada um), restringindo a mobilidade de segmentos, e aumentando T_g . A resistência à tração na ruptura seguiu a mesma tendência de T_g , destacando-se PU20CEL_{pMDI} = 0,6 MPa e PU60CEL_{pMDI} = 14 MPa. PU60CEL100_{pMDI} (60% MCC, 100°C) apresentou a maior resistência a tração (20 MPa) dentre os filmes PUs-pMDI, provavelmente devido a maior complexidade estrutural gerada a temperatura mais alta, incluindo possibilidades de entrecruzamentos (físico e químico). PUs-pMDI, e os demais filmes aqui citados, foram também caracterizados quanto à espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, módulo de armazenamento, ângulo de contato-água, intumescimento por N,N- Dimetilformamida. O impacto da substituição de pMDI por tHDI nas propriedades dos filmes foi considerado, sendo realizadas sínteses usando de 30 a 80% de MCC (100 °C, devido propriedades de filmes PUs-pMDI formados nesta temperatura; para PUs30CEL_{tHDI} a temperatura foi alternada entre a ambiente e 60°C, visando avaliar possível influência deste parâmetro). Os resultados de T_g e resistência a tração para os filmes PUs-tHDI seguiram as mesmas tendências dos filmes PUs-pMDI. Destaca-se a elevada porcentagem de MCC usada na síntese de PU80CEL_{tHDI} (T_g = 72 °C, resistência a tração = 18 MPa), viabilizada pela menor viscosidade de tHDI comparada a de pMDI. Filmes compósitos também foram formados a partir de sínteses PUs-tHDI (30 e 50% MCC) e celulose nanocristalina (CNC, 10,0% e 12,5%-PU30CEL_{tHDI}; 5,0% e 7,5%-PU50CEL_{tHDI}), destacando-se o aumento nos módulos de Young, de 6,2 MPa (PU30CEL_{tHDI}) para 18,8 MPa (PU30CEL12,5CNC_{tHDI}) e de 12,6 MPa (PU50CEL_{tHDI}) para 23,5 MPa (PU50CEL7,5CNC_{tHDI}). Todos os filmes apresentaram transparência, com transmitância de luz visível diminuindo com o aumento da porcentagem de MCC, usada como poliól. Filmes PUs-pMDI, PUs-tHDI e PUs-tHDI/CNC se mostraram não-citotóxicos *via* análise de viabilidade celular com células de fibroblastos. Potenciais aplicações dos filmes formados incluem revestimento de superfícies, embalagens, área médica (curativos, dentre outros), dispositivos óticos. A partir do conhecimento que se tem, a ampla investigação realizada neste estudo sobre uso de celulose como poliól não tem precedentes, e permite modelar as propriedades dos filmes gerados. Também, adiciona importante contribuição à bioeconomia circular, considerando a imensa disponibilidade mundial deste polímero renovável.

Palavras-chave: Poliuretanos; Celulose microcristalina; Filmes; Bio-baseado; Compósitos.

Abstract

This study aimed to form films simultaneously with the synthesis of polyurethanes (PU), using polyols of renewable origin, castor oil (CO), and microcrystalline cellulose (MCC), in the absence of solvents and catalysts. The polymeric diphenylmethane diisocyanate, pMDI, and the hexamethylene diisocyanate trimer, tHDI, were used as isocyanates, NCO/OH 1:1 as the molar ratio. Initially, PUs were synthesized from MCC (20 to 60%), CO, and pMDI, at room temperature, and part of the reactions at 70, 90, and 100 °C. Briefly, values for the $\tan \delta$ peak temperature (related to the glass transition, T_g) were observed in the sequence PU20CEL_{pMDI} (16°C) < PU25CEL_{pMDI} < PU30CEL_{pMDI} < PU35CEL_{pMDI} < PU40CEL_{pMDI} < PU45CEL_{pMDI} < PU50CEL_{pMDI} < PU55CEL_{pMDI} < PU60CEL_{pMDI} (78°C). The structural complexity of the generated macromolecules increased with the proportion of glycosidic rings (three reactive hydroxyl groups each), restricting the mobility of segments and increasing T_g . The tensile strength at rupture followed the same trend as T_g , with PU20CEL_{pMDI} = 0.6 MPa and PU60CEL_{pMDI} = 14 MPa standing out. PU60CEL100_{pMDI} (60% MCC, 100 °C) showed the highest tensile strength (20 MPa) among PUs-pMDI films, probably due to the greater structural complexity generated at a higher temperature, including possibilities of crosslinking (physical and chemical). PUs-pMDI, and the others films mentioned here, were also characterized in terms of infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, X ray diffraction, scanning electron microscopy, storage modulus, water contact angle, swelling by N,N-Dimethylformamide. The impact of replacing pMDI by tHDI on the properties of the films was considered, with syntheses being performed using 30 to 80% MCC (100 °C, due to the properties of PUs-pMDI films formed at this temperature; for PUs30CEL_{tHDI}, the temperature was alternated using room temperature and 60 °C to evaluate the possible influence of this parameter). The results of T_g and tensile strength for PUs-tHDI films followed the same trends as PUs-pMDI films. It is noteworthy the high percentage of MCC used in the synthesis of PU80CEL_{tHDI} (T_g = 72 °C, tensile strength = 18 MPa), made possible by the lower viscosity of tHDI compared to that of pMDI. Composites films were also formed from PUs-tHDI syntheses (30 and 50% MCC) and nanocrystalline cellulose (CNC, 10.0% and 12.5% - PU30CEL_{tHDI}; 5.0% and 7.5% - PU50CEL_{tHDI}), highlighting there was an increase in Young's moduli, from 6.2 MPa (PU30CEL_{tHDI}) to 18.8 MPa (PU30CEL12.5CNC_{tHDI}) and from 12.6 MPa (PU50CEL_{tHDI}) to 23.5 MPa (PU50CEL7.5CNC_{tHDI}). All films showed transparency, with visible light transmittance decreasing with the increasing percentage of MCC used as a polyol. PUs-pMDI, PUs-tHDI, and PUs-tHDI/CNC films were shown to be non-cytotoxic *via* cell viability analysis with fibroblast cells. Potential applications of the formed films include surface coating, packaging, medical area (dressings, among others), optical devices. As far as it is known, the extensive research carried out in this study on the use of cellulose as a polyol is unprecedented, allows to tune the properties of the films generated. Also, it adds an important contribution to the circular bioeconomy, considering the immense worldwide availability of this renewable polymer.

Keywords: Polyurethane; Microcrystalline cellulose; Films; Composites; Biobased.

Lista de figuras

Figura 1 - Polímeros de grande importância no surgimento do mercado de plásticos	2
Figura 2 - Reação simplificada e o mecanismo de síntese de poliuretanos	5
Figura 3 - Síntese de PUs <i>via</i> etapa única (A) e duas etapas (B).	6
Figura 4 - Representação da reação de formação de poliuretanos com ligações cruzadas (a) e na formação de poliuretanos lineares (b)	7
Figura 5 - Formas de ressonância do grupo isocianato	8
Figura 6 - Reações comuns de isocianatos	9
Figura 7 - Isocianatos comumente usados na síntese de poliuretanos e suas respectivas participações no mercado de poliuretanos	9
Figura 8 - Poliéteres e poliésteres usados para síntese de PUs	11
Figura 9 - Ácidos graxos presentes no óleo de mamona: (a) triglicerídeo do ácido ricinoleico, (b) ácido oleico e (c) ácido linoleico	12
Figura 10 - Estrutura reduzida da lignina	13
Figura 11 - Representação da estrutura da celulose e das ligações hidrogênio presentes entre as cadeias de celulose (intermoleculares em vermelho) e nas unidades de anidroglicose (intramoleculares em preto)	15
Figura 12 - Polimorfos da celulose I e celulose II	16
Figura 13 – Procedimento referente às sínteses de PUs-pMDI com simultânea formação de filmes	27
Figura 14 - Difratoograma da celulose microcristalina	36
Figura 15 - Micrografias da celulose microcristalina com diferentes ampliações	37
Figura 16 - FTIR da celulose microcristalina	37
Figura 17 - Espectro FTIR de óleo de mamona (a) e do pMDI (b)	39
Figura 18 - Curvas TG e dTG para MCC, CO e pMDI (fluxo de N ₂ , vazão de 20 mL.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5°C.min ⁻¹)	40
Figura 19 - Reações de eliminação de água na cadeia de celulose durante a decomposição térmica	41
Figura 20 - Mecanismo de reação de poliuretanos a partir de MCC, CO e pMDI, na ausência de solvente e catalisador	43
Figura 21 – Representação de possível estrutura macromolecular formada nas sínteses de PUs usando MCC, CO e pMDI como reagentes	44

Figura 22 - Espectros FTIR para os filmes PU35CEL _{pMDI} e PU35CEL100 _{pMDI}	46
Figura 23 - Micrografias de superfícies para os filmes PU50CEL _{pMDI} (a) e PU35CEL100 _{pMDI} (b).....	47
Figura 24 - Micrografias das superfícies de fratura para os filmes PUCOpMDI (a), PU25CEL _{pMDI} (b), PU30CEL _{pMDI} (c), PU40CEL _{pMDI} (d), PU45CEL _{pMDI} (e), PU55CEL _{pMDI} (f) e PU35CEL100 _{pMDI} (g), e as respectivas imagens obtidas no microscópio de luz polarizada	48
Figura 25 - Ilustração esquemática da estrutura morfológica de esferulitas	49
Figura 26 - Micrografias das superfícies de fratura para os filmes PU20CEL _{pMDI} (a), PU35CEL _{pMDI} (b), PU35CEL70 _{pMDI} (c), PU35CEL90 _{pMDI} (d), PU50CEL _{pMDI} (e), PU60CEL _{pMDI} (f) e PU60CEL100 _{pMDI} (g).....	51
Figura 27 – Difractogramas de raios X para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL _{pMDI} , PU30CEL _{pMDI} , PU40CEL _{pMDI} , PU50CEL _{pMDI} , PU60CEL _{pMDI} e PU60CEL100 _{pMDI}	52
Figura 28 - Fotografias e espessuras dos filmes obtidos simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI, realizadas a temperatura ambiente e acima desta	55
Figura 29 - Espectros UV-Vis normalizados para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI à temperatura ambiente (a) e acima desta (b)	56
Figura 30 - Reações de formação dos grupos alofanato e biureto	58
Figura 31 - Curvas TG e dTG para PU50CEL _{pMDI} (fluxo de N ₂ , vazão de 20 mL.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹)	59
Figura 32 - Curvas dTG para os filmes PU35CEL70 _{pMDI} , PU35CEL90 _{pMDI} , PU35CEL100 _{pMDI} e PU60CEL100 _{pMDI} (a), curvas TG e dTG para o PU35CEL100 _{pMDI} (b) (fluxo de N ₂ , vazão de 20 mL.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹)	61
Figura 33 - Ângulos de avanço e de recuo para os filmes PUs-pMDI formados simultaneamente às sínteses realizadas a temperatura ambiente (a) e acima desta (b)	64
Figura 34 - Testes de intumescimento para os filmes PUs-pMDI, durante sete dias, e fotografia dos filmes em DMF após o término do teste. Os frascos contidos na fotografia representam os respectivos filmes na mesma sequência apresentada no gráfico	66
Figura 35 - Temperaturas dos picos tan δ e módulo de armazenamento a 25 °C para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL _{pMDI} , PU25CEL _{pMDI} , PU30CEL _{pMDI} , PU35CEL _{pMDI} , PU40CEL _{pMDI} , PU45CEL _{pMDI} , PU50CEL _{pMDI} , PU55CEL _{pMDI} e PU60CEL _{pMDI}	68

Figura 36 - Temperaturas dos picos $\tan \delta$ e os módulos de armazenamento a 25 °C para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI acima da temperatura ambiente	70
Figura 37. Resistência à tração e alongamento na ruptura (a), e o módulo de Young (b) para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL _{pMDI} , PU25CEL _{pMDI} , PU30CEL _{pMDI} , PU35CEL _{pMDI} , PU40CEL _{pMDI} , PU45CEL _{pMDI} , PU50CEL _{pMDI} , PU55CEL _{pMDI} e PU60CEL _{pMDI}	71
Figura 38 - Resistência à tração na ruptura, alongamento e módulo de Young para os filmes gerados em sínteses realizadas em temperaturas acima da ambiente	73
Figura 39 - Viabilidade celular por ensaio MTT dos filmes PUCOpMDI, PU30CEL _{pMDI} , PU60CEL _{pMDI} e PU60CEL100 _{pMDI} para 24h e 168h dias de concentração de extratos nas amostras. Análise estatística foi realizada através do método <i>two-way</i> ANOVA com comparação de Turkey	74
Figura 40 – Procedimento usado nas sínteses de PUs-tHDI, com simultânea formação de filmes	79
Figura 41 - Espectro FTIR para o tHDI (a) e estrutura do tHDI (b).....	85
Figura 42 - Curvas TG e dTG para o trímero de hexametileno diisocianato (fluxo de N ₂ , vazão de 20 mL.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹).....	86
Figura 43 - Reação de poliuretanos a partir de MCC, CO e tHDI.....	87
Figura 44 - Representação de parte de possível estrutura macromolecular dos PUs que constituem os filmes formados usando MCC, CO e tHDI como reagentes	88
Figura 45 - Espectro FTIR de PU30CEL _{tHDI}	89
Figura 46 - Micrografias da superfície para os filmes PUCOtHDI (a), PU30CEL _{tHDI} (b), PU40CEL _{tHDI} (c), PU50CEL _{tHDI} (d), PU60CEL _{tHDI} (e), PU70CEL _{tHDI} (f) e PU80CEL _{tHDI} (g).....	90
Figura 47 - Micrografias das superfícies de fratura para os filmes PUCOtHDI (a), PU30CEL _{tHDI} (b), PU60CEL _{tHDI} (c) e PU80CEL _{tHDI} (d)	91
Figura 48 – Difrátogramas de raios X dos filmes PUCOtHDI, PU30CEL _{tHDI} , PU50CEL _{tHDI} , PU60CEL _{tHDI} e PU80CEL _{tHDI}	93
Figura 49 - Fotografias e espessuras para os filmes PUCOtHDI (a), PU30CEL _{tHDI} (b), PU40CEL _{tHDI} (c), PU50CEL _{tHDI} (d), PU60CEL _{tHDI} (e), PU70CEL _{tHDI} (f) e PU80CEL _{tHDI} (g).....	95
Figura 50 - Espectros UV-Vis normalizados para os filmes PUs-tHDI	96

Figura 51 - Curvas TG e dTG para o filme PU30CEL _{tHDI} (fluxo de N ₂ , vazão de 20 ml.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹).....	98
Figura 52 - Ângulos de avanço e recuo, bem como as fotografias das gotas de água após 1s sobre os filmes PUs-tHDI analisados	100
Figura 53 -Teste de intumescimento (S%) para os filmes PUs-tHDI analisados, durante sete dias, e fotografia dos filmes em DMF após o término do teste. Os frascos contidos na fotografia representam os respectivos filmes na mesma sequência apresentada no gráfico	103
Figura 54 - Temperatura do pico tan δ e módulo de armazenamento à 25 °C para os filmes PUs-tHDI	104
Figura 55 - Resistência a tração e alongamento na ruptura (a), e módulo de Young (b) para os filmes PUs-tHDI	107
Figura 56 - Viabilidade celular por ensaio MTT para os filmes PUCOtHDI, PU30CEL _{tHDI} , PU50CEL _{tHDI} , PU60CEL _{tHDI} e PU80CEL _{tHDI} para 24h e 168h dias de concentração de extratos nas amostras. Análise estatística foi realizada através do método <i>two-way</i> ANOVA com comparação de Turkey.....	110
Figura 57 – Procedimento usado nas sínteses de filmes PUs-tHDI reforçados com CNC	115
Figura 58 – Representação de parte da estrutura macromolecular dos filmes compósitos formados a partir da síntese de PUs-tHDI/CNC	118
Figura 59 - Espectro FTIR para o filme PU30CEL10CNC _{tHDI}	119
Figura 60 - Micrografias das superfícies dos filmes PU30CEL _{tHDI} (a), PU30CEL10CNC _{tHDI} (b), PU30CEL12,5CNC _{tHDI} (c), PU50CEL _{tHDI} (d), PU50CEL5CNC _{tHDI} (e) e PU50CEL7,5CNC _{tHDI} (f)	120
Figura 61 - Micrografias das superfícies de fratura dos filmes PU30CEL _{tHDI} (a, à esquerda), PU50CEL _{tHDI} (a, à direita), PU30CEL10CNC _{tHDI} (b), PUCEL12,5CNC _{tHDI} (c), PU50CEL5CNC _{tHDI} (d) e PU50CEL7,5CNC _{tHDI} (e)	121
Figura 62 – Difrátogramas de raios X dos filmes PUs-tHDI/CNC	122
Figura 63 - Fotografias e espessuras para os filmes PU30CEL _{tHDI} (a), PU30CEL10CNC _{tHDI} (b), PU30CEL12,5CNC _{tHDI} (c), PU50CEL _{tHDI} (d), PU50CEL5CNC _{tHDI} (e) e PU50CEL7,5CNC _{tHDI} (f)	124
Figura 64 - Espectros UV-Vis normalizados para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes controle	125
Figura 65 - Curvas dTG para a CNC e para os filmes PUs-tHDI/ CNC	127

Figura 66 - Ângulos de contato e de recuo para os filmes preparados simultaneamente às sínteses de PUs-tHDI/CNC	129
Figura 67 - Testes de intumescimento para os filmes PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes controles, e fotografias dos filmes em DMF após o teste. As fotografias dos frascos representam os respectivos filmes na mesma sequência apresentada no gráfico.....	131
Figura 68 – Temperatura do pico $\tan \delta$ (T_g) e o módulo de armazenamento a 25 °C para os filmes PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes controle.....	132
Figura 69 - Resistência a tração na ruptura e alongamento (a) e módulo de Young (b) para os filmes PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes sem CNC	134
Figura 70 - Viabilidade celular por ensaio MTT para os compósitos e as respectivas matrizes. Análise estatística foi realizada através do método <i>two-way</i> ANOVA com comparação de Turkey.....	136

Lista de tabelas

Tabela 1 - Códigos e informações sobre a % de MCC, razão MCC/CO em relação a concentração de hidroxilas, e temperaturas (T) usadas nas sínteses de PUs-pMDI com simultânea formação de filmes	29
Tabela 2 - Porcentagem em massa de cada reagente usado nas diferentes formulações de PUs-pMDI	30
Tabela 3 - Principais bandas encontradas nos espectros FTIR para o óleo de mamona	38
Tabela 4 - Principais bandas encontradas no espectro de IV para os PUs-pMDI	45
Tabela 5 - Tamanhos de cristalitos nos picos observados e índice de cristalinidade (Crl) para os filmes PUs-pMDI	53
Tabela 6 - Transmitância a 750 nm normalizada para os filmes formados simultaneamente a sínteses de PUs-pMDI	57
Tabela 7 - Temperatura dos eventos térmicos, % de perda de massa nos eventos e de resíduo para os filmes PUs-pMDI formados em sínteses realizadas a temperatura ambiente.....	60
Tabela 8 - Temperatura dos eventos térmicos, % de perda de massa nos eventos e de resíduo para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI realizadas em temperaturas acima do ambiente	62
Tabela 9 - Códigos e informações sobre a % de MCC, temperaturas (T) usadas nas sínteses dos filmes PUs-tHDI após a agitação inicial e razão de MCC e CO em relação a concentração de hidroxilas.....	81
Tabela 10 - Porcentagem em massa de cada reagente usado nas diferentes formulações de PUs-tHDI.....	82
Tabela 11 – Tamanhos de cristalitos nos picos observados e índice de cristalinidade (Crl) para os filmes PUs-tHDI.....	94
Tabela 12 - Transmitâncias a 750 nm normalizada para os filmes formados simultaneamente a sínteses de PUs- tHDI.....	96
Tabela 13 - Temperatura dos eventos térmicos, % de perda de massa e de resíduo para os filmes PUs – tHDI	99

Tabela 14 - Códigos e informações sobre a % de MCC, % em massa de CNC, temperaturas (T) usadas após a agitação inicial na síntese dos PUs-tHDI e razão MCC e CO	116
Tabela 15 - Tamanhos de cristalitos nos picos observados e índice de cristalinidade (Crl) para os filmes PUs-tHDI/CNC	123
Tabela 16 - Transmitância a 750 nm normalizada para os filmes formados simultaneamente a sínteses de PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos controles...	125
Tabela 17 - Temperatura dos eventos térmicos, % de perda de massa nos eventos e de resíduo para os filmes PUs-tHDI/CNC	128

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

- **PU**s – Poliuretanos
- **CO** – Óleo de mamona, do inglês “*castor oil*”
- **MCC** – Celulose microcristalina, do inglês “*microcrystalline cellulose*”
- **NCO** – Grupos isocianato
- **OH** – Grupos hidroxila
- **pMDI** – Difenilmetano diisocianato polimérico
- **tHDI** – Trímero de hexametileno diisocianato
- **FTIR** – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- **MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- **TGA** – Termogravimetria
- **dTG** – Termogravimetria derivativa
- **T_{onset}** – Temperatura inicial de decomposição
- **T_p** – Temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima
- **DRX** – Difração de Raios X
- **Crl** – Índice de cristalinidade, do inglês “*crystalline index*”
- **%S** – Taxa de intumescimento
- **CNC** – Nanocristais de celulose ou celulose nanocristalina, do inglês “*cellulose nanocrystals*”

Sumário

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.2 Poliuretanos	4
1.2 Isocianatos	8
1.3 Poliol.....	11
1.3.1 Celulose	14
1.4 Poliuretanos bio-baseados.....	17
1.5 Reforço de poliuretanos com celulose nanocristalina	18
1.6 Filmes.....	20
OBJETIVOS	22
ESTRUTURAÇÃO DA TESE	23
CAPÍTULO 1. FILMES-PUS BIO-BASEADOS FORMADOS SIMULTANEAMENTE ÀS SÍNTESES REALIZADAS A PARTIR DE CELULOSE MICROCRISTALINA, ÓLEO DE MAMONA E DIFENILMETANO DIISOCIANATO POLIMÉRICO.....	24
1.1 Introdução.....	24
1.2 Materiais e Métodos	24
1.2.1 Caracterização de MCC, CO e pMDI	25
1.2.1.1 Determinação da massa molar média.....	25
1.2.1.2 Difração de raios X.....	25
1.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	26
1.2.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho	26
1.2.1.5 Análise termogravimétrica.....	26
1.2.2 Filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos bio-baseados usando pMDI	27
1.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho	30
1.2.2.2 Difração de raios X.....	30
1.2.2.3 Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível	31
1.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica de luz polarizada ..	32
1.2.2.5 Análise termogravimétrica.....	32
1.2.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica.....	33
1.2.2.7 Ensaios de tração.....	33
1.2.2.8 Ângulo de contato	33
1.2.2.9 Teste de Intumescimento.....	34
1.2.2.10 Viabilidade celular	34
1.3 Resultados e Discussão	35

1.3.1	Caracterização dos reagentes de partida	35
1.3.1.1	Massa molar média viscosimétrica	35
1.3.1.2	Difração de raios X	36
1.3.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
1.3.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho.....	37
1.3.1.5	Análise termogravimétrica.....	40
1.3.2	Caracterização dos filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos usando MCC, CO e pMDI como reagentes.....	42
1.3.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	45
1.3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	47
1.3.2.3	Difração de raios X	52
1.3.2.4	Propriedades óticas	54
1.3.2.5	Análise termogravimétrica.....	59
1.3.2.6	Ângulo de contato	63
1.3.2.7	Teste de intumescimento.....	65
1.3.2.8	Análise Dinâmico-Mecânica.....	67
1.3.2.9	Propriedades de tração.....	70
1.3.2.10	Biocompatibilidade.....	74
1.4	Considerações parciais	76
CAPÍTULO 2. FILMES-PUS BIO-BASEADOS FORMADOS SIMULTANEAMENTE ÀS SÍNTESES REALIZADAS A PARTIR DE CELULOSE MICROCRISTALINA, ÓLEO DE MAMONA E DO TRÍMERO DE HAXAMETILENO DIISOCIANATO.....		77
2.1	Introdução.....	77
2.2	Materiais e métodos	78
2.2.1	Caracterização do trímero de hexametileno diisocianato (tHDI).....	78
2.2.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	78
2.2.1.2	Análise termogravimétrica.....	79
2.2.2	Filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos bio-baseados usando tHDI.....	79
2.2.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	82
2.2.2.2	Difração de raios X	83
2.2.2.3	Espectroscopia na região UV-Vis.....	83
2.2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	83
2.2.2.5	Análise termogravimétrica.....	83
2.2.2.6	Análise Dinâmico-Mecânica.....	83
2.2.2.7	Propriedades de tração.....	84
2.2.2.8	Ângulo de contato	84

2.2.2.9	Teste de Intumescimento.....	84
2.2.2.10	Viabilidade celular	84
2.3	Resultados e discussão.....	84
2.3.1	Caracterização do isocianato tHDI	84
2.3.2	Caracterização dos filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos usando MCC, CO e tHDI como reagentes	86
2.3.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho	88
2.3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	89
2.3.2.3	Difração de raios X.....	92
2.3.2.4	Propriedades óticas dos filmes.....	94
2.3.2.5	Análise termogravimétrica.....	97
2.3.2.6	Ângulo de contato	100
2.3.2.7	Teste de intumescimento.....	102
2.3.2.8	Análise Dinâmico-Mecânica.....	104
2.3.2.9	Propriedades de tração.....	106
2.3.2.10	Biocompatibilidade	109
2.4	Considerações parciais	111
CAPÍTULO 3. FILMES-PUS COMPÓSITOS FORMADOS SIMULTANEAMENTE ÀS SÍNTESES REALIZADAS A PARTIR DE CELULOSE MICROCRISTALINA, ÓLEO DE MAMONA E O TRÍMERO DE HAXAMETILENO DIISOCIANATO, REFORÇADOS COM CELULOSE NANOCRISTALINA		113
3.1	Introdução.....	113
3.2	Materiais e métodos.....	114
3.2.1	Filmes compósitos formados simultaneamente as sínteses de poliuretanos bio-baseados usando tHDI como reagente, e CNC como agente de reforço.....	114
3.2.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho	116
3.2.1.2	Difração de raios X.....	116
3.2.1.3	Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível	116
3.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	117
3.2.1.5	Análise termogravimétrica.....	117
3.2.1.6	Análise Dinâmico-Mecânica.....	117
3.2.1.7	Ensaio de tração.....	117
3.2.1.8	Ângulo de contato	117
3.2.1.9	Teste de Intumescimento.....	117
3.2.1.10	Viabilidade celular	117
3.3	Resultados e discussão.....	118
3.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho	118

3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	120
3.3.3	Difração de raios X	122
3.3.4	Propriedades óticas	123
3.3.5	Análise termogravimétrica.....	126
3.3.6	Ângulo de contato	129
3.3.7	Teste de intumescimento.....	130
3.3.8	Análise dinâmico-mecânica.....	132
3.3.9	Propriedades de tração.....	133
3.3.10	Viabilidade celular	136
3.4	Considerações parciais	137
	CONCLUSÕES	139
	APÊNDICE A – ESPECTROS FTIR PARA OS FILMES PUCOPMDI (A), PU20CEL _{PMDI} (B), PU25CEL _{PMDI} (C), PU30CEL _{PMDI} (D), PU35CEL70 _{PMDI} (E), PU35CEL90 _{PMDI} (F), PU40CEL _{PMDI} (G), PU45CEL _{PMDI} (H), PU50CEL _{PMDI} (I), PU55CEL _{PMDI} (J), PU60CEL _{PMDI} (K) E PU60CEL100 _{PMDI} (L).....	141
	APÊNDICE B - CURVAS TG E DTG DOS FILMES PUCOPMDI, PU20CEL _{PMDI} , PU25CEL _{PMDI} , PU30CEL _{PMDI} , PU35CEL _{PMDI} , PU40CEL _{PMDI} , PU45CEL _{PMDI} , PU55CEL _{PMDI} E PU60CEL _{PMDI}	154
	APÊNDICE C - CURVAS TAN Δ E MÓDULO DE ARMAZENAMENTO PARA OS FILMES PUCOPMDI, PU20CEL _{PMDI} , PU25CEL _{PMDI} , PU30CEL _{PMDI} , PU35CEL _{PMDI} , PU40CEL _{PMDI} , PU45CEL _{PMDI} , PU50CEL _{PMDI} , PU55CEL _{PMDI} E PU60CEL _{PMDI}	156
	APÊNDICE D - MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE (A) PARA OS FILMES PU30CELTA _{THDI} E PU30CEL60 _{THDI} , E SUPERFÍCIE DE FRATURA (B) PARA OS FILMES PU30CELTA _{THDI} , PU30CEL60 _{THDI} , PU40CEL _{THDI} , PU50CEL _{THDI} E PU70CEL _{THDI}	158
	APÊNDICE E - FOTOGRAFIAS PARA OS FILMES PU30CELTA _{THDI} , PU30CELS60 _{THDI} E PU30CEL60 _{THDI}	159
	APÊNDICE F - CURVAS TG E DTG DOS FILMES PUCOTHDI, PU30CELTA _{THDI} , PU30CELS60 _{THDI} , PU30CEL60 _{THDI} , PU30CEL _{THDI} , PU40CEL _{THDI} , PU50CEL _{THDI} , PU60CEL _{THDI} , PU70CEL _{THDI} E PU80CEL _{THDI}	160
	APÊNDICE G - CURVAS TG E DTG DOS FILMES PUCOTHDI, PU30CELTA _{THDI} , PU30CELS60 _{THDI} , PU30CEL60 _{THDI} , PU30CEL _{THDI} , PU40CEL _{THDI} , PU50CEL _{THDI} , PU60CEL _{THDI} , PU70CEL _{THDI} E PU80CEL _{THDI}	162

Revisão Bibliográfica

A descoberta de polímeros sintéticos e a sua consequente utilização na sociedade transformou a vida humana ao redor do mundo. Fruto da investigação da química dos polímeros e da busca de novos materiais frente aos polímeros naturais utilizados, como a borracha natural e a celulose, o desenvolvimento de polímeros sintéticos no fim do século XIX e início do século XX revolucionaram a indústria a partir produtos manufaturados derivados destes materiais (FELDMAN, 2008). Com isso, novos produtos como fibras, tecidos, espumas, embalagens e revestimentos, surgiram com grande destaque a partir da década de 50 (UNITED NATIONS ENVIRONMENT, 2018).

A partir das propriedades de flexibilidade e fácil moldabilidade dos polímeros, o termo plástico foi empregado para categorizar os polímeros advindos de processo sintéticos (SCIENCE HISTORY INSTITUTE, 2021). O primeiro plástico, baseado na nitrocelulose, foi obtido através da modificação do polímero natural celulose e possibilitou a confecção de diversos materiais, entre eles a película de filme de cinema. Somente em 1907 o primeiro plástico totalmente sintético foi criado, a partir da reação entre fenol e formaldeído, conhecida como Baquelite (polioxibenzimetilenglicolanhidrido), nome dado pelo químico e criador Leo Baekeland (FELDMAN, 2008). Muitos cientistas contribuíram para a elucidação da estrutura química da celulose, sendo que B. Tollens foi o primeiro a propor uma estrutura química em que unidades glicosídicas estariam ligadas de forma encadeada, em 1914, também considerada por Karl Freudenberg, em 1921 (HON, 1994). Em 1920 Hermann Staudinger demonstrou a existência de macromoléculas, tendo posteriormente desenvolvido investigações sobre celulose. O conjunto de estudos levou a proposta de uma estrutura química constituída por cadeias de unidades D-glicose, ligadas covalentemente entre si (HON, 1994; GULERIA; KUMARI; SARAVANAMURUGAN, 2020).

Desde então, a era do plástico foi estabelecida, e tantos outros materiais foram surgindo como PVC [Poli(cloreto de vinila)], PS (Poliestireno), Náilon 6,6 (Poliamida 6,6), PTFE [Poli(tetraflúoretileno)] e PU (poliuretano), apresentados na Figura 1 (HAGE JR., 1998).

Figura 1 - Polímeros de grande importância no surgimento do mercado de plásticos

Fonte: **Autoria própria.**

Desde o início do seu emprego industrial, a produção dos plásticos tem crescido em escala logarítmica, alcançando mais de 400Mt em 2018 e com novos materiais sendo desenvolvidos ao longo do último século e das décadas passadas (UNITED NATIONS ENVIRONMENT, 2018). De maneira ampla, a química dos polímeros foi baseada no extenso uso dos abundantes átomos de carbono fornecidos pelo petróleo e outros combustíveis fósseis. Isso possibilitou a produção de plásticos em larga escala, com custo baixo e com a facilidade de uso de uma matéria-prima principal. O que era uma solução passou a ser um problema: os plásticos começaram a surgir nos mares e permaneceram no ambiente por muito tempo (mais de 400 anos para se decompor) (SCIENCE HISTORY INSTITUTE, 2021).

Mesmo com o processo de reciclagem iniciado na década de 80, grande parte dos plásticos ainda eram lançados no meio ambiente. Dentro desse âmbito de discussão ambiental surgiu a busca por materiais poliméricos mais ambientalmente amigáveis e biodegradáveis, dentre eles os biopolímeros.

Biomacromoléculas produzidas por organismos vivos, os biopolímeros são um dos principais grupos de compostos orgânicos presentes na biosfera. Esses materiais

são produzidos a partir de monômeros naturais como sacarídeos (ex., glicose), aminoácidos e nucleotídeos, gerando biopolímeros como polissacarídeos (ex., celulose), proteínas e DNA. Pode-se destacar alguns biopolímeros como a quitina, pectina, amido, seda, poli-hidroxialcanoatos, colágeno, celulose, e os seus derivados, como acetato de celulose e o poli(ácido láctico) (HASSAN; BAI; DOU, 2019; WANKHADE, 2020).

Os polímeros bio-baseados, sintetizados no todo ou em partes com reagentes proveniente de biomassa (VERT et al., 2012), possuem versatilidade no uso como diversos materiais na indústria e com potenciais aplicações biomédicas. Hoje, é possível encontrar polímeros bio-baseados em aplicações como embalagens (filmes e recipientes), suturas médicas, compósitos em peças automotivas, micro e nanopartículas no desenvolvimento de fármacos, entre outros (NIAOUNAKIS, 2015).

A melhora de algumas propriedades, como o aumento da estabilidade térmica e das propriedades mecânicas, é requerida para alguns materiais, dependendo do alvo de sua aplicação. Para isso, a utilização de agentes de reforço em matrizes poliméricas (poliuretânicas, por exemplo) é uma das alternativas, levando a formação de materiais conhecidos como compósitos. A celulose nanocristalina (CNC) tem sido amplamente investigada quanto a sua adição à matrizes poliméricas, incluindo filmogênicas, visto que podem atuar como reforço e levar a melhores propriedades, comparativamente ao material não reforçado (FORTUNATI; KENNY; TORRE, 2019; HORMAIZTEGUI et al., 2020; RAMIRES et al., 2020)

Polímeros derivados de matéria-prima renovável como óleos vegetais e celulósicos, com destaque a aqueles de origem de biomassa de planta, tornaram alvos de interesse industriais e governamentais, devido a seu baixo custo, grande disponibilidade e sustentabilidade. Neste contexto, muitos centros de pesquisas têm buscado desenvolver materiais bio-baseados a partir de biomassas disponíveis no Brasil, grande produtor de diversas cultivares como soja, cana-de-açúcar, laranja e café, bem como pinus e eucalipto (produção de celulose).

No contexto mencionado, poliuretanos (PUs) foram sintetizados a partir de reagentes renováveis, óleo de mamona e celulose como fonte de grupos hidroxilas (polióis), na ausência de solvente e catalisadores, com simultânea formação de filmes, os quais foram caracterizados quanto as suas propriedades físico-químicas e mecânicas.

A substituição de reagentes de origem fóssil por renováveis está atrelada à busca de materiais poliuretânicos que causem menor impacto ambiental, frente aos PUs tradicionalmente utilizados. A obtenção de filmes a partir de PUs bio-baseados visou preparar materiais com propriedades promissoras, a partir de processos que não envolvam complexidade.

Sínteses de filmes em que CNC foi adicionada em diferentes proporções às misturas reacionais foram realizadas, sendo as concentrações de CNC selecionadas a partir de resultados obtidos. A preparação de tais filmes compósitos visou avaliar o impacto da presença de CNC sobre as propriedades dos filmes formados.

1.2 Poliuretanos

A descoberta dos PUs deu-se ainda no século XIX, por Wultz em 1848, mas apenas a partir de 1938, com o desenvolvimento do primeiro polímero poli(ureia-uretano) pela indústria alemã Bayer, os PUs passaram a ser profundamente estudados. Pesquisas iniciais apontaram diversas utilizações para os poliuretanos, como na construção de aviões e navios, porém só na última metade do século XX esses polímeros se tornaram popular (BRESOLIN, 2014).

Os PUs apresentam grande participação no mercado de plásticos global, sendo um dos principais polímeros do século XXI (WANG et al., 2019). De aproximadamente 388 Mt de plásticos produzidos mundialmente em 2015 (incluindo fibras, como de polipropileno, e elastômeros), 4% desse total foi relativo a produção de PUs, cerca de 16 Mt (UNITED NATIONS ENVIRONMENT, 2018).

O Brasil tem se destacado no mercado de PUs, com produção estimada de 620 mil toneladas em 2018. O país se destaca, estando no 8º lugar em faturamento no *ranking* mundial, com mais de 113 bilhões de dólares. Destaca-se a utilização da grande parte dos PUs em diferentes segmentos como de produtos químicos de uso industrial (reagentes para formulação de termorrígidos e elastômeros, e posterior produção de embalagens, por exemplo), produtos farmacêuticos (como em estrutura polimérica de curativos) e fertilizantes (revestimento de ureia para otimizar a sua liberação, por exemplo) (FLEXÍVEL TECNOLOGIAS EM POLIURETANO, 2021).

Com diversidade de aplicações e usos, os PUs podem ser empregados na produção de fibras, borrachas, adesivos, materiais para revestimento, espumas,

próteses, eletrodos, no controle de liberação de princípios ativos, na engenharia de tecidos através da impressão 3D, entre outros (CHEN; TAI, 2018; HUNG et al., 2016; KHANDERAY; GITE, 2019; LIAO et al., 2019; WONG et al., 2019).

Polímeros resultantes da reação de isocianatos e compostos com grupos hidroxilas, os PUs compreendem uma classe de compostos que apresentam grupos uretanos (ou carbamatos) em sua estrutura (Figura 2), principal característica como grupo químico funcional (WANG et al., 2019).

Figura 2 - Reação simplificada e o mecanismo de síntese de poliuretanos

*** Reação simplificada**

*** Mecanismo de reação**

Fonte: **Autoria própria.**

A reação de poliuretanos (Figura 2) envolve a adição nucleofílica ao átomo de carbono do grupo -NCO, que apresenta elevada deficiência de elétrons e carga parcial positiva. Para a formação de grupos carbamatos, é necessário a reação de nucleófilos do tipo álcool, pois apresentam um centro nucleofílico no átomo de oxigênio ligado a um átomo de hidrogênio. Após o ataque nucleofílico, forma-se intermediários de ressonância envolvendo a deslocalização de elétrons nos átomos O-C-N advindos de grupos -NCO. Uma posterior transferência de próton do grupo álcool adicionado (carga parcial positiva) para o átomo de nitrogênio (carga parcial negativa) do grupo NCO ocorre, levando a formação do grupo carbamato/uretano.

Dentre as rotas para a síntese de PUs, duas principais são comumente empregadas. As sínteses em uma etapa e em duas etapas são métodos distintos para obtenção de pré-polímeros ou do próprio polímero final (Figura 3). Com o mesmo mecanismo de reação, ambas sínteses são baseadas na polimerização em etapas

(ou policondensação) entre isocianatos aromáticos ou alifáticos e polióis. Na síntese de etapa única, a reação ocorre com a mistura do isocianato, poliól e do extensor de cadeia (se necessário), com a inserção de ambos compostos com grupos hidroxilas na cadeia do pré-polímero. Nesse método não é possível controlar a organização das unidades de monômeros na estrutura, pois os materiais de partida reagem ao mesmo tempo. Para a síntese em duas etapas, apenas o poliól e o isocianato reagem em uma etapa inicial. Na segunda etapa é adicionado o extensor de cadeia (ou um outro poliól), permitindo então controlar a organização da configuração do polímero (BŁAŻEK; DATTA, 2019). Entretanto, se o uso de extensor de cadeia ou mais de um poliól não for cogitado, a reação ocorrerá sempre numa única etapa.

Figura 3 - Síntese de PUs via etapa única (A) e duas etapas (B).

Fonte: Adaptado de Hung, Tseng e Hsu, 2016.

Extensores de cadeia e agentes de entrecruzamento, Figura 4, são empregados para aumentar o tamanho das cadeias e entrecruzá-las, respectivamente, a partir do uso de compostos di- ou tri-funcionais de baixa massa molecular (KLOSS, 2007). O tipo de composto leva a variação da estrutura química, comprimento da cadeia e as propriedades físicas e mecânicas do PU obtido.

Figura 4 - Representação da reação de formação de poliuretanos com ligações cruzadas (a) e na formação de poliuretanos lineares (b)

Fonte: **Autoria própria.**

A utilização de agentes de ligação cruzada leva a poliuretanos de maior rigidez, devido ao entrecruzamento das cadeias poliméricas, enquanto o uso de dióis como extensores leva a estruturas poliuretânicas de maior flexibilidade. O entrecruzamento das cadeias poliméricas pode promover um incremento nas propriedades mecânicas, levando a materiais com características apropriadas para aplicações que exigem boa resistência a tração e a impacto, por exemplo (SZYCHER, 2013).

1.2 Isocianatos

Os isocianatos apresentam grande reatividade em adições de nucleófilos, como aminas e álcoois, aos grupos NCO (KREYE; MUTLU; MEIER, 2013). Essa reatividade é consequência da “deslocalização” de elétrons, conforme formas de ressonância mostradas na Figura 5.

Figura 5 - Formas de ressonância do grupo isocianato

Fonte: **Autoria própria**

As formas de ressonância (Figura 5) evidenciam a alta deficiência de elétrons no átomo de carbono, tornando-o um sítio eletrofílico de elevada reatividade com nucleófilos que contenham um átomo de hidrogênio ativo. Grupos aceptores de elétrons ligados ao grupo NCO, como anéis aromáticos, aumentam a reatividade do grupo NCO devido ao aumento da eletrofilicidade do carbono central, enquanto doadores reduzem a reatividade do grupo NCO. Com isso, isocianatos aromáticos, como MDI polimérico (pMDI) e Tolueno diisocianato (TDI), são mais reativos que isocianatos alifáticos, como o Hexametileno diisocianato (HDI) (Figura 7).

A alta reatividade dos grupos isocianatos possibilita a reação com distintos nucleófilos, gerando diferentes estruturas/grupos químicos. Dentre as reações mais comuns encontradas para os isocianatos, pode-se destacar a síntese de carbamatos (uretanos), ureia e isocianuratos (Figura 6)(BŁAŻEK; DATTA, 2019).

Figura 6 - Reações comuns de isocianatos

Fonte: **Autoria própria.**

Os diisocianatos usados na síntese de poliuretanos são comumente advindos da indústria petroquímica, sendo possível destacar o difenilmetano diisocianato (MDI) e MDI polimérico (pMDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametileno diisocianato (HDI) e isoforona diisocianato (IPDI), apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Isocianatos comumente usados na síntese de poliuretanos e suas respectivas participações no mercado de poliuretanos

*Grupo NCO pode estar ligado nas posições 2 ou 4 do anel aromático; Fonte: Adaptado de **Kreye et al., 2013**.

Os diisocianatos de maior emprego na indústria são os aromáticos, como o MDI e pMDI com participação de 61,3%, e o TDI com 34,1% (Figura 7). Com menor percentagem, os isocianatos alifáticos como o HDI e IPDI, com participação de 3,4% e 1,2%, respectivamente, também são usualmente utilizados na síntese de PUs (KREYE; MUTLU; MEIER, 2013).

Os monômeros de isocianatos, comumente utilizados, apresentam elevada toxicidade, volatilidade e alta reatividade. O desenvolvimento e uso de oligômeros de maior massa molar ou derivados destes surgiram como uma alternativa para favorecer o uso de isocianatos com maior segurança. Os trímeros de isocianatos (isocianuratos), por exemplo, conferem maior estabilidade química e maior pressão de vapor quando comparado aos seus monômeros (CASSALES, 2019). O MDI monomérico, por exemplo, apresenta volatilidade elevada e alta reatividade, precisando ser manuseado com cuidado (em capela, com luvas) por irritar o sistema respiratório. O MDI polimérico (pMDI), além de apresentar boa estabilidade à temperatura ambiente (25 °C), favorece o entrecruzamento e a reticulação de elastômeros de PUs (GANTRADE, 2021).

Dentre os oligômeros de isocianatos, os isocianuratos são compostos de maior estabilidade, devido a formação do anel de 6 membros e que confere maior resistência térmica e mecânica aos materiais produzidos a partir do polímero sintetizado. O uso do trímero de HDI (tHDI) tem sido avaliado, pois além de ser mais seguro e mais fácil de manusear do que o HDI, leva a materiais com boas propriedades óticas e estabilidades térmica e química (CASSALES, 2019; DRIEST et al., 2017).

A busca de PUs bio-baseados e com maior uso de reagentes advindos de recursos renováveis, tem levado à síntese de diisocianatos a partir de matéria prima obtida de biomassa (CHEN; TAI, 2018; HOJABRI; KONG; NARINE, 2010). Hojabri e colaboradores (2009), investigaram a síntese do 1,7-heptametileno diisocianato (HPMDI) a partir do ácido oleico (90%) e usaram o produto na síntese de PUs, em que polióis derivados do óleo de canola foram usados como o reagente hidroxilado (HOJABRI; KONG; NARINE, 2009). Porém a síntese envolve a utilização de muitos reagentes e de valores elevados, capazes de gerar maior impacto ambiental que os isocianatos obtidos através do petróleo.

1.3 Polioli

O outro componente de grande importância aplicado aos PUs, os polióis, apresentam normalmente massa molar entre 500 a 8000 Da, com a presença de hidroxilas terminais. A funcionalidade dessas estruturas é a sua principal característica, mais comumente encontradas entre 2 (dióis) e 3 (trióis). O desenvolvimento de PUs industriais tem se direcionado para o uso de polióis poliéteres, como PEG e PTMEG, e poliésteres, como PEA diol e PBA diol, desde os estudos iniciais (Figura 8), mas os polióis de hidrocarbonetos também apresentam grande contribuição (HUNG, K. C.; TSENG; HSU, 2016).

Figura 8 - Poliéteres e poliésteres usados para síntese de PUs

Fonte: **Autoria própria.**

Os PUs obtidos a partir de poliéteres são, de maneira geral, mais flexíveis e o uso de poliésteres, comumente, leva a estruturas mais rígidas, com menor resistência à luz solar, oxidativa e à hidrólise. Já os polióis de hidrocarbonetos podem levar a materiais flexíveis em estruturas de cadeia pequena e linear. Os segmentos originados dos polióis são considerados os flexíveis na estrutura química polimérica dos PUs (HOSSIENY et al., 2017; KLOSS, 2007).

Diferentes polióis podem ser obtidos a partir de biomassas vegetais sem a necessidade de modificações químicas, a exemplo do ácido ricinoleico presente no óleo de mamona (*Ricinus communis*) e a lignina, ou ainda a partir de sínteses como transesterificação e ozonólise de ácidos graxos (WANG et al., 2019). Estes polióis podem ser classificados em três plataformas, de acordo com a sua origem renovável: óleos vegetais, ligninas e carboidratos (GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI; OCHOA-GÓMEZ, 2017).

A plataforma de óleos tem sido uma das mais importantes na produção de novos PUs bio-baseados, na obtenção tanto de estruturas funcionalizadas com grupos OH quanto moléculas base para a obtenção de poliéter polióis, como o glicerol. Destaca-se o óleo de mamona (*castor oil*, CO), pois o seu emprego como poliól não necessita de etapas de reações de modificações e ainda apresenta grande disponibilidade (GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI; OCHOA-GÓMEZ, 2017; NOREEN et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2015).

O CO é um dos óleos mais comerciais da plataforma de polióis (WANG et al., 2019), tendo o Brasil como um dos principais produtores e a Índia como líder mundial em sua produção (BRESOLIN, 2014). CO é composto principalmente pelo triglicerídeo do ácido ricinoleico (aproximadamente 90%), sendo ainda os outros 10% relacionados aos ácidos linoleicos e oleicos (OLIVEIRA, 2014), representados na Figura 9.

Figura 9 - Ácidos graxos presentes no óleo de mamona: (a) triglicerídeo do ácido ricinoleico, (b) ácido oleico e (c) ácido linoleico.

Fonte: Adaptado de Oliveira, 2014.

O ácido ricinoleico apresenta 18 carbonos com uma insaturação no C₉ e um grupo hidroxila no C₁₂. Este grupo difere o ácido ricinoleico dos outros ácidos graxos encontrados no CO, o qual o torna um interessante poliól na forma nativa (sem a necessidade de reações para inserção de grupos OH) para a síntese de PUs. O ácido ricinoleico/CO apresenta excelentes propriedades como resistência a água e flexibilidade, e tem sido usado como agente de dispersão na síntese de PUs.

(CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020), na obtenção de filmes e de espumas poliuretânica (SAWPAN, 2018).

Como único componente de uma das plataformas de polióis (plataforma de lignina), a lignina é uma macromolécula rica em grupos hidroxilas e pode ser convertida em diferentes polióis através de reações de oxipropilação, sendo atraente por sua grande disponibilidade na biomassa lignocelulósica. As cadeias fenilpropanóides da lignina (Figura 10) conferem elevada rigidez à macromolécula, favorecendo a obtenção de PUs com alta resistência mecânica e de baixo custo (ALINEJAD et al., 2019; CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020; OLIVEIRA et al., 2015; WANG et al., 2019).

Figura 10 - Estrutura reduzida da lignina

Fonte: **Autoria própria.**

No geral, a plataforma dos carboidratos envolve uma vasta gama de moléculas obtidas a partir da hidrólise do amido, celulose e hemiceluloses, para a obtenção de monossacarídeos e, conseqüentemente, reações de modificação estrutural. Após pré-tratamento e deslignificação da biomassa lignocelulósica, os carboidratos podem ser transformados em diferentes polióis a partir do processo de fermentação envolvendo bactérias distintas. O 1,3-propenodiol, de grande aplicação na obtenção de poliésteres polióis, pode ser obtido a partir de D-glicose utilizando *E. coli* geneticamente modificada, enquanto polihidroxialcanoatos (PHAs), uma importante classe de biopoliésteres, são obtidos a partir de diferentes bactérias (como *Bacillus megaterium* e *Pseudomonas oleovorans*), ambos por processos de fermentação (DEBUISSY; POLLET; AVÉROUS, 2018).

Apesar do grande uso da plataforma de carboidratos para a geração de monômeros para consequentes sínteses de polímeros gerados a partir destes, a utilização de polímeros naturais como o amido e a celulose, em uso direto como poliol, ainda apresenta exploração restrita na síntese de PUs.

1.3.1 Celulose

Polímero mais abundante do planeta, a celulose está presente como macromolécula principal na parede celular de plantas superiores. Sua produção também pode ser realizada por outros organismos, como algas, bactérias, fungos e protozoários (GONG; MO; LI, 2018; THONGSOMBOON et al., 2018; WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010). A celulose foi descoberta pelo químico francês Anselme Payer em 1838, que então isolou e determinou sua fórmula molecular. Porém a determinação estrutural só foi possível em 1920, com os estudos de Hermann Staudinger, já sendo conhecida a presença da glicose como unidade polimérica (ZUGENMAIER, 2008).

As cadeias lineares de tamanhos variáveis de unidades β -D-anidroglicopirranose formam a macromolécula da celulose e são unidas pela ligação glicosídica β -1,4 (Figura 11), envolvendo um átomo de oxigênio e os carbonos C₁ e C₄ de diferentes unidades (RODRIGUES, 2014; ZUGENMAIER, 2008). A estrutura da celulose, através dos seus arranjos e sua estrutura química, dirige sua reatividade. Os grupos hidroxilas ligados aos carbonos C₆, C₂ e C₃ (Figura 11) podem reagir atuando como nucleófilos ou em reações de oxidação. A ordem de reatividade comumente descrita na literatura é: OH (C₆) >> OH (C₂) >> OH (C₃) (XU et al., 2018). O grupo OH no C₆ tem maior reatividade por estar ligado a um carbono primário, o qual tem menor impedimento estérico. A participação do OH (C₃) em ligação hidrogênio intramolecular dificulta sua reação, frente ao grupo OH no C₂ (CREDOU; BERTHELOT, 2014; RODRIGUES, 2014).

Figura 11 - Representação da estrutura da celulose e das ligações hidrogênio presentes entre as cadeias de celulose (intermoleculares em vermelho) e nas unidades de anidroglicose (intramoleculares em preto)

Fonte: **Credou e Berthelot (2014)**

As ligações hidrogênio intramolecular e intermolecular que ocorrem entre os grupos hidroxilas (Figura 11), a composição química e a conformação das cadeias da celulose são responsáveis pelo domínio cristalino altamente ordenado (WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010).

Os polimorfos da celulose são designados como celulose I, celulose II, celulose III e celulose IV. As diferenças destes podem ser observadas nas distintas dimensões unitárias das formas polimórficas, dependentes das condições em que as regiões cristalinas foram formadas (GONG; MO; LI, 2018). Grande parte das celulosas nativas consistem em celulose I, com poucas exceções, sendo que as outras variantes são formas cristalinas obtidas por processos artificiais. O tratamento com solução alcalina e posterior lavagem com água (mercerização) da celulose I leva a celulose II, destacadas na Figura 12, e leva a alteração da orientação das cadeias de paralela para antiparalela (SOUZA, 2019). A mudança nestes polimorfos pode ser observada entre as ligações hidrogênio ao longo do eixo a-c, destacado na Figura 12, as quais também indicam a conversão dos polimorfos I em II. Para a celulose I a ligação hidrogênio intermolecular entre o OH no C₃ e o OH do C₆ está numa conformação paralelamente ao eixo. A ligação hidrogênio passa a ser entre o OH no C₂ e o OH do C₆ quando ocorre a conversão para a celulose II, de modo que conformação da cadeia torna-se antiparalela. Esse polimorfo é termodinamicamente mais estável do que a celulose I e o processo é irreversível (NAGARAJAN et al., 2017).

Figura 12 - Polimorfos da celulose I e celulose II

Fonte: **Nagarajan et al., 2017.**

A celulose III envolve o tratamento com aminas ou amônia líquida a partir da celulose nativa ou celulose II, enquanto a celulose IV é classicamente formada pelo recozimento da celulose III em glicerol (CHEN, 2014; GONG; MO; LI, 2018; WERTZ; BÉDUÉ; MERCIER, 2010).

A celulose tem sido amplamente explorada devido a sua biodegradabilidade, disponibilidade e diferentes características, como propriedades mecânicas (em fibras, por exemplo) e modificações químicas (derivados de celulose) (ÇANKAYA; TEMÜZ; YAKUPHANOGLU, 2018; GONG; MO; LI, 2018; THONGSOMBOON et al., 2018). Entre os tipos de celulose, pode-se destacar a fibra de celulose, celulose microfibrilada, microcristalina e nanocristalina.

A celulose microcristalina (*Microcrystalline cellulose*, MCC), que corresponde a uma "celulose parcialmente despolimerizada", é obtida principalmente através da hidrólise ácida de polpas químicas branqueadas (HAMAD; MIAO; BECK, 2019; KATAKOJWALA; MOHAN, 2020). A MCC tem sido utilizada como aditivo na indústria de alimentos (TRACHE et al., 2014), agente de reforço em compósitos poliuretânicos (RAMIRES et al., 2020), excipiente com capacidade eficiente na entrega de medicamentos (VIERA-HERRERA et al., 2020), entre outros. A ampla possibilidade

de aplicação, assim como sua biodegradabilidade e não toxicidade, tem colocado a MCC em destaque na exploração de suas propriedades reológicas, físicas e mecânicas (KATAKOJWALA; MOHAN, 2020).

Compósitos poliuretânicos sintetizados a partir de CO, IPDI e carga de 2% de MCC como reforço apresentou maior resistência mecânica, comparado ao material sem celulose, além de elevada viabilidade celular (VILLEGAS-VILLALOBOS et al., 2018). Artigos têm mostrado o uso de estruturas de celulose como um extensor de cadeia para a formação de PUs em reações que ocorrem na presença de solvente, usando uma baixa concentração de celulose na formulação do polímero, e com posterior formação de filmes por evaporação de solvente (IKHWAN et al., 2017; SOLANKI; THAKORE, 2015). De acordo com o conhecimento que se dispõe no momento, é inédita a abordagem do presente estudo, em que se usou variadas proporções de celulose como poliól na síntese de PUs, na ausência de catalisador e solvente, com simultânea formação de filmes.

1.4 Poliuretanos bio-baseados

Os poliuretanos bio-baseados têm emergido no mercado de PUs, devido a demanda por materiais sustentáveis em diversos setores. Para os próximos 5 anos (2021-2026), é esperado um crescimento de 6% neste mercado, com desenvolvimento de materiais para a construção civil e embalagens, por exemplo (MORDOR INTELLIGENCE, 2021).

No geral, a modificação principal na formulação de PUs bio-baseados esta na utilização de polióis de origem renovável. Tendo em vista a disponibilidade e o baixo custo, óleos vegetais, ligninas e polímeros derivados de carboidratos são os polióis em destaque na síntese de PUs bio-baseados (ALINEJAD et al., 2019; GALBIS et al., 2017; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI; OCHOA-GÓMEZ, 2017).

Além da substituição dos polióis, o desenvolvimento de PUs de base biológica e/ou livre de solventes e catalisadores tem se destacado nas últimas décadas, visando menor impacto ambiental e, idealmente, baixo custo, biodegradabilidade e outras vantagens em relação aos processos em que são utilizados compostos de origem fóssil (LYU et al., 2019; NOREEN et al., 2016). Lu e colaboradores prepararam PUs livres de solventes a partir de PEG e tHDI, para o armazenamento de energia solar térmica (LU et al., 2019). Em outro artigo, dois PUs diferentes [poli (PCL1,4-

butanodiol-uretano) PCBU e poli (PCL 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindano-uretano) PCTU] foram preparados usando policaprolactona diol (PCL-diol) e 4,4'-metilenobis (ciclohexil isocianato) (HMDI) em dimetilformamida (DMF). Os autores usaram uma polimerização sem catalisador e um processo ambientalmente amigável, com apenas DMF como solvente, para produzir elastômeros de PUs (LUO et al., 2020). Poliuretanos bio-baseados também foram sintetizados a partir do CO, lignina kraft e pMDI, com formação simultânea de filme, livre de catalisador e de solvente (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020).

Diferentes PUs preparados com recursos renováveis, sintetizados a partir de CO e/ou com a presença de celulose (como reforço ou como agente de entrecruzamento), apresentaram boa biocompatibilidade, com baixa toxicidade ou ainda não tóxico. Os poliuretanos sintetizados a partir de diferentes concentrações de CO, PEG e IPDI como diisocianato, indicaram ser promissores bioadesivos cirúrgicos e com viabilidade celular moderada, ou seja, uma citotoxicidade intermediária (SU et al., 2019). Nanocompósitos híbridos de celulose/PU, preparados para obtenção de materiais com propriedades de memória de forma (material capaz de recuperar a sua forma inicial, após serem deformados em uma forma temporária com um estímulo externo), apresentaram potencial aplicação no campo biomédico (URBINA et al., 2019). Compósitos de PU à base de CO e IPDI, com 2% de celulose (MCC e CNC), apresentaram alta viabilidade celular (não toxicidade), indicando um material promissor para aplicação biológica (VILLEGAS-VILLALOBOS et al., 2018).

Destaca-se nesse estudo a utilização de MCC e óleo de mamona como polióis, na ausência de solventes e catalisadores, tendo como meta a obtenção de materiais bio-baseados a partir de alta concentração do principal componente da biomassa lignocelulósica, a celulose.

1.5 Reforço de poliuretanos com celulose nanocristalina

A formulação de compósitos, isto é, a utilização de uma matriz polimérica com um agente de reforço, tem sido uma estratégia para melhorar as propriedades mecânicas de materiais poliméricos. Desde o relato promissor da utilização de CNC como reforço em matriz a base de látex (FAVIER et al., 1995), a aplicação de CNC tem atraído atenção para o desenvolvimento de nanocompósitos (MIAO; HAMAD, 2019).

Nanocristais de celulose ou celulose nanocristalina (CNC) são isolados a partir de fibras de celulose por meio do processo de hidrólise ácida das cadeias de celulose, levando a formação de nanoentidades cristalinas em forma de bastonetes (SANTAMARIA-ECHART et al., 2016). Suas dimensões variam, normalmente, de 3 a 5 nm de espessura e 20 a 50 nm de comprimento, dependendo da fonte e das metodologias usadas (CHOWDHURY et al., 2018).

Formulações de filmes compósitos poliuretânicos com a adição de CNC são relatados na literatura, levando a materiais com melhores propriedades mecânicas quando comparados às suas matrizes isoladas (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020; MARCOVICH et al., 2006; RAMIRES et al., 2020; SANTAMARIA-ECHART et al., 2017). A dispersão de CNC na matriz polimérica é um desafio comum em sua aplicação, devido a tendência de os nanocristais aglomerarem. Isso influencia, significativamente, o desempenho mecânico do material (MIAO; HAMAD, 2019).

Nanocompósitos foram sintetizados a partir de policaprolactona-b-politetradidrofurano-b-polycaprolactono diol, HDI e 1,4-butanodiol, componentes da matriz, com a incorporação de diferentes porcentagens de CNC (0,5 a 30%). A presença, por exemplo, de 1.5% de CNC foi capaz de elevar a resistência a tração na ruptura em cerca de 20%, comparado ao PU de partida, não reforçado (RUEDA et al., 2013).

As vantagens da CNC quanto a sua biodegradabilidade, reciclabilidade, renovabilidade, biocompatibilidade e disponibilidade comercial, levaram ao seu uso na formulação de nanocompósitos poliuretânicos sintetizados a partir de CO, ácido tartárico e IPDI, reforçados com CNC, para a produção de filmes. Os compósitos apresentaram maior dureza, menor deformação plástica e maior resistência ao desgaste físico, quando comparado às PUs não reforçada (HORMAIZTEGUI et al., 2020).

No presente estudo a CNC, não modificada quimicamente, foi usada como componente de filmes compósitos, formados simultaneamente às sínteses de PUs realizadas a partir de CO, MCC e tHDI, visando avaliar a sua atuação como agente de reforço.

1.6 Filmes

Os filmes correspondem a uma das principais aplicações no mercado de PUs, e continuam em destaque no desenvolvimento de novos materiais poliuretânicos. As excelentes propriedades dos PUs, como resistência química, à abrasão e a risco, além da flexibilidade e tenacidade, tornam os filmes de PUs atrativos para diferentes aplicações (KONIECZNY; LOOS, 2019).

Algumas aplicações de filmes poliuretânicos incluem equipamentos de proteção, embalagens, película para bloqueio de luz e barreira de gases, revestimento de tubos e mangueiras, bem como aplicações biomédicas (AMERICAN POLYFILM, 2021; KONIECZNY; LOOS, 2019).

Diversos filmes de PUs bio-baseados têm sido desenvolvidos, seguindo a tendência de sínteses de materiais ambientalmente amigáveis. Um eletrólito polimérico foi preparado a partir de filme de PU com éster hidroxilado de azeite de dendê, MDI e iodeto de lítio. O material apresentou boa condutividade e potencial aplicação em células fotoeletroquímicas (SU'AIT et al., 2013). Filmes lignopoliuretânicos foram sintetizados com a adição lignina, CO e pMDI, com potencial uso como embalagens (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020). Konieczny e Loss (2019) preparam filmes de PUs a partir de dextrina (carboidrato), com método simples e de tempo reacional baixo (KONIECZNY; LOOS, 2019).

PUs com polióis distintos, CO e polipropileno glicol, foram sintetizados utilizando celulose como agente de entrecruzamento, usando como solvente tetrahidrofurano (THF). Os filmes obtidos apresentaram bons resultados de biodegradabilidade e biocompatibilidade, com potencial uso em sistemas de liberação de fármacos (SOLANKI; MEHTA; THAKORE, 2014). A exemplo do artigo citado anteriormente, a celulose microcristalina, nanocristalina ou em fibra (IKHWAN et al., 2017), tem sido considerada em geral, como agente de reforço em compósitos (VILLEGAS-VILLALOBOS et al., 2018). O uso da MCC como principal poliól na síntese de poliuretanos, até onde vai o nosso conhecimento, não é descrito na literatura. Destaca-se o uso de altas concentrações de MCC como poliól neste estudo, para a avaliação das propriedades promovidas pelo seu uso na formulação de poliuretanos.

A biocompatibilidade é a habilidade de um material estar em contato com um sistema vivo (frequentemente células) sem produzir um efeito adverso (VERT et al., 2012). Essa propriedade pode ser expressa como viabilidade celular ou citotoxicidade,

esta última pode ser classificada como alta (<30%), moderada (30-60%), leve (60-90%) ou não citotóxica (> 90%), usando um controle como padrão (DIOGUARDI et al., 2015). Conhecer a biocompatibilidade de PUs tem sido relevante, pois muitos materiais poliuretânicos, com destaque aos bio-baseados, possuem elevado potencial para a aplicação biomédica, como em curativos (BUŽAROVSKA et al., 2019) e implantes (LIM et al., 2013).

Visando explorar a aplicação de celulose na síntese de PUs bio-baseados, MCC foi associada ao óleo de mamona (ação como poliól e dispersante), além de pMDI e tHDI, sendo as sínteses realizadas na ausência de solventes e catalisadores, com simultânea formação de filmes.

Objetivos

Desenvolver novos poliuretanos bio-baseados a partir do uso, como polióis, de celulose microcristalina e do triglicerídeo do ácido ricinoleico contido no óleo de mamona, na ausência de solvente e catalisador, com simultânea formação de filmes, buscando materiais obtidos a partir de alto teor de reagentes oriundos de fontes renováveis.

De forma específica, os objetivos podem ser descritos como:

- Síntese de diferentes poliuretanos utilizando os diisocianatos aromático (pMDI) e alifático (tHDI), como polióis celulose microcristalina (MCC) em diferentes proporções (20 – 80%, a depender do tipo de diisocianato usado), e o triglicerídeo do ácido ricinoleico contido no óleo de mamona, o qual atua também como dispersante no meio reacional, com simultânea formação de filmes;
- Formação de filmes simultaneamente às sínteses de PUs realizadas, usando MCC, óleo de mamona e tHDI como reagentes, com adição de celulose nanocristalina;
- Avaliação de propriedades dos filmes obtidos, incluindo a citotoxicidade.

Estruturação da tese

Os estudos desenvolvidos nesta tese foram descritos em três capítulos distintos. Desta forma, cada capítulo apresenta uma breve introdução referente ao que foi desenvolvido, a parte experimental, os resultados obtidos e a respectiva discussão, bem como as conclusões parciais sobre o que foi alcançado, conforme descrito abaixo:

- ✚ **Capítulo 1:** Filmes-PUs bio-baseados formados simultaneamente às sínteses realizadas a partir de celulose microcristalina, óleo de mamona e difenilmetano diisocianato polimérico;
- ✚ **Capítulo 2:** Filmes-PUs bio-baseados formados simultaneamente às sínteses realizadas a partir de celulose microcristalina, óleo de mamona e do trímero de haxametileno diisocianato, com elevada concentração de celulose;
- ✚ **Capítulo 3:** Filmes-PUs compósitos formados simultaneamente às sínteses realizadas a partir de celulose microcristalina, óleo de mamona, e o trímero de haxametileno diisocianato, reforçados com celulose nanocristalina;

Capítulo 1. Filmes-PUs bio-baseados formados simultaneamente às sínteses realizadas a partir de celulose microcristalina, óleo de mamona e difenilmetano diisocianato polimérico

1.1 Introdução

Neste capítulo, inicialmente, relata-se a caracterização dos reagentes usados na síntese de poliuretanos bio-baseados, ou seja, MCC, CO e pMDI.

Filmes foram obtidos simultaneamente às sínteses a partir de diferentes concentrações de MCC (20 - 60%) em relação ao CO, à temperatura ambiente e, para algumas concentrações, acima desta. Reporta-se a caracterização dos filmes obtidos, quanto às suas propriedades mecânicas (resistência e módulo de tração, alongamento na fratura e análise dinâmico-mecânica), morfológicas, físico-químicas e de citotoxicidade.

Destaca-se o emprego de alto teor de matéria-prima de origem vegetal, com foco na obtenção de PUs a partir do mais alto teor de MCC possível, utilizando o diisocianato comercial pMDI. Este estudo, até onde se conheça, é inovador e sem precedentes.

1.2 Materiais e Métodos

MCC foi adquirida da empresa Valdequímica (São Paulo - SP) e utilizada nas sínteses de poliuretanos. O CO (índice de hidroxila = 155 mg KOH/g e massa molar numérica média, M_n , de 980 g/mol) foi adquirido da empresa Azevedo Indústria e Comércio de Óleos LTDA (Itupeva-SP). O difenilmetano diisocianato polimérico Desmodur 44V20L (pMDI) foi gentilmente cedido pela Indústria Covestro (São Paulo - SP). Cuproetilenodiamina (CUEN) de marca QUELL (São Paulo - SP) foi usada.

1.2.1 Caracterização de MCC, CO e pMDI

MCC foi caracterizada *via* viscosimetria (massa molar média), espectroscopia na região do infravermelho (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). CO e pMDI foram caracterizados *via* FTIR e TGA.

1.2.1.1 Determinação da massa molar média

A determinação da massa molar média de MCC foi realizada utilizando o Viscosímetro AVS-350 Schott-Geräte (Alemanha), e CUEN como solvente na dissolução da mesma. Soluções com 20 mL de CUEN e aproximadamente 30 mg de MCC foram utilizadas. As medidas foram realizadas em triplicatas de amostras e de leituras, adquiridas a partir do tempo de escoamento da solução no capilar de vidro (Ubbelohde, $f = 0.63$ mm) utilizado no equipamento.

A massa molar média (MM_{vis}) foi determinada seguindo os procedimentos da TAPPI T230 om-08 (KASCHUK et al., 2017; TAPPI, 2008). O grau médio viscosimétrico (GP_{vis}) foi utilizado para obter a MM_{vis} a partir da Equação 1.

$$MM_{vis} = GP_{vis} \times 162 \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo que 162 corresponde a massa de uma unidade de anidroglicose (UAG).

1.2.1.2 Difração de raios X

A determinação do índice de cristalinidade para MCC foi realizada a partir da técnica de DRX, usando um difratômetro de raio X D8 Advance da Bruker (EUA) equipado com detector LynxEye. A amostra foi previamente levada à estufa por 24h à 105 °C, colocada em dessecador para a estabilização da temperatura por 20 min e analisada na forma de pó.

Medidas foram feitas com ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 5 a 60°, com um passo de 0,02 graus e tempo de irradiação de 0,5 s por passo. O índice de cristalinidade foi obtido a partir dos difratogramas gerados, determinado *via*

metodologia de DOC (do inglês, *Degree of Crystallinity*), usando o software DIFFRAC EVA, versão 4.2 (BRUKER) para os cálculos. Essa metodologia é realizada medindo-se a Área global (área total) e a Área reduzida (área relacionada aos picos). A partir desta relação, se obtém o grau ou % Amorficidade, Equação 2, e a partir deste, o grau ou % Cristalinidade (DOC), Equação 3.

$$\% \text{ Amorficidade} = \frac{\text{Área total} - \text{Área do pico}}{\text{Área total}} * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\% \text{ Cristalinidade} = 100 - \% \text{ Amorficidade} \quad (\text{Eq. 3})$$

1.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de MCC foi realizada no equipamento Zeiss-Leica modelo 440 (Alemanha), com aceleração de elétrons de 20 kV. Aproximadamente 1 mg de MCC foi pulverizada sobre fitas de carbono inseridas em porta amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro (20 µm), com auxílio do metalizador BAL-TEC, modelo MED 020.

1.2.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Para a espectroscopia na região do infravermelho as amostras foram previamente secas em estufa a 105°C por 4h. O espectro de MCC foi adquirido no FTIR IRAffinity-1 Shimadzu (Japão), no intervalo de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, acúmulo de 32 varreduras, utilizando pastilhas de KBr, com 1 mg de MCC e 100 mg do sal citado. Os espectros para CO e pMDI foram obtidos nas mesmas condições citadas anteriormente, porém depositando a amostra entre pastilhas de silício.

1.2.1.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi feita utilizando 8 mg de amostras de MCC, CO e pMDI (secas em estufa por 24h à 105 °C) e inseridas em suportes de platina. As

condições usadas foram atmosfera de N_2 , vazão de 20 mL.min^{-1} , com razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de 25 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. O instrumento SHIMADZU modelo TGA-50 (Japão) foi utilizado para realização da análise.

1.2.2 Filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos bio-baseados usando pMDI

Um conjunto de sínteses de PUs foi realizado, buscando avaliar as propriedades de materiais gerados em diferentes razões MCC/CO, as quais variaram entre 20 e 60% de MCC, considerando a concentração de grupos hidroxila, OH, presentes em ambas substâncias. Desta forma, para todos os filmes foi considerada a razão 1:1 para as reações entre os grupos NCO/OH, tendo como base a concentração de OH (mol g^{-1}) em CO e MCC. O procedimento está apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Procedimento referente às sínteses de PUs-pMDI com simultânea formação de filmes

A quantidade de 25 g de CO foi estabelecida para todas as reações (por ser o componente de maior massa na formulação), visando a obtenção de filmes com massa e dimensões necessárias para as análises realizadas. As porcentagens de MCC foi estabelecida considerando a massa molar 21040 g.mol^{-1} e índice de hidroxila aproximadamente de $18,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de OH.g}^{-1}$ ($389 \text{ mol de OH}/21040 \text{ g de MCC}$), enquanto para CO (massa molar de $977,2 \text{ g.mol}^{-1}$) o teor de $2,763 \cdot 10^{-3} \text{ mol de OH.g}^{-1}$ de CO ($2,7 \text{ mol de OH}/977,22 \text{ g de CO}$).

Em cada reação, 25 g de CO foi colocado em béquer de 50 mL e levado para degasar por 30 min, utilizando um dessecador e bomba a vácuo EDWARDS BRV-12. MCC foi seca por 4h à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa de circulação de ar e adicionada ao CO

desgasado. A mistura foi agitada com auxílio de agitador mecânico por 7 min (2 vezes), e dispersada por 5 min (2 vezes) usando o sonicador Sonics Vibra Cell VC 505 (20 kHz, amplitude de 40% e pulsos de 1 s), intercalando a agitação e a dispersão.

Uma parte da dispersão mencionada foi separada em um béquer e levada para desgasar junto com pMDI por 30 min. Em sequência, a massa de pMDI relativa a concentração de NCO necessária (1:1 NCO/OH) foi adicionada à dispersão de CO/MCC e o sistema foi agitado entre 5-10 min e levado para desgasar por 3-10 min (tempos diferentes foram usados devido as diferentes características da mistura reacional em cada reação). A partir da visualização de que a viscosidade do meio reacional era adequada para espalhamento do mesmo em uma placa de vidro, isto foi realizado usando um extensor de 1 mm, e as reações prosseguiram na superfície da placa para simultânea formação de filmes. Os filmes permaneceram em ambiente com umidade ($30 \pm 5\%$) e temperatura ($25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) controladas.

Também foi avaliado o efeito da temperatura reacional sobre as características dos filmes formados, partindo da mistura reacional contendo 35% de MCC para essa avaliação. As temperaturas de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram aplicadas após o material ser espalhado na placa de vidro, utilizando a estufa. Após este estudo, foi também avaliado a temperatura reacional de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a síntese realizada a partir de 60% de MCC. A seleção de sínteses partindo de 35% e 60% foi feita a partir dos resultados obtidos para os filmes formados a temperatura ambiente.

A Tabela 1 mostra informações sobre o filme controle, apenas usando CO como poliols (PUCOpMDI), e aqueles formados usando também MCC como poliols.

Tabela 1 - Códigos e informações sobre a % de MCC, razão MCC/CO em relação a concentração de hidroxilas, e temperaturas (T) usadas nas sínteses de PUs-pMDI com simultânea formação de filmes

Filmes	MCC (%)	T (°C)	Razão MCC/CO
PUCOpMDI	---	25	---
PU20CEL _{pMDI}	20	25	0,25
PU25CEL _{pMDI}	25	25	0,33
PU30CEL _{pMDI}	30	25	0,43
PU35CEL _{pMDI}	35	25	0,54
PU35CEL70 _{pMDI}	35	70	0,54
PU35CEL90 _{pMDI}	35	90	0,54
PU35CEL100 _{pMDI}	35	100	0,54
PU40CEL _{pMDI}	40	25	0,67
PU45CEL _{pMDI}	45	25	0,82
PU50CEL _{pMDI}	50	25	1
PU55CEL _{pMDI}	55	25	1,22
PU60CEL _{pMDI}	60	25	1,5
PU60CEL100 _{pMDI}	60	100	1,5

***Siglas:** PU = poliuretano; CEL = celulose; CO = óleo de mamona; pMDI = difenilmetano diisocianato polimérico;

Destaca-se que os filmes PUs-pMDI foram submetidos a dissolução em diferentes solventes orgânicos, como tetrahidrofurano, acetona, 1-metil-2-pirrolina, dimetilformamida (DMF), clorofórmio, acetato de etila, diclorometano, dimetilsulfóxido (DMSO) e tetracloreto de carbono. Porém, não ocorreu dissolução e, por isso, análises envolvendo soluções, como cromatografia de exclusão por tamanho (SEC, avaliação de massa molar média) e ressonância magnética nuclear (RMN, avaliação estrutura química), não foram realizadas.

Os valores de porcentagens de MCC e CO (Tabela 1) são relativos à concentração de hidroxilas presentes nesses polióis. Como MCC possui um índice OH muito superior ao de CO, é necessária uma massa superior de CO em relação a

MCC. A Tabela 2 mostra as porcentagens de massa dos reagentes usados nas diferentes formulações de PUs.

Tabela 2 - Porcentagem em massa dos reagentes usados nas diferentes formulações de PUs-pMDI

Filme	Massa de MCC (%)	Massa de CO (%)	Massa de pMDI (%)
PUCOpMDI	---	74,4	25,6
PU20CEL _{pMDI}	2,8	68,0	29,2
PU25CEL _{pMDI}	3,4	66,2	30,4
PU30CEL _{pMDI}	4,3	64,2	31,5
PU35CEL _{pMDI}	5,4	61,7	32,9
PU40CEL _{pMDI}	6,1	59,7	34,2
PU45CEL _{pMDI}	7,2	57,1	35,7
PU50CEL _{pMDI}	8,8	53,9	37,3
PU55CEL _{pMDI}	9,7	51,2	39,1
PU60CEL _{pMDI}	11,6	47,5	40,9

As menções às porcentagens dos polióis referem-se sempre ao mencionado na Tabela 1, considerando as concentrações de OH nos polióis.

1.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros FTIR dos filmes foram obtidos no mesmo equipamento descrito no item 1.2.1.4, porém utilizando o modo de reflexão atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance*, ATR), no intervalo de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, acúmulo de 32 varreduras, com amostras com área de aproximadamente 3 cm x 1 cm.

1.2.2.2 Difração de raios X

Os filmes PUCOpMDI, PU20CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU50CEL_{pMDI}, PU60CEL_{pMDI}, e PU60CEL100_{pMDI} foram selecionados para análise via

difração de raios X, devido a impossibilidade de analisar todos os filmes gerados. O critério para seleção foi contemplar toda a extensão da variação do teor de MCC na formulação das PUs que geraram os filmes.

As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (Manaus, AM), usando o equipamento modelo BRUKER D2 Phaser diffractometer (BRUKER AXS, Alemanha), equipado com fenda de 0,6 mm, faca de 3 mm, tubo de radiação de Cu ($k\alpha = 0,15406$ nm, 30 kV, 10 mA), com passo de $0,02^\circ$ e intensidades registradas por 0,5 s em cada passo.

Os cálculos de cristalinidade (Crl, do inglês Crystallinity Index), foram baseados na metodologia descrita no item 1.2.1.2.

A dimensão média dos cristalitos pode ser avaliada pela equação de Scherrer, Equação 4 (BISHNOI; KUMAR; JOSHI, 2017).

$$L = [k_s \lambda] / [(\cos \theta) b] \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo L a dimensão média dos domínios ordenados (cristalinos), k_s uma constante do fator de forma no intervalo 0,8-1,2 (tipicamente igual a 0,9), λ o comprimento de onda do raio X, b a largura do pico e θ o ângulo de Bragg.

1.2.2.3 Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível

Os espectros na região ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos usando um espectrofotômetro JASCO modelo V-630 (Japão), varrendo de 300 nm até 800 nm, com dimensões da amostra de aproximadamente 3 cm x 1,2 cm. Para evitar a interferência das espessuras dos materiais ($0,67 \pm 0,02$ mm a $0,87 \pm 0,01$ mm), as absorbâncias foram normalizadas a partir da Equação 5.

$$\text{Normalização} = \frac{\text{absorbância}}{\text{espessura}} \quad (\text{Eq. 5})$$

A transmitância foi obtida através dos valores de absorbâncias normalizados na Equação 5, a partir da Equação 6, derivada da equação de Lambert-beer (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2014).

$$\text{Transmitância} = 10^{-\text{absorbância normalizada}} * 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

O comprimento de onda em 750 nm foi selecionado para comparar a variação da transmitância (%) entre os filmes formados.

1.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica de luz polarizada

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no equipamento Zeiss-Leica modelo 440 (Alemanha), aceleração de elétrons de 20 kV. Para as análises da superfície dos filmes, as amostras foram cortadas com comprimento e largura de 1 cm. Nas análises fractográficas, as amostras foram cortadas com comprimento de 3 cm e largura de 0,5 cm, inseridas em nitrogênio líquido por 10 min e submetidas a fratura utilizando pinças metálicas. Todas as amostras foram colocadas sobre fitas de carbono inseridas em porta amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando o metalizador BAL-TEC, modelo MED 020.

As análises de microscopia de luz polarizada foram realizadas utilizando o microespectrômetro modelo CRAIC PV 20/30 (EUA), a partir da lente objetiva de 40X e variação do ângulo de luz de 0 – 90°. As amostras PUCOpMDI, PU25CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU35CEL100_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU45CEL_{pMDI} e PU55CEL_{pMDI} foram selecionadas, a partir de resultados prévios, cortadas com 1 cm x 1 cm e depositadas sobre uma lâmina de vidro.

1.2.2.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada de forma similar ao descrito no item 1.2.1.5, porém com intervalo de temperatura de 25 a 900 °C para os PUs-pMDI com temperatura de síntese ambiente e de 25 a 800 °C para os filmes formados a partir de sínteses realizadas a temperaturas acima da ambiente.

1.2.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada usando um DMA Thermal Analyzer Q800 (TA Instruments, EUA) equipado com pinças no modo tensão para filmes, com corpo de prova medindo aproximadamente 5,2 mm x 6,3 mm x 0,70 mm (distância entre as pinças x largura x espessura), com 20 μ m de amplitude de oscilação, pré-carga de 0,01 N, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 °C/min (de -100 °C a 150 °C). Pelo menos três amostras foram testadas para cada filme.

1.2.2.7 Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) usando o equipamento DMA Thermal Analyzer Q800 (TA Instruments, EUA), no modo de tensão de filmes com variação de 1 N.min⁻¹ até 18N, pré-carga de 0,001 N, pinça de tensão para filmes e dimensões aproximadas de 5,2 mm x 1,15 mm x 0,7 mm (distância entre as pinças x largura x espessura). Pelo menos três amostras foram testadas para cada filme, os quais foram mantidos em ambiente com umidade (30 $\pm$ 5%) e temperatura controladas (25 $\pm$ 2 °C).

1.2.2.8 Ângulo de contato

Os ângulos de contato dinâmicos foram avaliados através da medida entre a gota de água deionizada e os filmes (RODRIGUES, 2014). O goniômetro CAM 200 da KSV Instruments (Finlândia), equipado com uma câmera e um sistema de gravação (Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP), foi usado para as medidas. Uma gota de água deionizada (4 μ L) foi depositada sobre a superfície dos filmes de PUs (1 cm x 1 cm) e a variação do ângulo de contato foi obtida a partir de 300 medidas (1 *frame.s*⁻¹), realizada em triplicata.

Os ângulos de contato foram calculados a partir de uma tangente ajustada ao contorno da gota no ponto de contato entre o filme e o líquido, usando análise de imagem digital, sendo o cálculo feito de forma automatizada pelo *software* do equipamento.

1.2.2.9 Teste de Intumescimento

O teste de intumescimento foi preparado de acordo com os procedimentos descrito por Cassales e colaboradores, com modificações (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020). Triplicatas de amostras de cada filme, com dimensões 5 mm x 5 mm, foram cortadas e separadas. As amostras foram previamente pesadas e inseridas em frascos com 7 mL de DMF a temperatura ambiente. Após 5 dias, os filmes foram secos em papel toalha e novamente pesados. A taxa de intumescimento (S%) foi calculada de acordo com a Equação 7 (JIA et al., 2015).

$$S\% = \frac{M - M_0}{M_0} * 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

Sendo M = massa do polímero inchado (g) e M_0 = massa do polímero seco (g).

1.2.2.10 Viabilidade celular

A viabilidade celular dos poliuretanos, análise de biocompatibilidade, foi avaliada a partir da citotoxicidade *in vitro*, de acordo com a norma ISO 10993-5:2009 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2009). Os filmes PUCOpMDI, PU30Cel_{pMDI}, PU60Cel_{pMDI} e PU60Cel100_{pMDI} foram selecionados, devido a impossibilidade de analisar todos os filmes gerados. O critério para seleção foi contemplar toda a extensão da variação do teor de MCC na formulação das PUs que geraram os filmes. Amostras, com dimensões 1 cm x 1cm, foram inseridos em envelopes autosselantes e esterilizadas em autoclave por 20 min à 120 °C, sendo posteriormente adicionadas à uma placa contendo 2,5 mL de meio de cultura DMEM (*Dulbecco Modified Eagle's Medium*) suplementado com 5% de soro fetal bovino (SFB), mantida em condição padrão de cultura (37 °C, 5% CO₂ e umidade) por 1 e 7 dias.

Suspensões de células de fibroblasto da linhagem HDFn (*Human Dermal Fibroblasts, neonatal* - Invitrogen), cultivadas em meio de cultura DMEM suplementado com 10% de SFB, ao atingirem confluência de 80% foram transferidas para placas com densidade de $2 \cdot 10^4$ células por poço e mantidas em condições padrão de cultura. Após 24h, as células foram lavadas por duas vezes com PBS, adicionadas ao extrato no qual os filmes (retirados) foram inseridos (100 µL por poço) e mantidas

por 24h. Então, o meio ao qual as células estavam presentes foi incubado com solução MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromide)) de 1 mg.mL⁻¹ por 4h à 37 °C. Os cristais de Formazan (coloração violeta) formados foram mensurados a partir de espectrofotometria UV-Vis. A viabilidade foi realizada de forma indireta, sem o contato dos filmes com as células.

A viabilidade celular foi determinada em comparação ao grupo controle, que permaneceu incubado com meio DMEM suplementado com 5% de SFB, sendo expressa como uma porcentagem de células viáveis de acordo com a Equação 8:

$$\begin{aligned} \text{Viabilidade celular (\%)} \\ = \frac{\text{Absorbância das amostras e fibroblatos}}{\text{Absorbância controle}} \times 100 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 8})$$

Os resultados representam a média $\pm$ desvio padrão de dados normalizados para os controles a partir de experimentos com quintuplicatas. A análise estatística foi realizada usando o método *two-way* ANOVA com comparação de Turkey.

1.3 Resultados e Discussão

1.3.1 Caracterização dos reagentes de partida

Os reagentes usados nas sínteses de PUs foram caracterizados a partir de diferentes técnicas, como descrito a seguir.

1.3.1.1 Massa molar média viscosimétrica

O resultado encontrado para a massa molar média viscosimétrica (MM_{vis}) da MCC foi de $21040 \pm 72 \text{ mol.g}^{-1}$, com grau de polimerização viscosimétrico médio (Gp_{vis}) de $130 \pm 0,4$, similar ao encontrado na literatura para MCC (KASCHUK; FROLLINI, 2018). O índice de hidroxila (IH) para MCC foi calculado com base na MM_{vis} , considerando que cada UAG tem massa molar de 162 g.mol^{-1} e apresenta 3 mols de grupos OH. O IH encontrado de $18,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de OH.g}^{-1}$, conforme esperado, mostrou uma elevada concentração de OH quando comparado a outras

macromoléculas, como a lignina com aproximadamente $4 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{OH} \cdot \text{g}^{-1}$ (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020; TOLBERT; AKINOSHO; KHUNSUPAT, 2014).

1.3.1.2 Difração de raios X

MCC foi analisada por difração de raios X, o difratograma está apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Difratograma da celulose microcristalina

O difratograma de raios X mostra a presença de picos característicos da celulose, referente aos planos cristalográficos, ângulos de Bragg (2θ). O pico mais intenso que aparece em $2\theta = 22,6^\circ$ e os outros picos de menor intensidade (Figura 14) são referentes aos planos de reflexão típicos da celulose I (AHVENAINEN; KONTRO; SVEDSTRÖM, 2016; LIN et al., 2013). MCC exibiu CrI de 56%, resultado este similar ao observado na literatura para MCC, de 56,3% (ZHENG et al., 2018).

1.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

MCC foi caracterizada quanto a sua morfologia através da Microscopia Eletrônica de Varredura, Figura 15.

Figura 15 - Micrografias da celulose microcristalina com diferentes ampliações

Nas micrografias (Figura 15) é possível observar que a estrutura fibrosa do material de partida permaneceu na MCC, após a hidrólise ácida que, em escala comercial, a gerou. As fibras apresentaram um formato cilíndrico, com melhor visualização na magnificação inserida a direita.

1.3.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de FTIR para a MCC está apresentado na Figura 16.

Figura 16 - FTIR da celulose microcristalina

O espectro para MCC (Figura 16) apresenta uma banda em 3341 cm^{-1} , relacionada ao estiramento ou deformação axial da ligação O-H, com contribuições de ligações hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 11). A banda em 2897 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação C-H. Já a banda em 1056 cm^{-1} , com absorção intensa, refere-se à deformação axial da ligação C-OH dos anéis de glicose, em 1200 cm^{-1} a deformação da ligação C-O-C e 1400 cm^{-1} para CH_2 (RAMIRES, 2010).

As principais bandas encontradas para o CO na região do infravermelho são descritas na Tabela 3 (RAMIRES, 2010; RISTIĆ et al., 2012).

Tabela 3 - Principais bandas encontradas nos espectros FTIR para o óleo de mamona

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3422	Estiramento da ligação O-H
3013	Estiramento (=C-H) em dupla ligação
2929	Estiramento de ligação C-H (C-H ₂) assimétrica
2858	Estiramento de ligação (C-H ₂) simétrica
1741	Estiramento dos grupos carbonila (C=O) de éster
1455	Deformação angular C-H (C-H ₂)
1167	Deformação axial de ligação C-O de éster
723	Deformação angular fora do plano C-H

Fonte: RAMIRES, 2010; RISTIĆ et al., 2012.

Os espectros na região do infravermelho de CO e do pMDI são mostrados na Figura 17.

Figura 17 - Espectro FTIR de óleo de mamona (a) e do pMDI (b)

O espectro FTIR da Figura 17a apresentou bandas características dos componentes de CO, como apresentado na Tabela 3. A banda em 3422 cm⁻¹ está relacionada com a ligação O-H, em 2929 cm⁻¹ um estiramento assimétrico e em 2858 cm⁻¹ estiramento simétrico, referentes a ligações C-H de CH₂, grupos encontrados na estrutura do CO. A banda em 1741 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação da ligação C=O e em 1167 cm⁻¹ referente a ligação C-O, ambas do grupo éster, presente no principal componente do CO, o triglicerídeo do ácido ricinoleico, Figura 9.

Na Figura 17b é possível observar no espectro FTIR do pMDI uma banda de elevada intensidade em 2275 cm⁻¹, que está relacionada com o grupo isocianato (-N=C=O). A banda em 1522 cm⁻¹ indica a deformação da ligação dupla (C=C) dos

anéis aromáticos, presentes no pMDI. Outras bandas como em 816 cm^{-1} e 3034 cm^{-1} , estão correlacionadas ao anel aromático do pMDI (WONG; BADRI, 2012).

1.3.1.5 Análise termogravimétrica

As Curvas TG e dTG para a MCC, CO e pMDI podem ser observadas na Figura 18.

Figura 18 - Curvas TG e dTG para MCC, CO e pMDI (fluxo de N_2 , vazão de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

A curva dTG de MCC (Figura 18) mostrou um primeiro evento, com pico em 53°C , que pode ser atribuído à perda de água relativa à umidade adsorvida, principalmente, em porções com grupos OH. Até a temperatura de 250°C , pode-se considerar que a MCC apresentou estabilidade térmica, tendo em vista que não houve decomposição térmica. A máxima velocidade de perda de massa ocorreu em torno de

342 °C (temperatura do pico dTG), com a faixa de decomposição no intervalo de 279 – 400 °C.

Reações de termólise ocorrem na celulose (em altas temperaturas, acima de 300 °C) através da clivagem de ligações glicosídicas, ligações C-C, C-H, C-O, assim como pela desidratação (Figura 19) e descarbonilação. Essas reações levam a quebra de ligações em diferentes regiões das cadeias de celulose (RAMIRES, 2010; SCHEIRS; CAMINO; TUMIATTI, 2001).

Figura 19 - Reações de eliminação de água na cadeia de celulose durante a decomposição térmica

Fonte: Scheirs et al., 2001.

Na Figura 19, observa-se reações de eliminação de água partindo de uma unidade repetitiva da celulose (a), envolvendo C₂ e C₃, levando a forma enólica (b) em equilíbrio com a forma cetona (c). A "anidrocelulose" pode sofrer uma reação de transglicosilação, formando um anel de levoglicosana (d) e outra cadeia com uma hidroxila glicosídica (e) a partir de uma nova desidratação. Se a temperatura continua a ser elevada, outras reações de eliminação de água podem acontecer, podendo gerar a estrutura (f), com desidratação intramolecular, e via reação intramolecular

envolvendo o C₆, formando um grupo vinila entre o C₆ e C₅ (g) (RAMIRES, 2010; SCHEIRS; CAMINO; TUMIATTI, 2001).

Para o CO, a temperatura em que a máxima velocidade de perda de massa foi observada em 404 °C (Figura 18), referente à decomposição da cadeia do triglicerídeo do ácido ricinoleico (Figura 9), condizente com o encontrado na literatura (~ 388 °C) (OLIVEIRA, 2014).

A curva dTG do pMDI (Figura 18) apresentou 3 regiões de perda de massa. O primeiro pico em 298 °C é devido a formação inicial do grupo carbodiimida (-N=C=N-), a qual leva à liberação de CO₂. O segundo pico, em 346 °C, pode ser relacionado com a oxidação ou polimerização da carbodiimida, levando a formação da polycarbodiimida e liberação de CO₂. O terceiro pico em 477 °C é relacionado com a decomposição da polycarbodiimida e do grupo carbodiimida, condizente com a região descrita na literatura de aproximadamente 500 °C (DA SILVA et al., 2018; ZHANG et al., 2014).

1.3.2 Caracterização dos filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos usando MCC, CO e pMDI como reagentes

A síntese dos PUs a partir de MCC, CO e pMDI, pode levar às estruturas mostradas na Figura 20. Apesar de a celulose possuir uma cadeia linear, assim como o pMDI (oligômero), a reação entre ambos, envolvendo também o triglicerídeo do ácido ricinoleico, presente no CO, deve gerar uma estrutura química ramificada, que pode levar à entrecruzamentos, físicos, ou envolvendo reação química.

Figura 20 - Mecanismo de reação de poliuretanos a partir de MCC, CO e pMDI, na ausência de solvente e catalisador

O mecanismo de reação de poliuretanos a partir de MCC, CO e pMDI envolve o ataque de um centro nucleofílico, ligado a um átomo de hidrogênio (neste caso o grupo

OH presente na MCC e no CO), ao carbono eletrofílico presente no grupo $-N=C=O$ do isocianato. Uma transferência de próton ocorre do átomo de oxigênio ($H-O^+$) para o átomo de nitrogênio ($N-H$), gerando o grupo carbamato/uretano ($-O-CO-NH-$).

Reações podem ocorrer envolvendo os grupos funcionais livres ($-NCO$ e $-OH$) mostrados na Figura 20, levando a estruturas macromoleculares complexas, ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Representação de possível estrutura macromolecular formada nas sínteses de PUs usando MCC, CO e pMDI como reagentes

Como mostrado na Figura 21, a maior presença de MCC promove um maior número de ligações uretanos na estrutura da macromolécula formada, devido ao grande número de grupos OH na estrutura da MCC, comparado ao CO.

1.3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros FTIR/ATR dos filmes gerados viabilizaram avaliar se os grupos isocianatos foram ou não totalmente consumidos durante as reações que geraram os filmes.

As principais bandas comumente encontradas para ligações uretânicas e para as estruturas típicas de MCC, CO e pMDI (RISTIĆ et al., 2011; WONG e BADRI, 2012; BEHERA et al., 2016; MATHEW et al., 2018), podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais bandas encontradas no espectro de IV para os PUs-pMDI

Número de onda (cm ⁻¹)	Possível atribuição
3340	Estiramento da ligação N-H
3014	Estiramento (=C-H) em dupla ligação no triglicerídeo do ácido ricinoleico
2924	Estiramento (C-H ₂) assimétrico
2854	Estiramento (C-H ₂) simétrico
2275	Estiramento do grupo NCO do pMDI
1728	Estiramento dos grupos carbonila (-C=O) na ligação uretânica (NH-CO-O)
1600	Deformação da ligação dupla (C=C) dos anéis aromáticos do pMDI
1523	Deformação fora do plano da ligação N-H
1310	Deformação axial da ligação C-N
1222	Deformação axial assimétrica de ligação C-O de éster
1046	Deformação axial simétrica de ligação C-O de éster
900-720	Deformação angular fora do plano C-H (anel aromático – pMDI)

Fonte: RISTIĆ et al., 2011; WONG e BADRI, 2012; BEHERA et al., 2016; MATHEW et al., 2018.

Os espectros na região do infravermelho de todos os filmes PUs-pMDI apresentaram semelhanças. A Figura 22 mostra os espectros do PU35CEL_{pMDI} e do PU35CEL100_{pMDI}, sendo os espectros dos demais filmes similares a estes, apresentados no Apêndice A.

Figura 22 - Espectros FTIR para os filmes PU35CEL_{pMDI} e PU35CEL100_{pMDI}

Os espectros na Figura 22 mostram que a utilização de temperatura de síntese de 100 °C após o espalhamento da mistura reacional na placa não levou a alterações na estrutura química que pudessem ser detectadas no espectro FTIR, comparativamente ao filme gerado na síntese realizada a temperatura ambiente, PU35CEL_{pMDI}.

Os filmes PUs-pMDI apresentaram bandas características de grupos uretanos, do esqueleto de celulose e de óleo de mamona, como em 3340, 2924, 1600, 1523 e 1222 cm^{-1} , Figura 22. A banda em 3340 cm^{-1} está relacionada à ligações N-H dos grupos carbamatos formados (SAUCEDO-BALDERAS et al., 2015). A intensidade e largura da banda de OH é, geralmente, observada de 3750 a 3000 cm^{-1} , como no espectro da MCC (Figura 16). A banda observada entre 3500 – 3300 cm^{-1} para os filmes PUs-pMDI são bem definidas e não apresentam “ombros”, o que sugere a não incorporação de absorção de grupos OH, os quais, se presentes, estariam em concentrações insuficientes para promoverem alterações na banda entre 3750 a 3000 cm^{-1} . Em 3014 cm^{-1} é possível observar uma banda relacionada a estiramentos de ligações C=C, com deformações em 1600 cm^{-1} , relacionada aos anéis aromáticos presentes na estrutura do pMDI e nas insaturações da cadeia alifática dos triglicerídeos do óleo de mamona. A banda em 2924 cm^{-1} está relacionada as ligações C-H de carbonos sp^3 presentes no esqueleto da MCC, inserida na estrutura química dos PUs, e em 2856 cm^{-1} a banda referente às ligações C-H de hidrocarbonetos

saturados presentes na cadeia dos componentes de CO (RAMIRES, 2010; WONG e BADRI, 2012).

Bandas relativa aos grupos carbamatos podem ser observadas, em 1728 cm^{-1} referentes à estiramentos de ligações C=O, em 1310 cm^{-1} à deformação axial de ligações C-N, e em 1523 cm^{-1} a deformações fora do plano de ligações N-H, Figura 22. As bandas em 1222 cm^{-1} e em 1046 cm^{-1} são referentes às ligações C-O presentes no grupos uretanos, envolvendo grupos OH (CO e MCC) que reagiram com grupos NCO do pMDI (WONG e BADRI, 2012; MATHEW et al., 2018).

Bandas na região de 2275 cm^{-1} (Figura 22), relativa aos grupos NCO, não foram observadas nos espectros dos filmes, indicando que todo o isocianato foi consumido durante as reações.

1.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias de superfícies para os filmes formados simultaneamente as sínteses de PUs-pMDI, apresentaram uniformidade, sem a visualização de deformações. Para a representação dos filmes, as micrografias de superfície dos filmes PU50CEL_{pMDI} e PU35CEL100_{pMDI} podem ser observadas na Figura 23. Os outros filmes PUs-pMDI exibiram micrografias de superfícies similares aos filmes apresentados.

Figura 23 - Micrografias de superfícies para os filmes PU50CEL_{pMDI} (a) e PU35CEL100_{pMDI} (b)

As micrografias para as superfícies de fratura dos filmes PUCOpMDI, PU25CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU35CEL100_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU45CEL_{pMDI} e PU55CEL_{pMDI} apresentaram características morfológicas similares, e por isso, estão agrupadas na Figura 24.

Figura 24 - Micrografias das superfícies de fratura para os filmes PUCOpMDI (a), PU25CEL_pMDI (b), PU30CEL_pMDI (c), PU40CEL_pMDI (d), PU45CEL_pMDI (e), PU55CEL_pMDI (f) e PU35CEL100_pMDI (g), e as respectivas imagens obtidas no microscópio de luz polarizada

As micrografias das superfícies de fratura para os filmes PUCOpMDI, PU25CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU35CEL100_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU45CEL_{pMDI} e PU55CEL_{pMDI} apresentaram regiões circulares em partes distintas das porções analisadas. Pelo menos parte destas regiões podem corresponder a esferulitas (Figura 24, imagens do microscópio de luz polarizada a direita), estruturas estas que podem ser formadas durante a cristalização de polímeros (CRIST; SCHULTZ, 2016), e no presente estudo podem ter sido formadas durante a respectiva síntese dos PUs e formação dos filmes.

A formação de esferulitas foi observada em poliuretanos compostos por “segmentos rígidos” (*hard segments*, HS), MDI e 1,4-butanodiol, que constituem domínios cristalinos, e de “segmentos flexíveis” (*soft segments*, SS), poli(tetrametileno éter)glicol (PTMG), que normalmente constituem a região não cristalina, através da cristalização por fusão. As esferulitas apresentaram diâmetro de aproximadamente 30 μm (YANAGIHARA et al., 2017). A forma e organização dessas esferulitas são representadas esquematicamente na Figura 25.

Figura 25 - Ilustração esquemática da estrutura morfológica de esferulitas

Fonte: Yanagihara et al., 2017.

Domínios cristalinos podem se organizar gerando fibrilas, as quais podem crescer radialmente a partir de um centro, usualmente com ramificações irregulares, formando esferulitas (Figura 25). Os espaços entre os feixes normalmente

correspondem a domínios não cristalinos (CRIST; SCHULTZ, 2016). Quando os feixes são observados, é possível encontrar os domínios HS empilhados no interior destes, de modo que as regiões SS estão orientadas em direção perpendicular aos domínios HS (YANAGIHARA et al., 2017).

Pelas imagens do microscópio de luz polarizada (Figura 24) é possível observar o desvio de luz de 90° nas bordas das formações esféricas (destacadas nas imagens) e estruturas similares a feixes, indicando possíveis esferulitas. Destaca-se que, a possível presença de esferulitas nos filmes mostrados na Figura 24 não alterou o índice de cristalinidade dos mesmos, em relação aos filmes PUs-pMDI que não apresentaram indicativo de esferulitas (Tabela 15).

O filme PU55CEL_{pMDI} apresentou cavidades, provavelmente formadas após o descolamento de fibras (Figura 24f). O filme PU35CEL100_{tHDI} apresentou regiões com fibras (Figura 24g), indicando frações de MCC que não reagiram completamente. Porém, poucas regiões deste tipo foram observadas. Destaca-se que a presença de fibras oriundas de MCC não reagida não corresponde a aspecto negativo, pois estas podem atuar como reforço nos filmes, impactando positivamente as propriedades mecânicas.

As micrografias para as superfícies de fratura dos filmes PU20CEL_{pMDI}, PU35CEL_{pMDI}, PU35CEL70_{pMDI}, PU35CEL90_{pMDI}, PU50CEL_{pMDI}, PU60CEL_{pMDI} e PU60CEL100_{pMDI} apresentaram características morfológicas similares, e por isso, estão agrupadas na Figura 26.

Figura 26 - Micrografias das superfícies de fratura para os filmes PU20CEL_{pMDI} (a), PU35CEL_{pMDI} (b), PU35CEL70_{pMDI} (c), PU35CEL90_{pMDI} (d), PU50CEL_{pMDI} (e), PU60CEL_{pMDI} (f) e PU60CEL100_{pMDI} (g)

As micrografias das criofraturas dos filmes PU20CEL_{pMDI} e PU35CEL_{pMDI} apresentaram regiões circulares (Figura 26), as quais não apresentaram desvios de luz (o que caracterizaria esferulitas), mas indicou pontos em que se inicia a fratura dos

filmes (BATTJES, 2004). Poucas regiões com fibras semelhantes às encontradas para MCC (Figura 15) foram observadas nos filmes mostrados na Figura 26, indicando que a MCC reagiu majoritariamente para formar o poliuretano. Para os filmes PU35CEL90_{pMDI} e PU60CEL_{pMDI} foi observado cavidades, formadas provavelmente devido a deslocamento de fibras de celulose. Estas também foram visualizadas em baixa quantidade.

Superfícies com relevo desigual foram observadas quando elevadas concentrações de MCC foram usadas como polioli (ex., PU60CEL_{pMDI}), diferente do observado para filmes com menor presença de MCC, como o filme PU20CEL_{pMDI} (Figura 26). Isso sugere que o filme com maior % MCC sofreu uma deformação dúctil (YUWAWECH et al., 2017), devido a maior rigidez da estrutura química, promovida, principalmente, pelas estruturas típicas de MCC (Figura 21).

O filme PU60CEL100_{pMDI} apresentou superfícies onduladas e ranhuradas, similares ao encontrado para filmes lignopoliuretânicos (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020).

1.3.2.3 Difração de raios X

A cristalinidade dos filmes PUs-tHDI foi avaliada por DRX, Figura 27.

Figura 27 – Difratogramas de raios X para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU50CEL_{pMDI}, PU60CEL_{pMDI} e PU60CEL100_{pMDI}

Nos difratogramas foi observado um pico 2θ intenso em aproximadamente $19,5^\circ$, variando entre $19,1^\circ$ (PUCOpMDI) e $19,8^\circ$ (PU60CEL_{pMDI}), e um sinal de baixa intensidade em torno de $7,3^\circ$, atribuídos ao espaçamento interplanar regular de segmentos rígidos (GHOBASHY; ABDEEN, 2016; TROVATI et al., 2010). Os resultados de índice de cristalinidade, para os filmes selecionados, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dimensões médias de cristalitos nos picos observados e índice de cristalinidade (CrI) para os filmes PUs-pMDI

Filmes	Ângulos 2θ ($^\circ$)	Dimensão média (nm)	CrI (%)
PUCOpMDI	7,1	3,1	76
	19,7	1,0	
PU20CEL _{pMDI}	7,6	1,9	76
	19,6	1,0	
PU30CEL _{pMDI}	7,7	2,1	75
	19,6	1,0	
PU40CEL _{pMDI}	7,1	5,9	76
	19,6	1,0	
PU50CEL _{pMDI}	7,9	2,4	74
	19,6	1,0	
PU60CEL _{pMDI}	8,1	2,4	75
	19,8	1,0	
PU60CEL100 _{pMDI}	7,0	4,7	74
	19,9	1,0	

Para os filmes PUCOpMDI (controle), PU20CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI} e PU40CEL_{pMDI} foram observados dois picos 2θ , em torno de $7,5^\circ$ e outro em $19,6^\circ$. Todos os filmes apresentaram dimensões médias dos cristalitos no pico 2θ de $19,6^\circ$ de 1,0 nm, e no pico 2θ de $7,5^\circ$ foi de 3,1 nm para PUCOpMDI, e entre 1,9 e 5,9 nm

para os demais filmes, indicando que neste último pico a presença de MCC pode ter tido maior influência.

Os filmes avaliados apresentaram valores acima de 70%, mesmo para o filme controle (76%), indicando que os segmentos rígidos oriundos do pMDI (Figura 7) são os principais responsáveis pelas regiões cristalinas, mesmo que os mesmos estejam presentes em estruturas com diferentes complexidades, quando se compara a estrutura química gerada pela reação entre CO e pMDI, e as geradas quando parte de CO é substituído por MCC (Figura 21).

Os valores encontrados para os CrI dos PUs-pMDI (74-76%) mostraram que a cristalinidade, considerando os erros embutidos de análise (não mensurados, devido a impossibilidade de analisar mais de uma amostra dos filmes) não variou quando parte de CO foi substituído por MCC como poliol. Quando MCC é considerada como poliol, uma maior presença de estruturas oriundas de pMDI é observada, devido a elevada concentração de OH na MCC, o que requer maior quantidade de grupos NCO para reagir. Mesmo com a maior presença de pMDI, a cristalinidade não foi alterada, sendo similar à do PUCOpMDI (controle). Os CrI encontrados para os PUs-pMDI foram próximos ao observado para PUs sintetizados a partir de CO, Polietileno glicol-1000 e TDI, aproximadamente 70% (MORSI; MOHAMED, 2017), bem como para PUs compósitos preparados com óleo de mamona, TDI e celulose nanocristalina acetilada (reforço), com CrI de 74% (LIN et al., 2013).

Destaca-se que os difratogramas dos filmes PUs-pMDI permaneceram com perfis e picos com intensidades similares ao encontrado para PUCOpMDI, sem a presença de MCC em sua formulação. Isso indica que a pequena porcentagem de fibras de MCC não reagidas, mostradas nas micrografias de alguns filmes (Figura 24 e Figura 26), não alteraram a cristalinidade observada, evidenciando uma presença muito pequena de fibras não reagidas nos filmes obtidos.

1.3.2.4 Propriedades óticas

Fotografias para os diferentes filmes obtidos simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI estão apresentadas na Figura 28.

Figura 28 - Fotografias e espessuras dos filmes obtidos simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI, realizadas a temperatura ambiente e acima desta

^(a) Espessuras média dos filmes (mm)

Como pode ser observado na Figura 28, os filmes PUs-pMDI apresentaram transparência, nas diferentes concentrações de MCC usadas como polioli. Para os diferentes filmes foi encontrado uma tonalidade amarelada, possivelmente advinda das estruturas típicas do pMDI (que é amarronzado). Uma maior rigidez ao se manusear os filmes com maior porcentagem de celulose foi percebida, característica essa que foi avaliada através da análise de resistência a tração, que será posteriormente apresentada. Para o PU60CEL100pMDI foi encontrado uma coloração amarelada/amarronzada mais intensa.

Os espectros UV-Vis dos filmes PUs-pMDI estão apresentados na Figura 29, e as respectivas transmitâncias em 750 nm são mostradas na Tabela 6.

Figura 29 - Espectros UV-Vis normalizados para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI à temperatura ambiente (a) e acima desta (b)

Tabela 6 - Transmitância a 750 nm normalizada para os filmes formados simultaneamente a sínteses de PUs-pMDI

Filmes	Transmitância (%)
PUCOpMDI	10,8
PU20CEL _{pMDI}	5,7
PU25CEL _{pMDI}	4,4
PU30CEL _{pMDI}	6,3
PU35CEL _{pMDI}	4,3
PU35CEL70 _{pMDI}	3,9
PU35CEL90 _{pMDI}	4,8
PU35CEL100 _{pMDI}	6,1
PU40CEL _{pMDI}	2,7
PU45CEL _{pMDI}	2,7
PU50CEL _{pMDI}	2,7
PU55CEL _{pMDI}	2,2
PU60CEL _{pMDI}	2,0
PU60CEL100 _{pMDI}	3,9

A transmitância refere-se a percentagem de luz transmitida por um material ou meio, sendo que o grau de transparência é diretamente proporcional a transmitância. Filmes poliméricos com transparência e boa estabilidade térmica e mecânica têm atraído a atenção para diferentes aplicações, como embalagens e na produção de células solares (NI et al., 2015; YUWAWECH et al., 2017). Grupos aromáticos (como os presentes no pMDI), normalmente, reduzem a transparência devido a luz absorvida (LAN et al., 2019; NI et al., 2015). No presente estudo, todos os filmes se mostraram um grau de transparência, porém, os filmes PUs-pMDI/MCC apresentaram uma menor transmitância (Figura 29).

A redução da passagem de luz com adição de MCC na formulação de PUs que geraram os filmes (Figura 29a), sugere que a presença de estruturas advinda da MCC bloquearam a passagem de luz visível (HARNKARNSUJARIT; LI, 2017), indicando a

diferença de transmissão de luz entre o filme PUCOpMDI e os filmes com celulose, principalmente aqueles com maiores concentrações de MCC. Ressalta-se que a maior presença de MCC requer uma maior quantidade de pMDI para a síntese de filmes PUs-pMDI, devido a elevada concentração de grupos OH na celulose. Com isso, é esperado o decréscimo da transmissão de luz para filmes com elevadas concentrações de estruturas aromáticas rígidas, advindas do pMDI, as quais promovem a redução da transmitância (LAN et al., 2019).

Os filmes gerados em sínteses realizadas a 90 °C ou 100 °C mostraram maior transmitância quando comparado aos respectivos filmes controle. PU35CEL90_{pMDI} e PU35CEL100_{pMDI} apresentaram valores de transmitância significativamente maiores que o PU35CEL_{pMDI}, com destaque para PU35CEL100_{pMDI}. Reações secundárias, como a formação de biuretos e alofanatos (Figura 30), ocorrem acima de 80 °C e podem levar a entrecruzamento (CLEMENTE et al., 2014). Possivelmente houve a formação dessas estruturas durante as sínteses dos filmes PU35CEL90_{pMDI} e PU35CEL100_{pMDI}, gerando estrutura química diferenciada daquela gerada a temperatura ambiente, com diferentes interações com a luz.

Figura 30 - Reações de formação dos grupos alofanato e biureto

Fonte: Cassales, 2019.

Para o filme PU35CEL70_{pMDI} foi observado um decréscimo na transmitância em relação ao filme obtido em temperatura ambiente (Figura 29b), porém próximo ao encontrado para PU35CEL_{pMDI}, indicando que o uso da temperatura a 70°C não alterou significativamente a propriedade ótica.

O filme PU60CEL100_{pMDI} (formado a 100 °C), apresentou transmitância superior ao respectivo filme gerado à temperatura ambiente. A formação de estruturas contendo grupos alofanatos e biuretos (Figura 30), podem ter alterado a estrutura polimérica e a propriedade ótica do filme, favorecendo o aumento da transparência do material.

Destaca-se que os filmes não apresentaram variação significativa na cristalinidade, Tabela 5, e que a presença de domínios cristalinos não impediu a transparência dos mesmos.

1.3.2.5 Análise termogravimétrica

Nas análises termogravimétricas para os diferentes filmes formados a partir de PUs-pMDI sintetizados a temperatura ambiente, foram observados resultados semelhantes. Por isso apenas as curvas TG e dTG para o PU50CEL_{pMDI} (Figura 31) serão apresentadas, sendo o conjunto de resultados descrito na Tabela 7. As curvas TG e dTG para os outros filmes estão apresentadas no APÊNDICE B.

Figura 31 - Curvas TG e dTG para PU50CEL_{pMDI} (fluxo de N₂, vazão de 20 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹)

Na curva dTG para o PU50CEL_{pMDI} (Figura 31) são observados três estágios de perdas de massa. O primeiro evento, na região entre 240 e 360 °C (T_p , a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima, igual a 343 °C), é relacionado à quebra de ligações uretânicas e à decomposição das estruturas típicas de MCC, introduzidas na estrutura do polímero. Esse evento apresenta uma perda de massa

de 17%. O segundo, entre 360 e 440 °C ($T_p = 386$ °C), pode ser relacionado à decomposição dos segmentos flexíveis da cadeia poliuretânica, que no caso corresponde às cadeias introduzidas por CO, com uma perda de massa de 36%. O terceiro estágio, na região entre 440 a 570 °C ($T_p = 485$ °C), pode ser atribuído a decomposição de anéis aromáticos presentes no isocianato utilizado, o pMDI (OLIVEIRA, 2014). A perda de massa para esse estágio foi de 32%. Uma massa residual de 9% foi observada, que está relacionada a formação de carvão, resultado similar aos encontrados para os outros filmes.

Na Tabela 7 estão apresentados os dados referentes a análise termogravimétrica para o conjunto de filmes formados a temperatura ambiente.

Tabela 7 - Temperatura dos eventos térmicos, % de perda de massa nos eventos e de resíduo para os filmes PUs-pMDI formados em sínteses realizadas a temperatura ambiente

	Evento 1		Evento 2		Evento 3		Resíduo 900 °C (%)	T_{onset} (°C)
	T_p (°C)	Perda de massa (%)	T_p (°C)	Perda de massa (%)	T_p (°C)	Perda de massa (%)		
<i>PUCOpMDI</i>	339	12	397	46	484	31	6	201
<i>PU20CEL_{pMDI}</i>	345	14	391	45	478	29	7	237
<i>PU25CEL_{pMDI}</i>	344	14	388	44	478	28	8	237
<i>PU30CEL_{pMDI}</i>	345	16	391	40	482	30	7	242
<i>PU35CEL_{pMDI}</i>	343	17	387	35	482	35	7	240
<i>PU40CEL_{pMDI}</i>	344	15	388	39	477	34	8	245
<i>PU45CEL_{pMDI}</i>	345	17	388	25	482	42	9	243
<i>PU50CEL_{pMDI}</i>	343	17	388	36	483	32	9	248
<i>PU55CEL_{pMDI}</i>	348	17	386	34	488	34	11	243
<i>PU60CEL_{pMDI}</i>	345	19	386	31	483	35	11	243

A Tabela 7 mostra que, de modo geral, filmes gerados em sínteses em que MCC foi usada em maior proporção, apresentam um aumento da porcentagem de perda de massa no evento 1 e o decréscimo do evento 2. O maior percentual do polioli MCC, consequentemente, promove a maior presença de cadeias típicas de celulose (evento 1) e reduz a concentração do triglicerídeo do ácido ricinoleico (evento 2). A temperatura inicial de decomposição, T_{onset} , é deslocada para um valor superior à medida que a concentração de MCC cresce.

As curvas dTG para os filmes obtidos a partir de PUs-pMDI sintetizados a temperaturas acima da ambiente apresentaram similaridades entre si e estão mostradas na Figura 32. O filme PU35CEL100_{pMDI} foi utilizado para a discussão dos eventos termogravimétricos, e as curvas dTG e TG também estão inseridos na Figura 32. As curvas TG e dTG para os outros filmes estão mostrados no APÊNDICE B.

Figura 32 - Curvas dTG para os filmes PU35CEL70_{pMDI}, PU35CEL90_{pMDI}, PU35CEL100_{pMDI} e PU60CEL100_{pMDI} (a), curvas TG e dTG para o PU35CEL100_{pMDI} (b) (fluxo de N₂, vazão de 20 ml.min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹)

Os filmes formados a partir das sínteses de PUs-pMDI, acima da temperatura ambiente, apresentaram curvas TG e dTG similares aos outros PUs. Nas curvas TG e dTG para PU35CEL100_{pMDI} pode-se observar eventos similares aos exibidos para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI a temperatura ambiente (Figura 31). A Figura 32 mostra três eventos de perda de massa, o primeiro (240 - 360 °C) apresentou uma T_p em 344 °C (próxima de 343 °C, encontrada para o filme PU35CEL_{pMDI}, obtido a temperatura ambiente), com uma perda de massa de 17%. No segundo evento (360 - 440 °C) foi observado uma T_p em 391 °C (pico em 387 °C para o filme similar PU35CEL_{pMDI}, Tabela 7) e uma perda de massa de 40%. O terceiro evento (440 - 570 °C) apresentou T_p em 478 °C (482 °C para o filme PU35CEL_{pMDI}) e perda de massa de 31%. Uma massa residual de 9% foi observada.

Os dados dos eventos térmicos para os filmes formados simultaneamente a síntese de PUs-pMDI, realizadas em temperaturas acima da ambiente, podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Temperatura dos eventos térmicos, % de perda de massa nos eventos e de resíduo para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI realizadas em temperaturas acima do ambiente

	Evento 1		Evento 2		Evento 3		Resíduo 800 °C (%)	T_{onset} (°C)
	T_p (°C)	Perda de massa (%)	T_p (°C)	Perda de massa (%)	T_p (°C)	Perda de massa (%)		
PU35CEL70_{pMDI}	344	17	389	37	479	33	9	246
PU35CEL90_{pMDI}	346	17	390	39	478	34	7	250
PU35CEL100_{pMDI}	344	17	391	40	478	32	9	248
PU60CEL100_{pMDI}	348	20	388	34	482	31	9	248

Valores de T_{onset} superiores aos respectivos filmes formados a temperatura ambiente foram encontrados, embora as diferenças não sejam significativas (em até 10 °C para os PUs-35CEL e de 5° para o PU60CEL100_{pMDI}), quando a temperatura de síntese foi elevada para 70, 90 e 100 °C (Tabela 8). Estas pequenas variações podem ser decorrentes da formação de alofanatos e biuretos em temperaturas mais

altas (Figura 30), exigindo uma temperatura maior para iniciar a decomposição (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020).

Para as variações de massa, nos diferentes eventos, não foram observadas alterações significativas, quando comparadas aos respectivos filmes controle, obtidos em temperatura ambiente (25 °C).

1.3.2.6 Ângulo de contato

O ângulo de contato é avaliado para caracterização de materiais quanto às propriedades de superfície, como o carácter hidrofílico, rugosidade e heterogeneidade (RODRIGUES, 2014). A partir da interação do material com a gota de água, é determinado a molhabilidade através do ângulo entre a gota e a superfície do material. Um ângulo de contato menor que 90°, indica uma superfície hidrofílica, e o grau de hidrofiliicidade aumenta de acordo com a redução do ângulo até 0°, considerado como material superhidrofílico. Os ângulos entre 90° e 180° indicam superfície de carácter hidrofóbico. Os materiais com ângulos próximos a 90° apresentam um grau de hidrofiliicidade/hidrofobicidade intermediária (DWIVEDI et al., 2017).

Os ângulos de avanço (máximo) e ângulos de recuo (mínimo) estão apresentados na Figura 33, juntamente com as fotografias das gotas após 1s de contato com as superfícies dos materiais.

Figura 33 - Ângulos de avanço e de recuo para os filmes PUs-pMDI formados simultaneamente às sínteses realizadas a temperatura ambiente (a) e acima desta (b)

***Erro:** ângulo de avanço = [variação entre $\pm 1,1$ (PU55CEL_{pMDI}) e ± 6 (PU25CEL_{pMDI})]; ângulo de recuo = [variação entre $\pm 0,1$ (PU55CEL_{pMDI}) a $\pm 6,2$ (PU25CEL_{pMDI})];

***Histerese:** variação entre 5° (PU30CEL_{pMDI}) e 12° (PUCOpMDI);

Os filmes avaliados por ângulo de contato apresentaram uma superfície regular Figura 33, como observado nas micrografias (Figura 23), o que possibilitou a análise do ângulo de contato sem interferências significativas da morfologia das superfícies nos ângulos externos das gotas.

Os ângulos de contato para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI a temperatura ambiente (25°C) apresentaram resultados próximos e uma variação dos ângulos de avanço entre 86 e 92° (Figura 33a), indicando filmes com graus intermediários de caráter hidrofílico/hidrofóbico (DWIVEDI et al., 2017; RODRIGUES, 2014), devido à presença de segmentos introduzidos por CO e pMDI (hidrofóbicos) e grupos hidrofílicos, como H-NCOO- dos grupos uretânicos. Porém, todos os PUs-pMDI em que MCC foi usada como poliálcool apresentaram valores de ângulos de avanço um pouco menores ao encontrado para o PUCOpMDI (controle,

99°), indicando que a contribuição de MCC para a estrutura química das macromoléculas promoveu uma certa diminuição do caráter hidrofóbico dos materiais.

Para os ângulos de recuo foi observado uma variação entre 78 e 87 °C, os quais se comportaram de maneira similar ao descrito para os ângulos de avanços. O maior ângulo de recuo foi observado PUCOpMDI (87°), devido à maior hidrofobicidade do material gerado sem o uso de MCC como poliol. As medidas de histereses (variando entre 5 – 11°) não seguiram uma tendência, mas apresentaram variações inferiores quando comparadas ao encontrado para o PUCOpMDI (12°).

Os filmes obtidos nas síntese de PUs usando 35% de MCC, em temperaturas acima da ambiente (Figura 33b), apresentaram uma tendência decrescente do ângulo de avanço, conforme o aumento da temperatura utilizada na reação (de 90° para 86°). Apesar do decréscimo, os valores dos ângulos de avanço e recuo encontrados para os filmes PU35CEL70_{pMDI} (90°, 82°), PU35CEL90_{pMDI} (87°, 81°) e PU35CEL100_{pMDI} (86°, 77°) foram próximos entre si e similares ao exibido para o PU35CEL_{pMDI} (86°, 77°), se considerados os erros. As histereses apresentaram valores similares entre os filmes PUs35CEL, com variação entre 6 a 9°, e com o PU35CEL_{pMDI} (8°).

Para o PU60CEL100_{pMDI} foi observado um pequeno decréscimo no ângulo de avanço (85°) e no ângulo de recuo (76°), quando comparado ao PU60CEL_{pMDI} (91° e 80°, respectivamente), indicando que as possíveis estruturas mais complexas, geradas a 100 °C, levaram a um filme com um número um pouco maior de grupos polares hidrofílicos orientados para a superfície do filme.

Destaca-se que as superfícies homogêneas e lisas, indicadas nas micrografias dos filmes (Figura 23), impactaram na análise de ângulo de contato, que apresentou pequena variação de histerese de até 11°.

1.3.2.7 Teste de intumescimento

O teste de intumescimento visou avaliar a interação dos filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI a temperatura ambiente e os PU35CEL100_{pMDI} e PU60CEL100_{pMDI} a temperatura acima da ambiente (selecionados por apresentarem melhores propriedades mecânicas) com o DMF. O grau de intumescimento pode ser tomado como indicador do volume intermolecular disponível (CAO et al., 2017; CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020).

A Figura 34 mostra os resultados da porcentagem de intumescimento (%) dos filmes que foram imersos em DMF, após o término da análise.

Figura 34 - Testes de intumescimento para os filmes PUs-pMDI, durante sete dias, e fotografia dos filmes em DMF após o término do teste. Os frascos contidos na fotografia representam os respectivos filmes na mesma sequência apresentada no gráfico

A maior taxa de intumescimento foi encontrada para o PUCOpMDI (controle), Figura 34. Isso está relacionado com o maior volume livre para acomodar moléculas de DMF, devido as macromoléculas que constituem o filme PUCOpMDI apresentarem maior número de segmentos flexíveis (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020; SOMANI et al., 2006), quando comparado aos outros filmes PUs-pMDI. De acordo com o aumento da porcentagem de MCC, usada como poliol nas sínteses de PUs-pMDI, observou-se uma tendência de decréscimo da capacidade dos filmes de absorver DMF, até PU35CEL_{pMDI}, provavelmente devido ao aumento na complexidade das possíveis estruturas geradas quando MCC atua como poliol, Figura 21, gerando

menor volume disponível para acomodar moléculas de DMF. Os filmes que aparecem após PU35CELpMDI (Figura 34), incluindo PU35CEL100_{pMDI} e até PU60CEL_{pMDI}, apresentaram capacidades de absorção próximas.

A redução do valor da taxa de intumescimento de acordo com a adição de MCC (principalmente até 40% de MCC) também pode estar relacionada ao surgimento de entrecruzamento químicos, ao aumento de domínios rígidos, gerados pela maior presença da estrutura típica de celulose e de possíveis entrecruzamentos, com formação de ligações uretânicas envolvendo a estrutura macromolecular complexa a partir da reação de MCC (altamente funcionalizada com grupos OH), CO e pMDI.

O filme PU60CEL100_{pMDI} apresentou menor intumescimento ($51,2 \pm 1,2$ %) que PU60CEL_{pMDI} ($63,9 \pm 2,9$ %). Esta propriedade também indicou que quando a temperatura de reação foi elevada para 100 °C, estruturas mais complexas foram formadas, gerando um filme com propriedades diferentes daquele formado a temperatura ambiente. Essa redução também pode ser um indicativo de entrecruzamentos em pequena extensão formados a partir de reações secundárias a 100 °C, que podem gerar estruturas do tipo alofanato e biuretos (SAWPAN, 2018), e promover um decréscimo no volume livre para acomodar moléculas de DMF.

Na fotografia da Figura 34, pode-se observar que mesmo após sete dias não houve solubilização, em nenhuma extensão, dos filmes PUs-pMDI em DMF, destacado pela manutenção da transparência do meio líquido.

1.3.2.8 Análise Dinâmico-Mecânica

As temperaturas dos picos $\tan \delta$ (T_g) e o módulo de armazenamento a 25 °C para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI, a temperatura ambiente, são mostrados na Figura 35.

Figura 35 - Temperaturas dos picos $\tan \delta$ e módulo de armazenamento a 25 °C para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL_{pMDI}, PU25CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU35CEL_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU45CEL_{pMDI}, PU50CEL_{pMDI}, PU55CEL_{pMDI} e PU60CEL_{pMDI}

A curva $\tan \delta$ é obtida pela razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E'), a partir de uma solicitação mecânica ($\tan \delta = E''/E'$) (RAMIRES, 2010). As curvas $\tan \delta$ e do módulo de armazenamento estão mostradas no APÊNDICE C. A temperatura do pico $\tan \delta$ pode ser relacionada à transição vítrea (T_g), a qual está associada as rotações de ligações simples envolvendo carbonos sp^3 , e heteroátomos, quando presentes, de segmentos da cadeia principal em domínios não cristalinos (RODRIGUES, 2014). Os filmes PUs-pMDI apresentaram C_{rl} próximos ($\sim 75\%$, Tabela 5), indicando que os domínios não cristalinos correspondem a cerca de 25% do total.

O filme formado em síntese em que somente CO foi usado como polioli, (PUCOpMDI) apresentou T_g de 9 °C, inferior ao encontrado para os filmes em que além de CO, MCC foi usada como polioli, refletindo a influência do esqueleto da celulose na estrutura da PU, com relação a transição vítrea.

O uso de MCC como polioli levou a um maior número de grupos uretano na macromolécula formada, devido ao grande número de grupos OH em sua estrutura, formando estruturas macromoleculares complexas, como representado na Figura 21.

A celulose apresenta anéis de seis membros unidos (Figura 11), o que dificulta movimentos rotacionais das ligações simples e faz com que a sua cadeia apresente pouca mobilidade. Assim, conforme aumenta a proporção de estruturas típicas de

celulose nas estruturas das PUs, mais energia térmica é necessária para promover tais rotações na estrutura, aumentando o valor de T_g (Figura 35). Filmes com maior % de MCC possuem uma menor concentração de CO, promovendo o aumento da rigidez da estrutura polimérica pela contribuição de estruturas típicas de MCC (Figura 21), reduzindo as porções flexíveis advindas do CO.

O módulo de armazenamento pode ser um indicativo de grau de entrecruzamento, visto que a formação de ligações cruzadas pode dificultar a movimentação rotacional de ligações químicas simples em segmentos, levando a um material mais rígido. Para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL_{pMDI}, PU25CEL_{pMDI} e PU30CEL_{pMDI}, os módulos de armazenamento mostrados foram quantificados em uma temperatura (25 °C) acima daquelas encontradas para as T_g dos respectivos filmes (Figura 35), ou seja, a 25 °C os materiais apresentaram flexibilidade decorrente da movimentação de segmentos de cadeias presentes em regiões não-cristalinas. Isso promove a redução do módulo de armazenamento (a 25 °C), para esses filmes que têm T_g abaixo da temperatura ambiente.

O módulo de armazenamento a 25 °C para filmes gerados em sínteses em que as formulações continham proporções $\geq 35\%$ de MCC, os quais apresentaram a região da transição vítrea acima de 25 °C, exibiram módulo de armazenamento superior aos filmes formados em sínteses em que a proporção de MCC foi $\leq 35\%$, pois a 25 °C os primeiros estão no estado vítreo.

De maneira geral, foi observado o aumento do módulo de armazenamento para filmes com maiores porcentagem de MCC, o que pode ser um indicativo de entrecruzamentos físicos (promovido por segmentos rígidos formados com a celulose) ou de entrecruzamentos químicos, com a participação da MCC na estrutura macromolecular complexa formada (Figura 21). Esse indicativo também pode ser observado pelo aumento da T_g de acordo com a maior presença de MCC (com módulo chegando a ultrapassar a ordem de 1000 MPa para PU50CEL_{pMDI} e PU60CEL_{pMDI}, e respectivas T_g de 54 °C e 78 °C, Figura 35), usada como polioli, bem como no teste de intumescimento, como descrito na seção 1.3.2.7.

Os resultados das temperaturas dos picos $\tan \delta$ e o módulo de armazenamento a 25 °C para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI, que ocorreram acima da temperatura ambiente, estão apresentados na Figura 36. As curvas $\tan \delta$ e de módulo de armazenamento estão mostradas no APÊNDICE C.

Figura 36 - Temperaturas dos picos $\tan \delta$ e os módulos de armazenamento a 25 °C para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI acima da temperatura ambiente

As T_g para os filmes com 35% de MCC formados a partir de PUs sintetizadas à 70 °C, 90 °C e 100 °C se situaram entre 40 e 42 °C, valores próximos e um pouco acima do encontrado para o filme PU35CEL_{pMDI}, obtido simultaneamente à síntese realizada a temperatura ambiente ($T_g = 34$ °C). Para o PU60CEL100_{pMDI} foi encontrado uma T_g menor (75 °C) que o filme PU60CEL_{pMDI} ($T_g = 78$ °C), porém com valor muito próximo. Isso sinaliza que a síntese a 100 °C não proporcionou uma significativa mudança na transição vítrea do material, comparado ao mesmo material obtido a temperatura ambiente.

Os módulos de armazenamento a 25 °C dos filmes formados em sínteses de PUs-pMDI realizadas a partir de 35% de MCC, gerados em reações que ocorreram acima da temperatura ambiente, estão relativamente abaixo do observado para PU35CEL_{pMDI} (657 MPa, Figura 35), com valores de 518, 358 e 499 MPa, respectivamente, para PU35CEL70_{pMDI}, PU35CEL90_{pMDI} e PU35CEL100_{pMDI}. Para o PU60CEL100_{pMDI} também foi observado um módulo de armazenamento a 25 °C menor (870 MPa), quando comparado ao PU60CEL_{pMDI} (1010 MPa). Embora todos os filmes obtidos em temperatura acima da ambiente tenham apresentado módulo de armazenamento menor que aqueles obtidos a temperatura ambiente, as diferenças não são muito significativas.

1.3.2.9 Propriedades de tração

Para os filmes PUs-pMDI gerados em sínteses realizadas a temperatura ambiente, as resistências à tração na ruptura, alongamentos na ruptura e os módulos de Young são mostrados na Figura 37.

Figura 37. Resistência à tração e alongamento na ruptura (a), e o módulo de Young (b) para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL_{pMDI}, PU25CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU35CEL_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU45CEL_{pMDI}, PU50CEL_{pMDI}, PU55CEL_{pMDI} e PU60CEL_{pMDI}

O ensaio mecânico conduzido sob tração leva a deformação de uma amostra, geralmente até a sua fratura, tornando possível verificar em que valor da tensão ocorre a ruptura do material. A Figura 37 mostra que com a presença e o aumento da porcentagem de estruturas típicas de MCC na estrutura da PU, ocorreu o aumento na tensão de ruptura dos respectivos filmes, de 0,2 MPa (PUCOpMDI, filme controle) para 14 MPa (PU60CEL_{pMDI}). A presença de maior quantidade de estruturas típicas

da celulose leva ao aumento da massa molar da PU formada, pois o “macromonômero” usado tem massa molar média acima de $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$, Seção 1.3.1.1, aumentando também a proporção de segmentos rígidos na PU e a complexidade estrutural da PU (Figura 21). Esses fatores levam a um material com menor capacidade de movimentação de segmentos com relação aos vizinhos e uma força mais intensa é necessária para gerar a ruptura dos filmes (MARCOVICH et al., 2006; RODRIGUES, 2014). A cristalinidade é um fator que pode contribuir para o aumento da resistência a tração dos materiais (TROVATI et al., 2010). Porém valores similares de C_{rl} , de aproximadamente 75%, foram observados para todos filmes PUs-pMDI analisados (Tabela 5), indicando que a cristalinidade não foi um fator que diferenciou a resistência a tração dos filmes descritos.

Os baixos valores ($\leq 3 \text{ MPa}$) para a tensão de ruptura dos filmes PUCOpMDI-PU35CEL_{pMDI} podem ser relacionados as análises terem sido realizadas a temperatura ambiente (25°C), em que estes filmes estão acima, ou próximos, de suas respectivas T_g (Figura 35), devido a preponderância das cadeias flexíveis oriundas do triglicerídeo do ácido ricinoleico presentes no CO. A mobilidade de segmentos oriundos de CO, presentes em regiões não cristalinas, facilitou o deslizamento de estruturas com relação às vizinhas, o que foi parcialmente restringido quando a porcentagem de estruturas típicas de MCC aumentou de 0% até 35%. O pequeno aumento ocorrido na resistência à ruptura (Figura 37), possibilitou um aumento no alongamento.

A partir de PU40CEL_{pMDI} a T_g se afasta da temperatura ambiente (Figura 35), aumenta a resistência à deformação, conforme indicado pela variação no módulo de Young, e à ruptura (Figura 37). Para PU40CEL_{pMDI} e PU45CEL_{pMDI} as propriedades observadas indicaram um balanceamento entre a estruturas flexíveis e rígidas geradas por CO e MCC, respectivamente, levando a valores de alongamento que se destacaram frente ao demais filmes. No entanto, PU50CEL_{pMDI}, PU55CEL_{pMDI}, e PU60CEL_{pMDI}, se mostraram mais rígidos, com destaque para PU60CEL_{pMDI}, com alto valor de módulo de Young (Figura 37) e baixo alongamento, indicando um impacto preponderante das estruturas introduzidas pela ação de MCC como poliol, e aumento na complexidade da estrutura química (Figura 21).

As micrografias dos filmes PUs-pMDI, gerados em sínteses a temperatura ambiente, mostraram uma superfície de fratura com maior desigualdade de relevo de acordo com o aumento de % de MCC usada nas formulações de PUs que levaram

aos filmes (como discutido na seção 1.3.2.2), indicando o aumento da rigidez dos filmes de maior porcentagem de MCC. Isso corrobora com o observado para a resistência a tração dos materiais.

As resistências à tração na ruptura, alongamentos e os módulos de Young para os filmes gerados em sínteses realizadas em temperaturas acima da ambiente estão apresentadas na Figura 38.

Figura 38 - Resistência à tração na ruptura, alongamento e módulo de Young para os filmes gerados em sínteses realizadas em temperaturas acima da ambiente

As resistências a tração dos filmes oriundos de PUs-35CEL, sintetizadas em temperaturas acima da ambiente, foram próximas entre si, indicando que temperatura acima de 70 °C não impactam esta propriedade no filme gerado (Figura 38). Porém os filmes apresentaram valores de resistência a tração acima a de PU35CEL_{pMDI} (3 MPa). A diferença na resistência à tração permitiu um maior alongamento antes de

ocorrer a ruptura, através da contribuição da maior rigidez da estrutura macromolecular formada. Variações mais significativas foram observadas para PU60CEL100_{pMDI}, 20 MPa e 659 MPa, comparado ao PU60CEL_{pMDI}, 14 MPa e 475 MPa, para valores de resistência à tração na ruptura e módulo de Young, respectivamente. Os resultados indicaram que a temperatura de 100 °C levou a formação de estruturas um pouco mais complexas, comparativamente a síntese realizada a temperatura ambiente, o que impactou a propriedade de tração do filme formado. Embora o filme PU60CEL100_{pMDI} tenha resistido mais à ruptura, isto não possibilitou maior alongamento, devido à resistência a deformação ter aumentado e levado a um sistema macromolecular muito rígido (Figura 38).

1.3.2.10 Biocompatibilidade

A Figura 39 mostra os resultados para a viabilidade celular para PUCOpMDI, PU30CEL_{pMDI}, PU60CEL_{pMDI} e PU60CEL100_{pMDI}. Filmes foram selecionados com porcentagem intermediária (PU30CEL_{pMDI}), porcentagem elevada (PU60CEL_{pMDI}) e com temperatura de síntese acima da ambiente (PU60CEL100_{pMDI}), para serem usados como indicadores da citotoxicidade do conjunto de filmes PUs-pMDI.

Figura 39 - Viabilidade celular por ensaio MTT dos filmes PUCOpMDI, PU30CEL_{pMDI}, PU60CEL_{pMDI} e PU60CEL100_{pMDI} para 24h e 168h dias de concentração de extratos nas amostras. Análise estatística foi realizada através do método *two-way ANOVA* com comparação de Turkey

As medições estão representadas por média $\pm$ desvio padrão; * $p < 0,1$; ** $p < 0,01$; HDFn: linhagem de fibroblastos;

A citotoxicidade dos filmes foi avaliada quantitativamente pelo ensaio MTT em comparação com o controle. A citotoxicidade de uma material pode ser classificada como alta (<30%), moderada (30-60%), leve (60-90%) ou não citotóxica (> 90%) com relação aos valores obtidos para o controle (DIOGUARDI et al., 2015). Para todos os meios, os quais os filmes permaneceram de 24h a 168h, incubados por 24h com as células HDFn, foram observadas viabilidades celulares acima de 90%, indicando que todos filmes não apresentaram citotoxicidade

Os filmes PUCOpMDI, PU30CEL_{pMDI} e PU60CEL_{pMDI} apresentaram após 24h valores superiores a 100% de viabilidade, indicando um estímulo ao crescimento celular. Para os mesmos filmes foi observada uma queda da viabilidade celular após 168h, porém com valores acima ou muito próximos a 100%, mostrando que mesmo após uma semana os PUs permaneceram não citotóxicos. A citotoxicidade de materiais macromoleculares normalmente está associada a presença de produtos de degradação, impurezas de pequenas moléculas, interações das macromoléculas em processos intracelulares e/ou com membranas celulares (KHADIVI; SALAMI-KALAJAHI; ROGHANI-MAMAQANI, 2019). Nos espectros FTIR não foi observado a presença de isocianatos não reagidos, o que poderia caracterizar impurezas. A pequena redução após uma semana pode estar relacionada a interações das macromoléculas em processos intracelulares e/ou com membrana celulares que poderiam ocorrer após maior exposição das células ao extrato no qual os filmes foram mantidos. Porém, como mencionado, os filmes mantiveram a não citotoxicidade.

Para o PU30CEL_{pMDI} foi observado uma diferença estatística relevante ($p < 0,1$) para os valores de 24h e 168h, indicando uma mudança na viabilidade após maior exposição das células HDFn ao meio no qual o filme foi mantido. Apesar disso, destaca-se que mesmo após 168h o PU30CEL_{pMDI} apresentou boa biocompatibilidade.

O resultado da viabilidade celular de 24h para o PU30CEL_{pMDI} apresentou uma diferença estatística relevante ($p < 0,1$) com o controle (ausência de PU), assim como ocorreu para o filme PUCOpMDI, o qual apenas CO foi usado como poliol na síntese que gerou o filme, indicando o crescimento celular, com a viabilidade em torno de 110%.

Pode-se observar um decréscimo da viabilidade de 24h para o filme PU60CEL_{pMDI}, após ser observado o aumento da viabilidade de 24h para o

PU30CEL_{pMDI}, em relação ao controle e ao PUCOpMDI. PU60CEL_{pMDI} mostrou um decréscimo da viabilidade de 24h em relação ao PU30CEL_{pMDI}, com diferença estatística relevante ($p < 0,1$), indicando que a maior inserção de MCC e pMDI na estrutura poliuretânica levou a uma redução no crescimento celular. Mesmo assim, PU60CEL_{pMDI} mostrou viabilidades (24h e 168h) próximas a 100%.

PU60CEL100_{pMDI} exibiu menor viabilidade de 24h em relação ao PUCOpMDI, com diferença estatística relevante ($p > 0,01$). Esse resultado pode estar associado a maior complexidade da estrutura macromolecular formada com a maior extensão da reação a 100°C, que pode ter interagido diferentemente com o meio, ao qual foi submetido para realização do teste de citotoxicidade. Contudo, ressalta-se que o material não apresentou citotoxicidade após 24h e 168h.

1.4 Considerações parciais

Filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs a partir de CO, MCC e pMDI, em diferentes temperaturas de síntese, foram caracterizados quanto as suas propriedades. Esses materiais foram obtidos na ausência de solvente e catalisador, sendo o CO utilizado como polioli e como dispersante de MCC. A obtenção de PUs a partir da combinação de CO, MCC e pMDI, com a variação da porcentagem de celulose (20 - 60%), levou a filmes com distintas propriedades mecânicas, desde materiais mais flexíveis (com menor % MCC) à materiais mais rígidos (com maior % MCC). De modo geral, para maiores valores da razão MCC/CO) notou-se um impacto sobre as propriedades térmicas, com maiores porcentagens de perda na região de decomposição de estruturas típicas de celulose, porém sem alteração do perfil do termograma. Também foi observado aumento em T_g com o acréscimo de MCC, porém não foi observada uma tendência para o módulo de armazenamento.

As propriedades de tração dos filmes foram extremamente impactadas pela presença de MCC, quando comparado ao filme PUCOpMDI. A inserção de estruturas típicas de celulose, além do aumento na complexidade das estruturas geradas, promoveu um aumento da resistência a tração. Os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-pMDI realizadas a temperaturas acima da ambiente apresentaram um aumento significativo nas propriedades mecânicas e na T_g , principalmente devido a formação de produtos secundários como alofanatos e biuretos, como também o aumento extensão de reação, que pode ter levado a entrecruzamentos físicos e

químicos. Vale destacar que, dentre todos os filmes PUs-pMDI obtidos, o PU60CEL100_{pMDI} foi o que apresentou o maior valor de resistência a tração.

Os filmes PUs-pMDI apresentaram índices de cristalinidades muito similares (aproximadamente 75%), indicando que a presença de MCC não levou a grandes modificações da região cristalina, comparado ao controle PUCOpMDI. Assim a influência da cristalinidade foi similar para todos os filmes.

A caracterização das superfícies dos materiais foi observada através da microscopia de varredura eletrônica e das medidas de ângulo de contato. Para todos os filmes PUs-pMDI foram observadas superfícies regulares, homogêneas, com caráter hidrofílico moderado. As micrografias da superfície de fratura dos filmes, mostraram um rompimento mais dúctil dos materiais de acordo com a maior presença de estruturas típicas de MCC, indicando a maior rigidez das estruturas macromoleculares formadas, assim como observado para T_g e resistência a tração.

Os resultados promissores de biocompatibilidade dos filmes PUs-pMDI obtidos, com viabilidade celular acima de 90%, bem como as propriedades de tração e transparência, sugerem potencial aplicação dos filmes em revestimentos, embalagens e aplicações biomédicas, as quais podem ser confirmadas a partir de testes futuros, como de biointegração.

Capítulo 2. Filmes-PUs bio-baseados formados simultaneamente às sínteses realizadas a partir de celulose microcristalina, óleo de mamona e do trímero de haxametileno diisocianato

2.1 Introdução

No capítulo 1 foram descritas as sínteses de poliuretanos a partir da MCC, CO e pMDI, com simultânea formação de filmes.

Com o objetivo de avaliar a influência da estrutura química do isocianato nas propriedades dos filmes de PUs bio-baseados, foram realizadas sínteses a partir de MCC, CO e isocianato de estrutura alifática, o trímero de hexametileno diisocianato

(tHDI), com simultânea formação de filmes. Os resultados serão reportados neste capítulo.

A temperatura de síntese de 100 °C foi selecionada, sendo aplicada após o processo de agitação dos reagentes. Esta temperatura foi escolhida com base nos resultados de propriedades de tração obtidos para os filmes PUs-pMDI. A baixa viscosidade de tHDI e sua menor reatividade, comparada ao pMDI, levou a um meio reacional de baixa viscosidade à temperatura ambiente, mesmo considerando a agitação mecânica do meio reacional em tempos mais prolongados (210 min) que os usados para pMDI (5-10 min). Assim, a temperatura usada para iniciar a reação até atingir a viscosidade adequada para espalhar a mistura reacional em placa de vidro, foi de 70 °C (temperatura selecionada por ser maior que a temperatura ambiente, porém inferior a 80 °C, para não promover possíveis reações secundárias no meio reacional sob agitação). Após o espalhamento na placa de vidro, a temperatura aumentou para 100 °C, sendo a placa colocada em estufa.

Similarmente aos filmes PUs-pMDI, os filmes PUs-tHDI foram avaliados quanto a propriedade físico-química, mecânica e morfológica. As sínteses descritas neste capítulo, com a formação simultânea de filmes, sem a presença de catalisador e solvente, usando MCC, CO e tHDI, até onde se tem conhecimento corresponde a uma abordagem inédita. Ressalta-se o uso de MCC em proporção ainda maior que a aplicada para os PUs-pMDI, o que foi viabilizado pela menor viscosidade do meio promovida pelo uso do isocianato alifático, tHDI, como reagente.

2.2 Materiais e métodos

Os polióis usados foram a MCC e o CO, descritos no item 1.2, Capítulo 1, bem como o trímero de hexametileno diisocianato (tHDI) Desmodur® N3600 como isocianato, cedido gentilmente pela indústria Covestro (São Paulo – SP).

2.2.1 Caracterização do trímero de hexametileno diisocianato (tHDI)

2.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise de espectroscopia na região do infravermelho do tHDI foi realizada de acordo com o descrito no item 1.2.1.4, Capítulo 1.

2.2.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica para o tHDI foi realizada de acordo com o descrito no item 1.2.1.5, Capítulo 1.

2.2.2 Filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos bio-baseados usando tHDI

Após uma exploração das condições de sínteses de PUs-tHDI, o procedimento descrito a seguir, Figura 40, foi usado.

Figura 40 – Procedimento usado nas sínteses de PUs-tHDI, com simultânea formação de filmes

Assim como descrito para a síntese de PUs-pMDI, item 1.2.2 no Capítulo 1, foi considerada a razão 1:1 para as reações entre os grupos NCO/OH, tendo como base a concentração de OH (mol.g⁻¹) no CO e na MCC. A quantidade de 20 g de CO também foi estabelecida para todas as reações, visando a obtenção de filmes com dimensões que viabilizassem as análises realizadas. As porcentagens de MCC e CO foram estabelecidas de acordo com a concentração de grupos hidroxilas.

Em cada reação, 20 g de CO foi colocado em bquer de 50 mL e levado para desgasar por 30 min, utilizando um dessecador e bomba a vácuo da marca EDWARDS BRV-12. MCC foi seca por 4h à 105 °C em estufa de circulação e adicionada ao CO desgasado. A mistura foi agitada com auxílio de agitador mecânico

por 7 min (2 vezes), dispersada por 4 min (2 vezes) usando o sonicador da marca Sonics Vibra Cell VC 505 (20 kHz, amplitude de 40% e pulsos de 1 s), intercalando a agitação e a sonicação.

Uma parte da mistura dispersa mencionada foi colocada em um béquer e levada para desgasear, juntamente com tHDI por 30 min, colocados em recipientes distintos. Na sequência, a massa de tHDI, correspondente a concentração de NCO necessária, foi adicionada à dispersão de CO/MCC. A mistura foi imediatamente introduzida em um banho de glicerina a 70 °C, e mantida em agitação mecânica (110 rpm, entre 30 e 90 min, dependendo da reação) até a observação de uma viscosidade do meio reacional que fosse adequada para o espalhamento na placa de vidro, usando um extensor de 1 mm. Na sequência, as placas de vidro foram colocadas em uma estufa à 100 °C, até a formação de um filme.

Anteriormente à seleção das condições de síntese descritas, isto é, 70 °C na etapa inicial e 100 °C para a mistura reacional na estufa, foram avaliadas temperaturas menores para PUs em que 30% de MCC foi usada, buscando condições que levassem à viscosidade necessária para o espalhamento da mistura reacional na placa de vidro. Foram consideradas: temperatura ambiente em todas as etapas (PU30CELTA_{tHDI}), temperatura do banho de glicerina de 60 °C e posteriormente a temperatura ambiente (PU30CELS60_{tHDI}), e temperatura no banho de glicerina e estufa de 60 °C (PU30CEL60_{tHDI}). Todas as outras etapas de sínteses foram similares ao descrito na Figura 40. Porém, o tempo de reação para atingir a viscosidade necessária para espalhamento na placa dessas PUs-30% variou de 90 – 180 min, dependendo das condições usadas.

A Tabela 9 mostra informações sobre o filme controle, usando CO como poliol (PUCOtHDI), e aqueles preparados usando também celulose como poliol.

Tabela 9 - Códigos e informações sobre a % de MCC, temperaturas (T) usadas nas sínteses dos filmes PUs-tHDI após a agitação inicial e razão de MCC e CO em relação a concentração de hidroxilas

Filme	MCC (%)	T (°C)	Razão MCC/CO
PUCOtHDI	---	100	---
PU30CELTA _{tHDI}	30	25	0,43
PU30CELS60 _{tHDI}	30	25	0,43
PU30CEL60 _{tHDI}	30	60	0,43
PU30CEL _{tHDI}	30	100	0,43
PU40CEL _{tHDI}	40	100	0,67
PU50CEL _{tHDI}	50	100	1,0
PU60CEL _{tHDI}	60	100	1,5
PU70CEL _{tHDI}	70	100	2,3
PU80CEL _{tHDI}	80	100	4,0

***Siglas:** PU = poliuretano; CEL = celulose; CO = óleo de mamona; tHDI = trímero de hexametileno diisocianato; TA = síntese realizada a temperatura ambiente; S60 = temperatura durante agitação de 60 °C.

Os filmes PUs-tHDI foram submetidos a dissolução em diferentes solventes orgânicos, como tetrahidrofurano, acetona, 1-metil-2-pirrolina, dimetilformamida (DMF), clorofórmio, acetato de etila, diclorometano, dimetilsulfóxido (DMSO) e tetracloreto de carbono. Porém não houve dissolução e por isso, análises envolvendo soluções, como cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e ressonância magnética nuclear (RMN), não foram realizadas.

Como apresentado na Tabela 9 e nos procedimentos de sínteses de PUs-tHDI, os valores de porcentagens de MCC e CO são relativos à concentração de hidroxilas presentes nos polióis. Como a MCC possui um índice de grupos OH muito superior, se faz necessário uma massa maior de CO em relação a MCC. A Tabela 10 mostra a porcentagens de massa dos reagentes usados nas diferentes formulações de PUs.

Tabela 10 - Porcentagem em massa dos reagentes usados nas diferentes formulações de PUs-tHDI

Filme	Massa de MCC (%)	Massa de CO (%)	Massa de tHDI (%)
PUCOtHDI	---	67,0	33,0
PU30CELTA _{tHDI}	3,8	60,5	35,7
PU30CELS60 _{tHDI}	3,8	60,5	35,7
PU30CEL60 _{tHDI}	3,8	60,5	35,7
PU30CEL _{tHDI}	3,8	60,5	35,7
PU40CEL _{tHDI}	5,1	52,2	42,7
PU50CEL _{tHDI}	6,9	46,9	46,2
PU60CEL _{tHDI}	9,0	40,8	50,2
PU70CEL _{tHDI}	11,5	33,5	55,0
PU80CEL _{tHDI}	12,7	21,4	68,9

De acordo com o maior uso de MCC, como poliol, é observado um decréscimo da massa de CO e o aumento da massa de tHDI, devido a elevada concentração de grupos OH na MCC, que requer também uma maior concentração de grupos NCO advindos do diisocianato tHDI.

Na discussão dos resultados deste capítulo, porcentagens de MCC e CO referem-se à concentração de OH nos diferentes polióis, e não relacionado às massas dos reagentes.

Os filmes obtidos simultaneamente a síntese de PUs-tHDI foram caracterizados conforme descrito a seguir.

2.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas de acordo com o descrito no item 1.2.2.1, Capítulo 1.

2.2.2.2 Difração de raios X

As análises de difração de raio X foram realizadas para filmes selecionados, ou seja, filme controle (PUCOtHDI), e com baixa (PU30CEL_{tHDI}), média (PU60CEL_{tHDI}) e alta (PU80CEL_{tHDI}) concentrações de MCC. Os procedimentos foram similares aos realizados no item 1.2.2.2, Capítulo 1.

2.2.2.3 Espectroscopia na região UV-Vis

As análises de espectroscopia na região UV-Vis foram realizadas de acordo com o descrito no item 1.2.2.3 do Capítulo 1.

2.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para todos os filmes, com exceção do PU30CELS60_{tHDI}, devido à similaridade das condições de síntese com o PU30CEL60_{tHDI}, de acordo com o descrito no Capítulo 1, item 1.2.2.4.

2.2.2.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada de forma similar ao descrito no item 1.2.2.5, Capítulo 1, com exceção do PU30CEL60_{tHDI}, devido à similaridade das condições de síntese com o PU30CELS60_{tHDI}, porém com intervalo de temperatura de 25 a 900 °C.

2.2.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica

A análise termogravimétrica foi realizada de forma similar ao descrito no item 1.2.2.5, Capítulo 1, com exceção do PU30CEL60_{tHDI}, devido à similaridade das condições de síntese com o PU30CELS60_{tHDI}, porém com intervalo de temperatura de 25 a 900 °C.

2.2.2.7 Propriedades de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com o descrito no item 1.2.2.7, Capítulo 1.

2.2.2.8 Ângulo de contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas de acordo com o descrito no item 1.2.2.8, Capítulo 1.

2.2.2.9 Teste de Intumescimento

A análise termogravimétrica foi realizada de forma similar ao descrito no item 1.2.2.5, Capítulo 1, com exceção do PU30CEL60_{tHDI}, devido à similaridade das condições de síntese com o PU30CELS60_{tHDI}, porém com intervalo de temperatura de 25 a 900 °C.

2.2.2.10 Viabilidade celular

O teste de biocompatibilidade foi realizado de acordo com o descrito no item 1.2.2.10, Capítulo 1. Os filmes PUCOtHDI, PU30CEL_{tHDI}, PU60CEI_{tHDI} e PU80CEI_{tHDI} foram avaliados, selecionados por representarem o filme na ausência de MCC (PUCOtHDI), bem como filmes com baixa (PU30CEL_{tHDI}), média (PU60CEI_{tHDI}) e alta concentração de MCC (PU80CEI_{tHDI}).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Caracterização do isocianato tHDI

O espectro FTIR para o tHDI, utilizado como diisocianato na síntese dos PUs-tHDI, está apresentado na Figura 41.

Figura 41 - Espectro FTIR para o tHDI (a) e estrutura do tHDI (b)

O espectro FTIR do tHDI (Figura 41a) mostra uma banda intensa em 2257 cm⁻¹, característica do grupo isocianato (-N=C=O). As bandas em 2937 cm⁻¹ e 2866 cm⁻¹ são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico de ligação C-H (-CH₂), respectivamente. Em 1680 cm⁻¹, a banda é referente a ligação C=O de grupos amida e em 1458 cm⁻¹ ao dobramento de ligações C-H (-CH₂). A banda 765 cm⁻¹ é decorrente da deformação angular fora do plano de C-H (-CH₂, da cadeia alifática) (PAVIA, DONALD L.; LAMPMAN, GARY M.; KRIZ, GEORGE S.; VYVYAN, 2010).

As curvas TG e dTG para o tHDI estão apresentadas na Figura 42.

Figura 42 - Curvas TG e dTG para o trmero de hexametileno diisocianato (fluxo de N₂, vazo de 20 mL.min⁻¹ e razo de aquecimento de 5 C.min⁻¹)

A curva dTG para o tHDI (Figura 42) apresenta um primeiro evento de 149 a 373 C, com T_p em 266 C, prximo ao encontrado para a formao do grupo carbodimida (-N=C=N-), descrita na decomposio do pMDI, item 1.3.1.5 do Captulo 1. Um outro evento de perda de massa prximo a 470C foi observado, indicando a decomposio do grupo carbodimida (DA SILVA et al., 2018; ZHANG et al., 2014). Destaca-se que, por apresentar uma estrutura aliftica, a maior perda de massa do tHDI ocorre em temperaturas menores do que quando h a presena de anis aromticos, como no pMDI (Figura 7).

2.3.2 Caracterizao dos filmes formados simultaneamente s snteses de poliuretanos usando MCC, CO e tHDI como reagentes

A sntese de PUs a partir de MCC, CO e tHDI, pode levar estruturas similares as mostradas na Figura 43, a partir da polimerizao por etapas.

Figura 43 - Reação de poliuretanos a partir de MCC, CO e tHDI

Uma representação da possível estrutura macromolecular dos PUs-tHDI está apresentada na Figura 44.

Figura 44 - Representação de parte de possível estrutura macromolecular dos PUs que constituem os filmes formados usando MCC, CO e tHDI como reagentes

Quanto maior a proporção de MCC na formulação da PU (Figura 44), maior é o número de ligações uretanos na estrutura da macromolécula formada, devido ao maior número de grupos OH na estrutura da MCC comparado ao CO, aumentando também a complexidade da estrutura química gerada.

2.3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho para o filme PU30CEL_{tHDI} é mostrado na Figura 45. Os demais espectros (não mostrados) são similares ao de PU30CEL_{tHDI}.

Figura 45 - Espectro FTIR de PU30CEL_{tHDI}

O espectro FTIR para PU30CEL_{tHDI} apresentou bandas semelhantes às encontradas para os filmes PUs-pMDI, como em 2925 cm⁻¹, 2854 cm⁻¹ e 1032 cm⁻¹, já discutidas anteriormente no item 1.3.2.1, Capítulo 1. A banda em 1680 cm⁻¹ está relacionada a ligação C=O da amida, presente na estrutura de tHDI e em 1426 cm⁻¹, pode ser observado uma banda intensa, relacionado ao dobramento de ligações C-H (-CH₂) presentes, principalmente, no esqueleto de tHDI e de CO.

A banda em 3368 cm⁻¹ é atribuída para as ligações N-H dos grupos carbamatos formados. Bandas relativas aos grupos carbamatos podem ser observadas, em 1742 cm⁻¹ referentes à estiramentos de ligações C=O, em 1310 cm⁻¹ à deformação axial de ligações C-N e em 1526 cm⁻¹ a deformações fora do plano de ligações N-H. As bandas intensas em 1243 cm⁻¹ e em 1032 cm⁻¹ são referentes às ligações C-O presentes nos grupos carbamato (Figura 44)(WONG e BADRI, 2012; MATHEW et al., 2018).

2.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias da superfície dos filmes PUs-tHDI estão apresentadas na Figura 46.

Figura 46 - Micrografias da superfície para os filmes PUCOtHDI (a), PU30CEL_{tHDI} (b), PU40CEL_{tHDI} (c), PU50CEL_{tHDI} (d), PU60CEL_{tHDI} (e), PU70CEL_{tHDI} (f) e PU80CEL_{tHDI} (g)

Os diferentes filmes apresentaram características semelhantes em grupos distintos (Figura 46). Pode-se observar que os filmes PUCOtHDI, PU70CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI} apresentaram superfícies homogêneas e lisas, similares ao encontrado para os PUs-pMDI. Destaca-se que essa característica foi observada para os filmes formados a partir de PU sem MCC e para PUs formados em sínteses com altos teores de MCC. Os demais filmes apresentaram rugosidades e sulcos nas superfícies, melhor visualizados nas micrografias para os filmes PU50CEL_{tHDI} e PU60CEL_{tHDI} (Figura 46).

As micrografias das superfícies de fratura dos filmes PUs-tHDI foram selecionadas de acordo com similaridades apresentadas, Figura 47. As micrografias para os outros filmes estão apresentadas no APÊNDICE D.

Figura 47 - Micrografias das superfícies de fratura para os filmes PUCOtHDI (a), PU30CEL_tHDI (b), PU60CEL_tHDI (c) e PU80CEL_tHDI (d)

As micrografias da superfície da fratura para o filme PUCOtHDI apresentaram regiões com relevos e outras com superfícies mais plana (Figura 47a). Nesta última região, pode ser visto a formação de fissuras similares a escamas, decorrentes de trincas que ocorreram a partir fratura do material.

As micrografias da superfície da fratura para o PU30CEL_tHDI (Figura 47b) exibiram a formação de fissuras, similares ao filme sem a presença de MCC, como mostrado para o MEV do filme PUCOpMDI. Fibras de MCC não reagida não foram observadas na região da fratura, assim como para o filme PU40CEL_tHDI (APÊNDICE D).

As micrografias da superfície da fratura para os outros filmes PUs-tHDI gerados em sínteses em que 30% de MCC foi usada como polioli, sob diferentes condições de

temperatura, estão no APÊNDICE D. PU30CELTA_{tHDI} apresentou regiões circulares que podem ser decorrentes dos mecanismos do início de fratura dos filmes (BATTJES, 2004). Os filmes PU30CELTA_{tHDI} e PU30CEL60_{tHDI} apresentaram superfícies de fratura similares ao PU30CEL_{tHDI}.

O filme PU60CEL_{tHDI} (Figura 47c) apresentou uma superfície de fratura contendo poucas regiões com presença de fibras, indicando que majoritariamente MCC reagiu para formação de PUs. Resultados similares foram observados para os filmes PU50CEL_{tHDI} e PU70CEL_{tHDI} (APÊNDICE D).

O filme PU80CEL_{tHDI} exibiu uma superfície de fratura diferente dos outros PUs (Figura 47d), com fissuras em formato de escamas, mas com diferentes níveis de relevo. Em comparação com os outros filmes PUs-tHDI, pode-se observar que a presença de elevada concentração de MCC alterou a superfície de fratura de lisa (observada para o filme PUCOtHDI) para uma com relevos alternados. A maior proporção de MCC usada como poliol aumentou a complexidade das estruturas químicas que podem ser formadas, e do filme estruturado a partir das mesmas. Isso pode aumentar a resistência mecânica do material, o que permite observar uma deformação dúctil na superfície de fratura (YUWAWECH et al., 2017). Este aspecto pode, pelo menos em parte, justificar o comportamento diferenciado de PU80CEL_{tHDI} frente aos demais. Ainda neste material, foram observadas poucas fibras de MCC, oriundas de partes não reagidas.

Superfícies com relevos mais desiguais foram observadas de acordo com o aumento de concentrações de MCC, usada como poliol (PU80CEL_{tHDI}), diferente do observado para filmes com menor presença ou sem MCC, como o filme PUCOtHDI (Figura 47a). Isso sugere que filmes com maior % MCC sofreram uma deformação dúctil (YUWAWECH et al., 2017), devido a maior rigidez da estrutura química, promovida, principalmente, pelas estruturas típicas de MCC (Figura 44).

2.3.2.3 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para os filmes PUs-tHDI selecionados estão apresentados na Figura 48.

Figura 48 – Difratomogramas de raios X dos filmes PUCOtHDI, PU30CEL_{tHDI}, PU50CEL_{tHDI}, PU60CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI}

Nos difratogramas (Figura 48) foi observado uma primeira região com variação do pico 2θ de $8,6^\circ$ (PUCOtHDI) a $10,8^\circ$ (PU80CEL_{tHDI}), com pico 2θ médio em $9,7^\circ$, e uma segunda região com variação do pico de 2θ de $19,0^\circ$ (PU80CEL_{tHDI}) a $19,6^\circ$ (PU60CEL_{tHDI}), com pico 2θ médio em $19,3^\circ$, bem definido, os quais indicam a presença de regiões cristalinas nos filmes PUs-tHDI analisados e são atribuídos ao espalhamento de cadeias com espaçamento interplanar regular (TROVATI et al., 2010). Os resultados do índice de cristalinidade para os filmes selecionados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Dimensões médias dos cristalitos nos picos observados e índice de cristalinidade (Crl) para os filmes PUs-tHDI

Filmes	Ângulos 2 θ (°)	Dimensão média (nm)	Crl (%)
PUCOtHDI	8,3	1,8	80
	19,6	1,0	
PU30CELtHDI	7,6	2,8	75
	19,5	1,0	
PU50CELtHDI	8,8	2,1	69
	19,7	1,0	
PU60CELtHDI	8,3	2,3	67
	19,9	1,0	
PU80CELtHDI	8,8	2,4	61
	20,0	1,0	

Todos os filmes apresentaram dimensão média dos cristalitos no pico 2 θ em torno de 19,6° de 1,0 nm e no pico 2 θ em torno de 9,0°, tamanhos entre 1,8 e 2,8 nm, valores próximos ao encontrado para o PUCOtHDI (Tabela 11), indicando que a presença de estruturas típicas de MCC levaram a um certo aumento nas dimensões dos cristalitos.

A substituição de CO por MCC promoveu um decréscimo gradativo no índice de cristalinidade. O filme PUCOtHDI exibiu a maior cristalinidade (80%), indicando que o PU formado pela reação entre CO e tHDI levou a ordenação de segmentos, com uma estrutura com pequena porcentagem de regiões não cristalinas.

A substituição de CO por MCC levou a uma gradativa redução no Crl, até o menor valor encontrado para PU80CELtHDI (61%). Observa-se que a inserção das estruturas volumosas geradas pelo uso de MCC como poliols (Figura 44), bem como o aumento da massa molar média do meio, dificultou a ordenação de segmentos. Assim, a formação de uma estrutura macromolecular complexa nos PUs-tHDI/MCC contribuiu para menores porcentagens de cristalinidade.

2.3.2.4 Propriedades óticas dos filmes

As fotografias e os dados de espessura dos filmes PUs-tHDI estão apresentados na Figura 49.

Figura 49 - Fotografias e espessuras para os filmes PUCOtHDI (a), PU30CEL_{tHDI} (b), PU40CEL_{tHDI} (c), PU50CEL_{tHDI} (d), PU60CEL_{tHDI} (e), PU70CEL_{tHDI} (f) e PU80CEL_{tHDI} (g)

(a) Espessuras dos filmes (mm)

O filme controle PUCOtHDI se mostrou transparente e incolor, e os PUs-tHDI com até 60% de MCC exibiram transparência, apresentando moderada albescência. Os filmes PU70CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI}, exibiram uma coloração amarelada, tendendo para marrom claro, Figura 49. O uso de mais altas concentrações de MCC requisitou maior proporção de tHDI, o que levou a PUs com alta concentração dos anéis com três grupos amida envolvidos em conjugação, presentes na estrutura de tHDI, o que pode ter gerado um tipo de *cluster* atuando como cromóforo. Os filmes PU30CEL_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI} e PU30CEL60_{tHDI} mostraram imagens nas fotografias (APÊNDICE E) e espessuras ($0,70 \pm 0,02$; $0,68 \pm 0,02$; $0,73 \pm 0,02$; respectivamente) similares ao PU30CEL_{tHDI}.

Os filmes PUs-tHDI foram avaliados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Os espectros com transmitância de luz, normalizadas pela espessura de cada filme, estão apresentados na Figura 50.

Figura 50 - Espectros UV-Vis normalizados para os filmes PUs-tHDI

A Tabela 12 mostra as transmitâncias em 750 nm normalizadas, comprimento de onda selecionado por estar inserido em um patamar similar para todos os filmes.

Tabela 12 - Transmitâncias a 750 nm normalizada para os filmes formados simultaneamente a sínteses de PUs- tHDI

Filme	Transmitância (%)
PUCOtHDI	82
PU30CELTA _{tHDI}	25
PU30CELS60 _{tHDI}	27
PU30CEL60 _{tHDI}	23
PU30CEL _{tHDI}	21
PU40CEL _{tHDI}	18
PU50CEL _{tHDI}	10
PU60CEL _{tHDI}	8
PU70CEL _{tHDI}	3
PU80CEL _{tHDI}	2

O filme PUCOtHDI, no qual apenas CO foi usado como polioli, mostrou transmitância a 750 nm acima de 80% (Tabela 12). A característica incolor do tHDI,

contribuiu para a transparência, diferentemente dos filmes obtidos a partir de pMDI, que tem coloração amarronzada, como descrito no item 1.2.2.3, Capítulo 1.

A cristalinidade pode afetar a transparência ótica, devido ao maior índice de refração em regiões cristalinas quando comparado a regiões não cristalinas (DE SANTIS; PANTANI, 2013). No presente estudo, conforme aumentou a porcentagem de MCC usada como poliol na formulação das PUs, que geraram os filmes, a cristalinidade diminuiu (Tabela 11), assim como a transmitância (Figura 50), indicando que a redução da cristalinidade não levou ao aumento da transmitância dos filmes.

A redução da transmitância foi de aproximadamente 2/3, tendo em vista que a transmitância a 750 nm para o PUCOtHDI foi de 82%, enquanto para os PUs-tHDI foi menor que 27%, com destaque para o resultado do filme PU80CEL_{tHDI} (2%). Esta redução da passagem de luz sugere que o aumento na complexidade estrutural das PUs, devido ao uso de MCC como poliol, diminuiu a capacidade de transmissão de luz dos filmes gerados. Os menores valores de transmitância para os filmes PUs-tHDI/MCC, porém ainda transparentes, sugerem uma possível aplicação desses materiais como embalagens com barreira eficaz para produtos sensíveis à luz, incluindo o uso para alimentos que são propensos à autooxidação (HARNKARNSUJARIT; LI, 2017). Destaca-se que a ausência de grupos aromáticos favorece a manutenção da coloração inicial dos filmes, diferentemente do observado para PUs-pMDI, que podem sofrer amarelamento ao serem expostos a luz.

Para os filmes PU30CELTA_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI} e PU30CEL60_{tHDI} foram observadas curvas similares, com transmitância em 750 nm de 23% a 27% (Tabela 12). O filme formado em temperatura acima da ambiente (durante a mistura do reagentes e após), PU30CEL60_{tHDI}, apresentou o menor valor dentre estes (23%), indicando que nesta temperatura de síntese, 60 °C, a transparência do filme sofre um decréscimo. Essa mesma tendência foi observada para o PU30CEL100_{tHDI} (temperatura de síntese de 100 °C), com transmitância em 750 nm de 21%, menor que dos outros filmes PUs30CEL.

2.3.2.5 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos diferentes filmes (PUCOtHDI e PUs-tHDI/MCC) foram semelhantes. As curvas TG e dTG de PU30CEL_{pMDI} são mostradas (Figura 51), e as demais se encontram no APÊNDICE F.

Figura 51 - Curvas TG e dTG para o filme PU30CEL_{tHDI} (fluxo de N₂, vazão de 20 ml.min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹)

Na curva dTG para o filme PU30CEL_{tHDI} (Figura 51) dois eventos de perdas de massas são observados. O primeiro, na região entre 265 e 420 °C ($T_p = 388^\circ\text{C}$), pode estar relacionado com a quebra de ligações uretânicas e decomposição dos segmentos flexíveis da cadeia poliuretânica, advindos do CO. Esse evento apresentou uma perda de massa de 44 %. O segundo, entre 426 °C e 517 °C ($T_p = 474^\circ\text{C}$), pode ser relacionado à decomposição de porções de estruturas típicas de tHDI, principalmente do anel isocianurato de 6 membros (Figura 41), bem como da estrutura da MCC, a qual também apresentou deslocamento da temperatura de decomposição de suas cadeias típicas, em comparação ao termograma da MCC isolada (Figura 18). Este evento apresentou uma perda de massa de 54%. A presença do anel isocianurato do tHDI na estrutura poliuretânica, promove elevada estabilidade térmica à estrutura química (SAWPAN, 2018), impactando as temperaturas de decomposição dos segmentos. Uma massa residual de 2 % foi observada, que está relacionada a formação de carvão, resultado similar aos encontrados para os outros filmes PUs-tHDI, os quais foram usados 30 % de MCC como poliol.

Na Tabela 13 estão apresentados os dados da termogravimetria para o conjunto de filmes PUs-tHDI analisados.

Tabela 13 - Temperatura dos eventos térmicos, % de perda de massa e de resíduo para os filmes PUs – tHDI

	Evento 1		Evento 2		Residual em 900 °C (%)	Tonset (°C)
	T _p (°C)	Perda de massa (%)	T _p (°C)	Perda de massa (%)		
PUCOtHDI	389	45	473	52	2	251
PU30CELTA_{tHDI}	388	45	474	51	2	250
PU30CELS60_{tHDI}	384	44	471	53	2	249
PU30CEL60_{tHDI}	388	44	471	53	3	247
PU30CEL_{tHDI}	388	44	474	54	2	249
PU40CEL_{tHDI}	392	35	482	60	4	249
PU50CEL_{tHDI}	381	35	475	57	6	252
PU60CEL_{tHDI}	379	31	476	67	1	243
PU70CEL_{tHDI}	376	31	478	67	1	223
PU80CEL_{tHDI}	374	30	477	64	6	219

A curva dTG para o filme PUCOtHDI exibiu dois eventos térmicos, o primeiro com T_p de 389°C e o segundo com T_p de 473 °C. As temperaturas de decomposição encontradas para este filme foram mais altas que as observadas para os seus reagentes, tHDI (266 °C, Figura 42) e CO (404 °C, Figura 18). Destaca-se que entrecruzamentos a partir da formação de alofanatos e biuretos podem ocorrer em temperatura acima de 80 °C, e conseqüentemente, podem elevar a temperatura necessária para a decomposição térmica, devido a maior complexidade promovida na estrutura macromolecular dos materiais gerados (CLEMENTE et al., 2014).

Para os filmes PU30CELTA_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI} e PU30CEL_{tHDI} os dados das temperaturas dos eventos térmicos e das perdas de massas não apresentaram diferença significativa, apesar dos diferentes processos de sínteses. Para esses, o teor de MCC, CO e tHDI permaneceram o mesmo, indicando que a concentração dos componentes dos PUs-tHDI é o fator importante para a decomposição térmica, e não a modificação da temperatura de síntese.

Quando a MCC é utilizada como poliol, as perdas de massas dos eventos térmicos são alteradas. Conforme a concentração de MCC aumentou, principalmente

a partir de 40%, houve a diminuição da perda de massa do evento 1 e o aumento da perda de massa do evento 2 (Tabela 13), indicando que as estruturas complexas geradas a partir de MCC (Figura 44) sofrem decomposição térmica em temperaturas acima de 400 °C. A maior quantidade de tHDI, requisitada pelo alto teor de grupos hidroxila na MCC, também pode contribuir para elevação de perda de massa do evento 2, como descrito anteriormente.

A T_{onset} (Tabela 13) apresentaram valores próximos a 250 °C, para os filmes com até 50 % de MCC, que foi usada como poliols. Com a utilização de maior concentração de MCC, houve a queda da T_{onset} até 219 °C, como mostrada para o PU80CEL_{tHDI}. A redução da T_{onset} acompanhou a redução na T_p do primeiro evento, provavelmente devido a decomposição de grupos uretanos ligados a estrutura típica de MCC, que poderiam se decompor em uma temperatura ligeiramente menor que para o PUCOtHDI, onde apenas CO foi usado como poliols.

2.3.2.6 Ângulo de contato

Os dados dos ângulos de avanço, ângulos de recuo, bem como fotografias das gotas de água após 1s sobre a superfície dos materiais estão apresentados na Figura 52.

Figura 52 - Ângulos de avanço e recuo, bem como as fotografias das gotas de água após 1s sobre os filmes PUs-tHDI analisados

***Erro:** ângulo de avanço = [variação entre ± 0,1 (PU50CEL_{tHDI}) e ± 6,1 (PU30CELTA_{tHDI})]; ângulo de recuo = [variação entre ± 0,3 (PU70CEL_{tHDI}) e ± 6,2 (PU30CELTA_{tHDI})];

***Histerese:** variação entre 6° (PU50CEL_{tHDI}) e 10° (PU50CEL5CNC_{tHDI});

Os filmes avaliados quanto ao ângulo de contato apresentaram uma superfície com uniformidade nas fotografias (Figura 49), e nas micrografias das superfícies (Figura 46), ou seja, sem interferências significativas da morfologia das superfícies nos ângulos externos das gotas.

As medidas do ângulo de contato para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-tHDI/MCC a 100 °C, apresentaram resultados próximos e uma variação dos ângulos de avanço entre 82 e 89°. Estes valores de ângulos indicaram que as superfícies desses filmes apresentaram uma baixa interação com a água (DWIVEDI et al., 2017; RODRIGUES, 2014). Ao comparar os filmes PUs-tHDI/MCC e PUCOtHDI, pode-se observar um decréscimo no ângulos de avanço e de recuo (Figura 52), indicando que a contribuição de MCC para estrutura química das macromoléculas (Figura 44) reduziu a hidrofobicidade promovida pela porção alifática apolar ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) advindos das estruturas do CO, no filme controle.

Os filmes PU30CELTA_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI} e PU30CEL60_{tHDI} apresentaram valores distintos para os ângulos de avanço e recuo, bem como para as histereses. Os ângulos de avanço e de recuo, respectivamente, foram 98° e 91° para PU30CELS60_{tHDI}, 92° e 83° para PU30CELTA_{tHDI}, mas todos com superfícies com baixa interação com a água. Os filmes obtidos em estufa, PU30CEL60_{tHDI} (87° e 74°) e PU30CEL_{tHDI} (86° e 77°), apresentaram valores similares entre si e menores que os outros PUs 30% (Figura 52). A maior extensão das reações na estufa favoreceu o aumento da hidrofiliidade, indicando que grupos polares tenderam a se orientarem para as superfícies.

Ângulos de avanço próximos foram verificados para os filmes PU30CEL_{tHDI}, PU40CEL_{tHDI}, PU70CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI} (Figura 52), próximos a 86°, indicando que o uso de baixas e altas concentrações de MCC como poliols levaram a propriedades similares na superfície dos filmes. Para os filmes PU30CEL_{tHDI}, PU40CEL_{tHDI}, PU50CEL_{tHDI} e PU60CEL_{tHDI} uma alteração da morfologia na superfície foi observada, com a identificação de rugosidade e sulcos através de micrografias de superfície, MEV (Figura 46). Para o PU50CEL_{tHDI} foi encontrado o maior ângulo de avanço (89°), possivelmente relacionado a maior porção de estruturas hidrofóbicas (como das cadeias de CO e tHDI) voltadas para a superfície. Para o PU60CEL_{tHDI}, com maior presença de MCC, a maior interação com a água, gerada pela maior presença de grupos hidrofílicos voltados para a superfície e pela rugosidade, pode explicar o valor de 82° para o menor ângulo de avanço encontrado para os filmes PUs-tHDI com MCC.

O mesmo comportamento foi observado para os ângulos de recuo dos materiais, com valores entre 75 a 83° para os PUs-tHDI/MCC e o maior ângulo de recuo para o PUCOtHDI (91°).

Para a histerese, os filmes com MCC exibiram uma baixa variação de 6 a 9°, indicando uma superfície homogênea sem grandes alterações com a interação com a gota de água, mesmo após 300s de contato (CASSALES, 2019). Mesmo para os filmes PU50CEL_{tHDI} e PU60CEL_{tHDI}, que apresentaram diferentes valores de ângulos de avanço e recuo, as histereses permaneceram próximas ao exibido para os outros PUs. Novamente, o filme controle exibiu maior histerese que os filmes com MCC, 11°, valor não muito alto, indicando que mesmo o filme mais hidrofóbico apresentou uma superfície com certa homogeneidade.

De modo geral, os PUs-tHDI apresentaram resultados de ângulo de contato similares aos observados para os PUs-pMDI (Figura 33), indicando hidrofobicidade intermediária (DWIVEDI et al., 2017), com ângulos de avanço próximos a 90° e de recuo próximos a 80°.

2.3.2.7 Teste de intumescimento

A avaliação da taxa de intumescimento (S%) dos PUs-tHDI foi realizada com o solvente orgânico DMF, e os resultados estão apresentados na Figura 53, juntamente com as imagens dos filmes inseridos no solvente, após o término da análise.

Figura 53 -Teste de intumescimento (S%) para os filmes PUs-tHDI analisados, durante sete dias, e fotografia dos filmes em DMF após o término do teste. Os frascos contidos na fotografia representam os respectivos filmes na mesma sequência apresentada no gráfico

Os resultados mostram a maior taxa de intumescimento para o PUCOtHDI, de 68,2%, Figura 53. Isto decorre do maior volume livre para acomodar moléculas do solvente DMF, devido as cadeias do PUCOtHDI apresentarem maior afastamento entre si e maior flexibilidade, comparado aos filmes PUs-tHDI/MCC.

Os filmes PUs-tHDI/MCC exibiram uma variação de taxa de intumescimento entre $60,6 \pm 0,5\%$ (PU30CEL_{tHDI}) e $39,9 \pm 0,6\%$ (PU80CEL_{tHDI}). Uma tendência de decréscimo da capacidade dos filmes de absorver o DMF foi exibida, de acordo com o aumento da % de MCC usada como polioli para gerar os filmes. Esses resultados decorrem da maior complexidade estrutural gerada pelo uso de MCC (Figura 44), diminuindo a proporção de espaços que poderiam acomodar moléculas de DMF.

A redução do valor da taxa de intumescimento de acordo com a adição de MCC também pode estar relacionada ao surgimento de entrecruzamentos e aumento de domínios rígidos, gerados pela maior presença de estruturas típicas de MCC, levando a estruturas macromoleculares complexas.

Os filmes PU30CEL60_{tHDI} e PU30CEL_{tHDI} não apresentaram alteração na taxa de intumescimento ($59,0 \pm 2,9\%$ e $60,6 \pm 0,5\%$, respectivamente), indicando que a alteração da temperatura da estufa de 60 °C para 100 °C não promoveu uma mudança significativa na estrutura macromolecular destes materiais.

A taxa de intumescimento para os filmes PUs-tHDI foram menores que o encontrado para os filmes PUs-pMDI com ausência e com as mesmas porcentagens de MCC (Figura 34), como nos grupos PUCOtHDI (68,2%)/PUCOpMDI (104,7%), PU30CEL_{tHDI} (60,6%)/PU30CEL_{pMDI} (72,9%) e PU60CEL_{tHDI} (47,3%)/PU60CEL_{pMDI} (63,9%). Os maiores valores de S% para PUs-pMDI, comparados aos PUs-tHDI, indicam um maior volume entre as cadeias com pMDI, que possibilitaram maior acomodação de molécula de DMF.

Para todos os filmes PUs-tHDI não houve a solubilização dos materiais em DMF, mesmo após sete dias, como observado pela manutenção da transparência do meio líquido e pelos filmes não estarem visualmente deteriorados após este tempo.

2.3.2.8 Análise Dinâmico-Mecânica

As temperaturas dos picos $\tan \delta$ (T_g) e o módulo de armazenamento a 25 °C para os filmes PUs-tHDI são apresentados na Figura 54. As curvas $\tan \delta$ e do módulo de armazenamento para os PUs-tHDI estão apresentadas no APÊNDICE G.

Figura 54 - Temperatura do pico $\tan \delta$ e módulo de armazenamento à 25 °C para os filmes PUs-tHDI

O filme PUCOtHDI, em que apenas o CO foi usado como poliol, apresentou T_g abaixo da temperatura ambiente, 2 °C (Figura 54), indicando que os segmentos oriundos das cadeias flexíveis do CO, presentes em regiões não cristalinas, necessitaram de baixa energia para a movimentação, promovida por rotações em torno de ligações simples sequenciais. A presença de 30% de MCC no PU30CEL_{tHDI} elevou a T_g de 2 °C para 10 °C, comparado com o filme controle, mas ainda permaneceu abaixo da temperatura ambiente. Entre os PUs com 30% de MCC não foram observadas alterações significativas nos valores de T_g , indicando que as mudanças no procedimento de síntese não impactaram a movimentação de segmentos. Na análise de intumescimento (Figura 53) também não foi observado uma mudança significativa nos volumes disponíveis nas estruturas macromoleculares destes materiais.

O afastamento de T_g da temperatura ambiente foi observado a partir do filme em que 50% de MCC foi usado na síntese que o gerou (Figura 54), assim como observado para os PUs-pMDI, item 1.3.2.8, Capítulo 1. Destaca-se a elevada T_g para o filme PU80CEL_{tHDI} (T_g = 72 °C), comparativamente aos demais, promovida pela maior concentração de estruturas geradas pela reação de MCC, e também maior presença anéis oriundos da contribuição de tHDI para a estrutura da PU (Figura 44). Os filmes PUs-tHDI, comparativamente aos filmes PUs-pMDI de mesma porcentagem de MCC (Figura 35), mostraram menor T_g , como nos grupos de filmes PU40CEL_{tHDI}(23 °C)/PU40CEL_{pMDI}(39 °C) e PU60CEL_{tHDI}(39 °C)/PU60CEL_{pMDI}(56 °C). Os maiores valores de T_g para os PUs-pMDI estão relacionados a estrutura rígida do pMDI, que aumenta, consideravelmente, a rigidez da estrutura da macromolécula, comparado ao tHDI.

O filme PUCOtHDI apresentou módulo de armazenamento a 25 °C de 4,2 MPa (Figura 54), o uso de 30% MCC como poliol não levou ao aumento significativo do módulo, com o valor de 10 Mpa para PU30CEL_{tHDI}. Estes materiais estão acima da T_g a 25 °C, e os segmentos das regiões não cristalinas apresentaram mobilidade, o que impacta negativamente o armazenamento de energia. Valores maiores do módulo surgiram a partir do filme PU50CEL_{tHDI} com 132 MPa, atingindo 799 MPa para PU80CEL_{tHDI}, os quais estavam abaixo da respectiva T_g , portanto no estado rígido a 25 °C.

O módulo de armazenamento pode ser um indicativo de grau de entrecruzamento, visto que a formação de ligações cruzadas pode dificultar a

movimentação rotacional de ligações químicas simples em segmentos, levando a um material mais rígido. Os resultados indicam que a presença da MCC favoreceu o módulo para os filmes de PU, de modo que conforme a T_g aumenta, maior é a rigidez do sistema e maior é o módulo de armazenamento. Isso pode ser um indicativo de entrecruzamentos físicos (promovidos por ligações hidrogênio envolvendo a celulose) ou de entrecruzamentos químicos, com a participação da MCC na estrutura macromolecular complexa formada juntamente com tHDI e CO (Figura 44).

Como discutido para T_g , os módulos de armazenamento a 25 °C dos filmes PUs-pMDI (Figura 35) foram superiores aos filmes PUs-tHDI de mesma porcentagem de MCC, como nos grupos de filmes PU40CEL_{tHDI}(28 MPa)/PU40CEL_{pMDI}(342 MPa) e PU60CEL_{tHDI}(342 MPa)/PU60CEL_{pMDI}(1010 MPa), indicando que a maior rigidez estrutural promovida pelas estruturas típicas de pMDI também favoreceu o armazenamento de energia para PUs-pMDI, comparado aos PUs-tHDI.

2.3.2.9 Propriedades de tração

Os resultados para a resistência a tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young dos diferentes filmes de PUs-tHDI, podem ser observados na Figura 55.

Figura 55 - Resistência a tração e alongamento na ruptura (a), e módulo de Young (b) para os filmes PUs-tHDI

Os filmes PUs-tHDI apresentaram uma tendência de aumento da resistência a tração na ruptura, de acordo com a elevação da concentração de MCC, usado como poliols nas sínteses que geraram os filmes, principalmente a partir de PU40CEL_{tHDI}(Figura 55a). O mesmo foi observado para o módulo de Young, Figura 55b, indicando que o uso de MCC como poliols foi responsável por conferir aumento na resistência a tração e módulo.

Para os filmes com 30% foram observados valores similares de resistência a tração entre os filmes, e próximos a de PUCOtHDI. De modo geral, a inserção de 30%

de MCC nos materiais e a utilização de temperaturas de sínteses acima da ambiente (PU30CEL60_{tHDI} e PU30CEL100_{tHDI}) não promoveram alterações na resistência à tração, no alongamento e no módulo de Young dos respectivos filmes, comparado ao PUCOtHDI (Figura 55). Estes filmes apresentaram T_g abaixo da ambiente (Figura 54), sendo que os testes de tração foram realizados a temperatura ambiente (25 °C), o que impacta diretamente as propriedades de resistência a deformação desses materiais, devido apresentarem mobilidade de segmentos presentes nas regiões não cristalina.

Destaca-se que os filmes PU60CEL_{tHDI}, PU70CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI} mostraram um aumento significativo na resistência a tração e no módulo comparado ao controle, Figura 55, sendo que PU80CEL_{tHDI} exibiu o maior valor de resistência à tração, 18 MPa, e alto valor de módulo de Young, 522 MPa, o qual foi significativamente maior que os demais filmes. Assim como para a T_g , os filmes PUs-pMDI em comparação com filmes PUs-tHDI de mesma porcentagem de MCC, apresentaram valores maiores de ruptura a tração (Figura 37), a exemplo PU60CEL_{pMDI} (14 MPa) e PU60CEL_{tHDI} (4,5 MPa), devido a maior contribuição do pMDI frente ao tHDI para a rigidez da estrutura macromolecular. O PU80CEL_{tHDI}, de maior porcentagem de MCC entre PUs-tHDI, apresentou melhor propriedade mecânica que para o filme PU-pMDI com maior porcentagem de MCC, PU60CEL_{pMDI} (14 MPa, apresentado no item 1.3.2.9 do Capítulo 1). Apesar da utilização de um isocianato alifático, estruturalmente com menor resistência mecânica que o pMDI aromático, para o PU80CEL_{tHDI}, essa melhor propriedade mecânica está ligada a maior presença de celulose, que aqui foi possível devido a menor viscosidade do tHDI frente ao pMDI.

O menor intumescimento dos filmes de acordo com a maior presença de MCC nas formulações dos PUs (Figura 53) pode estar correlacionado à mesma tendência observada entre a resistência a tração e % de MCC. Ambos podem ser indicativos, assim como o módulo de armazenamento, da formação de entrecruzamentos físicos ou químicos. Com isso, uma maior resistência mecânica é observada para PUs com elevada presença de estruturas típica de MCC, como encontrada para o filme PU80CEL_{tHDI} (18 MPa).

Embora tenha sido observado um decréscimo da região cristalina (que pode contribuir para a rigidez da macromolécula) de acordo com a inserção de MCC, foi observado um aumento da resistência à tração. Esse acréscimo está relacionado, principalmente, a maior presença de cadeias típicas de celulose e de estruturas tHDI (que apresentam anéis isocianuratos), bem como a possíveis entrecruzamentos

físicos e químicos, fatores estes que contribuem para o aumento da resistência mecânica do material.

Até o filme PU40CEL_{tHDI}, o alongamento (47%) aumentou com a inserção de estruturas geradas pelo uso de MCC como poliol, frente o PUCOtHDI (17%). Destaca-se que estes filmes estavam acima da T_g (Figura 54) a temperatura ambiente, e que provavelmente apresentaram menor cristalinidade que o filme controle, conforme sugerido pelo C_{rl} de PU30CEL_{tHDI} (Tabela 11), o que pode ter facilitado a geração de estruturas com conformações mais estendidas, e com alinhamento na direção da força aplicada. A maior resistência a tração na ruptura desses materiais também possibilitou uma maior deformação desses materiais. Na sequência, os filmes PU50CEL_{tHDI} e PU60CEL_{tHDI} exibiram alongamentos (41% para ambos) menores que PU40CEL_{tHDI}, porém muito próximos quando considerado o erro. Ressalta-se que a alta resistência a tração na ruptura (12,6 MPa) contribuiu para que uma maior deformação ocorresse para PU70CEL_{tHDI}, levando a um alongamento de 77%, embora com maior módulo de Young (Figura 55b). Porém, PU80CEL_{tHDI} apresentou o menor alongamento (9%) e o maior módulo (522 MPa) entre os PUs-tHDI, indicando que a complexidade das estruturas geradas durante a síntese (Figura 44), a maior rigidez promovida pela MCC e, possivelmente, aliado a presença de fibras oriundas de MCC não reagidas (Figura 47), aumentaram em muito a resistência à deformação.

De modo geral, menores alongamentos na ruptura para os filmes PUs-tHDI foram observados (Figura 55a), comparativamente aos filmes PUs-pMDI (Figura 37), indicando que mesmo apresentando maior rigidez estrutural promovida pelo pMDI, os PUs-pMDI mostraram maior capacidade de deformação em relação aos PUs-tHDI.

2.3.2.10 Biocompatibilidade

Os resultados para a viabilidade celular para os filmes selecionados PUCOtHDI, PU30CEL_{tHDI}, PU60CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI} podem ser observados na Figura 56. A seleção desses filmes, devido ao número elevado de amostras, teve como objetivo avaliar materiais obtidos usando somente CO como poliol, PUCOtHDI, bem como a partir de baixa (PU30CEL_{tHDI}), média (PU60CEL_{tHDI}) e alta (PU80CEL_{tHDI}) porcentagem de MCC como poliol.

Figura 56 - Viabilidade celular por ensaio MTT para os filmes PUCOtHDI, PU30CEL_{tHDI}, PU50CEL_{tHDI}, PU60CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI} para 24h e 168h dias de concentração de extratos nas amostras. Análise estatística foi realizada através do método *two-way* ANOVA com comparação de Turkey.

As medições são representadas por média $\pm$ desvio padrão; * $p < 0,1$; **** $p < 0,0001$; HDFn: linhagem de fibroblastos;

A citotoxicidade dos filmes de PUs-tHDI selecionados foram avaliados pelo ensaio MTT, para comparação com o controle (sem materiais poliuretânicos no meio celular) e com o PU controle (sem celulose, PUCOtHDI). Para todos os filmes, durante 24h e 168h, com os meios de cultura incubados por 24h com as células HDF_n, foram observadas viabilidades celular média acima de 90%, indicando que os filmes PUs-tHDI não apresentaram citotoxicidade (DIOGUARDI et al., 2015).

Diferenças estatísticas relevantes foram exibidas para a viabilidade celular de 24h dos filmes PUCOtHDI ($p < 0,1$), PU30CEL_{tHDI} ($p < 0,0001$) e PU60CEL_{tHDI} ($p < 0,0001$) em comparação com o controle, indicando uma indução do crescimento celular com viabilidade acima de 108%. Essa mesma tendência de aumento foi observada para a viabilidade de 168h do PUCOtHDI, PU30CEL_{tHDI} ($p < 0,1$ para ambos) e PU50CEL_{tHDI} ($p < 0,0001$), em relação ao controle.

Para o filme PU50CEL_{tHDI} foi observado um crescimento da viabilidade celular de 24h para 168h, com diferença estatística relevante de $p < 0,0001$, indicando que para 50% de MCC houve um crescimento celular após 7 dias. PU60CEL_{tHDI} apresentou uma diferença estatística relevante entre as viabilidades de 24h e 168h

($p < 0,1$), indicando que após sete dias houve um decréscimo da viabilidade, porém com valor acima de 100%, não citotóxico.

Diferenças estatísticas relevantes foram encontrados para a viabilidade de 168h ($p < 0,1$) entre o PU60CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI}, com menor valor para PU80CEL_{tHDI}. Apesar dessa queda, ressalta-se que o material permaneceu sendo não tóxico, mesmo após 168h.

PUs-tHDI apresentaram viabilidades celular média próximas a 110%, enquanto para PUs-pMDI foi observado viabilidades próximas a 100%. PUs que contêm isocianatos aromáticos podem liberar diaminas aromáticas, que são tóxicas (HUNG, K. C.; TSENG; HSU, 2016), o que provavelmente não ocorreu, conforme indicam os resultados obtidos, ou ainda interagir com hidrofobicidade ao meio, que contém moléculas mais polares como proteínas e sais. Isocianatos alifáticos demonstraram ter produtos de degradação de baixa toxicidade em estudos *in vitro* e *in vivo* (HUNG, K. C.; TSENG; HSU, 2016).

2.4 Considerações parciais

Poliuretanos foram sintetizados a partir de CO, MCC e tHDI com simultânea formação de filmes, sendo o CO utilizado como poliol e como agente de dispersão de MCC. A utilização de diferentes concentrações de MCC (30-80%) levou a obtenção de materiais com distintas propriedades mecânicas, físico-químicas, térmicas, óticas e morfológicas.

Na exploração das reações dos PUs-tHDI foi possível obter um filme a partir da maior concentração de MCC deste estudo, 80%, fato este que possibilitou alcançar um dos principais objetivos deste trabalho: utilizar MCC como principal poliol, na maior concentração possível. O PU80CEL_{tHDI} exibiu excelentes propriedades mecânicas, comparado aos outros PUs-tHDI e PUs-pMDI, mantendo a morfologia dos outros filmes e propriedades de superfície similares.

Indicativos de entrecruzamentos físicos e/ou químicos foram observados através da redução da taxa de intumescimento, aumento do módulo de armazenamento e de resistência a tração de acordo com a inserção de MCC na formulação dos filmes. Para a resistência mecânica, não foi visto a influência da variação do índice de cristalinidade sobre esta propriedade.

Os filmes PUs-tHDI exibiram transparência, o que, aliado as propriedades de resistência a tração e deformação, sugere a aplicação desses materiais como embalagens, com destaque para produtos que requeiram uma barreira para luz visível (inibindo a autoxidação), porém permitindo a visualização do produto. A não citotoxicidade dos materiais amplia a gama de possíveis aplicações, pois a área médica pode ser também considerada.

A caracterização das superfícies dos filmes foi realizada através da microscopia de varredura eletrônica e das medidas de ângulo de contato. Para os filmes PUs-tHDI foram observadas superfícies homogêneas, porém com variações de rugosidade. As micrografias da superfície de fratura dos filmes, mostraram um rompimento mais dúctil dos materiais de acordo com a maior presença de MCC, indicando a maior rigidez das estruturas macromoleculares formadas com celulose, assim como observado para T_g e resistência a tração.

A aplicação de MCC e CO, oriundos de plantas, como polióis exclusivos na formulação de PU, compõe uma interessante formulação na síntese de poliuretanos. A baixa viscosidade do tHDI permitiu a formação de PUs a partir de alto teor de MCC, pois o mesmo atuou como dispersante da mistura reacional junto ao CO, sem a adição de solventes e catalisadores. Aliado a isso, a síntese simplificada e a grande disponibilidade dos polióis usados nas sínteses dos PUs, favorecem a aplicação futura desses materiais no mercado de polímeros.

Os resultados promissores de biocompatibilidade dos filmes PUs-tHDI, bem como as propriedades mecânicas, transparência, e o uso elevado de MCC como poliól, sugerem potencial aplicação dos filmes em embalagens, revestimentos e aplicações biomédicas. Testes futuros sobre propriedades de biointegração podem levar a possibilidades de aplicações em implantes.

Capítulo 3. Filmes-PUs compósitos formados simultaneamente às sínteses realizadas a partir de celulose microcristalina, óleo de mamona e o trímero de haxametileno diisocianato, reforçados com celulose nanocristalina

3.1 Introdução

Neste capítulo, será abordada a avaliação da influência da celulose nanocristalina (CNC) como agente de reforço dos filmes, formados simultaneamente às sínteses de PUs a partir de MCC, CO e isocianato de estrutura alifática (tHDI).

A CNC tem atraído uma grande atenção como agente de reforço, para o desenvolvimento de materiais poliméricos bio-baseados (FORTUNATI; KENNY; TORRE, 2019), inclusive de matrizes poliuretânicas (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020; KHADIVI; SALAMI-KALAJAHI; ROGHANI-MAMAQANI, 2019). As propriedades físico-químicas, estabilidade térmica e biodegradabilidade são algumas das propriedades de destaque da CNC (FORTUNATI; KENNY; TORRE, 2019; RAMIRES et al., 2020).

A presença de CNC como reforço leva a formação de nanocompósitos, que são constituídos por materiais multifase, com a presença de ao menos um componente com dimensões na faixa nanométrica (1–100 nm), neste caso, a própria CNC. As CNCs comumente exibem dimensões de 3-5 nm e 20-50 nm (CHOWDHURY et al., 2018). Os nanocompósitos apresentam algumas vantagens comparados aos compósitos tradicionais, como melhor estabilidade térmica e propriedade mecânica, bem como menor densidade (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Nanocompósitos foram preparados com lignosulfonato de sódio modificado (com glutaraldeído), CO e MDI, com CNC, para avaliar o impacto da CNC em relação ao lignopoliuretanos sem a sua presença. Assim, foi observado que a adição de 30% de CNC (em relação a massa dos reagentes usados) promoveu um acréscimo da resistência à tração de 150%, melhorando significativamente esta propriedade do material (CASSALES, 2019).

No presente estudo foi avaliado o preparo de filmes compósitos a partir de duas matrizes poliuretânicas em que tHDI foi usado como isocianato, o PU30CEL_{tHDI} e o PU50CEL_{tHDI}, com a adição de CNC na mistura reacional em diferentes proporções. A escolha das matrizes foi baseada na viscosidade do meio reacional e no tempo de reação, que permitiria uma melhor dispersão de CNC neste meio, de acordo com o observado durante as sínteses de todas as PUs reportadas nos capítulos 1 e 2.

Destaca-se que a necessidade de dispersão de CNC no meio reacional inviabilizou a adição da mesma, mesmo em baixa proporção, em meios em que pMDI foi o isocianato considerado (Capítulo 1), devido a elevada viscosidade do meio no estágio inicial da reação.

A partir do conhecimento disponível até o momento, a preparação de filmes compósitos baseados em CNC, a partir das sínteses de PUs-tHDI, usando MCC como polioli, e simultânea formação de filmes, ainda não foi reportada na literatura.

3.2 Materiais e métodos

Os polióis e o isocianato usados para o desenvolvimento deste capítulo foram os mesmos descritos no item 2.2 no Capítulo 2. CNC foi adquirida em sua forma seca da *University of Maine* (Orono, EUA), com dimensões informadas pelo fabricante de: 5-20 nm de largura e 150-200 nm de comprimento.

3.2.1 Filmes compósitos formados simultaneamente as sínteses de poliuretanos bio-baseados usando tHDI como reagente, e CNC como agente de reforço

A Figura 57 apresenta o procedimento da formação dos compósitos, de forma simplificada.

Figura 57 – Procedimento usado nas sínteses de filmes PUs-tHDI reforçados com CNC

O procedimento inicial da mistura CO/MCC foi similar ao descrito item 2.2.2, Capítulo 2. Após esta etapa, as massas de tHDI relativas às concentrações de NCO necessárias nas matrizes, PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI}, foram adicionadas às dispersões de CO/MCC e levadas para agitação mecânica (110 rpm) por 5 min, a temperatura ambiente, Figura 57. Em seguida, concentrações de CNC, calculadas em relação a massa total das misturas (MCC, CO e tHDI), foram adicionadas as matrizes, sendo 10,0 e 12,5% de CNC na matriz PU30CEL_{tHDI}, e 5,0 e 7,5% na matriz PU50CEL_{tHDI}. Todas as misturas seguiram o mesmo procedimento, sendo mantidas em agitação mecânica (110 rpm) por 10 min, no banho de glicerina a 70 °C. As misturas foram sonicadas de 5 a 10 min e retornaram ao banho a 70 °C com agitação mecânica de 20 a 25 min (tempos diferentes para diferentes sínteses), até a observação de uma viscosidade do meio reacional adequada para o espelhamento em uma placa de vidro. Por fim, as misturas foram desgaseadas de 12 a 15 min (de acordo com o material preparado) e então espalhadas, usando um extensor de 1 mm, em placas de vidro.

A reação prosseguiu em estufa a 100 °C, temperatura está escolhida pelo fato de ter levado a filmes com melhores propriedades mecânicas (Capítulo 2). PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI} foram selecionadas de acordo com as viscosidades dos meios reacionais nos estágios iniciais das reações, observadas durante as respectivas sínteses (Capítulo 2), assim como para considerar uma síntese em que uma alta porcentagem de MCC (50%) fosse usada na formulação dos PUs, embora isto tenha inviabilizado a adição de porcentagens de CNC acima de 7,5%. A Tabela 14 mostra informações sobre as sínteses realizadas.

Tabela 14 - Códigos e informações sobre a % de MCC, % em massa de CNC, temperaturas (T) usadas após a agitação inicial na síntese dos PUs-tHDI e razão MCC e CO

Filme	MCC (%)	M CNC (%)	T (°C)	Razão MCC/CO
PU30CEL10CNC _{tHDI}	30	10,0	100	0,43
PU30CEL12,5CNC _{tHDI}	30	12,5	100	0,43
PU50CEL5CNC _{tHDI}	50	5,0	100	1,00
PU50CEL7,5CNC _{tHDI}	50	7,5	100	1,00

***Siglas:** M = massa; PU = poliuretano; CEL = celulose; CO = óleo de mamona; tHDI = trímero de hexametileno diisocianato; CNC = celulose nanocristalina;

As proporções em massa de MCC, CO e tHDI para os diferentes compósitos são semelhantes a suas matrizes, com valores descritos na Tabela 10. Ressalta-se que a % de CNC é relativa à sua massa, que foi calculada em relação a massa total da formulação das matrizes PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI}.

Os compósitos baseados em PUs-tHDI/CNC foram caracterizados conforme descrito no Capítulo 1, item 1.2.2.

3.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas de acordo com o descrito no item 1.2.2.1 do Capítulo 1.

3.2.1.2 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas de acordo com o descrito no item 1.2.2.2, Capítulo 1.

3.2.1.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

As análises de espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) foram realizadas de acordo com o descrito no item 1.2.2.3 do Capítulo 1.

3.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para todos os filmes, de acordo com o descrito no Capítulo 1, item 1.2.2.4.

3.2.1.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada de forma similar ao descrito no item 1.2.2.5, Capítulo 1, porém com intervalo de temperatura de 25 a 900 °C.

3.2.1.6 Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica foi realizada de acordo com o descrito no item 1.2.2.6, Capítulo 1.

3.2.1.7 Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com o descrito no item 1.2.2.7, Capítulo 1.

3.2.1.8 Ângulo de contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas de acordo com o descrito no item 1.2.2.8, Capítulo 1.

3.2.1.9 Teste de Intumescimento

O teste de intumescimento foi realizado para todos os filmes, de acordo com o descrito no item 1.2.2.9, Capítulo 1.

3.2.1.10 Viabilidade celular

O teste de biocompatibilidade foi realizado para todos os filmes, conduzido de acordo com o descrito no item 1.2.2.10, Capítulo 1.

3.3 Resultados e discussão

A formação de filmes compósitos a partir de sínteses envolvendo MCC, CO, tHDI e CNC pode levar às estruturas e interações mostradas na Figura 58.

Figura 58 – Representação de parte da estrutura macromolecular dos filmes compósitos formados a partir da síntese de PUs-tHDI/CNC

A Figura 58 mostra a representação da possível estrutura macromolecular dos compósitos de PUs-tHDI/CNC. Estruturas de CNC podem estar presentes entre as cadeias formadas por estruturas típicas de MCC, CO e tHDI, com possíveis interações entre estruturas de CNCs e essas outras estruturas, a partir de ligação hidrogênio dos grupos OH superficiais da CNC e grupos como -NH e -C-O-C- presentes na estrutura da macromolécula. Destaca-se que a presença de grupos OH na superfície de CNC pode levar à participação destes nas sínteses, mantendo a estrutura do nanocristal, gerando um compósito co-contínuo. Porém, até o momento, não se tem evidências que reações deste tipo tenham ocorrido.

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros para os filmes PUs-CNC apresentaram similaridades. Somente o espectro na região do infravermelho para o PU30CEL10CNC_{tHDI} é mostrado na Figura 59.

Figura 59 - Espectro FTIR para o filme PU30CEL10CNC_{tHDI}

O perfil dos espectros FTIR para os filmes PUs-tHDI/CNC foi o mesmo encontrado para os filmes PUs-tHDI (Figura 59). Como a estrutura da CNC é quimicamente similar a MCC, as mesmas bandas de grupos funcionais relativas ao esqueleto da celulose são observadas na Figura 59. O espectro para o PU30CEL10CNC_{tHDI} exibiu bandas em 2925 cm⁻¹, 2854 cm⁻¹, 1742 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹, 1461 cm⁻¹, 1242 cm⁻¹ e 1028 cm⁻¹, já discutidas anteriormente no item 2.2.2.1, Capítulo 2. A banda em 1680 cm⁻¹ está relacionada a ligação C=O da amida, presente na estrutura do anel isocianurato do tHDI, que permanece nas estrutura do PU formado.

A deformação de ligações C=C, presentes no esqueleto dos triglicerídeos do CO, aparecem em 1600 cm⁻¹, porém devem estar sobrepostas pela banda da amida em 1680 cm⁻¹. Em 1426 cm⁻¹, pode ser observada uma banda intensa, relacionado ao dobramento de ligações C-H (-CH₂) presentes, principalmente, no esqueleto do tHDI e do CO. Em 3374 cm⁻¹, pode ser observada a banda relativa aos estiramentos de ligações N-H presentes nos grupos carbamatos formados. Destaca-se que a presença do estiramento de grupos OH da CNC podem estar sobrepostos pela banda dos estiramentos de ligações N-H, por apresentaram regiões próximas no infravermelho (SAUCEDO-BALDERAS et al., 2015).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As morfologias dos filmes PUs-tHDI/CNC foram avaliadas por MEV e as micrografias das superfícies são mostradas na Figura 60.

Figura 60 - Micrografias das superfícies dos filmes PU30CEL_{tHDI} (a), PU30CEL10CNC_{tHDI} (b), PU30CEL12,5CNC_{tHDI} (c), PU50CEL_{tHDI} (d), PU50CEL5CNC_{tHDI} (e) e PU50CEL7,5CNC_{tHDI} (f)

Assim como as suas respectivas matrizes (PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI}, Figura 60), os compósitos apresentaram superfícies com rugosidade e sulcos para todas as proporções de CNC consideradas. Para os compósitos, a rugosidade pode ser mais intensa, pois a CNC pode aumentar a rugosidade na superfície do material (VARDANYAN; GALSTIAN; RIEDL, 2015).

As micrografias das superfícies de fratura criogênica dos filmes PUs-tHDI/CNC, e os seus respectivos controles, estão apresentadas na Figura 61.

Figura 61 - Micrografias das superfícies de fratura dos filmes PU30CEL_{tHDI} (a, à esquerda), PU50CEL_{tHDI} (a, à direita), PU30CEL10CNC_{tHDI} (b), PUCEL12,5CNC_{tHDI} (c), PU50CEL5CNC_{tHDI} (d) e PU50CEL7,5CNC_{tHDI} (e)

Para os filmes PUs-tHDI/CNC foram observadas superfícies de fratura diferentes, comparadas às encontradas para as respectivas matrizes. Como mostrado nas micrografias da Figura 61, as superfícies exibiram diferenças topográficas na extensão da fratura, o que pode ter sido promovida pela adição de CNC, tendo em vista que as suas matrizes se comportaram com uma superfície de fratura mais plana

(Figura 61a). Superfícies de fratura com relevos heterogêneos indicaram que os materiais sofreram uma deformação dúctil, característica observada para outro PUs com CNC (YUWAWECH et al., 2017).

3.3.3 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para os filmes PUs-tHDI/CNC estão apresentados na Figura 62.

Figura 62 – Difratogramas de raios X dos filmes PUs-tHDI/CNC

Nos difratogramas (Figura 62) foi observado uma primeira região com variação do pico 2θ de $9,1^\circ$ (PU30CEL10CNC_{tHDI}) a $10,2^\circ$ (PU50CEL5CNC_{tHDI}), com pico 2θ médio em $9,7^\circ$, e uma segunda região com variação do pico 2θ de $19,5^\circ$ (PU30CEL12,5CNC_{tHDI}) a $19,9^\circ$ (PU50CEL5CNC_{tHDI}), com pico 2θ médio em $19,7^\circ$. Os picos são atribuídos aos segmentos das cadeias das macromoléculas com espaçamento interplanar regular (TROVATI et al., 2010). Os resultados do índice de cristalinidade para os PUs-tHDI/CNC e para os respectivos filmes de suas matrizes (PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI}) estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Dimensões médias de cristalitos nos picos observados e índice de cristalinidade (Crl) para os filmes PUs-tHDI/CNC

Filmes	Ângulos 2 θ (°)	Dimensão média (nm)	Crl (%)
PU30CEL _{tHDI}	7,6	2,8	75
	19,5	1,0	
PU30CEL10CNC _{tHDI}	8,0	2,9	75
	19,7	1,0	
PU30CEL12,5CNC _{tHDI}	7,9	3,0	72
	19,7	1,0	
PU50CEL _{tHDI}	8,8	2,1	69
	19,7	1,0	
PU50CEL5CNC _{tHDI}	8,8	2,3	68
	19,8	1,0	
PU50CEL7,5CNC _{tHDI}	8,9	2,3	68
	19,8	1,0	

Os filmes compósitos apresentaram tamanho médio dos cristalitos próximos as suas respectivas matrizes, sendo no pico 2 θ em torno de 19,7° de 1,0 nm e no pico 2 θ em torno de 9,0°, tamanhos entre 2,1 e 3,0 nm (Tabela 15), indicando um pequeno aumento nas dimensões dos cristalitos quando a CNC foi adicionada como reforço.

Observa-se que a inserção de estruturas de CNC nas matrizes PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI} não promoveu alteração na cristalinidade dos respectivos filmes PUs-tHDI/CNC gerados (Tabela 15). Para o PU30CEL12,5CNC_{tHDI} foi observada uma pequena redução no Crl (72%) em relação ao PU30CEL_{tHDI} (75%). Porém, como não se dispõe de valores de erros, os resultados podem não diferir estatisticamente. A manutenção dos índices de cristalinidade nos PUs-tHDI/CNC, em relação aos respectivos PUs-tHDI, indica que a CNC não foi capaz de alterar a organização dos segmentos de cadeias na estrutura macromolecular, mesmo presente entre os segmentos MCC-tHDI (Figura 58).

3.3.4 Propriedades óticas

As fotografias e os dados de espessuras para os filmes PUs-tHDI/CNC estão apresentadas na Figura 63.

Figura 63 - Fotografias e espessuras para os filmes PU30CEL_{tHDI} (a), PU30CEL10CNC_{tHDI} (b), PU30CEL12,5CNC_{tHDI} (c), PU50CEL_{tHDI} (d), PU50CEL5CNC_{tHDI} (e) e PU50CEL7,5CNC_{tHDI} (f)

^(a)Espessura do filme (mm)

Os filmes PUs-tHDI/CNC apresentaram transparência e uma coloração amarronzada, diferente dos seus respectivos filmes controle, PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI} (Figura 49). Esta alteração de cor está ligada a presença de CNC, pois a adição de CNC pode aumentar a rugosidade da superfície do material e a dispersão de luz (CHOWDHURY et al., 2018). Para maior % de CNC seria esperado um maior desvio de luz. Foi observado uma maior redução na transparência para os filmes PU30CEL10CNC_{tHDI} e PU30CEL12,5CNC_{tHDI}, comparado aos outros filmes PUs-tHDI/CNC, sendo esses citados os que apresentaram maior porcentagem de CNC.

Os espectros de transmitância de luz para os filmes PUs-tHDI/CNC, normalizadas pela espessura dos respectivos filmes, estão apresentados na Figura 64.

Figura 64 - Espectros UV-Vis normalizados para os filmes formados simultaneamente às sínteses de PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes controle

A Tabela 16 mostra as transmitâncias em 750 nm normalizadas para os filmes compósitos e os seus respectivos controles, comprimento de onda selecionado por estar inserido em um patamar para todos os filmes.

Tabela 16 - Transmitância a 750 nm normalizada para os filmes formados simultaneamente a sínteses de PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos controles

Filme	Transmitância (%)
PU30CEL _{tHDI}	21
PU30CEL10CNC _{tHDI}	2
PU30CEL12,5CNC _{tHDI}	1
PU50CEL _{tHDI}	10
PU50CEL5CNC _{tHDI}	4
PU50CEL7,5CNC _{tHDI}	3

Os filmes compósitos exibiriam modificações nas propriedades óticas em relação as suas respectivas matrizes filmogênicas, na ausência de CNC. As transmitâncias a 750 nm encontradas para os filmes PU30CEL10CNC_{tHDI} (2%) e PU30CEL12,5CNC_{tHDI} (1%), apresentaram valores muito inferiores a 21%, encontrado para PU30CEL_{tHDI}

(Tabela 16). O decréscimo também foi observado para PU50CEL5CNC_{tHDI} (4%) e PU50CEL7,5CNC_{tHDI} (3%), em relação ao filme PU50CEL_{tHDI} (10%).

De acordo com o aumento de CNC, foi observado um decréscimo da passagem de luz nos filmes PUs-tHDI/CNC (Tabela 16). A CNC atua como uma barreira na transmitância de luz em filmes compósitos, devido a dispersão de luz promovida pela CNC na matriz polimérica (YADAV et al., 2020). De acordo com o aumento de porcentagem de CNC esse efeito pode ser intensificado, o que impacta diretamente a propriedade ótica do material. Concentrações acima de 1% de CNC em compósitos poliuretânicos são capazes de promover alterações na transparência do material gerado, em comparação à PUs sem CNC (YUWAWECH; WOOTHIKANOKKHAN; TANPICHAI, 2018).

Não foi observada influência da cristalinidade na transmitância dos filmes, tendo em vista que não houve variação significativa do CrI para os diferentes compósitos (Tabela 15), em relação às suas respectivas matrizes.

A adição de CNC conferiu aos compósitos elevada resistência à luz na região do UV-Visível, indicando que esses filmes podem ser aplicados para materiais, como embalagens, que requeiram menor exposição a luz.

3.3.5 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas para CNC e os filmes PUs-tHDI/CNC estão apresentadas na Figura 65, com as curvas dTG para cada material.

Figura 65 - Curvas dTG para a CNC e para os filmes PUs-tHDI/ CNC

A curva dTG para a CNC apresentou um único evento, com T_p de 314 °C, resultado próximo ao encontrado para MCC (T_p = 342 °C, Figura 18). Essa temperatura é correlacionada com a decomposição das estruturas típicas da celulose, principalmente devido ao seu anel de 6 membros, presente em cada unidade de anidroglicose (RAMIRES, 2010; SCHEIRS; CAMINO; TUMIATTI, 2001).

Para os filmes PU30CEL10CNC_{tHDI}, PU30CEL12,5CNC_{tHDI} e PU50CEL7,5CNC_{tHDI} foram observados três eventos térmicos, enquanto o PU50CEL5CNC_{tHDI} exibiu dois eventos. O primeiro evento/ombro (Figura 65), com T_p média de 327 °C, foi observado para os materiais com teores de CNC acima de 5%, sendo atribuído a decomposição das cadeias típicas de celulose presentes nesta. O segundo, observado em todos materiais e com T_p de 388°C, pode ser relacionado com à quebra de ligações uretânicas e decomposição dos segmentos flexíveis da cadeia poliuretânica, principalmente advindos do CO. O terceiro, com T_p de 474 °C, pode ser

relacionado à decomposição de porções das cadeias introduzidas por CO (como porções com insaturações), de estruturas do tHDI, principalmente o anel isocianurato de 6 membros, e ainda de estruturas da MCC (as quais reagiram para formar a estrutura macromolecular complexa), que apresentam um deslocamento da temperatura de decomposição de suas cadeias típicas quando ligações uretânicas são formadas com tHDI (item 2.2.2.5, Capítulo 2). Destaca-se que mesmo com a presença de CNC, os eventos 2 e 3 foram similares ao observado para os filmes das matrizes, PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI} (Tabela 13).

Os dados dos eventos térmicos e das respectivas perdas de massa para os filmes estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Temperatura dos eventos térmicos, % de perda de massa nos eventos e de resíduo para os filmes PUs-tHDI/CNC

	T_{onset} (°C)	Evento 1/ombro		Evento 2		Evento 3		Residual em 900 °C (%)
		T_p (°C)	Perda de massa (%)	T_p (°C)	Perda de massa (%)	T_p (°C)	Perda de massa (%)	
PU30CEL10CNC_{tHDI}	251	327	12	388	31	480	49	6
PU30CEL12,5CNC_{tHDI}	249	326	15	388	30	482	50	3
PU50CEL5CNC_{tHDI}	244	---	---	383	33	478	65	1
PU50CEL7,5CNC_{tHDI}	241	333	10	386	25	484	59	4

Os valores de T_{onset} para os compósitos PU30CEL10CNC_{tHDI} (251 °C) e PU30CEL12,5CNC_{tHDI} (249 °C), não apresentaram diferença entre si, bem como também mostraram resultados similares ao controle PU30CEL_{tHDI} (249 °C, Tabela 13). Para os filmes PU50CEL5CNC_{tHDI} e PU50CEL12,5CNC_{tHDI} também mostraram T_{onset} próximas, 244 e 241 °C respectivamente, e uma pequena diferença para o controle PU50CEL_{tHDI} (252 °C, Tabela 13). Porém essa diferença foi pequena, indicando que a presença de CNC, como reforço, não foi capaz de alterar a T_{onset}.

O aumento da porcentagem de CNC em PU30CEL12,5CNC_{tHDI} apresentou um acréscimo na perda de massa do evento 1 (15%), quando comparado ao PU30CEL10CNC_{tHDI} (12%), indicando a correlação deste evento com a porcentagem de CNC.

Para o PU50CEL5CNC_{tHDI} não foi visualizado um evento com máximo na região de 330 °C, provavelmente pelo baixo teor de CNC (5%), o menor entre os filmes analisados. Para o filme PU50CEL7,5CNC_{tHDI} a somatória da perda de massa dos eventos 1 e 2 ultrapassou a perda encontrada para o PU50CEL5CNC_{tHDI}. Aqui, o aumento da presença de CNC também levou a maior perda de massa até aproximadamente 400 °C.

3.3.6 Ângulo de contato

Os ângulos de avanço e recuo, bem como as fotografias das gotas de água após 1s em contato com os filmes compósitos, e os respectivos filmes controles, estão apresentados Figura 66.

Figura 66 - Ângulos de contato e de recuo para os filmes preparados simultaneamente às sínteses de PUs-tHDI/CNC

***Erro:** ângulo de avanço = [variação entre $\pm 0,5$ (PU30CEL10CNC_{tHDI}) e $\pm 2,2$ (PU50CEL5CNC_{tHDI})]; ângulo de recuo = [variação entre $\pm 0,6$ (PU50CEL7,5CNC_{tHDI}) e $\pm 3,2$ (PU50CEL5CNC_{tHDI})];

***Histerese média:** variação entre 6° (PU50CEL_{tHDI}) e 10° (PU50CEL5CNC_{tHDI});

A adição de CNC ao PU30CEL_{tHDI} promoveu uma alteração no ângulo de avanço, de modo que para maiores cargas de CNC foram observados menores ângulos (Figura 66). A CNC apresenta inúmeros grupos hidrofílicos em sua superfície e a redução dos ângulos sugerem que parte dos grupos hidroxilas se orientaram para a superfície dos filmes, reduzindo a hidrofobicidade das superfícies dos materiais. Com a maior presença de CNC, foi verificado o decréscimo ainda maior para o ângulo de avanço do PU30CEL12,5CNC_{tHDI} (82°, ante 86° para o controle). Para o ângulo de recuo, a mesma tendência foi observada para os filmes formados nas sínteses em que 30% de MCC foi usada como poliol, com o menor valor para o PU30CEL12,5CNC_{tHDI} (73°, ante 77° para o controle). As histereses observadas para o PU30CEL10CNC_{tHDI} (8°) e PU30CEL12,5CNC_{tHDI} (9°), foram pequenas e indicaram uma superfície homogênea sem grandes alterações na interação com a gota de água, após 300 s. Mesmo apresentando rugosidades nas superfícies observadas nas micrografias (item 3.3.4), as histereses foram baixas.

Com relação aos compósitos gerados nas sínteses em que 50% de MCC foi usado como poliol, foram observados reduções dos ângulos de avanço para PU50CEL5CNC_{tHDI} (84°) e o PU50CEL7,5CNC_{tHDI} (81°), comparado com o PU50CEL_{tHDI} (89°), confirmando a atuação das estruturas da CNC na redução da hidrofobicidade das superfícies dos filmes. As histereses exibiram um baixo e mesmo valor para ambos filmes (10°), PU50CEL5CNC_{tHDI} e PU50CEL7,5CNC_{tHDI}, indicando também que para esses materiais foi observado uma superfície homogênea, tanto para as propriedades químicas quanto para as físicas (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020).

3.3.7 Teste de intumescimento

Os testes de intumescimento para os filmes PUs-tHDI/CNC estão apresentados na Figura 67, juntamente com os respectivos filmes controles, PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI}, e a fotografia dos filmes em DMF após o término da análise.

Figura 67 - Testes de intumescimento para os filmes PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes controles, e fotografias dos filmes em DMF após o teste. As fotografias dos frascos representam os respectivos filmes na mesma sequência apresentada no gráfico

Os filmes PUs-tHDI/CNC apresentaram maiores taxas de intumescimento em relação aos respectivos filmes sem a presença do agente de reforço. Foi observado uma elevação da taxa de intumescimento para o PU30CEL10CNC_{tHDI} e PU30CEL12,5CNC_{tHDI} quando comparado com o PU30CEL_{tHDI}. Os resultados indicam que a presença de CNC como agente de reforço afastou um pouco as macromoléculas, e favoreceu a difusão de DMF. Um outro ponto a ser considerado é o caráter polar aprótico do DMF e que a CNC possui inúmeros grupos hidroxilas em sua superfície, o que pode levar a uma interação com o DMF e, facilitar a entrada do solvente nas regiões em que a CNC está presente.

Os filmes PUs-tHDI/CNC gerados nas sínteses em que 50% de MCC foi usado como polioli, exibiram um aumento da taxa de intumescimento, comparado ao PU50CEL_{tHDI}. Porém não foi observado uma diferença significativa entre os resultados

para o PU50CEL5CNC_{tHDI} e PU50CEL7,5CNC_{tHDI}, podendo inferir que o aumento de 5% de CNC para 7,5% de CNC não influenciou na interação do solvente DMF com as estruturas das macromoléculas presentes nos materiais.

3.3.8 Análise dinâmico-mecânica

As análises de DMA foram realizadas para todos os filmes PUs-tHDI/CNC. As temperaturas dos picos $\tan \delta$ (T_g) e o módulo de armazenamento a 25 °C para os filmes PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes sem CNC, estão apresentados na Figura 68.

Figura 68 – Temperatura do pico $\tan \delta$ (T_g) e o módulo de armazenamento a 25 °C para os filmes PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes controle

As temperaturas dos picos $\tan \delta$ para os filmes PU30CEL10CNC_{tHDI} e PU30CEL12,5CNC_{tHDI} apresentaram valores abaixo da temperatura ambiente e muito próximos ao encontrado para o PU30CEL_{tHDI} (Figura 68). Mesmo com adição de 12,5% de CNC não houve uma alteração relevante para a transição vítrea. Para os PU50CEL_{tHDI}/CNC também foram observados valores de T_g similares ao encontrado para o PU50CEL_{tHDI}, indicando que a presença do agente de reforço não interferiu na

movimentação de segmentos presentes na estrutura química das PUs30CEL_{tHDI} e PUs50CEL_{tHDI}.

Os módulos de armazenamento a 25 °C dos filmes PUs30CEL_{tHDI} apresentaram uma tendência de elevação conforme o aumento da porcentagem de CNC, com a seguinte ordem PU30CEL_{tHDI}<PU30CEL10CNC_{tHDI}<PU30CEL12,5CNC_{tHDI}. A presença de CNC promoveu a maior capacidade de armazenamento de energia aos materiais frente a matriz pura (PU30CEL_{tHDI}). Essa mesma relação foi encontrada para o módulo de armazenamento para os filmes PUs30CEL_{tHDI}, na ordem PU50CEL_{tHDI}<PU50CEL5CNC_{tHDI}<PU50CEL7,5CNC_{tHDI}, indicando o aumento do módulo de armazenamento com a presença de CNC.

Destaca-se que a manutenção de T_g para os compósitos, em relação aos seus controles, seguem o observado para a taxa de intumescimento e C_{rl} , análises que também não apresentaram resultados com diferenças significativas aos encontrados para os filmes PUs-tHDI.

3.3.9 Propriedades de tração

A resistência a tração na ruptura, alongamento na ruptura e o módulo de Young para os filmes PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes sem CNC estão apresentados na Figura 69.

Figura 69 - Resistência a tração na ruptura e alongamento (a) e módulo de Young (b) para os filmes PUs-tHDI/CNC e os seus respectivos filmes sem CNC

Os valores de resistência a tração para os filmes PU30CEL10CNC_{tHDI} e PU30CEL12,5CNC_{tHDI} foram próximos (Figura 69a), mostrando que a maior adição de CNC não impactou a resistência do material. Para esses materiais a variação da resistência a tração foi sutil, comparado ao controle (PU30CEL_{tHDI}), indicando que a CNC como agente de reforço em matrizes com 30% de MCC não modificou significativamente esta propriedade. Ressalta-se que à 25 °C, estes materiais estão acima de suas respectivas T_g (Figura 68), o que também pode impactar as resistências a tração dos mesmos.

A presença CNC na matriz PU50CEL_{tHDI} levou ao aumento da resistência a tração, comparado ao controle. A CNC promoveu uma elevação da rigidez do sistema

polimérico, devido a maior presença de estruturas típicas de celulose, que apresenta uma maior capacidade de resistência mecânica através dos seus anéis de 6 membros. Essas mudanças podem ser observadas nos dados contidos na Figura 69a. Para os filmes PU50CEL5CNC_{tHDI} e PU50CEL7,5CNC_{tHDI} não foi visualizada uma diferença estatisticamente relevante para a resistência a tração entre si, mostrando que a maior presença de CNC (7,5%) não proporcionou maior rigidez ao material, comparado ao compósito com 5% de CNC.

A CNC pode formar uma rede rígida entre suas estruturas e contribuir com a dinâmica estrutural do polímero, melhorando as propriedades mecânicas, conhecido como mecanismo de percolação. Quando as partículas estão em contato uma com as outras, as hidroxilas da superfície podem interagir através de ligações hidrogênio, levando a formação da rede rígida. Essa rede é capaz de promover o aumento da resistência mecânica (MIAO; HAMAD, 2019). Ainda para as matrizes de PUs-tHDI, a CNC pode interagir por ligação hidrogênio com outros grupos (Figura 58), como N-H encontrados nos carbamatos, o que possibilita a melhor adesão e interação do agente de reforço com a matriz.

Os alongamentos na ruptura para PU30CEL10CNC_{tHDI} (11,5%) e PU30CEL12,5CNC_{tHDI} (10,6%) foram similares (Figura 69a). Ambos os valores foram menores que o encontrado para o PU30CEL_{tHDI} (26,4%), indicando que enquanto a resistência a tração é melhorada com o aumento de rigidez promovido pela CNC, o alongamento é impactado com uma menor deformação. Isso ocorre, porque a rede rígida formada pela CNC diminui a capacidade de deformação da matriz na qual foi inserida (YUWAWECH; WOOTHIKANOKKHAN; TANPICHAI, 2018). Para o PU50CEL5CNC_{tHDI} um alongamento menor (28%) foi observado quando comparado com o filme PU50CEL_{tHDI} (41,1%), o que era esperado, devido a CNC aumentar a rigidez do meio. Diferentemente foi encontrado para o alongamento do PU50CEL7,5CNC_{tHDI} (35,5%), com maior porcentagem de CNC. Para este material, as interações entre as partículas de CNC podem ter sido prejudicadas pela maior viscosidade do meio reacional, que pode ter afetado as ligações hidrogênio entre as estruturas de CNC, levando a uma rede CNC-CNC e de ligações hidrogênio entre CNC-cadeias da macromolécula menos intensa.

Os módulos de Young para ambos os grupos de PUs-tHDI/CNC apresentaram aumento, de acordo com a maior porcentagem de CNC (Figura 69b). Com o aumento da rigidez promovida pela CNC, menor é a região de deformação elástica e por isso

maior foi o módulo encontrado. Para os filmes formados em sínteses em que 30% de MCC foi usado como polioli, a inserção de CNC teve um impacto maior sobre o módulo de Young. Isso pode estar relacionado com a maior interação entre as estruturas de CNC (em maior concentração que para os PUs-50CEL_{tHDI}) com a matriz, diminuindo a capacidade de deformação elástica da matriz.

3.3.10 Viabilidade celular

Os resultados da viabilidade celular para o PU50CEL5CNC_{tHDI} estão apresentados na Figura 70. O PU50CEL5CNC_{tHDI} foi selecionado dentre os compósitos por apresentar a menor % de CNC, porém com boa propriedade mecânica após a sua adição. O filme PUCOtHDI, sem MCC e CNC, foi considerado para comparação por não apresentar estruturas de celulose em sua composição.

Figura 70 - Viabilidade celular por ensaio MTT para os compósitos e as respectivas matrizes. Análise estatística foi realizada através do método *two-way* ANOVA com comparação de Turkey

As medições são representadas por média $\pm$ desvio padrão; **** $p < 0,0001$; HDFn: linhagem de fibroblastos;

Os compósitos PU30CEL10CNC_{tHDI} e PU30CEL12,5CNC_{tHDI} apresentaram um crescimento celular em as suas respectivas medidas de 24h e 168h ($p < 0,0001$), bem

como entre os resultados de 24h e de 168h destes filmes em comparação com os resultados da matriz PU30CEL_{tHDI}, com diferença estatística relevante de $p > 0,0001$. A presença de CNC na matriz com 30% de MCC promoveu a indução do crescimento celular nos meios aos quais os filmes foram mantidos por 168h.

PU50CEL5CNC_{tHDI} apresentou um crescimento celular de 24h maior que para PU50CEL_{tHDI}, indicando a indução da CNC no meio. Porém, para 168h foi observado uma queda em relação ao resultado de 24h para PU50CEL5CNC_{tHDI} e para 168h de PU50CEL_{tHDI} ($p < 0,0001$ para ambos), provavelmente devido a maior exposição do meio ao compósito. Destaca-se, que o PU50CEL5CNC_{tHDI} permaneceu não citotóxico, mesmo após 1668h, com aproximadamente 100% de viabilidade.

As análises de 24h e 168h para o PU50CEL7,5CNC_{tHDI} exibiram uma diferença estatística relevante ($p < 0,0001$), com aumento da viabilidade após 7 dias. Para 7,5% de CNC houve a indução do crescimento celular, provavelmente, devido a maior interação de grupos OH na superfície do compósito com o meio de cultivo, o que pode gerar uma interação de estímulo ao crescimento das células.

Todos compósitos apresentaram-se como não citotóxicos. Destaca-se que os filmes PU30CEL10CNC_{tHDI}, PU30CEL12,5CNC_{tHDI} e PU50CEL7,5CNC_{tHDI} mostraram viabilidades celulares em 168h superiores às suas respectivas matrizes, indicando maior biocompatibilidade e viabilidades $\geq 110\%$.

3.4 Considerações parciais

Os filmes compósitos formados a partir da síntese PUs-tHDI/CNC, contendo até 12,5% de CNC, apresentaram modificações em suas propriedades térmicas, mecânicas e físico-químicas. A CNC atuou como agente de reforço nas matrizes PU30CEL_{tHDI} e PU50CEL_{tHDI}.

As superfícies dos filmes PUs-tHDI/CNC apresentaram menores valores de ângulo de avanço e recuo, efeito promovido pelos grupos OH da CNC que ficaram voltados para a superfície, interagindo com a água e reduzindo a hidrofobicidade das superfícies dos materiais. O possível aumento da rugosidade nos filmes compósitos também pode ter favorecido a maior interação de grupos OH na superfície com moléculas de água.

Para ambas matrizes avaliadas, a CNC aumentou a rigidez dos filmes, melhorando as propriedades mecânicas de acordo com a presença do reforço. Para a matriz do PU50CEL_{tHDI} a otimização destas propriedades foi ainda maior, indicando que a combinação da matriz com maior % de MCC, aliada a CNC (5% e 7,5%) promoveu um acréscimo de aproximadamente 50% de resistência a uma força aplicada, porém com menor deformação.

Na análise de intumescimento foi observada uma pequena variação de S%, em relação aos filmes controles. Para o índice de cristalinidade, resultados similares foram encontrados entre os compósitos e as matrizes, indicando que a CNC não promoveu modificações significativas nas regiões cristalinas. Esses fatores não influenciaram as propriedades de tração.

Ainda foi observado que o filme PU50CEL5CNC_{tHDI} não apresentou citotoxicidade, com viabilidade celular de cerca de 100% após 7 dias. Esse resultado foi similar ao encontrado para os filmes preparados simultaneamente a síntese de PUs-tHDI. Resultados similares são esperados para os outro compósitos.

Conforme o tipo de aplicação, as características dos compósitos PUs-tHDI/CNC podem ser consideradas como vantagens em relação aos filmes na ausência de CNC. Destaca-se que os filmes compósitos apresentaram excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas ainda melhores que suas matrizes, o que pode favorecer o uso em produtos que necessitem maior resistência às forças externas aplicadas. Esses materiais sugerem potencial aplicação em embalagens, revestimentos e para aplicações biomédicas, similarmente às respectivas matrizes.

CONCLUSÕES

O presente estudo levou a obtenção inédita, até onde alcança o conhecimento que se tem, de filmes formados simultaneamente as sínteses de poliuretanos usando celulose (MCC) como poliol. CO atuando como poliol adicional e dispersante do meio reacional, ocorrendo assim sínteses a partir de alto teor de matéria prima renovável

Na primeira etapa do estudo pMDI foi usado como fonte de grupos isocianato, sendo feita uma ampla variação na porcentagem de MCC (20% a 60%, relativas a CO) usada como poliol, reações e formação de filmes ocorrendo a temperatura ambiente, na ausência de solvente e catalisador. A partir de resultados obtidos, algumas reações foram realizadas em temperaturas acima da ambiente. Os resultados mostraram que propriedades dos filmes, com destaque para temperatura de transição vítrea (T_g), resistência à tração na ruptura, módulo de Young, alongamento na ruptura, podem ser moduladas pela porcentagem de MCC usada como poliol. Na sequência, usando como base os resultados obtidos na primeira etapa, foi avaliado o impacto de substituir pMDI, anéis aromáticos na estrutura química, por tHDI, fonte de grupos isocianato de estrutura química alifática. A menor reatividade de tHDI comparativamente a pMDI, levou a seleção de 100 °C como temperatura para a maior parte das reações realizadas. Os resultados mostraram que propriedades dos filmes também podem ser moduladas pela substituição de pMDI por tHDI, além de ter sido possível atingir o uso de 80% de MCC (relativamente a CO), devido a menor viscosidade de tHDI quando comparado a pMDI, o que levou a boa dispersão de MCC no meio reacional.

A viscosidade do meio reacional quando pMDI foi usado como reagente impediu que CNC fosse adicionada ao meio, visando avaliar possível ação como reforço das nanopartículas. Porém, isto foi permitido quando tHDI foi usado como reagente, por conferir menor viscosidade ao meio e, juntamente com CO, viabilizar a dispersão de CNC. A partir dos resultados obtidos na segunda etapa, condições foram selecionadas para a formação de filmes contendo porcentagens de CNC. Filmes gerados a partir de 30% e 50% de MCC foram escolhidos, visando melhorar as propriedades de tração destes filmes. A menor viscosidade do meio reacional quando 30% de MCC foi usada, comparativamente a 50%, permitiu boa dispersão de 10,0% e 12,5% de CNC, enquanto que para 50% de MCC somente o uso 5,0% e 7,5 % foi viabilizado. Os

resultados indicaram principalmente aumento no módulo de Young dos filmes, devido a maior resistência à deformação conferida pela presença de CNC. Considerando o conjunto de propriedades avaliadas, com destaque para propriedades de tração dos filmes, o impacto da presença de CNC não atendeu às expectativas iniciais. Avaliações futuras, como taxas de permeabilidade ao oxigênio, podem agregar informações adicionais a tais filmes.

Todos os filmes investigados apresentaram hidrofobicidade média, cristalinidade, transparência, com porcentagem de luz transmitida sendo modulada pelo teor de MCC, usado como poliol nas sínteses que os geraram. Destaca-se a maior transparência para os PUs-tHDI, ainda com propriedades mecânicas interessantes e maior resistência a luz, por não apresentar anéis aromáticos na estrutura macromolecular.

Aplicações como revestimento de superfícies, embalagens e dispositivos óticos podem ser consideradas como potencialmente viáveis, requisitando investigações adicionais para cada propriedade em particular.

Resultado importante, os filmes avaliados neste estudo quanto à citotoxicidade se mostraram não citotóxicos, o que favorece o uso na área biomédica, ampliando a gama de possíveis aplicações. No geral, os filmes compósitos apresentaram as maiores viabilidades celulares de todos os materiais investigados, indicando que a CNC favoreceu o crescimento celular.

Os objetivos do presente estudo foram alcançados, pois filmes bio-baseados com diferentes propriedades foram gerados simultaneamente às sínteses de poliuretanos, em que MCC foi usada de forma sem precedente como poliol. Adicionalmente, viabilizou-se o uso de alto teor de matéria prima renovável como reagentes, em sínteses realizadas na ausência de solvente e catalisador. Considera-se que este estudo contribuiu de forma significativa para a consolidação da bioeconomia circular, no que tange ao desenvolvimento de materiais que atendam aos anseios atuais quanto à sustentabilidade de processos, e substituição de rotas de sínteses que envolvam alto teor de reagentes de origem fóssil por outras que contemplem o uso de renováveis.

REFERÊNCIAS

- AHVENAINEN, P.; KONTRO, I.; SVEDSTRÖM, K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. **Cellulose**, Dordrecht, v. 23, n. 2, p. 1073–1086, 2016.
- ALINEJAD, M.; HENRY, C.; NIKAFSHAR, S.; GONDALIYA, A.; BAGHERI, S.; CHEN, N.; SINGH, S. K.; HODGE, D. B.; NEJAD, M. Lignin-based polyurethanes: opportunities for bio-based foams, elastomers, coatings and adhesives. **Polymers**, London, v. 11, n. 7, 2019.
- AMERICAN POLYFILM. **Polyurethane film for industrial applications**. Branford, 2016. Disponível em: <https://www.americanpolyfilm.com/industrial-1>. Acesso em: 10 jan. 2021.
- BATTJES, K. P. Microscopy and x-ray elemental spectroscopy in failure analysis : case studies. *In*: ANTEC 2004 - ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 62., 2004, Chicago. **Proceedings** [...]. Greenwich: Society of Plastics Engineers, 2004. p. 3034–3038.
- BEHERA, P. K.; USHA, K.; GUCHHAIT, P.; JEHNICHEN, D.; DAS, A.; VOIT, B.; NIKHIL, S. K. A novel ionomeric polyurethane elastomer based on ionic liquid as crosslinker. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 101, p. 99404–99413, 2016.
- BISHNOI, A.; KUMAR, S.; JOSHI, N. Wide-Angle X-ray Diffraction (WXRd). *In*: THOMAS, S.; THOMAS, R.; ZACHARIAH, A.; MISHRA, R. (ed.). **Microscopy methods in nanomaterials characterization**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 313–337.
- BŁAŻEK, K.; DATTA, J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 49, n. 3, p. 173–211, 2019.
- BRESOLIN, D. **Poliuretanas obtidas em diferentes técnicas de polimerização oriunda de óleo de mamona modificado**. 2014. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- BUŽAROVSKA, A.; DINESCU, S.; LAZAR, A. D.; SERBAN, M.; PIRCALABIORU, G. G.; COSTACHE, M. GUALANDI, C.; AVEROUS, L. Nanocomposite foams based on flexible biobased thermoplastic polyurethane and ZnO nanoparticles as potential wound dressing materials. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 104, 2019.
- ÇANKAYA, N.; TEMÜZ, M. M.; YAKUPHANOGLU, F. Grafting of some monomers onto cellulose by atom transfer radical polymerization. Electrical conductivity and thermal properties of resulting copolymers. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucharest, v. 52, n. 1–2, p. 19–26, 2018.

CAO, S.; LI, S.; LI, M.; XU, L.; DING, H.; XIA, J.; ZHANG, M.; HUANG, K. A thermal self-healing polyurethane thermoset based on phenolic urethane. **Polymer Journal**, London, v. 49, n. 11, p. 775–781, 2017.

CASSALES, A. R. **Lignopoliuretanas sintetizadas a partir de lignina kraft e óleo de mamona com simultânea formação de filmes**. 2019. 231 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

CASSALES, A. R.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Synthesis of bio-based polyurethanes from Kraft lignin and castor oil with simultaneous film formation. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 145, p. 28–41, 2020.

CHEN, H. **Biotechnology of lignocellulose**. Dordrecht: Springer, 2014.

CHEN, Y.; TAI, W. Castor oil-based polyurethane resin for low-density composites with bamboo charcoal. **Polymers**, Basel, v. 10, n. 1100, p. 1–12, 2018.

CHOWDHURY, R. A.; CLARKSON, C.; APALANGYA, V. A.; ISLAM, S. M. N.; YOUNGBLOOD, J. P. Roll-to-roll fabrication of cellulose nanocrystal-poly(vinyl alcohol) composite coatings with controlled anisotropy. **Cellulose**, Dordrecht, v. 25, n. 11, p. 6547–6560, 2018

CLEMENTE, M. ROCHA, R. J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F. Development of prepolymer technology in the synthesis of a polyurethane binder used in solid rocket fuels. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 6, p. 982–988, 2014.

CREDOU, J.; BERTHELOT, T. Cellulose: from biocompatible to bioactive material. **Journal of Materials Chemistry B**, Cambridge, v. 2, n. 30, p. 4767–4788, 2014.

CRIST, B.; SCHULTZ, J. M. Polymer spherulites: a critical review. **Progress in Polymer Science**, London, v. 56, p. 1–63, 2016.

DA SILVA, J. E. E.; ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; MAGDALENA, A. G.; DA SILVA-FILHO, L. C.; BANNACH, G. New thermal study of polymerization and degradation kinetics of methylene diphenyl diisocyanate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 133, n. 3, p. 1455–1462, 2018.

DE SANTIS, F.; PANTANI, R. Optical properties of polypropylene upon recycling. **The Scientific World Journal**, New York, v. 2013, p. 1-7, 2013.

DEBUISSY, T.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Biotic and abiotic synthesis of renewable aliphatic polyesters from short building blocks obtained from biotechnology. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 11, n. 22, p. 3836–3870, 2018.

DIOGUARDI, M.; PERRONE, D.; TROIANO, G.; LAINO, L.; ARDITO, F.; LAURITANO, F.; CICCIO, M.; LO MUZIO, L. Cytotoxicity evaluation of five different dual-cured resin cements used for fiber posts cementation. **International Journal of Clinical and Experimental Medicine**, Irvine, v. 8, n. 6, p. 9327–9333, 2015.

DRIEST, P. J.; LENZI, V.; MARQUES, L. S. A.; RAMOS, M. M. D.; DIJKSTRA, D. J.; RICHTER, F. U.; STAMATIALIS, D.; GRIJPMA, D. W. Aliphatic isocyanurates and polyisocyanurate networks. **Polymers for Advanced Technologies**, Oxford, v. 28, n. 10, p. 1299–1304, 2017.

DWIVEDI, C.; PANDEY, I.; PANDEY, H.; RAMTEKE, P. W.; PANDEY, A. C.; MISHRA, S. B.; PATIL, S. Electrospun nanofibrous scaffold as a potential carrier of antimicrobial therapeutics for diabetic wound healing and tissue regeneration. *In*: GRUMEZESCU, A. M. (ed.). **Nano- microscale drug delivery systems: design and fabrication**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 147–164.

FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; CAVAILLE, J. Y.; CHANZY, H.; DUFRESNE, A.; GAUTHIE, C. Polymers for advanced technologies nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymers for Advanced Technologies**, Oxford, v. 6, p. 351–355, 1995.

FELDMAN, D. Polymer history. **Designed Monomers and Polymers**, Oxfordshire, v. 11, n. 1, p. 1–15, 2008.

FLEXÍVEL TECNOLOGIAS EM POLIURETANO. **O mercado brasileiro do poliuretano**. Jaraguá do Sul, 2019. Disponível em: <https://flexivelpu.com.br/blog/o-mercado-brasileiro-do-poliuretano>. Acesso em: 20 jul. 2020.

FORTUNATI, E.; KENNY, J. M.; TORRE, L. Lignocellulosic materials as reinforcements in sustainable packaging systems: processing, properties, and applications. *In*: VERMA, D.; FORTUNATI, E.; JAIN, S.; ZHANG, X. (ed.). **Biomass, biopolymer-based materials, and bioenergy: construction, biomedical, and other industrial applications**. Duxford, Woodhead Publishing, 2019. p. 87–102. (Woodhead publishing series in composites science and engineering).

GALBIS, J. A.; GARCÍA-MARTIN, M. G.; PAZ, M. V.; GALBIS, E. Bio-based polyurethanes from carbohydrate monomers. *In*: YILMAS, F. (ed.). **Aspects of polyurethanes**. London: Intechopen, 2017. cap. 7, p. 155-192.

GANTRADE. **Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) - essential building blocks for polyurethane**. Montvale, 2018. Disponível em: <https://www.gantrade.com/blog/methylene-diphenyl-diisocyanate-mdi-essential-building-blocks-for-polyurethanes>. Acesso em: 15 fev. 2021.

GHOBASHY, M.; ABDEEN, Z. I. Radiation crosslinking of polyurethanes: characterization by FTIR, TGA, SEM, XRD, and Raman Spectroscopy. **Journal of Polymers**, New York, v. 2016, p. 1–9, 2016.

- GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; OCHOA-GÓMEZ, J. R. New approaches to producing polyols from biomass. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 92, n. 4, p. 705–711, 2017.
- GONG, J.; MO, L.; LI, J. A comparative study on the preparation and characterization of cellulose nanocrystals with various polymorphs. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 195, n. April, p. 18–28, 2018.
- GULERIA, A.; KUMARI, G.; SARAVANAMURUGAN, S. Cellulose valorization to potential platform chemicals. *In*: SARAVANAMURUGAN, S.; PANDEY, A.; LI, H.; RIISAGER, A. **Recent advances in development of platform chemicals**. Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 433–457. (Biomass, biofuels, biochemicals).
- HAGE JR., E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 2, p. 6–9, 1998.
- HAMAD, W. Y.; MIAO, C.; BECK, S. Growing the bioeconomy: advances in the development of applications for cellulose filaments and nanocrystals. **Industrial Biotechnology**, New Rochelle, v. 15, n. 3, p. 133–137, 2019.
- HARNKARNSUJARIT, N.; LI, Y. Structure–property modification of microcrystalline cellulose film using agar and propylene glycol alginate. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 134, n. 47, p. 1–10, 2017.
- HASSAN, M. E.; BAI, J.; DOU, D. Q. Biopolymers: definition, classification and applications. **Egyptian Journal of Chemistry**, Giza, v. 62, n. 9, p. 1725–1737, 2019.
- HOJABRI, L.; KONG, X.; NARINE, S. S. Fatty acid-derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: synthesis, polymerization, and characterization. **Biomacromolecules**, Washington, v. 10, n. 4, p. 884–891, 2009.
- HOJABRI, L.; KONG, X.; NARINE, S. S. Functional thermoplastics from linear diols and diisocyanates produced entirely from renewable lipid sources. **Biomacromolecules**, Washington, v. 11, n. 4, p. 911–918, 2010.
- HON, D. N. S. Cellulose: a random walk along its historical path. **Cellulose**, Dordrecht, v. 1, n. 1, p. 1–25, 1994.
- HORMAIZTEGUI, M. E. V.; DAGA, B.; ARANGUREN, M. I.; MUCCI, V. Bio-based waterborne polyurethanes reinforced with cellulose nanocrystals as coating films. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 144, p. 105649, 2020.
- HOSSIENY, N.; SHAAYEGAN, V.; AMELI, A.; SANIEI, M.; PARK, C. B. Characterization of hard-segment crystalline phase of thermoplastic polyurethane in the presence of butane and glycerol monostearate and its impact on mechanical property and microcellular morphology. **Polymer**, Hoboken, v. 112, p. 208–218, 2017.

HUNG, K. C.; TSENG, C. S.; HSU, S. H. 3D printing of polyurethane biomaterials. *In*: COOPER, S. L.; GUAN, J. **Advances in polyurethane biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 149–170. (Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 108).

HUNG, K. C.; DAI, L. G.; TSENG, C. S.; HSU, S. H. Water-based polyurethane 3D printed scaffolds with controlled release function for customized cartilage tissue engineering. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 83, p. 156–168, 2016.

IKHWAN, F. H.; ILMATI, S.; KURNIA ADI, H.; ARUMSARI, R.; CHALID, M. Novel route of synthesis for cellulose fiber-based hybrid polyurethane. **IOP Conference Series: materials science and engineering**, Bristol, v. 223, n. 1, p. 0–11, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10993-5**: biological evaluation of medical devices. Tests for in vitro cytotoxicity. Geneva, 2009. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/36406.html>. Acesso em: 10 nov. 2020.

JIA, Z.; LU, C.; ZHOU, P.; WANG, L. Preparation and characterization of high boiling solvent lignin-based polyurethane film with lignin as the only hydroxyl group provider. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 66, p. 53949–53955, 2015.

KASCHUK, J. J.; LACERDA, T. M.; COMA, V.; FROLLINI, E. Enzymatic hydrolysis of mercerized and unmercerized sisal pulp. **Cellulose**, Dordrecht, v. 24, n. 6, p. 2437–2453, 2017.

KASCHUK, J. J.; FROLLINI, E. Effects of average molar weight, crystallinity, and hemicelluloses content on the enzymatic hydrolysis of sisal pulp, filter paper, and microcrystalline cellulose. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 115, p. 280–289, 2018.

KATAKOJWALA, R.; MOHAN, S. V. Microcrystalline cellulose production from sugarcane bagasse: sustainable process development and life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 249, p. 119342, 2020.

KHADIVI, P.; SALAMI-KALAJAHI, M.; ROGHANI-MAMAQANI, H. Evaluation of in vitro cytotoxicity and properties of polydimethylsiloxane-based polyurethane/crystalline nanocellulose bionanocomposites. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, Hoboken, v. 107, n. 8, p. 1771–1778, 2019.

KHANDERAY, J. C.; GITE, V. V. Fully biobased polyester polyols derived from renewable resources toward preparation of polyurethane and their application for coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 136, n. 22, p. 1–9, 2019.

KLOSS, J. R. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ε-caprolactona)diol**. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

KONIECZNY, J.; LOOS, K. Bio-based polyurethane films using white dextrans. **Journal of Applied Polymer Science**. Hoboken, v. 47454, p. 10–13, 2019.

- KREYE, O.; MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Sustainable routes to polyurethane precursors. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 6, p. 1431–1455, 2013.
- LAN, Z.; CHEN, X.; ZHANG, X.; ZHU, C.; YU, Y.; WEI, J. Transparent, high glass-transition temperature, shape memory hybrid polyimides based on polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Polymers**, Basel, v. 11, n. 6, p. 1–11, 2019.
- LIAO, Z.; YAO, X.; ZHANG, L.; HOSSAIN, M.; WANG, J.; ZANG, S. Temperature and strain rate dependent large tensile deformation and tensile failure behavior of transparent polyurethane at intermediate strain rates. **International Journal of Impact Engineering**, Oxford, v. 129, p. 152–167, 2019.
- LIM, D.; PARK, H. S.; PARK, J. H.; KNOWLES, J. C.; GONG, M. S. Application of high-strength biodegradable polyurethanes containing different ratios of biobased isomannide and poly (E-caprolactone) diol. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, London, v. 28, n. 3, p. 274–288, 2013.
- LIN, S.; HUANG, J.; CHANG, P. R.; WEI, S.; XU, Y.; ZHANG, Q. Structure and mechanical properties of new biomass-based nanocomposite: castor oil-based polyurethane reinforced with acetylated cellulose nanocrystal. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 95, n. 1, p. 91–99, 2013.
- LU, X.; FANG, C.; SHENG, X.; ZHANG, L.; QU, J. One-step and solvent-free synthesis of polyethylene glycol-based polyurethane as solid-solid phase change materials for a solar thermal energy storage. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 58, n. 8, p. 3024–3032, 2019.
- LUO, Q. CHEN, J.; GNANASEKAR, P.; MA, X.; QIN, D.; NA, H.; ZHU, J.; YAN, N. A facile preparation strategy of polycaprolactone (PCL)-based biodegradable polyurethane elastomer with a highly efficient shape memory effect. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 44, n. 3, p. 658–662, 2020.
- LYU, B.; CHENG, K.; GAO, D.; MA, J.; ZHANG, H.; SHI, L.; XU, X. Enhanced hygienic property of solvent-free polyurethane film by hollow TiO₂ microspheres. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 209, p. 608–616, 2019.
- MARCOVICH, N. E.; AUAD, M. L.; BELLESI, N. E.; NUTT, S. R.; ARANGUREN, M. I. Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. **Journal of Materials Research**, Heidelberg, v. 21, n. 4, p. 870–881, 2006.
- MATHEW, A.; KURMVANSHI, S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Sustainable production of polyurethane from castor oil, functionalized with epoxy- and hydroxyl-terminated poly(dimethyl siloxane) for biomedical applications. **Journal of Materials Science**, New York, v. 53, n. 5, p. 3119–3130, 2018.
- MIAO, C.; HAMAD, W. Y. Critical insights into the reinforcement potential of cellulose nanocrystals in polymer nanocomposites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 23, n. 4, p. 100761, 2019.

MORDOR INTELLIGENCE. **Bio-based polyurethane market**. Hyderabad, 2020. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bio-based-polyurethane-market>. Acesso em: 13 mar. 2021.

MORSI, S. M. M.; MOHAMED, H. A. A comparative study of new linear and hyperbranched polyurethanes built up from a synthesized isocyanate-terminated polyester/urethane. **Polymer Bulletin**, Hoboken, v. 74, n. 12, p. 5011–5027, 2017.

NAGARAJAN, S.; SKILLEN, N. C.; IRVINE, J. T. S.; LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K. J. Cellulose II as bioethanol feedstock and its advantages over native cellulose. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 77, n. April, p. 182–192, 2017.

NI, H.; LIU, J.; WANG, Z.; YANG, S. A review on colorless and optically transparent polyimide films: chemistry, process and engineering applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Amsterdam, v. 28, p. 16–27, 2015.

NIAOUNAKIS, M. Definitions of terms and types of biopolymers. *In*: NIAOUNAKIS, M. **Biopolymers: application and trends**. Amsterdam: Elsevier, 2015. Cap. 1, p. 1–90.

NOREEN, A.; ZIA, K. M.; ZUBER, M.; TABASUM, S.; ZAHOOR, A. F. Bio-based polyurethane: an efficient and environment friendly coating systems: a review. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 91, p. 25–32, 2016.

OLIVEIRA, F.; RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E.; BELGACEM, M. N. Lignopolyurethanic materials based on oxypropylated sodium lignosulfonate and castor oil blends. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 72, p. 77–86, 2015.

OLIVEIRA, F. **Lignopoliuretanos: preparação, caracterização e aplicação em compósitos de sisal**. 2014. 174 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

RAMIRES, E. C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais**. 2010. 277 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

RAMIRES, E. C.; MEGIATTO, J. D.; DUFRESNE, A.; FROLLINI, E. Cellulose nanocrystals versus microcrystalline cellulose as reinforcement of lignopolyurethane matrix. **Fibers**, Basel, v. 8, n. 4, 2020.

RISTIĆ, I. S.; VALENTOVA, H.; NIKOLIĆ, N.; RADIČEVIĆ, R.; CAKIĆ, S.; KRAKOVSKY, I.; BUDINSKI-SIMENDIĆ, J. The properties of polyurethane hybrid materials based on castor oil. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 132, n. 1, p. 74–81, 2012.

RODRIGUES, B. M. **Valorização de fibras de sisal: síntese de ésteres de celulose e preparação de materiais**. 2014. 260 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

RUEDA, L.; SARALEGUI, A.; FERNÁNDEZ D'ARLAS, B.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A.; CORCUERA, M. A.; MONDRAGON, I.; ECEIZA, A. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 92, n. 1, p. 751–757, 2013.

SANTAMARIA-ECHART, A.; UGARTE, L.; GARCÍA-ASTRAIN, C.; ARBELAIZ, A.; CORCUERA, M. A.; ECEIZA, A. Cellulose nanocrystals reinforced environmentally-friendly waterborne polyurethane nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 151, p. 1203–1209, 2016.

SANTAMARIA-ECHART, A.; UGARTE, L.; GONZALEZ, K.; MARTIN, L.; IRUSTA, L.; GONZALEZ, A.; CORCUERA, M. A.; ECEIZA, A. The role of cellulose nanocrystals incorporation route in waterborne polyurethane for preparation of electrospun nanocomposites mats. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 166, p. 146–155, 2017.

SAUCEDO-BALDERAS, M. M.; DELGADO-ALFARO, R. A.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J.; ORTEGÓN-REYNA, D.; BERNABÉ-PINEDA, M.; ZÚÑIGA-LEMUS, O.; GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, J. S. Synthesis, molecular structure of diethyl phenylenebis(methylene)dicarbamates and FTIR spectroscopy molecular recognition study with benzenediols. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 396–402, 2015.

SAWPAN, M. A. Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. **Journal of Polymer Research**, Hoboken, v. 25, n. 8, 2018.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 37, p. 933–942, 2001.

SCIENCE HISTORY INSTITUTE. **History and future of plastic**. Philadelphia, 2021. Disponível em: <https://www.sciencehistory.org/the-history-and-future-of-plastics>. Acesso em: 13 mar. 2021.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. 6. ed. Boston: Cengage Learning, 2014.

SOLANKI, A.; MEHTA, J.; THAKORE, S. Structure-property relationships and biocompatibility of carbohydrate crosslinked polyurethanes. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 110, p. 338–344, 2014.

SOLANKI, A.; THAKORE, S. Cellulose crosslinked pH-responsive polyurethanes for drug delivery: α -hydroxy acids as drug release modifiers. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 80, p. 683–691, 2015.

SOMANI, K. P.; PATEL, N. K.; KANSARA, S. S.; ANIMESH, K. Effect of chain length of polyethylene glycol and crosslink density (NCO / OH) on properties of castor oil based polyurethane elastomers. **Journal of Macromolecular Science: part A**, New York, v. 43, n. 43, p. 797–811, 2006.

SOUZA, J. P. B. **Produção e caracterização de celulose bacteriana em cultivo estável e agitado**. 2019. 54 f. Monografia (Bacharel em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SU'AIT, M. S.; AHMAD, A.; BADRI, K. H.; MOHAMED, N. S.; RAHMAN, M. Y. A.; RICARDO, C. L. A.; SCARDI, P. The potential of polyurethane bio-based solid polymer electrolyte for photoelectrochemical cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 39, n. 6, p. 3005–3017, 2013.

SU, Q.; WEI, D.; DAI, W.; ZHANG, Y.; XIA, Z. Designing a castor oil-based polyurethane as bioadhesive. **Colloids and Surfaces B: biointerfaces**, Amsterdam, v. 181, p. 740–748, 2019.

SZYCHER, M. **Zcycher's handbook of polyurethanes**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

TAPPI T230 om-08: viscosity of pulp (capillary viscometer method). Peachtree Corners: Tappi Standard, 2008.

THONGSOMBOON, W.; SERRA, D. O.; POSSLING, A.; HADJINEOPHYTOU, C.; HENGGE, R.; CEGELSKI, L. Phosphoethanolamine cellulose: a naturally produced chemically modified cellulose. **Chemical biology**, Cambridge, v. 338, p. 334–338, 2018.

TOLBERT, A.; AKINOSHO, H.; KHUNSUPAT, R. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Oxford, v. 8, n. 6, p. 836–856, 2014.

TRACHE, D.; DONNOT, A.; KHIMECHE, K.; BENELMIR, R.; BROSSE, N. Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from alfa fibres. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 104, n. 1, p. 223–230, 2014.

TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; CLARO NETO, S.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT. **Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment**: with a particular focus on marine environment. Nairobi: United Nations Environment Programme, 2018. Disponível em: [https://gefmarineplastics.org/files/2018 Mapping of global plastics value chain and hotspots - final version r181023.pdf](https://gefmarineplastics.org/files/2018%20Mapping%20of%20global%20plastics%20value%20chain%20and%20hotspots%20-%20final%20version%20r181023.pdf). Acesso em: 8 jul. 2019.

URBINA, L.; ALONSO-VARONA, A.; SARALEGI, A.; PALOMARES, T.; ECEIZA, A.; CORCUERA, M. A.; RETEGI, A. Hybrid and biocompatible cellulose/polyurethane nanocomposites with water-activated shape memory properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford v. 216, p. 86–96, 2019.

VARDANYAN, V.; GALSTIAN, T.; RIEDL, B. Effect of addition of cellulose nanocrystals to wood coatings on color changes and surface roughness due to accelerated weathering. **Journal of Coatings Technology and Research**, New York, v. 12, n. 2, p. 247–258, 2015.

VERT, M.; DOI, Y.; HELLWICH, K.; HESS, M.; HODGE, P.; KUBISA, P.; RINAUDO, M.; SCHUÉ, F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*. **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 84, n. 2, p. 377–410, 2012.

VIERA-HERRERA, C. SANTAMARÍA-AGUIRRE, J.; VIZUETE, K.; DEBUT, A.; WHITEHEAD, D. C.; ALEXIS, F. Microcrystalline cellulose extracted from native plants as an excipient for solid dosage formulations in drug delivery. **Nanomaterials**, Leatherhead, v. 10, n. 5, p. 1–12, 2020.

VILLEGAS-VILLALOBOS, S.; DÍAZ, L. E.; VILARIÑO-FELTRER, G.; VALLÉS-LLUCH, A.; GÓMEZ-TEJEDOR, J. A.; VALERO, M. F. Effect of an organotin catalyst on the physicochemical properties and biocompatibility of castor oil-based polyurethane/cellulose composites. **Journal of Materials Research**, Heidelberg, v. 33, n. 17, p. 2598–2611, 2018.

WANG, X.; ZHANG, Y.; LIANG, H.; ZHANG, C.; ZHOU, X.; LUO, Y.; FANG, C. Synthesis and properties of castor oil-based waterborne polyurethane/sodium alginate composites with tunable properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 208, p. 391–397, 2019.

WANKHADE, V. Animal-derived biopolymers in food and biomedical technology. *In*: PAL, K.; BANERJEE, I.; SARKAR, P.; KIM, D.; DENG, W.-P.; DUBEY, N. K.; MAJUMDER, K. (ed.). *Biopolymer-based formulations: biomedical and food applications*. Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 139–152. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816897-4.00006-0>. Acesso em: 20 mar. 2021.

WERTZ, J. L.; BÉDUÉ, O.; MERCIER, J. P. **Cellulose science a technology**. Lausanne: EPFL Press, 2010. 364p.

WONG, A.; SANTOS, A. M.; BACCARIN, M.; CAVALHEIRO, E. T. G.; FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous determination of environmental contaminants using a graphite oxide – polyurethane composite electrode modified with cyclodextrin. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 99, p. 1415–1423, 2019.

WONG, C. S.; BADRI, K. H. Chemical analyses of palm kernel oil-ased polyurethane prepolymer. **Materials Sciences and Applications**, Irvine, v. 3, n. 2, p. 78–86, 2012.

XU, Q.; SONG, L.; ZHANG, L.; HU, G.; CHEN, Q.; LIU, E.; LIU, Y.; ZHENG, Q.; XIE, H.; LI, N. Synthesis of cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate in a CO₂/DBU/DMSO system. **Cellulose**, Dordrecht, v. 25, n. 1, p. 205–216, 2018.

YADAV, M.; BEHERA, K.; CHANG, Y. H.; CHIU, F. C. Cellulose nanocrystal reinforced chitosan based UV barrier composite films for sustainable packaging. **Polymers**, London, v. 12, n. 1, p. 1–22, 2020.

YANAGIHARA, Y.; SUENAGA, A.; KONDO, H.; SAITO, H. Structure and deformation recovery of the thermoplastic polyurethane spherulite. **Journal of Polymer Science, Part B: polymer physics**, Hoboken, v. 55, n. 21, p. 1585–1594, 2017.

YUWAVECH, K.; WOOTHIKANOKKHAN, J.; WANWONG, S.; TANPICHAI, S. Green and sustainable polyurethanes for advanced applications. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 134, n. 45, 2017.

YUWAVECH, K.; WOOTHIKANOKKHAN, J.; TANPICHAI, S. Transparency, moisture barrier property, and performance of the alternative solar cell encapsulants based on PU/PVDC blend reinforced with different types of cellulose nanocrystals. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, Heidelberg, v. 7, n. 4, p. 1–13, 2018.

ZHANG, J.; TANG, Y.; LIU, J.; CHEN, Y. Thermal stability and thermal degradation reaction kinetics of 4,4'-diphenylmethane diisocyanatetrimer. **Asian Journal of Chemistry**, Ghaziabad, v. 26, n. 18, p. 6073–6076, 2014.

ZHENG, Y.; FU, Z.; LI, D.; WU, M. Effects of ball milling processes on the microstructure and rheological properties of microcrystalline cellulose as a sustainable polymer additive. **Materials**, New York, v. 11, n. 7, p. 1–13, 2018.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline cellulose and cellulose derivatives**. New York: Springer, 2008. Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9783540739333>. Acesso em: 29 jun. 2019.

APÊNDICE A – Espectros FTIR para os filmes PUCOpMDI (a), PU20CEL_{pMDI} (b), PU25CEL_{pMDI} (c), PU30CEL_{pMDI} (d), PU35CEL70_{pMDI} (e), PU35CEL90_{pMDI} (f), PU40CEL_{pMDI} (g), PU45CEL_{pMDI} (h), PU50CEL_{pMDI} (i), PU55CEL_{pMDI} (j), PU60CEL_{pMDI} (k) e PU60CEL100_{pMDI} (l)

Continuação APÊNDICE A – Espectros FTIR para os filmes PUCOpMDI (a), PU20CEL_{pMDI} (b), PU25CEL_{pMDI} (c), PU30CEL_{pMDI} (d), PU35CEL70_{pMDI} (e), PU35CEL90_{pMDI} (f), PU40CEL_{pMDI} (g), PU45CEL_{pMDI} (h), PU50CEL_{pMDI} (i), PU55CEL_{pMDI} (j), PU60CEL_{pMDI} (k) e PU60CEL100_{pMDI} (l)

APÊNDICE B - Curvas TG e dTG dos filmes PUCOpMDI, PU20CEL_pMDI, PU25CEL_pMDI, PU30CEL_pMDI, PU35CEL_pMDI, PU40CEL_pMDI, PU45CEL_pMDI, PU55CEL_pMDI e PU60CEL_pMDI

Continuação Apêndice B - Curvas TG e dTG dos filmes PUCOpMDI, PU20CEL_pMDI, PU25CEL_pMDI, PU30CEL_pMDI, PU35CEL_pMDI, PU40CEL_pMDI, PU45CEL_pMDI, PU55CEL_pMDI e PU60CEL_pMDI

APÊNDICE C - Curvas $\tan \delta$ e módulo de armazenamento para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL_{pMDI}, PU25CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU35CEL_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU45CEL_{pMDI}, PU50CEL_{pMDI}, PU55CEL_{pMDI} e PU60CEL_{pMDI}

Continuação APÊNDICE C - Curvas $\tan \delta$ e módulo de armazenamento para os filmes PUCOpMDI, PU20CEL_{pMDI}, PU25CEL_{pMDI}, PU30CEL_{pMDI}, PU35CEL_{pMDI}, PU40CEL_{pMDI}, PU45CEL_{pMDI}, PU50CEL_{pMDI}, PU55CEL_{pMDI} e PU60CEL_{pMDI}

APÊNDICE D - Micrografias da superfície (a) para os filmes PU30CELTA_{tHDI} e PU30CEL60_{tHDI}, e superfície de fratura (b) para os filmes PU30CELTA_{tHDI}, PU30CEL60_{tHDI}, PU40CEL_{tHDI}, PU50CEL_{tHDI} e PU70CEL_{tHDI}

APÊNDICE E - Fotografias para os filmes PU30CELTA_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI} e PU30CEL60_{tHDI}

APÊNDICE F - Curvas TG e dTG dos filmes PUCOtHDI, PU30CELTA_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI}, PU30CEL60_{tHDI}, PU30CEL_{tHDI}, PU40CEL_{tHDI}, PU50CEL_{tHDI}, PU60CEL_{tHDI}, PU70CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI}

Continuação APÊNDICE F - Curvas TG e dTG dos filmes PUCOtHDI, PU30CELTA_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI}, PU30CEL60_{tHDI}, PU30CEL_{tHDI}, PU40CEL_{tHDI}, PU50CEL_{tHDI}, PU60CEL_{tHDI}, PU70CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI}

APÊNDICE G - Curvas TG e dTG dos filmes PUCOtHDI, PU30CELTA_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI}, PU30CEL60_{tHDI}, PU30CEL_{tHDI}, PU40CEL_{tHDI}, PU50CEL_{tHDI}, PU60CEL_{tHDI}, PU70CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI}

Continuação APÊNDICE G - Curvas TG e dTG dos filmes PUCOtHDI, PU30CELTA_{tHDI}, PU30CELS60_{tHDI}, PU30CEL60_{tHDI}, PU30CEL_{tHDI}, PU40CEL_{tHDI}, PU50CEL_{tHDI}, PU60CEL_{tHDI}, PU70CEL_{tHDI} e PU80CEL_{tHDI}