

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS SOBRE A ATIVIDADE
BIOLÓGICA DE COMPÓSITOS DE POLIURETANA DERIVADA DE
ÓLEO DE MAMONA E QUITOSANA**

RICARDO DOS SANTOS MEDEIROS

São Carlos
2023

Ricardo dos Santos Medeiros

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS SOBRE A ATIVIDADE
BIOLÓGICA DE COMPÓSITOS DE POLIURETANA DERIVADA DE
ÓLEO DE MAMONA E QUITOSANA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Carlos, como parte dos requisitos para o título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Exemplar revisado

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

São Carlos
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

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

Medeiros, Ricardo dos Santos

Preparação, caracterização e estudos sobre a atividade biológica de compósitos de poliuretana derivada de óleo de mamona e quitosana / Ricardo dos Santos Medeiros. — São Carlos, 2023.

213 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

1. Óleo de mamona. 2. Quitosana. 3. Poliuretana. 4. Poliuretana compósito.
5. Fonte renovável. I. Título.



Eu dedico essa tese à minha esposa Elizabeth Alves e ao meu filho Emanuel Alves Medeiros, que me acompanharam nessa empreitada, sempre ao meu lado, passando juntos por momentos delicados e felizes. Obrigado pela presença de vocês na minha vida! Vocês me proporcionaram muita força e alegria para superar cada etapa!

Agradecimentos

À Elizabeth minha companheira que a vida colocou no meu caminho, por todo carinho, amor, motivação, dedicação, e por todos momentos que vivemos juntos nessa caminhada da vida.

Ao meu Filho Emanuel, garoto que chegou em momento que nos trouxe muita luz, com seu amor e carinho, ele transforma qualquer ambiente.

A energia vital por me conceder saúde, força e permitir que caminhasse nesse caminho da Educação na minha vida.

Aos meus pais: Maria José e Severino e a minha irmã Renata, por toda dedicação, carinho e contribuição em todos os momentos da minha vida, sobretudo, na minha transformação em busca de Educação.

À FCT-UNESP, minha casa, Universidade na qual se abriu uma oportunidade de estudo e possibilitou minha transformação na busca de conhecimento.

À permanência estudantil, visto que durante minha graduação em Química, fui aluno de permanência morando na Moradia Estudantil da FCT-UNESP – Presidente Prudente. As políticas de permanências têm ações com importâncias muito significativas na vida de muitos estudantes.

Ao Prof. Dr. Éder T. G. Cavalheiro pela amizade, por se disponibilizar em me orientar e fazer parte do desenvolvimento da minha Educação, pela confiança e pelos ensinamentos durante este curso de Doutorado.

Ao Prof. Dr. Tiago Venâncio da UFSCar pelas contribuições nas medidas de RMN de ^{13}C e discussões.

À Profa. Dra. Carla C. S. Cavalheiro pela supervisão no Estágio de Aperfeiçoamento à Docência.

À Dra. Ana Paula G. Ferreira pela amizade, pelas inúmeras ajudas, contribuições e discussões, acolhimento, incentivo no decorrer do trabalho desenvolvido no Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções – LATEQS.

À Dra. Priscila Cervini pela disponibilidade, ajuda, contribuição no desenvolvimento do trabalho e amizade.

Aos colegas de grupos de pesquisa LATEQS IQSC/USP, Suysia, Jackeline, Rafael, Caio, Francisco, Diana, Luciano, Rafael, Beatriz, ao Prof. Dr. Rafael M. Buoro pelas discussões e contribuições com respeito ao trabalho.

À Dra. Rosa L. S. Otero pela ajuda, contribuição no desenvolvimento do trabalho e avaliação no seminário apresentado junto ao IQSC-USP e amizade.

Ao laboratório LATEQS IQSC/USP pelo espaço para o desenvolvimento desta tese de Doutorado.

Ao Prof. Dr. Marlus Chiorili da UNESP-Araraquara pela parceria na realização dos ensaios de citotoxicidade e o Pós-Doc. Kaio Pini pela confecção dos testes.

À Profa. Dra. Sara Perpini da UFRJ pela parceria e contribuição na realização dos testes de adesão celular e a Pós-Doc. Dra. Carolina Sanz pela confecção dos testes.

Ao Prof. Dr. Sérgio P. Campana-Filho no qual fui aluno em sua disciplina e contribuiu para minha formação.

Ao Prof. Dr. Wagner Luiz Polito pela contribuição e orientação na preparação das poliuretanas, além dos insumos doados (óleo de mamona e diisocianato) para o desenvolvimento da tese.

As profissionais da biblioteca do Instituto de Química de São Carlos, sobretudo, a Sra. Sonia, pelas ajudas e verificações das referências utilizadas na tese.

À creche da Universidade do Campus de São Carlos por acolher minha Família Emanuel (meu Filho) e Elizabeth (minha esposa) e, sobretudo, por cuidar com muito carinho e respeito do nosso Emanuel.

A agência de fomento CNPq pela bolsa concedida no período do curso de Doutorado.

Ao Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE pela contribuição na minha formação.

Ao serviço de Pós-Graduação pelos cuidados e administração do aluno perante o curso.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química de São Carlos IQSC.

A Vida está em constante evolução e transformação, sendo colocada a prova a todo instante uma questão: a metamorfose da vida permite ensinamentos e aprendizagem? Essa reflexão circunda muitas formas de energias. Uma decisão tomada foi de encontro com uma trajetória que entenderia o porquê futuramente. O universo me presenteou com a energia mais incrível que pude sentir até hoje. Antes desse ano, essa energia estava nesse plano, sempre entre nós, trazendo a proposta e reflexão dessa metamorfose. Hoje vejo que na vida os porquês não são compreendidos muitas vezes no momento, mas sim, com o passar do tempo. A transformação permeia o dia a dia e possibilita acesso à mudança. Viva, transcenda, vislumbre metas e busque entender as energias.

A transformação permite reflexão, redirecionamentos e aprendizagem. A vida é uma metamorfose. Estar disposto a aprender é uma virtude. Estamos cercados de energias nos diferentes planos e poder sentir tais energias é um privilégio.

Autoria própria.

RESUMO

Foram preparadas poliuretanas (PU) com diferentes razões molares entre os grupos OH/NCO, com base em um poliol contendo óleo de mamona (OM), trietanolamina (TEA) e etilenoglicol (EG) e os isocianatos difenilmetano diisocianato (MDI) e hexametileno diisocianato (HDI), buscando obter um polímero derivado de um óleo vegetal como fonte renovável e que apresentasse características de biocompatibilidade. Neste processo, foram investigados inicialmente parâmetros de síntese tais como: razão molar, tempo de agitação e tempo de cura. O poliol e os diisocianatos MDI e HDI foram caracterizados pelos: índice de acidez (I_{Ac}) e índice de hidroxila (I_{OH}), além da porcentagem de isocianato livre ($\%_{NCO}$). Também foram preparados compósitos com o biopolímero quitosana (PUQP) em diferentes proporções em massa, assim como, compósitos expandidos PUQPE variando a porcentagem de QP. As PUs formadas a partir de MDI e HDI, seus compósitos PUQP e PUQPE foram caracterizadas usando-se 1H e ^{13}C RMN no estado sólido, FTIR; TG/DTG/DTA, DSC, DMA, TG-FTIR, ensaios de tensão; MEV, grau de intumescimento e medida de ângulo de contato. Após caracterização, os compósitos não expandidos, PUQP, foram submetidos a ensaios de citotoxicidade, usando testes de adesão celular. Para o poliol foram obtidos I_{Ac} de 4,74 mgKOH g^{-1} e I_{OH} de 305 mgKOH g^{-1} . Para o MDI a $\%_{NCO}$ foi de 36% e para o HDI foi de 50%. A partir de medidas de 1H RMN caracterizou-se o poliol de partida, além de calcular o grau de desacetilação (GD) da quitosana (QP), que foi da ordem de 90%. A massa molar viscosimétrica da quitosana comercial (QC) e purificada (QP) foi calculada, correspondendo à aproximadamente 43000 $g\ mol^{-1}$ e 16500 $g\ mol^{-1}$. Os espectros de FTIR evidenciaram a formação das ligações uretanas nas PUs, PUHDI e PUMIX, e as bandas dos compósitos PUQP e PUQPE, assim como, a modificação das bandas de OH e NCO, confirmando a polimerização via grupos reacionais. A partir das curvas TG/DTG/DTA, as PUs e PUQP se mostram estáveis termicamente até 170°C e os compósitos na faixa de 188 a 206°C. Para os polímeros expandidos e PUHDI e PUMIX, a estabilidade térmica foi em torno de 200°C. Além disso, as curvas TG evidenciaram cinco eventos de perda de massa. Medidas de DMA permitiram observar que a temperatura de transição vítrea da PU foi cerca de 6°C e para os compósitos de aproximadamente 16°C. Os materiais expandidos, PUQPE, apresentaram T_g entre 8,8°C a 34,8°C, enquanto as T_g da PUHDI e PUMIX foram -14,8°C e 17,6°C. Ensaaios de tensão mostram a tensão máxima suportada por essas amostras. As micrografias das amostras PUQP apresentaram superfícies homogêneas e compactas com pequenos orifícios

decorrentes da saída de gases formados durante a polimerização. Para os materiais expandidos, PUQPE, as imagens ilustraram estruturas de rede característica desse tipo de material. Para PUHDI e PUMIX as imagens de microscopia destacaram superfícies diferentes. A presença de QP na matriz da PU altera a morfologia apresentando grânulos maiores com o aumento de QP. Os testes físicos evidenciaram características de hidrofobicidade, com maior interação com a água à medida que se aumentou a quantidade de QP na composição. Nos ensaios biológicos, as composições PU90QP10, PU85QP15, PU50QP50, PU25QP75 apresentaram grau leve de citotoxicidade, as demais apresentaram grau brando, significando que as células de fibroblastos se proliferaram em contato os compósitos PUQP. A partir dos testes de adesão celular, foi possível concluir que as amostras PU90QP10 e PU50QP50 promoveram adesão celular de células de fibroblastos, após um período de acompanhamento de 4 e 24 horas, enquanto a PU estequiométrica não apresentou tal adesão. As propriedades demonstradas por estes materiais tornam-se atraentes para futuras aplicações na área de biomaterial como curativo ou mesmo de dispositivos implantáveis, com a vantagem de representar compósito preparado a partir de fontes renováveis, como o óleo de mamona e trazendo disperso em sua matriz a quitosana, que apresenta uma série de características favoráveis para uso biológico.

Palavras chaves: Óleo de Mamona, Quitosana, Difenilmetano Diisocianato (MDI), Hexametileno diisocianato (HDI), Poliuretana, Poliuretana Compósito, Polimerização. Fonte Renovável.

ABSTRACT

Polyurethanes (PU), in which the polyol was obtained from castor oil (OM), triethanolamine (TEA) and ethylene glycol (EG) and diphenylmethane diisocyanate (MDI) and hexamethylene diisocyanate (HDI) were prepared by varying the molar ratio between the OH/NCO groups, resulting in a polymer based on vegetable oil, a renewable source. Thus, synthesis parameters such as: molar ratio, stirring time, and curing time were investigated. The polyol and diisocyanates MDI and HDI were characterized by: acidic number (I_{Ac}) and hydroxyl number (I_{OH}), in addition to the percentage of free isocyanate ($\%_{NCO}$). Composites were also prepared with the biopolymer chitosan (PUQP) in different mass proportions, as well as expanded PUQPE composites containing different percentages of QP. The PUs formed from MDI and HDI, their composites PUQP and PUQPE were characterized using solid state 1H and ^{13}C NMR, FTIR; TG/DTG/DTA, DSC, DMA, TG-FTIR, stress-strain tests; SEM images, degree of swelling and contact angle measurement. After characterization, the non-expanded composites, PUQP, were subjected to cytotoxicity and cell adhesion tests. For the polyol, I_{Ac} of $4.74 \text{ mgKOH g}^{-1}$ and I_{OH} of 305 mgKOH g^{-1} were obtained and for MDI the $\%_{NCO}$ was 36% and for HDI it was 50%. 1H NMR spectra were used to characterize the starting polyol and to calculate the degree of deacetylation (GD) of chitosan (QP), that resulted in c.a. 90% of deacetylated units. The viscosimetric molar mass of commercial (QC) and purified (QP) chitosan were also calculated, corresponding to approximately 43000 g mol^{-1} and 16500 g mol^{-1} . Differences in FTIR spectra demonstrated the formation of urethane bonds in PUs, PUHDI and PUMIX, and the bands of the PUQP and PUQPE composites, as well as the modification of the OH and NCO bands, confirming the polymerization. From the TG/DTG/DTA curves, it was determined that the PUs and PUQP were thermally stable up to 170°C and the composites between 188 to 206°C . For expanded polymers and PUHDI and PUMIX, thermal stability was around 200°C . Furthermore, the TG curves showed five characteristic mass loss events. DMA measurements allowed to observe that the glass transition temperature of PU was approximately 6°C and for composites it was approximately 16°C . The expanded materials, PUQPE, presented T_g between 8.8°C and 34.8°C , while the T_g of PUHDI and PUMIX were -14.8°C and 17.6°C . Stress tests revealed the maximum stress supported by these samples. The SEM images of PUQP samples showed homogeneous and compact surfaces with small cavities resulting from the escape of gases formed during polymerization. For expanded materials, PUQPE, the images illustrated network structures

characteristic of this kind of material. For PUHDI and PUMIX the microscopy images highlighted different surfaces. The presence of QP in the PU matrix changes the morphology, presenting larger granules with increasing QP. Physical tests demonstrated high hydrophobicity in the resulting polymers, however higher interaction with water appeared as the amount of QP in the composition increased. In the cytotoxic test, the composites PU90QP10, PU85QP15, PU50QP50, PU25QP75 presented lowest degree, the others presented a mild degree, meaning that the fibroblast cells proliferated in contact with the PUQP composites. From cell adhesion tests, samples PU90QP10 and PU50QP50 promoted cell adhesion of fibroblast cells, after a monitoring period of 4 and 24 hours, while stoichiometric PU had no adhesion. The properties of these materials suggest them as attractive alternatives for future applications in the field of biomaterials such as bandages and may be implantable devices, with the advantage of being prepared from a renewable oil resource, and having chitosan with biological potential dispersed in its matrix.

Keywords: Castor Oil, Chitosan, Diphenylmethane Diisocyanate (MDI), Hexamethylene Diisocyanate (HDI), Polyurethane, Composite Polyurethane, Polymerization. Renewable Source.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 1. | Alguns sistemas que usam biomateriais na área biomédica, imagem adaptada. ³ | 3 |
| Figura 2. | Esquema das classes de biomateriais empregados, adaptado. ^{4,5} | 4 |
| Figura 3. | Fluxograma dos métodos de preparação de poliuretanas, adaptado Szycher. ¹⁴ | 7 |
| Figura 4. | Representação estrutural do triacilglicerídeo. | 11 |
| Figura 5. | Representação estrutural do óleo de mamona e do ácido ricinolêico, seu principal constituinte. ⁹ | 12 |
| Figura 6. | Gráfico de quantidade de documentos por ano referente a busca na base de dados <i>Scopus</i> pelas palavras chaves <i>Polyurethane composites e chitosan</i> . | 19 |
| Figura 7. | Representação estrutural da quitosana, com os grupos acetilados (GA) e desacetilados (GD). GA e GD se referem às quantidades de grupos acetilados e desacetilados, respectivamente. | 20 |
| Figura 8. | Representação simplificada da estrutura da pele, imagem obtida no Software Chemdrawbio 12.0. | 28 |
| Figura 9. | Esquema de preparação do polioliol à base de óleo de mamona, trietanolamina e etilenoglicol, apresentando as fórmulas estruturais planas dos componentes. | 33 |
| Figura 10. | Esquema do procedimento experimental para preparação de poliuretana. | 34 |
| Figura 11. | Esquema de preparação dos compósitos PUQP. | 35 |
| Figura 12. | Espectro de RMN ¹ H da quitosana purificada obtido à 70°C, 400 MHz, em 1mL D ₂ O /1μL HCl. No detalhe a atribuição dos hidrogênios presentes na estrutura e deslocamento químico. | 52 |
| Figura 13. | Varição da viscosidade reduzida em função da concentração de quitosana. | 53 |
| Figura 14. | Espectros de RMN ¹ H referentes às amostras polioliol e óleo de mamona. | 56 |
| Figura 15. | Figura 15. Representação estrutural do crescimento das cadeias de poliuretanas a par óleo de mamona, de unidade da quitosana, da trietanolamina e do etilenoglicol. | 59 |
| Figura 16. | (a) poliuretanas preparadas em diferentes proporções de polioliol:MDI; (b) compósitos PUQP obtidos com diferentes porcentagens de QP. | 60 |
| Figura 17. | Comparação dos espectros de RMN ¹³ C referentes às amostras PU, QP, PU90QP10 e PU50QP50. | 61 |
| Figura 18. | Espectro de RMN ¹³ C da PU. | 63 |
| Figura 19. | Espectro de RMN ¹³ C da PU90QP10. | 64 |
| Figura 20. | Espectros de FTIR do polioliol, óleo de mamona (OM), difenilmetano diisocianato (MDI) e poliuretana estequiométrica PU. | 66 |
| Figura 21. | Espectros de FTIR obtidos para poliuretanas formadas com diferentes porcentagens de MDI. | 69 |
| Figura 22. | Espectros de FTIR dos reagentes de partida QP e PU com os compósitos formados: PU95QP5, PU90QP10, PU85QP15, PU75QP25, PU50QP50, PU25QP75 e PU5QP95. | 71 |
| Figura 23. | Difractogramas das amostras PU, QP, PU90QP10 e PU50QP50. | 73 |
| Figura 24. | Teste de solubilidade da amostra PUMDI em (a) diferentes solventes: 1-H ₂ O; 2-etanol; 3- metanol; 4- acetona; 5-dimetilsulfóxido (DMSO); 6-demetilacetamida (DMA); 7- heptano; 8-piridina; 9-tolueno; 10-clorofórmio; 11-HCl 1M e 12-NaOH 1M; (b) resultado final passados 7 dias de acompanhamento. | 75 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figura 25. | Teste de solubilidade da amostra PU50QP50 em (a) diferentes solventes: -H ₂ O; 2- etanol; 3- metanol; 4- acetona; 5-dimetilsulfóxido (DMSO); 6-demetilacetamida (DMA); 7- heptano; 8-piridina; 9-tolueno; 10-clorofórmio; 11-HCl 1 mol L ⁻¹ e 12- NaOH 1 mol L ⁻¹ ; (b) resultado final passados 7 dias de acompanhamento. | 77 |
| Figura 26. | Curvas TG/DTG e DTA das poliuretanas obtidas com diferentes porcentagens de MDI e polioli. As curvas foram obtidas sob atmosfera de N ₂ e ar, massa de amostra de aproximadamente 7,0 mg, razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e porta amostra de α -alumina. | 79 |
| Figura 27. | Curvas DSC das poliuretanas com diferentes porcentagens de MDI e polioli, obtidas sob atmosfera de N ₂ , porta amostra de alumínio com furo na tampa, vazão de 50 mL min ⁻¹ . (a) massa de amostra de 4,5 mg, razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , (b) massa de amostra de 10,0 mg, razão de aquecimento 20 °C min ⁻¹ . | 83 |
| Figura 28. | Curva DSC da PU ESTEQ como exemplo representativo obtida em atmosfera de N ₂ , porta amostra de alumínio com furo na tampa, vazão de 50 mL min ⁻¹ , massa de amostra de 4,5 mg, razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ | 84 |
| Figura 29. | Curvas DMA da poliuretana estequiométrica (a) sem tratamento térmico e (b) tratada termicamente a 120°C em estufa por 1 hora. | 86 |
| Figura 30. | Curvas obtidas para os módulos de armazenamento, E'; de perda E'', e <i>tan delta</i> para as poliuretanas variadas as concentrações de MDI. | 87 |
| Figura 31. | (a) Curvas TG/DTG e (b) DTA dos compósitos contendo diferentes composições de PU e QP. As curvas foram obtidas sob atmosfera de N ₂ e ar, massa de amostra de aproximadamente 7,0 mg, razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e suporte de amostra em α -alumina. | 90 |
| Figura 32. | Curvas DSC da poliuretana, dos compósitos poliuretanas/quitosana em diferentes porcentagens obtidas sob atmosfera de N ₂ , suporte de amostra em alumínio com furo na tampa, vazão de 50 mL min ⁻¹ . (a) massa de amostra de 4,5 mg, razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ . | 93 |
| Figura 33. | Curvas obtidas para os módulos de armazenamento, E'; de perda E'', e <i>tan δ</i> para os compósitos PUQP em diferentes porcentagens. | 95 |
| Figura 34. | 3-D gráfico da evolução dos gases obtido a partir da PU estequiométrica. | 98 |
| Figura 35. | Espectros de FTIR da evolução dos gases provenientes da decomposição da amostra PU estequiométrica. | 99 |
| Figura 36. | Comparação dos espectros de FTIR experimental com teóricos: 31,0 min (335,1 min), 39,3 min (418,1°C) e 49,8 min (522,6°C). | 101 |
| Figura 37. | 3-D gráfico da evolução dos gases emanados durante a decomposição do compósito PU50QP50. | 102 |
| Figura 38. | Espectros de FTIR da evolução dos gases provenientes da decomposição da amostra PU50QP50. | 104 |
| Figura 39. | Comparação dos espectros de FTIR experimental com teóricos, (a) 39,3 min (418,1°C) e (b) 49,8 min (522,6°C). | 106 |
| Figura 40. | Curva de tensão em função da deformação obtida a 25 °C para as amostras PU e PUQP nas diferentes porcentagens. | 107 |
| Figura 41. | Micrografias Eletrônicas de Varredura das superfícies fraturadas das amostras sólidas de PU, PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75 e do pó de QP, nas magnificações (a) 45x, (b) 100x e (c) 500x. | 110 |
| Figura 42. | Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras QP, PU, PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75 fraturadas nas magnificações de (a) 68x e (b) 200x. | 111 |
| Figura 43. | Medidas de ângulos de contato das amostras PU, PU95QP5, PU90QP10, PU85QP15, PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75. | 113 |
| Figura 44. | Curvas de intumescimento das amostras PUQP em diferentes porcentagens (a) monitorada por 3 horas e (b) monitoradas por 72 horas. | 115 |
| Figura 45. | Imagens obtidas de microscópio confocal dos resultados de imunofluorescência das amostras PU, PU90QP10 e PU50QP50, quando testada a adesão celular após cultivo de L929, utilizando o marcador de actina citoesquelética. | 121 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Figura 46. | Fotografia mostrando aspecto físico da poliuretana expandido (PUE) e dos compósitos expandido PU/Quitosana com diferentes proporções. PU _x QP _y em que X é o teor de PU e Y é o teor de QP. | 125 |
| Figura 47. | Espectros de ATR-FTIR dos reagentes de partida QP e PU e seus compósitos PU _x QP _y E em diferentes porcentagens, na forma expandida. | 127 |
| Figura 48. | Curvas TG/DTG e (b) DTA dos compósitos PU _x QP _y E na forma expandida. As curvas foram obtidas sob atmosfera de N ₂ e ar, massa de amostra de aproximadamente 7,0 mg, razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e suporte de amostra em α -alumina. | 129 |
| Figura 49. | Curvas DMA obtidas para os módulos de armazenamento, E', de perda, E'', e tan δ para os compósitos de PU _x QP _y E, na forma expandida. | 133 |
| Figura 50. | Curva de tensão versus deformação obtida a 25°C para as amostras de PU e PU _x QP _y E expandida nas diferentes porcentagens. | 135 |
| Figura 51. | Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras expandidas de QP, PUE, PU75QP25E, PU50QP50E e PU25QP75E, nas ampliações (a) 45x, (b) 100x e (c) 500x. | 138 |
| Figura 52. | Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras PUET, PU75QP25ET, PU50QP50ET e PU25QP75ET fraturadas nas ampliações (a) 68x e (b) 200x. | 139 |
| Figura 53. | Medidas de ângulo de contato das amostras na forma de espumas: PUE, PU95QP05E, PU90QP10E, PU85QP15E, PU75QP25E, PU50QP50E e PU25QP75E. | 140 |
| Figura 54. | Curvas de intumescimento das amostras expandidas PU _x QP _y E monitoradas por: (a) 3 horas e (b) 72 horas. | 142 |
| Figura 55. | Imagens das poliuretanas sintetizadas com diferentes diisocianatos (MDI e HDI). (a) PU ESTEQ, (b) PUHDI e (c) PUMIX. | 145 |
| Figura 56. | Espectros de FTIR de reagentes de partida e poliuretanas preparadas com diferentes diisocianato: MDI e HDI. | 147 |
| Figura 57. | Espectro de RMN ¹³ C em estado sólido da PUHDI. | 149 |
| Figura 58. | Comparação dos espectros de RMN ¹³ C em estado sólido das amostras de PU ESTEQ e PUHDI. | 150 |
| Figura 59. | Difratogramas das amostras PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX. | 151 |
| Figura 60. | Teste de solubilidade da amostra PUHDI em (a) diferentes solventes: 1-H ₂ O; 2-etanol; 3- metanol; 4- acetona; 5-dimetilsulfóxido (DMSO); 6-demetilacetamida (DMA); 7- heptano; 8-piridina; 9-tolueno; 10-clorofórmio; 11-HCl 1M e 12-NaOH 1M; (b) resultado final passados 7 dias de acompanhamento. | 153 |
| Figura 61. | (a) Curvas TG/DTG e (b) DTA de poliuretanas preparadas com diferentes diisocianatos: MDI e HDI, As curvas foram obtidas sob atmosfera de N ₂ até 600°C e ar de 600-1000,°C, massa de amostra de aproximadamente 7,0 mg, razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e suporte de amostra em α -alumina. | 155 |
| Figura 62. | Curvas obtidas por DMA, para os módulos de armazenamento, E' (preto), de perda, E'' (vermelho), e tan delta (azul) para as amostra PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX. | 157 |
| Figura 63. | Curva de tensão versus deformação obtida a 25°C para as amostras PUESTEQ, PUHDI e PUMIX. | 159 |
| Figura 64. | Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras de PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX na ampliação de 250x. | 160 |
| Figura 65. | Comparação das medidas de ângulo de contato das amostras: PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX. | 161 |
| Figura 66. | Curvas de intumescimento das amostras PUESTEQ, PUHDI e PUMIX monitoradas por (a) 3 horas e (b) 72 horas. | 163 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Tabela 1. | Apresentada algumas representações estruturais das unidades que compõem a cadeia polimérica da poliuretana formada de polióis e diisocianatos, assim como, apresenta as fórmulas estruturais de algumas moléculas empregadas como aditivos, extensores de cadeia e catalisadores | 9 |
| Tabela 2. | Trabalhos de dissertação de mestrado e teses de doutorado produzidas pelo GQATP, na temática de resinas de poliuretana derivadas do óleo de mamona e suas aplicações | 16 |
| Tabela 3. | Valores obtidos para índices de acidez, e hidroxila e % NCO | 48 |
| Tabela 4. | Resultados do experimento para determinação da viscosimetria intrínseca e massa molar viscosimétrica média para quitosana comercial (QC) e quitosana purificada (QP) | 54 |
| Tabela 5. | Atribuição dos picos dos espectros de RMN ¹ H referentes às amostras óleo de mamona e polioliol | 57 |
| Tabela 6. | Atribuição dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ¹³ C das amostras de PU, QP, PU90QP10 e PU50QP50 | 65 |
| Tabela 7. | Atribuição das bandas dos espectros de FTIR das amostras Polioliol, OM e MDI | 67 |
| Tabela 8. | Atribuição das bandas referentes aos espectros de FTIR de QP | 72 |
| Tabela 9. | Dados de amorficidade e índice de cristalinidade obtidos a partir dos difratogramas para as amostras PU, QP, PU90QP10 e PU50QP50 | 74 |
| Tabela 10. | Resultados dos testes de solubilidade para PU | 76 |
| Tabela 11. | Resultados dos testes de solubilidade para PU50QP50 | 78 |
| Tabela 12. | Dados das curvas TG/DTG/DTA dos polímeros uretanos e polioliol | 81 |
| Tabela 13. | Temperaturas dos eventos observados nas curvas DSC, referentes ao 1º aquecimento das PUs e natureza do sinal DSC | 85 |
| Tabela 14. | Valores obtidos a partir das curvas DMA, para os polímeros uretanos obtidos com diferentes proporções de polioliol:MDI: | 88 |
| Tabela 15. | Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA das amostras de QP e PU e dos compósitos PUQP | 91 |
| Tabela 16. | Valores das temperaturas de pico e <i>onset</i> , obtidos por DSC para amostras PU e compósitos PUQP | 94 |
| Tabela 17. | Valores obtidos a partir das curvas DMA para as diferentes porcentagens dos compósitos poliméricos PUQP | 96 |
| Tabela 18. | Valores referentes aos testes de tensão/deformação realizados a 25°C | 108 |
| Tabela 19. | Valores dos ângulos de contato obtidos para as amostras de PUQP | 113 |
| Tabela 20. | Graus de citotoxicidade para classificação das amostras ⁸⁵ | 116 |
| Tabela 21. | Valores obtidos nos testes citotoxicidade das amostras de PUQP | 118 |
| Tabela 22. | Resultados qualitativos de citotoxicidade obtidas para os sistemas estudados | 120 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Tabela 23. | Informações referentes aos espectros de ART-FTIR das amostras PU e QP | 128 |
| Tabela 24. | Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA das amostras de expandidas de PU e compósitos PUQP | 131 |
| Tabela 25. | Propriedade mecânicas das poliuretanas expandidas na variadas composições | 134 |
| Tabela 26. | Valores referentes aos testes de tensão e deformação realizados a 25°C | 136 |
| Tabela 27. | Valores dos ângulos de contato obtidos para as amostras PUQP expandidas | 141 |
| Tabela 28. | Dados de amorficidade e índice de cristalinidade obtidos a partir dos difractogramas para as amostras PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX | 152 |
| Tabela 29. | Dados dos testes de solubilidade para PUHDI | 154 |
| Tabela 30. | Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA das amostras de poliuretanas com diferentes diisocinatos | 156 |
| Tabela 31. | Propriedades mecânicas das poliuretanas obtidas a partir das curvas DMA | 158 |
| Tabela 32. | Valores referentes aos testes de tensão e deformação realizados a 25°C | 159 |

LISTA DE ABREVIATURAS

QP: Quitosana Purificada;

QC: Quitosana comercial;

PU: Poliuretana;

PUE: Poliuretana espuma;

PUQP: Composições de poliuretana e quitosana;

PUQPE: Composições de poliuretana e quitosana espumada;

OM: Óleo de mamona;

EG: Etilenoglicol;

TEA: Trietanolamina;

MDI: Difenilmetano diisocianato;

HDI: Haxametileno diisocianato;

IPDI: Isoforeno diisocianato;

PU ESTEQ: Poliuretana estequiométrica preparada com MDI;

PUHDI: Poliuretana preparada com HDI;

PUMIX: Poliuretana preparada com mistura equimolar de MDI e HDI;

I_{AC}: Índice de acidez;

I_{OH}: Índice de hidroxila;

% NCO: porcentagem de grupos isocianatos livres;

RMN ¹H: Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H;

RMN ¹³C: Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C;

FTIR: Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier;

UV-vis: Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível;

MEV: Microscopia eletrônica de Varredura;

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão;

AFM: Microscopia de força atômica;

XPS: Espectroscopia de Fóton elétrons de raios X.

AC: Ângulo de contato;

TG: Termogravimetria;

TG-FTIR: Termogravimetria acoplada a Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier;

DTG: Termogravimetria Diferencial;

DTA: Análise Térmica Diferencial;

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial;

DMA: Análise Dinâmico Mecânica;

DRX: Difração de Raios X;

I_{Cr}: Índice de cristalinidade;

GD: Grau de desacetilação;

GA: Grau de acetilação;

GI: Grau de intumescimento;

M_v: Massa molar viscosimétrica média;

Sumário

| | | |
|--------|--|----|
| | Capítulo 1 – Introdução | 1 |
| 1.1. | Biomateriais | 2 |
| 1.2. | Poliuretanas | 5 |
| 1.3. | Poliuretanas à base de óleo vegetal | 10 |
| 1.4. | Quitosana | 20 |
| 1.6. | Poliuretanas-Quitosanas | 21 |
| 1.7. | Compósitos/Blendas | 25 |
| 1.7.1. | Aplicação biológica de poliuretana/quitosana; | 27 |
| 1.7.2. | Aplicação biológica | 27 |
| 1.7.3. | Cicatrização da pele | 27 |
| 1.7. | Membrana | 29 |
| 1.8. | Objetivos | 30 |
| | Capítulo 2 – Materiais e métodos | 31 |
| 2.1. | Materiais | 32 |
| 2.2. | Purificação da quitosana | 32 |
| 2.3. | Determinação da Massa Molar Média Viscosimétrica | 33 |
| 2.4. | Preparação da poliuretana | 33 |
| 2.5. | Preparação do compósito Poliuretana/Quitosana (PUQP) | 35 |
| 2.6. | Preparação do compósito PUQP na forma expandida | 36 |
| 2.7. | Preparação da poliuretana a base de hexametileno diisocianato (HDI). | 36 |
| 2.8. | Testes de solubilidade | 36 |
| 2.9. | Caracterização da poliuretana | 36 |
| 2.10. | Índice de acidez | 37 |
| 2.11. | Índice de hidroxila | 37 |
| 2.12. | Porcentagem de isocianato livre | 37 |
| 2.13. | Caracterização das PUs e compósitos PUQP | 37 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 2.13.1. | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênios (RMN ¹ H) | 37 |
| 2.13.2. | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ¹³ C) estado sólido | 38 |
| 2.13.3. | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 38 |
| 2.13.4. | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo reflectância atenuada (FTIR-ATR) | 38 |
| 2.13.5. | Difração de raios X (DRX) | 39 |
| 2.13.6. | Análise térmica | 39 |
| 2.13.6.1. | Termogravimetria (TG) | 39 |
| 2.13.6.2. | Termogravimetria acoplada a espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR) | 40 |
| 2.13.6.3. | Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 40 |
| 2.13.6.4. | Análise dinâmica mecânica (DMA) | 40 |
| 2.13.6.5. | Determinação da transição vítrea, T _g | 41 |
| 2.13.6.6. | Ensaio de tração | 41 |
| 2.13.7. | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 41 |
| 2.13.8. | Ângulo de contato | 42 |
| 2.13.9. | Grau de intumescimento (GI) | 42 |
| 2.13.10. | Ensaio celulares | 42 |
| 2.13.11. | Preparo do meio de cultura | 42 |
| 2.13.12. | Crescimento celular | 43 |
| 2.13.13. | Método de difusão em ágar | 43 |
| 2.13.14. | Coleta de dados | 44 |
| 2.13.15. | Cultivo celular e análise de imunofluorescência | 44 |

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Preparação, caracterização e estudos biológicos de poliuretanas a base de Difenilmetano diisocianatos e seus compósitos com quitosana 46

| | | |
|------|---|----|
| 3.1. | Determinação quantitativa dos grupos funcionais envolvidos na | 47 |
|------|---|----|

| | | |
|---------|---|-----|
| | polimerização | |
| 3.2. | Reação de formação da poliuretana (PU) | 49 |
| 3.3. | Ressonância magnética nuclear ^1H – RMN ^1H | 51 |
| 3.3.1. | Determinação do grau de desacetilação (GD) | 51 |
| 3.3.2. | Determinação da massa molar média viscosimétrica (M_v) | 51 |
| 3.3.3. | Caracterização do polioliol por RMN ^1H | 54 |
| 3.4. | Caracterização das PU obtidas com MDI e seus compósitos com QP | 58 |
| 3.5. | Ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido – RMN ^{13}C | 61 |
| 3.6. | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR | 66 |
| 3.7. | Difração de raios X (DRX) | 73 |
| 3.8. | Testes de solubilidade das poliuretanas e seus compósitos. | 75 |
| 3.9. | Caracterização térmica das poliuretanas | 78 |
| 3.10. | Caracterização térmica dos compósitos PUQP | 89 |
| 3.11. | Termogravimetria acoplada à espectroscopia vibracional na região do infravermelho - TG-FTIR | 97 |
| 3.12. | Ensaio de tração | 107 |
| 3.13. | Microscopia eletrônica de varredura - MEV | 108 |
| 3.14. | Ângulo de contato | 112 |
| 3.15. | Grau de intumescimento | 114 |
| 3.16. | Ensaio de citotoxicidade | 116 |
| 3.16.1. | Método de difusão em ágar | 117 |
| 3.17. | Adesão celular | 120 |

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

| | | |
|------|---|-----|
| | Preparação e caracterização de poliuretanas e seus compósitos com quitosana na forma de materiais expandidos | 124 |
| 4.1. | Preparação de materiais expandidos à base de poliuretanas e seus compósitos com quitosana | 125 |
| 4.2. | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, no modo reflectância total atenuada - ATR-FTIR | 126 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.3. | Análise térmica | 128 |
| 4.3.1. | Termogravimetria (TG) | 128 |
| 4.3.2. | Análise dinâmica mecânica (DMA) | 132 |
| 4.4. | Ensaio de tração | 135 |
| 4.5. | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 137 |
| 4.6. | Ângulo de contato | 140 |
| 4.7. | Grau de intumescimento | 142 |

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Preparação e caracterização de poliuretanas a base de hexametileno diisocianato 144

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.1. | Preparação de poliuretanas com hexametileno diisocianato (HDI) | 145 |
| 5.2. | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo reflectância atenuada – FTIR-ATR | 146 |
| 5.3. | Ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido - RMN ¹³ C | 148 |
| 5.4. | Difração de raios X (DRX) | 151 |
| 5.5. | Testes de solubilidade da PUHDI | 152 |
| 5.6. | Análise térmica | 154 |
| 5.6.1. | Termogravimetria (TG) | 154 |
| 5.6.2. | Análise dinâmico mecânica (DMA) | 157 |
| 5.7. | Ensaio de tração | 158 |
| 5.8. | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 160 |
| 5.9. | Ângulo de contato | 161 |
| 5.10. | Grau de intumescimento | 162 |

Conclusão 164

| | |
|--|-----|
| Perspectivas futuras para o projeto | 168 |
| Referências | 169 |
| Anexo 1 – Atividades desenvolvidas durante o doutorado | 181 |
| Desenvolvimento de projeto paralelo à tese | 182 |

| | |
|---|-----|
| Artigos em desenvolvimento para submissão | 182 |
| Artigos publicados em periódicos internacionais | 182 |
| Participação e apresentação de trabalhos em congressos nacionais e internacionais | 183 |
| Eventos | 183 |
| Premiação | 184 |
| Atividades complementares | 184 |
| Anexo 2 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio | 186 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Biomateriais

O desenvolvimento da ciência e tecnologia tem relevância significativa, na proposição de novos biomateriais, projetados para finalidades específicas. Esses materiais têm suas funções pré-estabelecidas de acordo com suas propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas, atuando em sistemas biológicos com diferentes funções. Dessa maneira, a produção desses dispositivos ocorre de forma interdisciplinar, envolvendo diferentes áreas tais como medicina, biologia, física, química, engenharia de tecidos e ciência dos materiais, que investem em esforços e dedicação em suas pesquisas, para desenvolverem biomateriais que possibilitem melhorias à sociedade.¹

De acordo com a literatura são observadas algumas definições acerca do significado de biomaterial, segundo Khor (2014), a Sociedade Europeia de Biomateriais define biomaterial como *“material destinado a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo”*, enquanto o Jornal de Biomateriais traz como *“substância que foi projetada para assumir uma forma que, sozinha ou parte de um sistema complexo, é usada para direcionar, pelo controle de interações com componentes de sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico”*.²

A American National Institute of Health descreve um biomaterial como *“qualquer substância ou combinação de substâncias, exceto drogas, de origem sintética ou natural, que pode ser usado por qualquer período de tempo, que aumenta ou substitui parcialmente ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do corpo, afim de manter ou melhorar a qualidade de vida dos indivíduos”*.³

Dessa forma, podem ser observados biomateriais que são projetados para, próteses óssea, implantes dentários, válvulas cardíacas, lentes intraoculares, ligamentos, enxertos vasculares, dentre outros. Outros dispositivos médicos tais como corações artificiais, biossensores, marcapassos, sistemas carregadores de medicamentos também são encontrados.⁶⁹ Assim, as propriedades dos biomateriais advém do composto utilizado na sua produção. Polímeros sintéticos e naturais, materiais cerâmicos, metais, materiais carbonáceos, compósitos são empregados na preparação desses dispositivos.⁴ A Figura 1 resume alguns dispositivos utilizados na área biomédica.

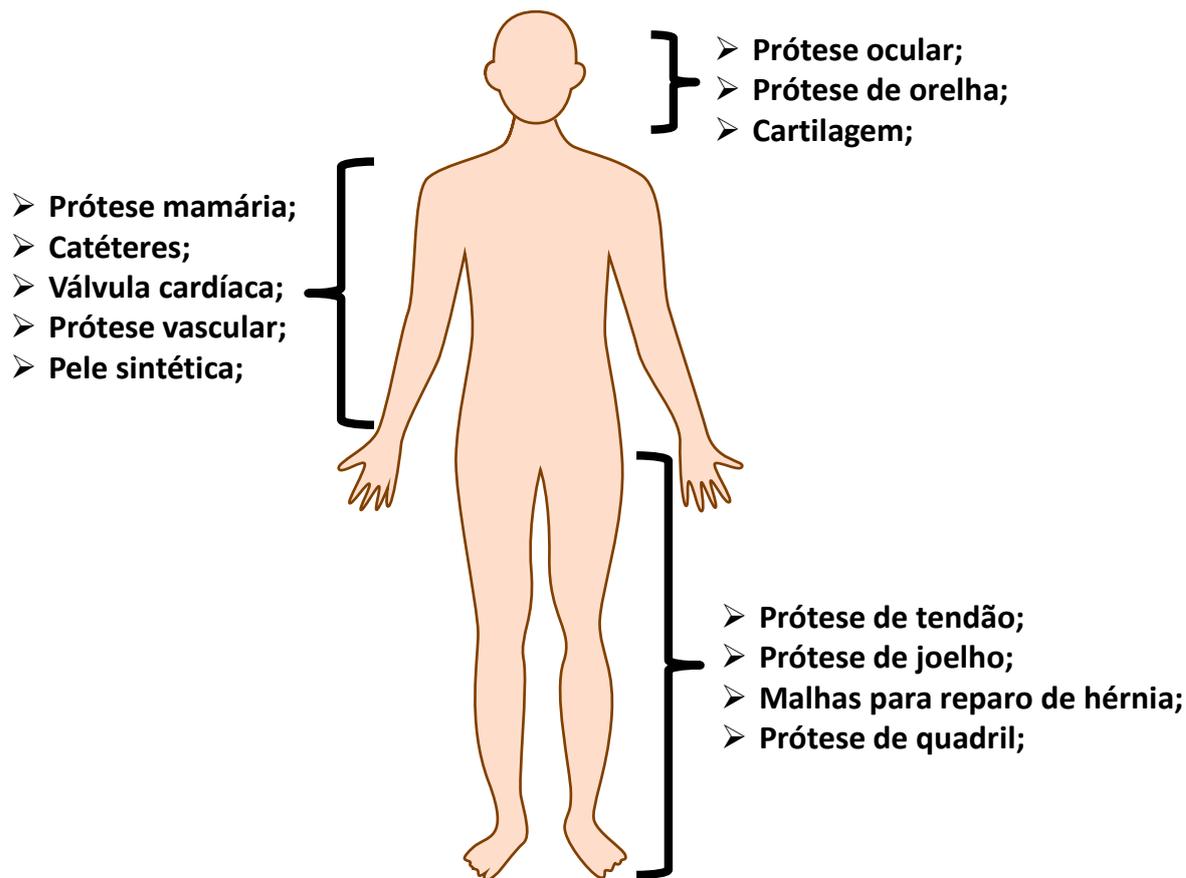


Figura 1. Alguns sistemas que usam biomateriais na área biomédica, imagem adaptada.³

Os biomateriais podem ser classificados de várias formas dependendo do tipo de interação com o organismo.⁴⁻⁶ Na aplicação médica, podem ser de dois tipos: materiais reabsorvíveis, quando implantados no corpo humano e sofrem degradação são retirados, e não reabsorvíveis, que são fixos e não sofrem degradação nos tecidos.^{4,5,7}

Além da classificação anterior, há classificações que vão de acordo as propriedades dos materiais, tais como, bioinertes, bioativos, biocompatível, biodegradável, bio-estáveis. Desse modo, os materiais bio-ativos interagem fortemente com o tecido, enquanto o bio-inerte não interage com o tecido. Os biocompatíveis têm compatibilidade com o tecido e o biodegradável decompõe-se sobre ação enzimática do organismo.^{6,7} Portanto, quatro grandes classes de compostos são empregados conforme apresentada na Figura 2.

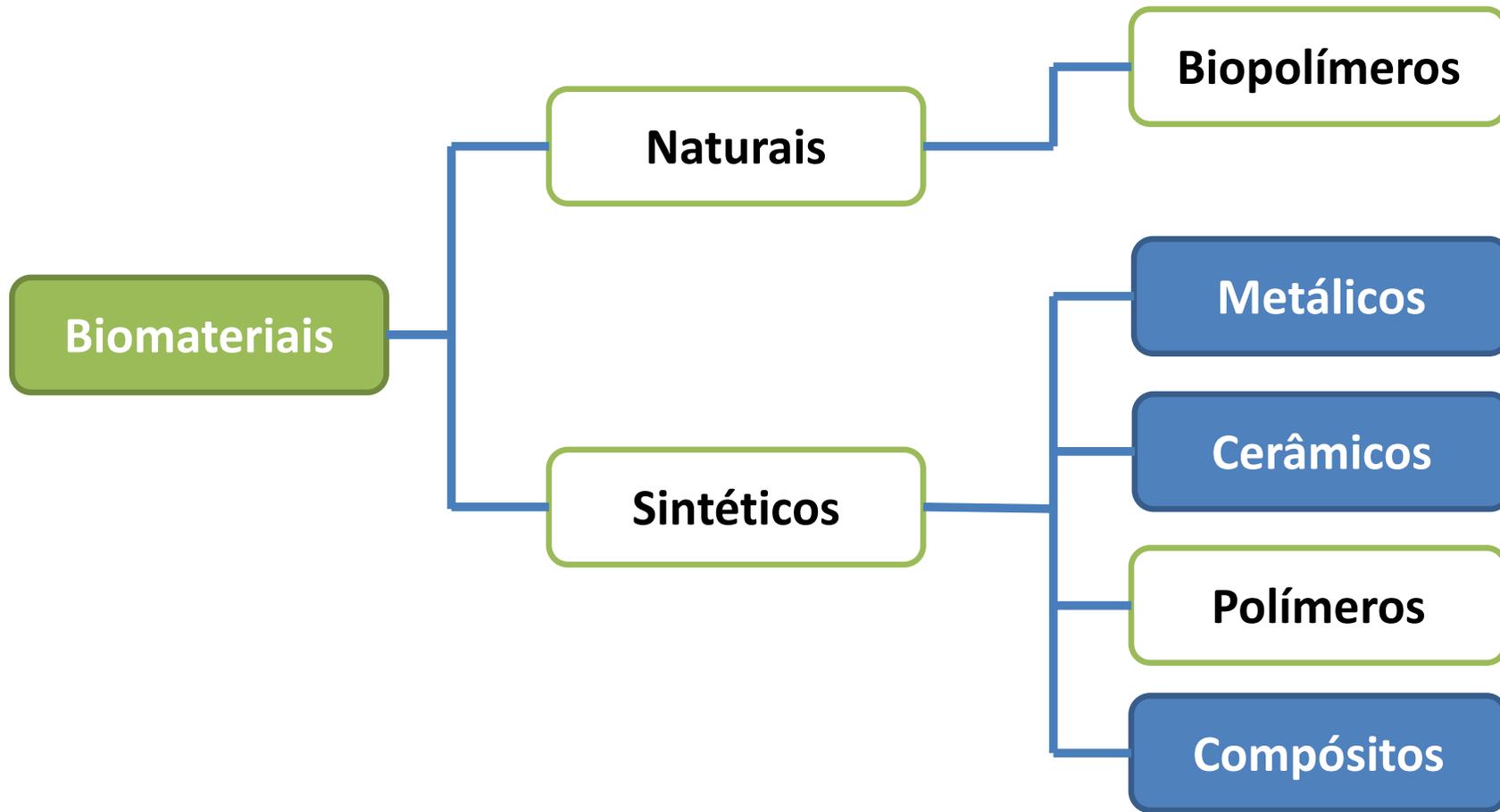


Figura 2. Esquema das classes de biomateriais empregados, adaptado.^{4,5}

Os biomateriais poliméricos têm sido um dos mais empregados na área biomédica.⁵ Apresentam vantagens quanto ao custo, quando comparados com outros de origem cerâmica ou metálica. A matéria prima para a preparação de polímero é encontrada com facilidade, dependendo do tipo de monômero, em que as propriedades físico-químicas do monômero conferirão o tipo de aplicação final do polímero.

Assim, tem-se uma gama de polímeros de origem sintética e natural que podem ser utilizados com a finalidade de preparação de biomateriais que podem ser usados em diversas aplicações.⁷⁰ Podem ser encontrados biomateriais produzidos a partir dos polímeros sintéticos: nylon, polivinil álcool (PVA), politereftalato de etileno (PET), policaprolactona (PCL), poliácido lático, polipropileno, borracha de silicone, poliuretana.⁵

Podem ser encontrados biomateriais preparados de biopolímeros, ou seja, polímeros oriundos de matéria viva (proteínas, ácidos nucleicos, polissacarídeos), biodegradáveis, tais como, quitosana, alginatos, colágenos, gelatinas, além dos compósitos com duas fases, em que essas matrizes poliméricas são reforçadas com alumina, hidroxiapatita, biovidros, sílica, titânio e partículas ósseas, dentre outros.^{4,5}

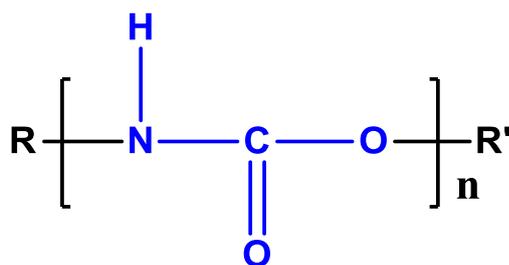
1.2. Poliuretanas

As poliuretanas (PU) são polímeros que despertam grande interesse na área médica e engenharia de tecidos, devido às suas propriedades físico-químicas tais como estabilidade mecânica e térmica, elasticidade, biocompatibilidade, e outras.⁸ Ao mesmo tempo, pode-se verificar outras aplicações em diversas áreas como automotiva, isolamento acústico, tintas e adesivos, estofamento, dentre outros.⁹

O emprego das PU como biomateriais requer que elas apresentem propriedades que possam levar, ou não, à interação com organismo vivo. Assim, ou elas se apresentam inertes ou têm objetivos determinados de atuação, apresentando características tais como absorvidade, biodegradabilidade, regeneratividade, entre outras.^{8,9} De acordo com Guelcher e colaboradores, as PU têm sido utilizadas na confecção de dispositivos médicos desde a década de 1960, sendo seu mecanismo de degradação *in vivo* extensivamente estudado.¹⁰ Desse modo, já são encontrados dispositivos como cateteres, corações artificiais e bolsas de sangue.¹¹ Além disso, há relatos de aplicações na regeneração de tecido ósseo, sendo implantada em falhas ósseas promovendo irrigação sanguínea e crescimento de células.⁹

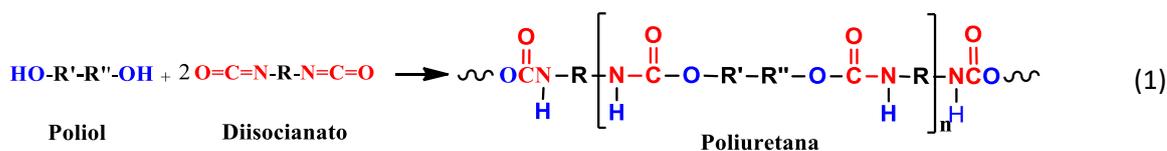
As poliuretanas foram propostas por Wurtz em 1849, que reagiu um grupo isocianato com um grupo poliálcool, para formar uma ligação uretana.¹² Entretanto, sua aplicação comercial teve impulso em 1940, quando Otto Bayer desenvolveu fibras de poliuretanas para aplicar como revestimento em aeronaves.^{12,13} Tais estudos abriram caminho para o estudo e aplicação da PU em diversas áreas do conhecimento. Essa rota ficou conhecida como a via clássica de síntese de poliuretanas.

As poliuretanas são sintetizadas a partir da reação de poliadição de isocianatos, R-(N=C=O) (di ou tri-funcionais) com polióis R-OH (di ou mais-funcionais), na presença de aditivos e catalisadores. Por definição, poliuretanas são polímeros que contêm na sua cadeia polimérica a ligação carbamato (-NH-CO-O-), representação estrutural a seguir que, na química de polímeros, é conhecida como ligação uretana. Na preparação da PU são utilizados poliálcoois de origem fóssil, sintético ou vegetal, assim como, diisocinatos aromáticos e alifáticos.¹²⁻¹⁴



Ligação uretana

Os métodos de preparo de poliuretanas envolvem procedimentos conhecidos como *one shot*, no qual a síntese acontece em uma única etapa, o *pré-polímero* no qual primeiramente forma-se um pré-polímero de diisocianato com polióis deixando cerca de 15% de grupos NCO para uma segunda etapa de reação e o *quasi pré-polímero* no qual acontece em duas etapas, porém a quantidade de grupos NCO deixados para reagir na segunda etapa é de 16-32 %.¹⁴



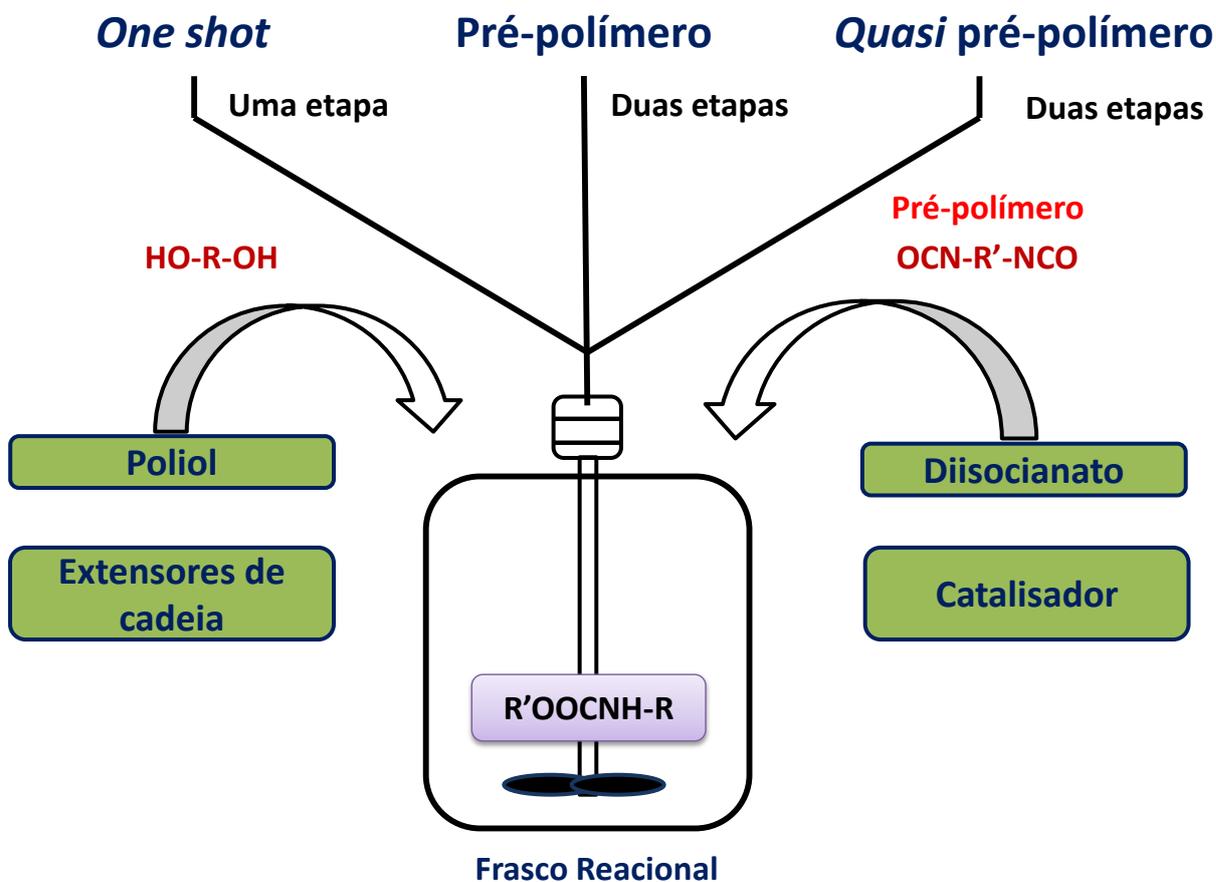


Figura 3. Fluxograma dos métodos de preparação de poliuretanas, adaptado Szycher.¹⁴

Dentre os isocianatos utilizados na produção de PU, podem ser encontrados os alifáticos e aromáticos, sendo os mais comumente empregados o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI), devido à sua reatividade, quando comparados ao 1,6 hexametileno diisocianato (HDI) e dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI).⁶ Além destes, podem ser encontrados outros tipos de diisocinatos não listados aqui.¹⁴

Os polióis empregados na produção de PU podem estar na forma de poliéteres, poliéteres com amina terminal, poliésteres, policarbonatos, óleos de vegetais, polibutadieno líquido, dentre outros. Na elaboração dos polióis são utilizados vários monômeros de partida que dependem da futura aplicação e, não raro, são de origem vegetal extraídos da biomassa e vêm substituindo aqueles derivados de petróleo.⁹ Além disso, outros aditivos são usados nos sistemas uretana, tais como agentes extensores de cadeia, catalisadores e agentes expansores também conhecidos como agentes de bolha para obtenção de espumas. A Tabela 1 apresentada algumas representações estruturais das unidades que compõem a cadeia

polimérica da poliuretana formada de polióis e diisocinatos, assim como, apresenta as fórmulas estruturais de algumas moléculas empregadas como aditivos.

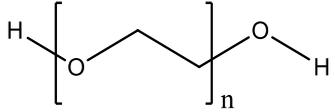
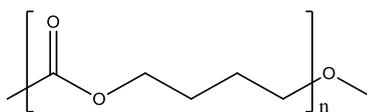
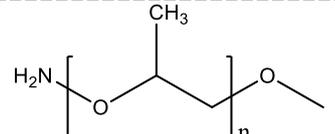
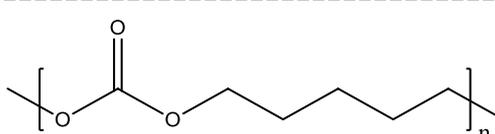
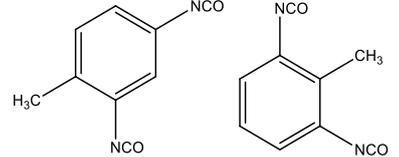
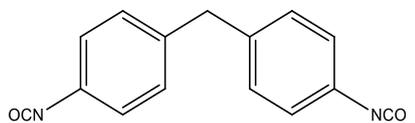
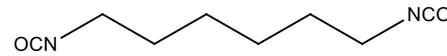
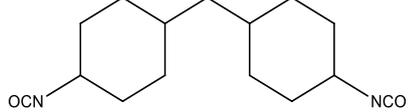
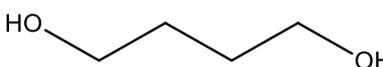
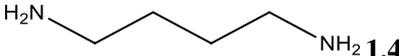
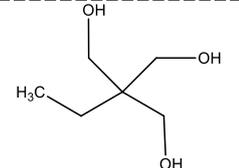
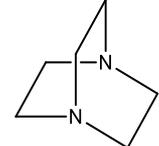
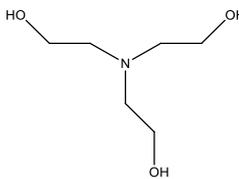
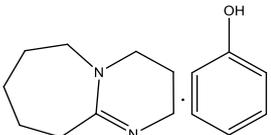
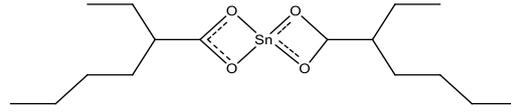
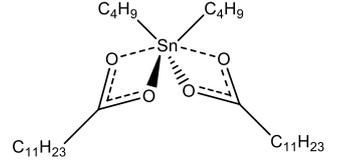
Os extensores de cadeia são moléculas de massa molar relativamente baixa, podendo variar de 40-300 g mol⁻¹, cuja função é conferir propriedades elastoméricas à poliuretana, sendo classificados como qualquer molécula que apresenta grupos OH e NH₂ terminais.¹⁴ Os catalisadores empregados na preparação das poliuretanas podem ser divididos em duas classes: aminas terciárias e os sais de estanho, sendo o seu poder catalítico atribuído ao par de elétrons do nitrogênio, nas aminas terciárias, e a formação de complexo, no caso dos sais de estanho, com o polioliol e diisocinato.¹⁴

Há uma relação entre propriedades e estrutura na síntese de poliuretanas, a qual depende de fatores como massa molar, funcionalidade (quantidade de grupos reativos por molécula), forças intermoleculares, rigidez, cristalinidade, densidade de reticulação. Dependendo do tipo de material planejado, a escolha dos reagentes de partida tem que ser pensada levando em consideração tais fatores, por exemplo, na síntese de um elastômero, são empregados polióis com baixa funcionalidade (dois ou três grupo reativos por molécula) e massa molar da ordem de 6000-10000 g mol⁻¹. No preparo de espumas rígidas são empregados polióis de até 1000 g mol⁻¹ com funcionalidade de 3 a 12 grupos OH por molécula. Além disso, polióis lineares de alta massa molar e baixa funcionalidade geram flexibilidade na cadeia polimérica, enquanto diisocinatos aromáticos conferem domínios rígidos à estrutura polimérica.¹⁴

Desse forma, observa-se que, dependendo do tipo de polioliol e o tipo de diisocinato utilizado na síntese de PU, a cadeia polimérica vai apresentar domínios de maior rigidez e domínios de maior flexibilidade. Geralmente, diisocinatos aromáticos conferem características de rigidez na estrutura da cadeia polimérica e polióis com baixa funcionalidade e alta massa molar conferem elasticidade e flexibilidade à cadeia polimérica.

Na síntese de PU, reações competitivas podem acontecer juntamente com a reação de polimerização principal. Uma das mais comuns deve-se à reação do isocianato com água, formando primeiramente ácido carbâmico, que se decompõe em amina primária e ocasiona a liberação de CO₂.⁹ Podem ainda ocorrer reações entre a amina primária e o isocianato,

Tabela 1. Representações estruturais das unidades que compõem a cadeia polimérica da poliuretana formada de polióis e diisocianatos, assim como, fórmulas estruturais de algumas moléculas empregadas como aditivos, extensores de cadeia e catalisadores

| | | |
|---|--|---|
|  <p>Poliéter</p> |  <p>Poliéster</p> | |
|  <p>Poliéter amina</p> |  <p>Policarbonato</p> | |
|  <p>TDI Tolueno 2,4 e 2,6 diisocianato</p> |  <p>MDI 4,4 Difenilmetano diisocianato</p> | |
|  <p>HDI 1,6 Hexametileno diisocianato</p> |  <p>H₁₂MDI 4,4'-Ciclohexilmetano diisocianato</p> | |
|  <p>1,4-butanodiol</p> |  <p>butanodiamina 1,4-</p> |  <p>Trimetilolpropano</p> |
|  <p>Trietenodiamina</p> |  <p>Trietanolamina</p> |  <p>DBU.fenol</p> |
|  <p>Octanoato de estanho</p> |  <p>Dilaureato dibutil estanho</p> | |

formando uréia dissubstituída que, por sua vez, pode polimerizar formando os biuretos. Na presença de ácido carboxílico e isocianato, inicialmente formam-se anidrido carbâmico, que é instável e se decompõe em amida e CO₂.⁹ A própria ligação uretana pode ser atacada e continuar reagindo levando à formação de alofanato. Desse modo, essas reações paralelas podem aumentar a reticulação do polímero alterando propriedades planejadas inicialmente. Por isso, geralmente, são realizados pré-tratamentos antes da utilização dos polióis com a finalidade de diminuir a quantidade de água presente no meio reacional, assim como, resíduos decorrentes do processo de preparo, além de cuidados de armazenamento de polióis e insumos antes de proceder a reação de polimerização.²

Além desta via de síntese clássica, existe outra via de síntese conhecida pela sigla em inglês *NIPUS*, que traduzida, significa poliuretanas livres de isocianatos, “*Non isocyanate Polyurethane*”. Nessa via, resumidamente, ocorre uma etapa de carbonatação do material de partida, seguida pela abertura do anel pela reação com aminas primárias, aminólise.¹⁵⁻¹⁶ Essa é considerada uma rota mais ecológica do ponto de vista da química verde, não será tratada detalhadamente nesse texto, pois não é do escopo da tese.¹⁵

1.3. Poliuretanas à base de óleo vegetal

Tendo em vista a tendência de substituição de polióis derivados de recursos fósseis por recursos renováveis, os óleos vegetais e subprodutos hidroxilados da biomassa foram vistos como matéria prima emergentes na preparação de PU.¹⁷⁻¹⁹ Essas matérias primas, além de apresentarem um apelo ambiental, têm propriedades diferentes dos polióis de origem fóssil, na PU final. As matérias primas derivadas de fontes renováveis são: polissacarídeos (amido, celulose, quitosana), gorduras e óleos de origem vegetal e animal.²⁰

Os óleos vegetais são líquidos viscosos constituídos de moléculas de triacilglicerídeos, ou seja, poliésteres graxos, extraídos de sementes de plantas tais como soja, girassol, canola, linhaça, mamona, dentre outras. Dependendo da origem, o componente graxo pode chegar até 36 átomos de carbono, além de poder apresentar insaturações na cadeia e grupos funcionais como –OH no óleo de mamona. A Figura 4 ilustra a representação estrutural do triacilglicerídeo, demonstrando três componentes graxos distintos como exemplo, destacando a porção do glicerol, ligações ésteres e insaturações.¹⁷⁻¹⁹

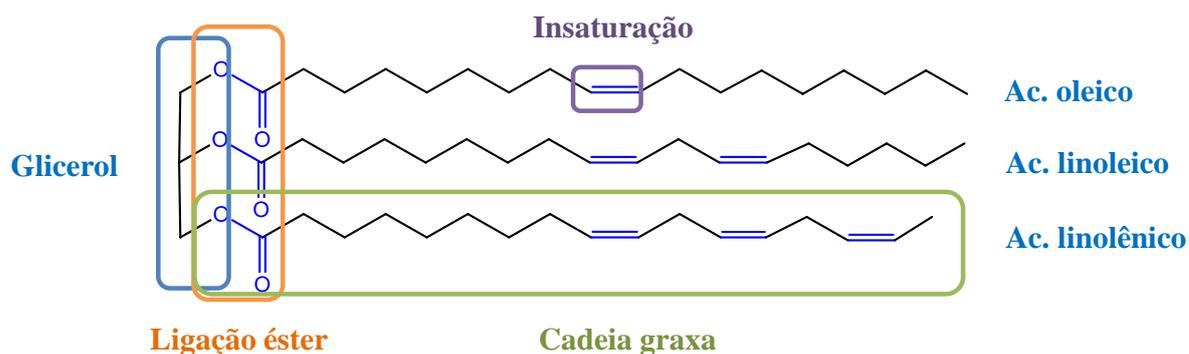


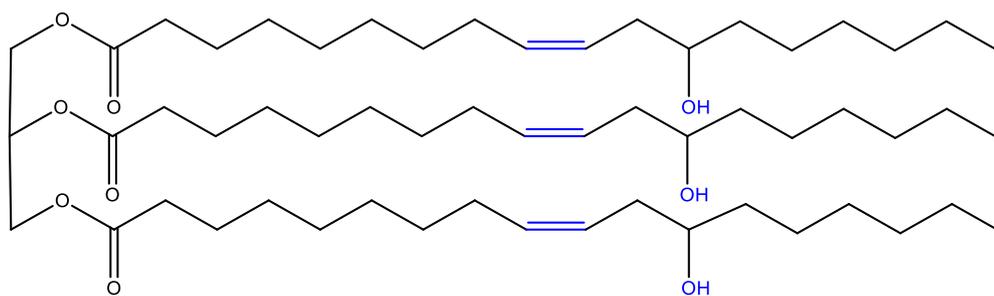
Figura 4. Representação estrutural dos triacilglicerídeos.

Modificações químicas podem ser realizadas com reações de grupos funcionais nas insaturações, além de reações de transesterificação para obtenção de ésteres graxos ou hidrólise para formação dos ácidos graxos e glicerol.²¹ Reações de epoxidação, hidrogenação, acilação, halogenação também podem ser realizados com a finalidade de produzir óleo com diferentes propriedades.²²

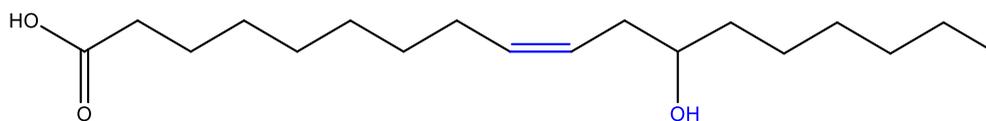
O óleo de mamona (OM), extraído da semente da planta *Ricinus communis*, é considerado um poliol natural, com funcionalidade média de 2,7 grupos OH por molécula de triacilglicerídeo, com massa molar de $933,4 \text{ g mol}^{-1}$. O OM conta naturalmente em sua composição de triacilglicerídeos com 89% do ácido ricinoleico, composto por uma cadeia de 18 carbonos, contendo dois grupos passíveis de reação: uma insaturação no carbono 9 e uma hidroxila no carbono 12, Figura 4. Além deste, há 11% de outros ácidos graxos como linoleico (4,2%), oleico (3,0%), estereático (1,0%), palmítico (1,0%), dihidroxiesteárico (0,7%), linolênico (0,3%) e ecosainoico (0,3%).^{20,23}

As vantagens da utilização de poliésteres derivados de óleos vegetais na produção de PU residem na baixa toxicidade relativa, biodegradabilidade, menor formação de resíduos, custo relativamente baixo, que representam fatores atrativos para indústria de poliuretanas.²³

Desse modo, podem ser encontrados na literatura trabalhos em que são preparados PU derivadas de óleos vegetais, como óleo de mamona, dentre outros, nos quais esses materiais apresentaram propriedades desde espumas rígidas, semi-rígida, flexíveis, elastômeros, compósitos com outros polímeros.^{20,23} Exemplos de alguns destes estudos são reunidos a seguir.



Óleo de mamona



Ácido ricinolêico

Figura 5. Representação estrutural do óleo de mamona e do ácido ricinolêico, seu principal constituinte.⁹

Almeida e colaboradores sintetizaram espumas de poliuretanas derivadas do óleo de baru. Esses polímeros foram caracterizados por TG, DSC, FTIR e TG-FTIR, além de investigar o potencial de absorção de H₂O por medidas de grau de intumescimento. Como resultados, a estabilidade térmica das diferentes misturas de PU foi verificada, enquanto a partir de TG-FTIR observaram liberação de CO₂, CO e etanol. Os polímeros absorveram cerca de 29 % de H₂O medida pelo grau de intumescimento.²⁴

Ibrahim e colaboradores prepararam filmes de bio-poliuretanas derivados de óleo de mamona para aplicação como suporte de eletrólitos. Estes foram caracterizados por FTIR, evidenciando a formação da poliuretana, além da sua morfologia ser caracterizada por MEV. Medidas de TG mostraram que os filmes foram termicamente estáveis até 259 °C, enquanto medidas por DMA, foi determinada a transição vítrea de -15,8 °C. Adicionando o sal LiI, ficou demonstrado que o filme apresentou aumento de condutividade à medida que se aumentava a quantidade de sal.²⁵

Mosiewicki e colaboradores sintetizaram espumas rígidas de poliuretanas derivado de óleo de mamona e preenchidas com madeira pulverizada. O polioli empregado foi preparado a partir da transesterificação do óleo de mamona com trietanolamina. Foram investigadas as propriedades físicas, térmica e mecânica e comparadas com outros produtos comerciais. A caracterização do material foi feita por FTIR, TG, MEV e teste de compressão. Verificou-se que a porcentagem de 15% de preenchimento da espuma diminui a propriedade de compressão e aumenta a estabilidade térmica.²⁶

Wang e colaboradores prepararam e investigaram as propriedades de espumas flexíveis de bio-poliuretanas derivadas do óleo de mamona e polietilenoglicol. Essas espumas foram caracterizadas por FTIR, TG, DMA, MEV e medidas de ângulo de contato. Os espectros de FTIR evidenciaram a formação da ligação uretana, enquanto a partir da curva TG observou-se a degradação em três etapas. A morfologia foi característica de espuma, com diâmetros médios de alvéolos de 202 μm , apresentando característica hidrofílica e com boa propriedade de absorção. Dos testes de mecânicos, os módulos de Young foram determinados e buscado melhor condição para sua aplicação.²⁷

Sousa e colaboradores sintetizaram bio-espumas de poliuretanas a base de óleo de mamona e microfibras de celulose pelo método *one pot* com a finalidade de produzir um material de absorção de impacto. A poliuretana foi caracterizada por FTIR-ATR, MEV, TG, além de testes de compressão e DMA. De acordo com os ensaios, o compósito se mostrou semiflexível, sendo termicamente estável até 267 °C. O módulo de Young variou de 0,18 a 1,06 MPa de acordo com as composições e o FTIR-ART evidenciou a ligação uretana presente na bio-espuma, indicando a formação do polímero. A partir de imagens resultantes do MEV, foi observado estruturas características de materiais expandidos. A quantidade de celulose variou de 2,5-7,5 % na mistura, tendo implicação direta na rigidez da espuma.²⁸

Shaik e colaboradores investigaram a estabilidade de espuma de poliuretanas flexíveis preparadas a partir óleo de mamona enxertada com diferentes proporções de glicerol. Essas PUs foram caracterizadas por MEV, FTIR, TG e testes de tensão e alongamento. Os resultados de MEV evidenciaram que a densidade de cada espuma variou com quantidade enxertada com glicerol. Espectros de FTIR confirmaram as bandas decorrentes das ligações ureia e uretana, na espuma. As curvas TG apresentaram três regiões de perda de massa, sendo estas características da degradação do polímero, que se mostrou termicamente estável até 300 °C. Os testes de tensão foram comparáveis às espumas flexíveis sintéticas.²⁹

Cassales e colaboradores preparam filmes de bio-poliuretana utilizando um polioliol à base de lignina e óleo de mamona. Esses filmes mostraram-se promissores com propriedades ainda não descritas na literatura. O material foi caracterizado por diferentes técnicas tais como MEV, FTIR, TG, ensaios de tensão, DRX, teste de intumescimento, medida de ângulo de contato. De acordo com os ensaios de tensão e DMA, os módulos de armazenamento e propriedades de tensão foram maiores que os filmes apenas de óleo de mamona. As micrografias não apresentaram segregação de fases, enquanto os espectros de FTIR

evidenciaram as bandas decorrentes da ligação uretana. Difractogramas de DRX dos filmes apresentaram regiões cristalinas de acordo com a literatura, enquanto os ângulos de contato foram menores que 90° característicos de comportamento hidrofílico, além dos filmes apresentarem intumescimentos que variaram de 70 – 107%, dependendo do filme de PU.³⁰

Sharma e colaboradores investigaram as propriedades de estabilidade e morfologia de espumas flexíveis de poliuretana formadas a partir de óleo de mamona. Essas propriedades se mostraram dependentes da concentração de óleo de mamona na proporção de formação da PU. As espumas foram caracterizadas por MEV, FTIR e DMA. De acordo com a morfologia das diferentes amostras de espumas, as micrografias revelaram diferentes densidades, enquanto os espectros de FTIR evidenciaram bandas características da ligação ureia e uretana. Além disso, as curvas DMA apresentaram transições vítreas que variam de -53°C a -40°C.³¹

Abdolhesseini e colaboradores sintetizaram e caracterizaram elastômeros biodegradáveis de poliuretana preparados a partir de óleo de mamona e isoforeno diisocianato, IPDI. Espectros de FTIR evidenciaram a formação da ligação uretana, confirmando a formação da cadeia polimérica. A viscosidade dos elastômeros foi avaliada diminuindo com o aumento da temperatura. O elastômero absorveu 2,36 % de água, indicando a natureza hidrofóbica. A partir de curvas DSC verificou-se que a T_g ocorre a 11,5 °C, além de apresentar propriedades de tensão e alongamento interessantes para o propósito da aplicação.³²

Zhang e colaboradores investigaram as propriedades de poliuretanas elastoméricas preparadas a partir de óleo de mamona, as quais foram caracterizadas por FTIR, TG, DSC, ensaio de tensão e intumescimento. Pelo FTIR houve a confirmação da presença da ligação uretana. O elastômero apresentou boa estabilidade térmica, enquanto suportou 15,6 MPa de tensão. Além disso, a PU apresentou baixa absorção de água, podendo ser aplicada como revestimento de fertilizantes e encapsulação de dispositivos elétricos.³³

Ortegon e colaboradores prepararam uma poliuretana elastomérica à base de óleo de mamona, policaprolactona e isoforeno diisocianato, visando aplicação em revestimento de superfícies. Esse material foi caracterizado por FTIR, sendo também avaliadas as propriedades de tensão e alongamento, além de propriedades térmicas. Os espectros de FTIR evidenciaram a formação da ligação uretana. As propriedades de tensão e alongamento variam com razão entre óleo de mamona e policaprolactona. A curva TG demonstrou que o elastômero se decompõe a partir de 300°C. A capacidade de absorção de H₂O aumenta com

maiores porcentagens de policaprolactona, ao mesmo tempo em que diminui o ângulo de contato.³⁴

López e colaboradores investigaram o efeito da mistura de lignina em preparações de poliuretanas elastoméricas, formadas a partir de óleo de mamona, nas propriedades reológicas das composições. O preenchimento com lignina reduziu a elasticidade do material, porém o elastômero apresentou propriedades de tensão e alongamento satisfatórias. Das variações das composições, a PU com 8,33 % em massa e razão lignina/HDI de 0,5 apresentou melhor resposta mecânica, sendo resiliente e liberando rapidamente a energia absorvida.³⁵

Wang e colaboradores prepararam filmes compósitos de poliuretanas à base de óleo de mamona e alginato de sódio e investigaram suas propriedades térmico-mecânicas, estrutural, mecânica e estabilidade térmica. Medidas de FTIR evidenciaram as bandas correspondentes às vibrações da ligação uretana nas composições. Com o aumento da quantidade de alginato de sódio na mistura, as propriedades de tensão e o módulo de armazenamento aumentaram, enquanto diminuía a propriedade alongamento. Medidas de ângulo de contato demonstraram ângulos menores que 90°C, apresentando hidrofiliabilidade.³⁶

O Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, tem uma contribuição marcante no desenvolvimento de poliuretanas à base de óleo de mamona para desenvolvimento de diversos polióis, usando cura convencional com diisocianatos, as quais permitiram um grande número de aplicações.

Essa contribuição se iniciou com o desenvolvimento de resina de bloqueio de cabos telefônicos em um convênio inovador entre Universidade e Empresa, ainda nos anos 1980, pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP), então liderado pelos Profs. Drs. Gilberto Orivaldo Chierice e Wagner Luiz Polito, com a colaboração dos Drs. Salvador Calro Neto, Luiz Carlos Ribeiro de Araújo e do Bel. Antônio José Reimer e TELEBRÁS (Empresa Brasileira de Telecomunicações S/A).

O desenvolvimento do projeto pioneiro de cunho tecnológico, ainda no antigo Instituto de Física e Química de São Carlos (IFCSC) permitiu o estabelecimento dos parâmetros para este tipo de convênios e gerou patentes para proteção intelectual dos produtos gerados.

O Tabela 2 apresenta um resumo dos trabalhos de teses e dissertações gerados a partir desse estudo inicial.

Tabela 2. Trabalhos de dissertação de mestrado e teses de doutorado produzidas pelo GQATP, na temática de resinas de poliuretana derivadas do óleo de mamona e suas aplicações

| Ano | Autor | Tipo | Título | Orientador | Referência |
|------|----------------------------|-------------|---|--------------------------------|------------|
| 1991 | Ana Maria G. Plepis | Doutorado | Caracterização térmica de resinas poliuretanas derivadas de óleo de mamona | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 37 |
| 1992 | Luis Carlos R. Araújo | Mestrado | Caracterização química, térmica e mecânica de poliuretanas elastoméricas baseadas em materiais oleoquímicos | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 38 |
| 1993 | Dimilson Jesus De Oliveira | Mestrado | Processos de participação para separação e concentração de ouro e minérios usando espumas de poliuretanas | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 39 |
| 1997 | Luis Carlos R. Araújo | Doutorado | Estudo e caracterização de resinas poliuretana elastomérica derivada de óleo vegetal para implantes ósseos. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 40 |
| 1997 | Salvador Claro Neto | Doutorado | Caracterizações físico-químicas de poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 9 |
| 1997 | Marta F. Koyama Takahashi | Doutorado | Pesquisa e caracterização de pu derivados de tdi, mdi e ipdi e polibutadieno líquido hidroxilado (pblh) empregados como ligantes propelentes de foguetes e isolantes de veículos lançadores em tecnologia aeroespacial. | Prof. Dr. Wagner Luiz Polito | 41 |
| 1998 | Sandra Maria Oliveira Sa | Dissertação | Síntese e caracterização de compostos derivados do óleo do babaçu (<i>orbignya phalerata</i>) | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 42 |
| 2002 | Waldemir Rodrigues | Doutorado | Estudo das propriedades elétricas e mecânicas da madeira impregnada com resina poliuretana derivada de óleo de mamona. | Prof. Dr. Wagner Luiz Polito | 43 |
| 2002 | Eduardo De Carlo | Dissertação | Desenvolvimento e caracterização de um poliuretano monocomponente baseado em óleo vegetal com processo de cura pela umidade do ar. | Prof. Dr. Wagner Luiz Polito | 44 |

| | | | | | |
|------|-----------------------------------|-------------|--|--------------------------------|----|
| 2003 | Mariano Oscar Anibal Ibañez Rojas | Doutorado | Uso de espumas de poliuretana derivada de óleo de mamona para descontaminação de ambientes aquáticos: adsorção de metais pesados. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 45 |
| 2005 | Daniele Oshita. | Dissertação | Extração de contaminantes oriundos de águas de curtumes usando espumas de poliuretanas derivadas de óleo vegetal. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 46 |
| 2006 | José Marcelo Cangemi | Doutorado | Biodegradação de poliuretano derivado de óleo de mamona. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 47 |
| 2008 | Juliana Nicolielo | Dissertação | Avaliação <i>in vitro</i> da atividade antimicrobiana de ésteres orgânicos derivados de óleo de mamona. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 48 |
| 2010 | Paulo Henrique Leuteviler Pereira | Dissertação | Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo da mamona com potencial aplicação na área médica. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 49 |
| 2010 | Christiano Pavan Mateus | Dissertação | Avaliação do composto ósseo de ricinus granulado e hidroxiapatita sintética na osteointegração em coelho. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 50 |
| 2011 | Wallace Rocha Saran | Doutorado | Estudos de fenômenos de osteogênese em implantes de polímero vegetal. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 51 |
| 2011 | Graziella Trovati | Doutorado | Revestimento de poliuretano como anti-incrustante para o controle do mexilhão dourado (<i>limnoperna fortunei</i>) | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 52 |
| 2013 | Christiano Pavan Mateus | Doutorado | Avaliação do composto ósseo de ricinus (c.o.r.) granulado e hidroxiapatita (hap-91) na osteointegração. Estudos histológicos, morfométrico e desintométrico. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 53 |
| 2014 | Janaina Elizabeth De Carvalho | Dissertação | Caracterização térmica do poliuretano derivado de óleo vegetal para confecção de dispositivo de assistência ventricular. | Prof. Dr. Gilberto O. Chierice | 23 |

Mais recentemente, em uma nova fase desses trabalhos, o Prof. Polito orientou teses envolvendo compósitos de poliuretanas e celulose bacteriana⁵⁴, além da obtenção de polióis derivados de trimetilolpropano⁵⁵ e da modificação de óleos vegetais visando a preparação de novos materiais poliméricos.⁵⁶ Tais pesquisas resultaram em trabalhos voltados para a preparação de revestimentos poliméricos para liberação controlada de nutrientes em solos⁵⁷, além do uso de matérias primas naturais.⁵⁸

É também digna de destaque a contribuição do Laboratório de Físico-Química Orgânica do IQSC/USP, no aproveitamento de óleo de mamona na preparação de poliuretanas reforçadas com matrizes orientadas da biomassa, que geraram várias tese e trabalhos publicados sob orientação da Prof^a. Dr^a. Elisabete Frollini⁵⁹⁻⁶², usando a rota clássica dos diisocianatos.

O Grupo de Materiais Híbridos, sob liderança do Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho também tem contribuído nessa linha de investigação, porém, neste caso, os polímeros são preparados pela rota de fixação de CO₂ seguida pela aminação dos óleos, conhecida como poliuretanas livres de isocianatos.⁶³⁻⁶⁶

Esse breve resumo demonstra a grande contribuição das pesquisas realizadas no IQSC para essa área de investigação, tanto na preparação desses materiais, como na sua aplicação em nas áreas da saúde e meio ambiente.

Em relação aos compósitos entre poliuretanas e quitosana, uma busca na base de dados *Scopus*, usando a combinação das palavras-chave “*Polyurethane composites*” and “*Chitosan*”, no período 2000-2023, resultou em 175 trabalhos, distribuídos ao longo dos anos conforme representado no gráfico da Figura 6. Neste gráfico, pode-se observar um crescente número de publicações sobre o tema, principalmente nos últimos 5 anos, como tem sido apresentados entre 15 – 21 artigos nessa temática.

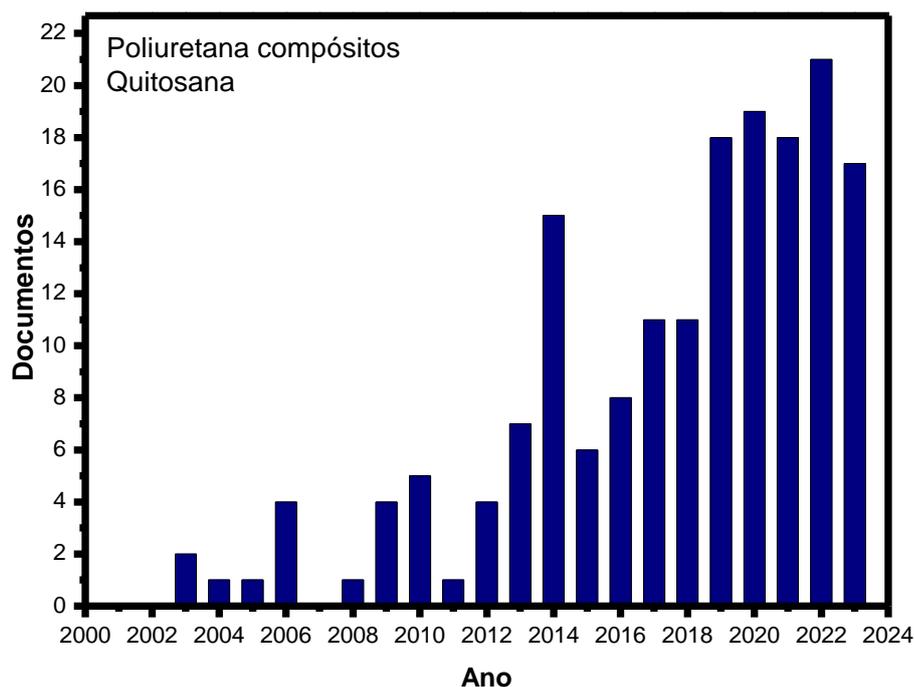


Figura 6. Gráfico de quantidade de documentos por ano referente a busca na base de dados *Scopus* pelas palavras chaves *Polyurethane composites e chitosan*.

Tais trabalhos envolvem estudos da preparação desses compósitos usando fontes renováveis por rotas menos poluentes e buscando maior sustentabilidade. A caracterização dos compósitos geralmente tem foco nas suas propriedades mecânicas, físico-químicas e biológicas.

Desta forma, fica demonstrada a atualidade do tema da preparação de compósitos a partir de poliuretanas de origem vegetal e quitosanas. O detalhamento dos artigos mais relevantes é apresentado na sessão 1.4 deste trabalho.

1.4. Quitosana

A quitosana (QP), cuja representação estrutural é apresentada na Figura 7, é um polissacarídeo na forma de copolímero formado a partir de unidades 2-amino-2-deoxi-*D*-glicopirranose e 2-acetamido-2-deoxi-*D*-glicopirranose, unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), de forma randômica.⁶⁷⁻⁶⁸ Pode ser obtida por meio da hidrólise alcalina da quitina, em uma reação conhecida como desacetilação, que resulta em um produto reacional com grau médio de desacetilação de ≥ 50 %.⁶⁸⁻⁷⁰

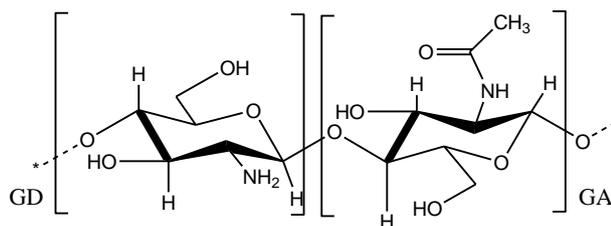


Figura 7. Representação estrutural da quitosana, com os grupos acetilados (GA) e desacetilados (GD). GA e GD se referem às quantidades de grupos acetilados e desacetilados, respectivamente.

A quitina é um polissacarídeo estrutural presente nos exoesqueletos de crustáceos tais como caranguejos, camarões, lagostas e, em menor quantidade, em insetos e moluscos, paredes celulares de fungos e gládios de lula.⁶⁸⁻⁶⁹ Este polissacarídeo apresenta três formas polimórficas conhecidas como (α)-quitina, (β)-quitina, (γ)-quitina.⁷¹⁻⁷³ A principal limitação para aplicação é sua baixa solubilidade nos mais diversos solventes.

A quitosana é um biopolímero que apresenta solubilidade em meio aquoso ácido, visto que, no processo de desacetilação, há formação de amina primária na cadeia polimérica, aumentando a solubilidade do composto. A solubilidade também está associada a outras propriedades tais como o grau médio de desacetilação, a massa molar, a viscosidade e a força iônica.⁶⁹ Portanto, a quitosana é solúvel em ácidos orgânicos diluídos, dentre eles, tem-se ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico, dentre outros.⁶⁸ A massa molar média varia de acordo com o processo de produção. Comporta-se como um polieletrólito catiônico, com pK_a em torno de 6,3. O valor de pK_a que depende de vários fatores como massa molar média e grau de desacetilação.⁷³

Devido à presença de grupos funcionais amina e hidroxila podem ser feitas reações como *N*-aquilação, *N*-acilação, intercruzamentos de cadeias, formação de sais, bases de Schiff, dentre outras, proporcionando diferentes propriedades em relação ao biopolímero natural.^{69,74-75}

A caracterização da quitosana envolve vários métodos que permitem a avaliação das propriedades físico-químicas. O grau de acetilação pode ser determinado usando-se dados de RMN ^1H e ^{13}C ⁷⁶, por FTIR; por UV-vis; além de outras técnicas como titulação potenciométrica, DSC⁷⁷ e análise elementar.^{69,76-78} A massa molar média da quitosana pode ser estimada por viscosimetria, além da cromatografia por exclusão de tamanho.^{70,79}

A versatilidade da quitosana é decorrente das propriedades físico-químicas e biológicas, que a tornam atraente para diversas aplicações, visto que é biocompatível, biodegradável, além de ser mucoadesiva, apresenta atividade antimicrobiana, é atóxica, tem a capacidade de coordenar metais e habilidade de agir como matriz para o carregamento e liberação controlada de substâncias.⁸⁰⁻⁸¹ Muitas dessas propriedades dependem do padrão de acetilação.

A utilização de quitosana em compósitos com outros materiais para formação de filmes, membranas, nanofibras, nanopartículas, dentre outras, tem ganhado destaque nas diversas áreas: engenharia de tecido, curativos a base de quitosana, farmacêutica, dentre outras, pois potencializa as propriedades dos materiais promovendo um efeito sinérgico.⁸²

1.5. Poliuretanas-Quitosanas

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que têm como base a produção de biomateriais a partir de quitosana e poliuretana, sendo a PU obtida de polióis de origem vegetal ou sintética. Assim, são exploradas as propriedades e características desses polímeros na área médica, farmacêutica, engenharia de tecido, biossegurança, dentre outras. Além disso, são observados compósitos que empregam quitosana e poliuretana, além de outros materiais tais como, argilas, metais nanoparticulados, polidopaminas, princípios ativos de fármacos, colágenos, ácido algínico, ácido húmico, ácido cítrico, heparina, polivinilpirrolidona, dentre outros. Alguns exemplos seguem abaixo.

Mohraz e colaboradores propuseram a fabricação de nanofibras de quitosana/poliuretana pelo método de *electrospinning*, com a finalidade de atuar contra *Escherichia coli*, explorando suas propriedades bactericidas. A PU utilizada foi de origem comercial, derivada de petróleo. Os parâmetros tais como razão entre os polímeros, voltagem aplicada, distância do coletor e velocidade de vazão do polímero foram estudados. Ao final, o material foi caracterizado por MEV, além de ser calculado o diâmetro das fibras formadas, assim, foi verificado que o material preparado obteve boa ação contra a bactéria-alvo podendo ser um modelo de filtro para o microorganismo.⁸³

Zhang e colaboradores preparam filmes compósitos, pelo método de evaporação de solvente, de oligossacarídeos de quitosana e poli-éter-éster-uretana (PEEU), e avaliaram suas propriedades físico-químicas, biocompatibilidade e biodegradabilidade. A PEEU foi sintetizada a partir da reação do pré-polímero (PCLA-PEG-PCLA), formado por L-lactida (L-LA), ϵ -Caprolactona (ϵ -CL) e PEG600, poli(ϵ -CL-co-L-LA)-PEG-poli(ϵ -CL-co-L-LA), com hexametileno diisocianato (HDI). A caracterização foi feita por FTIR, MEV-FEG e DSC. O teste de biocompatibilidade foi realizado com albumina sérica bovina, além de ser promovido o teste de agregação de plaquetas. Como resultado, observou-se um ganho de resistência na absorção de proteínas e resistência à agregação plaquetária.⁸⁴

Subramaniam e colaboradores desenvolveram e investigaram as propriedades de um biomaterial preparado por *electrospinning*, decorrente da mistura de poliuretanas e nanopartículas de quitosana com finalidade de aplicação como enxertos vasculares. A PU utilizada no trabalho foi de origem comercial. Foram avaliados o tamanho das fibras formadas e o tamanho dos poros. As amostras foram caracterizadas por FTIR, além de medidas de ângulo de contato. Os pesquisadores investigaram a propriedade de citotoxicidade, observando um comportamento não tóxico sendo um possível candidato para aplicação com enxertos cardiovasculares.⁸⁵

Bankoti e colaboradores preparam hidrogéis *scaffolds* a partir de quitosana e poliuretanas diol, para testar em cicatrização de feridas. A PU utilizada no trabalho foi de origem comercial. A morfologia do hidrogel foi caracterizada por MEV e AFM, sendo observados macroporos. Além disso, por FTIR pode-se observar interações do tipo ligação de hidrogênio entre os dois polímeros. A citocompatibilidade foi demonstrada pela proliferação *in vitro* de células de fibroblastos de rato, sendo este material também testado em *in vivo* e comparado a outro já estabelecido comercialmente, apresentando um processo de aceleração da cicatrização, aumentando a vascularização e síntese de colágeno. Assim, o biomaterial surge como um possível candidato para aplicação na cura de feridas.⁸⁶

Mahanta e colaboradores propuseram biomateriais de quitosana enxertada e poliuretana para aplicação na área de liberação controlada de fármacos. A poliuretana utilizada foi sintetizada a partir de uma reação de condensação de poli(tetrametileno glicol) (PTMG) e 6-hexametileno diisocianato (HDI). No estudo, foram investigadas as propriedades de solubilidade, capacidade de intumescimento, ângulo de contato e a interação entre elas foi confirmada por RMN ¹³C em estado sólido. Testes tais como agregação de plaquetas, adesão de plaquetas, reatividade a espécies de oxigênio, ensaios de hemólise *in vitro* e viabilidade

celular, foram realizados para observar o comportamento de biocompatibilidade do biomaterial. Verificaram que o compósito apresentou maior capacidade de utilização na liberação controlada de fármaco, quando comparado com a quitosana pura.⁸⁷

Kara e colaboradores prepararam filmes de poliuretana modificadas com quitosanas e avaliaram o aumento de atividade bactericida do material. Para a formação da PU utilizaram polipropileno-etilenoglicol (poliol) e tolueno diisocianato (TDI), a partir de uma reação de condensação. A imobilização da quitosana na PU foi realizada de forma covalente. O filme foi caracterizado por espectroscopia de elétrons para análise química (XPS), microscopia de força atômica (AFM), FTIR-ATR. Os autores testaram a eficiência dos filmes contra bactérias Gram positivas (*Staphylococcus aureus*) e Gram negativas (*Pseudomonas aeruginosa*), observando forte ação bactericida, o que permitiu concluir que o material tem potencial para ser empregado em aplicações médicas.⁸⁸

Zhu e colaboradores investigaram o comportamento de filmes formados a partir da mistura de carboximetil quitosana com poliuretana. A PU utilizada foi sintetizada a partir de tolueno diisocianato (TDI) e poli(propileno glicol) (PPG), de origem sintética. Foram avaliadas morfologia, por MEV; a estabilidade térmica, por TG; além de propriedades mecânicas. A morfologia da mistura foi diferente dos polímeros de partida, a curva DTG evidenciou a temperatura máxima de decomposição do filme, ficando evidente que à medida que aumentada a razão de PU na mistura a temperatura de decomposição diminuiu. Além disso, os testes de tensão evidenciaram que, com o aumento da quantidade de PU, o filme perdeu em força de tensão.⁸⁹

Kang e colaboradores prepararam nanofibras de quitosana e poliuretana pelo método de *electrospinning*, e avaliaram a atividade bactericida. A PU utilizada foi de origem comercial e as razões entre os dois polímeros quitosana e poliuretana foi variada. A caracterização das fibras formadas foi feita por MEV e o seu diâmetro calculado. À medida que a quantidade de PU na mistura, a fibra ficou mais fina. Foram ainda caracterizados por FTIR e testada a atividade bactericida. As nanofibras apresentaram atividade contra *Escherichia coli*, sendo um material promissor para empregar na engenharia de tecidos.⁹⁰

Xu e colaboradores sintetizaram nanopartículas na forma *core-shell* e filmes de quitosana e poliuretana em que investigaram suas propriedades e comportamento. A PU foi sintetizada a partir da reação de poli(tetrametileno oxido glicol) (PTMO), isoforeno diisocianato (IPDI) e ácido propiônico 2,2' dimetilol (DMPA). Os materiais foram

caracterizados por FTIR, TEM, XPS, AFM, além de testes de tensão. O tamanho encontrado para estas nanopartículas ficou entre 60-220 nm e os filmes apresentaram resistência aos testes mecânicos. Os filmes não foram tóxicos podendo suportar células e o crescimento celular.⁹¹

Na literatura são encontrados trabalhos que envolvem compósitos com poliuretanas-quitosanas e outros componentes. Bahrami e colaboradores propuseram a formação de filmes de poliuretana, quitosana e colágeno enxertados com ácido acrílico. A PU foi sintetizada a partir de óleo de mamona e hexametileno diisocianato (HDI). O material foi caracterização por FTIR-ART, medidas de ângulo de contato, MEV, AFM, além de ensaios de atividade antibacteriana, cultura de células de fibroblastos, citocompatibilidade *in vitro*. Esse material apresentou uma atividade bactericida, além de promover o crescimento de células de fibroblastos e melhorar a adesão, surgindo como material promissor para aplicação no tratamento de lesões de pele.⁹²

Jafari e colaboradores preparam e investigaram as propriedades de membranas a base de nanocompósitos de poliuretana, nanopartículas de quitosana e óxido de titânio. A PU utilizada foi de origem comercial. As nanopartículas de quitosana foram formadas pelo método de gelificação iônica, já as membranas foram preparadas pelo método de inversão de fase, com o tamanho de poro controlado. As membranas foram caracterizadas por FTIR, MEV e foi testada sua biocompatibilidade e atividade bacteriana. A adição de nanopartículas de quitosana e óxido de titânio promoveu um ganho na propriedade de intumescimento, tensão, além de apresentar características bactericida.⁹³

Klempaiová e colaboradores prepararam um material de nanofibras de poliuretana modificadas com quitosana/ciclodextrina/barberina, para aplicação como curativos e investigaram sua biocompatibilidade com ensaios *in vitro*. Alguns testes foram realizados tais como ensaio MTT, crescimento de atividade celular, difusão em agar, citotoxicidade e morfologia. Como resultado, o material não exibiu atividade citotóxica, apresentou crescimento celular, mitocondrial e morfologia adequada. Assim, esse material apresentou potencialidade para ser empregado como curativo.⁹⁴

Uscategui e colaboradores sintetizaram poliuretanas compósitos à base de óleo mamona, policaprolactona, isoforeno diisocianato e quitosana para aplicações como curativos e em engenharia de tecido. O objetivo foi avaliar as propriedades mecânicas e biológicas por meio das caracterizações por ensaios de tensão e deformação, medidas de ângulo de contato,

Análise térmica (TG, DSC), FTIR, teste de intumescimento e análise das citotoxicidade usando o ensaio colorimétrico MTT. A composição com 15 % *m/m* de policaprolactona e 3 % *m/m* de quitosana foi usada para avaliar suas propriedades. A partir do FTIR observou-se a formação da PU, que apresentou propriedades mecânica e térmica adequadas, além dos ensaios biológicos informarem a biocompatibilidade do material, quando testados com células de fibroblastos de ratos, uma vez que não houve a morte celular.⁹⁵

Arévalo e colaboradores investigaram o efeito causado nas propriedades físico-química, mecânica e biológica, de misturas de quitosana na poliuretana formada a partir de óleo de mamona, policaprolactona e isoforeno diisocianato. Essas foram caracterizadas por FTIR, TG, MEV, ensaios de tensão/deformação. A adição de quitosana na mistura causou a melhoria das propriedades mecânicas, biocompatibilidade e atividade antibacteriana. Além disso, aumentou a tensão suportada quando, assim como nos testes biológicos, o material não afetou o crescimento celular em contato com as células de fibroblastos, sendo citocompatível.⁹⁶

Alquichire e colaboradores prepararam poliuretanas derivadas de óleo de mamona, quitosana e isoforeno diisocianato, em que caracterizaram o material, além de testar sua degradação e atividade biológica. As PU foram caracterizadas por FTIR, TG, MEV, medidas de ângulo de contato, intumescimento, e testes de viabilidade celular com células de fibroblastos. Espectros de FTIR mostraram bandas decorrentes da ligação uretana. A curva TG não apresentou novo estágio de degradação após inclusão da quitosana, sendo estável termicamente até 275°C. Por MEV verificou-se micro-fases separadas entre os polímeros. As medidas de ângulo de contato apresentaram ângulos menores que 90° mostrando hidrofobicidade, enquanto os testes de viabilidade apresentaram resultados acima de 70 %, demonstrando biocompatibilidade.⁹⁷

1.6. Compósitos/Blendas

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), um compósito é definido como: “*Multicomponent material comprising multiple, different (non-gaseous) phase domains in which at least one type of phase domain is a continuous phase*”. Em tradução para a língua portuguesa é um material multicomponente compreendido de vários domínios de fases diferentes não gasosas, na qual pelo menos um domínio/fase é contínua.⁹⁸ Em se tratando de compósitos poliméricos, o último componente é um polímero.⁹⁸

De acordo com Calister (2012) um compósito é definido como um “*qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa de ambas as fases de constituintes, tal que é obtida melhor combinação de propriedades.*”⁶³ A versatilidade das classes de materiais possibilitam a proposição de projetos, por cientistas e engenheiros, em que se investigam a mistura de metais, cerâmicas e polímeros no desenvolvimento de novos materiais, buscando a combinação de propriedades físico-químicas e mecânicas específicas.⁹⁹

Como exemplos, têm-se as ligas metálicas tal como a formada de α ferrita e cementita; na natureza há exemplos de compósitos tais como a madeira, formada por fibras de celulose e envolvidas por lignina, estruturas químicas com propriedades diferentes. Os ossos são outro exemplo de material compósito formado a partir de colágeno (proteína) e a fase mineral (hidroxiapatita).⁹⁹

Esses compósitos podem ser nomeados, quando são formados de duas fases, de uma fase denominada matriz e outra chamada de dispersa. As propriedades físico-químicas e mecânicas são decorrentes das quantidades relativas das fases, bem como, da geometria da fase dispersa (tamanho, forma, distribuição e orientação das partículas).¹⁰⁰ Os compósitos de matriz poliméricas são os mais comuns, podendo ser reforçados com fibras de vidro, de carbono, aramidas.⁹⁹ Os compósitos mais comuns com matrizes poliméricas são compósitos: partículas (betão, asfalto); fibras (Kevlar, poliéster); laminares (laminados de fibras e resina); naturais (fibras vegetais).

As blendas são definidas de acordo com a IUPAC como: “*Macroscopically homogeneous mixture of two or more different species of polymer*”, que em português é uma mistura macroscopicamente homogêneas de duas ou mais espécies poliméricas.⁹⁸ De acordo com Canevarolo (2006) a blenda polimérica é *mistura física de dois ou mais polímeros, sem reação química intencional entre os componentes. A interação molecular entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária (intermolecular)*. Assim, uma blenda pode ser miscível ou imiscível, dependendo das características termodinâmicas de seus componentes, compatibilizada ou não, dependendo do interesse tecnológico.¹⁰⁰

1.7. Aplicação biológica de poliuretana/quitosana;

1.7.1. Aplicação biológica

Na área de curativos, os compósitos de poliuretanas/quitosanas têm sido empregados como biomateriais para o revestimento de feridas e queimaduras com objetivo de melhorar e acelerar o processo de cicatrização.^{86,92,94-97}

Os processos de cicatrização acontecem a partir de uma série de etapas complexas em cada órgão ou tecido. Segundo Hansbrough e colaboradores (1992), são necessárias 12 propriedades biológicas para atuar no tratamento de queimaduras e feridas.¹⁰¹

Dentre essas 12 propriedades, o biomaterial deveria apresentar: (i) rápida aderência à ferida; (ii) diminuição da perda de água por evaporação; (iii) diminuição da perda de água exsudativa, de eletrólitos e de proteínas; (iv) alívio da dor no local do ferimento; (v) proteção temporária de nervos e tendões expostos; (vi) limitação da colonização e proliferação de bactérias na ferida; (vii) melhorar a cicatrização de feridas com espessura parcial; (viii) maleabilidade e flexibilidade; (ix) esterilizabilidade / liberdade efetiva de infecção; (x) relação custo benefício eficaz; (xi) disponibilidade; (xii) armazenamento / vida útil efetiva.¹⁰¹

Apesar dos biomateriais à base de poliuretana/quitosana não apresentarem todas essas propriedades e características, destacam-se como promissores no desenvolvimento de materiais com essa aplicabilidade e função, como apresentado nas discussões de alguns trabalhos elencados na seção 1.4.⁸³⁻⁹⁷, com a vantagem adicional de poderem ser carregadas com fármacos e outras substâncias úteis no processo de regeneração tecidual.

1.7.2. Cicatrização da pele

A pele é o maior órgão do corpo, desempenha uma função homeostática, serve como barreira prevenindo a entrada de micro-organismos, mantém os fluídos corpóreos, eletrólitos e componentes nutricionais.¹⁰²⁻¹⁰⁴ É constituída pela epiderme, epitélio estratificado pavimentoso e queratinizados, pela derme, tecido conjuntivo, e pela hipoderme, tecido conjuntivo frouxo e adiposo, sendo formada a partir de células epidérmicas (queratinóticos, melanócitos, dentre outras).¹⁰⁵ A Figura 8 ilustra uma representação esquemática simplificada das camadas da pele.

Quando esse tecido sofre algum comprometimento, ocorre a formação da ferida e o desencadeamento de um processo complexo de cicatrização.¹⁰⁷ A ferida pode ser ocasionada por um dano físico, químico, mecânico ou térmico.¹⁰⁴ O processo de cicatrização é complexo

e se dá em quatro etapas sobrepostas, a fase da inflamação, a fase de migração, proliferação e maturação até a cicatrização.¹⁰⁶ Dessa forma, é bem vindo/desejável o desenvolvimento de novos biomateriais com propriedades que ajudem no processo de cicatrização.

Nesse sentido, existem três categorias de materiais utilizados no revestimento e cicatrização de feridas, eles podem ser biológicos, sintéticos e biológicos-sintéticos.¹⁰² Na literatura, podem ser encontrados relatos de alguns materiais.^{102,104} Como características, um revestimento ideal deve manter o meio úmido na interface da ferida, promover a troca gasosa, agir como barreira de micro-organismos e remover o excesso de exudato.¹⁰³

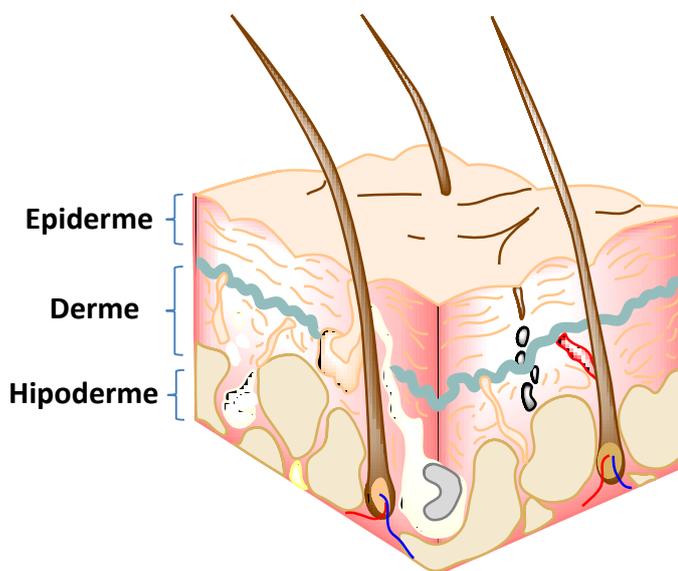


Figura 8. Representação simplificada da estrutura da pele, imagem obtida no Software Chemdrawbio 12.0.

Ao projetarem os dispositivos empregados no processo de cicatrização, os pesquisadores buscam por polímeros que apresentem baixo custo de obtenção, fácil acesso e que possam atuar com suas propriedades, acelerando o processo de cicatrização. A quitosana e seus derivados como têm propriedades biológicas importantes, biodegradabilidade, biocompatibilidade, ação homeostática, ação antibacteriana, entre outras, têm a capacidade de acelerar o processo de cicatrização em níveis molecular, celular e sistêmico.¹⁰³ Dessa maneira, podem ser encontrados diversos materiais preparados a partir de quitosanas como hidrogeis, membranas, nanofibras, *scaffolds*, esponjas, que são utilizados na área biomédica.¹⁰²

A quitosana pode promover o crescimento do tecido, estimular a proliferação celular e organização do tecido, ajudar na coagulação sanguínea, além de apresentar ação anti-inflamatória, reduzindo a dor nas terminações nervosas. Quando depolimerizada, libera *N*-acetil- β -glicosamina, que inicia a proliferação de fibroblastos, ajudando a ordenar a deposição do colágeno, além de estimular a síntese do ácido hialurônico na ferida.

A poliuretana é um polímero que pode ser confeccionado de varias formas, escolhendo os materiais de partida (poliois e diisocianatos) adequadamente, tais como *scaffolds*, filmes, membranas, fibras, nanofibras, não-tecidos, espumas, sendo suas propriedades físico-químicas, mecânicas, relevantes para a estimulação de migração celular e regeneração de tecido lesados. Atualmente, muito investimento tecnológico tem sido aplicado na exploração de resíduos da biomassa, transformando-os e potencializando-os, buscando o desenvolvimento de novos materiais, pensando no princípio da economia circular e na química mais sustentável.

1.7.3. Membrana

As membranas são materiais separadores de fases que permitem a passagem total ou parcial de espécies. Elas podem ser preparadas a partir de diferentes materiais tais como polímeros, cerâmicos, metais ou compósitos. A classificação estabelecida é dependente dos materiais utilizados em sua preparação, podendo ser densas ou porosas, anisotrópica (assimétrica) ou isotrópica (simétrica), compostas ou integrais, de acordo com sua morfologia.¹⁰⁷

Dependendo do material utilizado, são conferidas propriedades específicas às membranas que podem ter seletividade frente algumas substâncias, aumento na capacidade de absorção, dentre outras características. Membranas feitas a partir de poliuretana/quitosana apresentam características atraentes para o emprego como curativos em feridas.

Desse modo, devido às características desses polímeros como demonstradas nas discussões das seções anteriores, a temática foi interessante para a investigação e desenvolvimento de compósitos de poliuretana/quitosana (PUQP), sendo o polioliol de partida derivado do óleo de mamona, utilizando uma matéria prima renovável, avaliando suas propriedades com a finalidade de buscar um material compósito que apresentasse ação biológica; quando testado *in vitro*, para poder, possivelmente, ser aplicado como biomaterial para revestimento de feridas.

1.8. Objetivos

Objetivo Geral:

O objetivo deste trabalho foi o de propor um material compósito à base de poliuretana de origem vegetal e quitosana, que apresentasse biocompatibilidade e pudesse ser usado na preparação de curativos de uso tópico ou mesmo dispositivos implantáveis, para auxiliar nos processos de cicatrização e cura de tecidos vivos.

Objetivos Específicos:

Para atingir o objetivo do trabalho, foram propostos os seguintes objetivos para cada etapa:

- preparar e definir a composição de um novo polioliol a base de óleo de mamona, trietanolamina e etilenoglicol;
- estabelecer a razão molar OH/NCO, na composição polioliol/isocianato para preparação da PU de origem vegetal;
- preparar um material compósito à base de poliuretana e quitosana em diferentes composições de PU e QP;
- caracterizar as propriedades usando técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN ^1H e ^{13}C , DRX), térmicas (TGA, DSC, DMA), mecânicas (ensaio de tração, grau de intumescimento) e biológicas (citotoxicidade e adesão celular), com a finalidade de escolher a melhor composição e verificar se apresentaria atividade biológica.
- desenvolver compósitos PUQP na forma expandida e investigar suas propriedades, empregando o mesmo polioliol e diisocianato usados nas PUQPs não expandidas e caracterizar as propriedades usando técnicas espectroscópicas (FTIR) térmica (TGA, DSC, DMA), mecânica (ensaio de tração, grau de intumescimento), com a finalidade de escolher a melhor composição e verificar se apresentaria atividade biológica
- investigar o efeito da utilização do diisocianato alifático (HDI) com o novo polioliol e caracterizar as diferentes propriedades da PU resultante empregado o mesmo padrão de caracterização, usado nas etapas anteriores.

CAPÍTULO 2

MATERIAS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para preparação da poliuretana de origem vegetal foram utilizados Difenilmetano diisocianato (MDI) (Domínio tecnologia Química LTD), hexametileno diisocinato (HDI) (Sigma Aldrich, 98%) e um polioliol composto de óleo de mamona, trietanolamina e etilenoglicol. Os reagentes MDI e óleo de mamona foram doados pelo Prof. Dr. Wagner Luiz Polito do Instituto de Química de São Carlos – IQSC – USP.

Na preparação do compósito PUQP foi utilizada quitosana de baixa massa molar (\bar{M}_v 43000,0 \pm DP 4450,0 Da) (Sigma-Aldrich). Esses reagentes apresentam grau técnico e a quitosana foi purificada como descrito abaixo.

Além destes reagentes, também foram utilizados: ácido acético glacial, hidróxido de amônio, álcool etílico absoluto, trietanolamina, acetona (Êxodo); ácido clorídrico, anidrido acético, isopropanol, etilenoglicol, n-dibutilamina, fenolftaleína, metanol, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMA), heptano, clorofórmio, (Synth); hidróxido de potássio pureza 85% (Panreac), óxido de deutério (Sigma Aldrich), piridina (Neon), tolueno (Tedia), acetato de etila (Chemis), azul de bromofenol (Vetec). Todos foram de grau analítico, PA e usados sem purificação prévia.

As soluções foram preparadas utilizando água inicialmente submetida a tratamento prévio em um sistema de osmose reversa OS 10LZ (Gehaka, São Paulo, Brasil) a qual, em seguida, foi submetida a purificação em um sistema Barnsted TM EASYpure Rodi® (Thermo Scientific, modelo D13321, EUA). Após tratamento a água apresenta condutividade de 18.2 Ω cm⁻¹.

2.2. Purificação da quitosana

A quitosana foi purificada usando-se um procedimento adaptado a partir daquele proposto por Signini e colaboradores¹⁰⁸⁻¹⁰⁹, no qual 5,0 g de quitosana comercial foram adicionados a uma solução de ácido acético 3% (v/v) e mantidos sob agitação por cerca de 18 horas. A solução foi filtrada em funil de placa sinterizada. Para a precipitação da quitosana, adicionou-se uma solução de hidróxido de amônio concentrado, NH₄OH, seguido, de agitação por cerca de 1 hora. Deixou-se o precipitado decantar, feito isso, realizou-se uma série de lavagens com água desionizada, usando-se o processo de sifonação até que as águas de lavagem atingissem pH entre 7 - 8. Em seguida, filtrou-se o material em um funil sinterizado separando o precipitado, que foi lavado com etanol. A secagem da amostra foi feita sob

pressão reduzida em uma estufa a vácuo, à temperatura de 40°C, por 72 horas. Além disso, durante o processo de secagem foi realizada a pulverização do material de modo manual, isto é, à medida que secava, passava-se o produto para um almofariz, macerava-o e novamente colocava-o na estufa para continuar sua secagem. O processo resultou em um pó amarelado.

2.3. Determinação da massa molar média viscosimétrica

As medidas de viscosidade foram realizadas utilizando-se um microviscosímetro automático Anton Paar, modelo Lovis 2000 M, operando na temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C. Os polímeros foram solubilizados em solução tampão de ácido acético $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ /acetato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5 a temperatura de 25 °C. As concentrações das soluções poliméricas de quitosanas variaram de 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 até $0,7 \text{ mg L}^{-1}$.¹¹² A Equação 2 foi empregada para calcular a massa molar viscosimétrica média.

$$[\eta] = K_m M_v^a \quad (2)$$

em que $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca da solução e considerando-se as constantes $K_m = 0,076$ e $a = 0,796$, já que esses valores são utilizados para quitosanas com grau de desacetilação de 90 %.¹¹⁰

2.4. Preparação da poliuretana

O polioliol preparado a partir de misturas de poliálcoois, de óleo de mamona, trietanolamina e etilenoglicol, na proporção molar de 3 OM : 3 TEA : 1 EG e tratado mediante passagem de N_2 por um período de 6 horas em sistema fechado, com agitação mecânica a 50°C, em um balão de fundo redondo de três bocas, Figura 9. Após esse tempo de tratamento, a mistura foi colocada em um frasco de armazenamento, com peneiras moleculares.

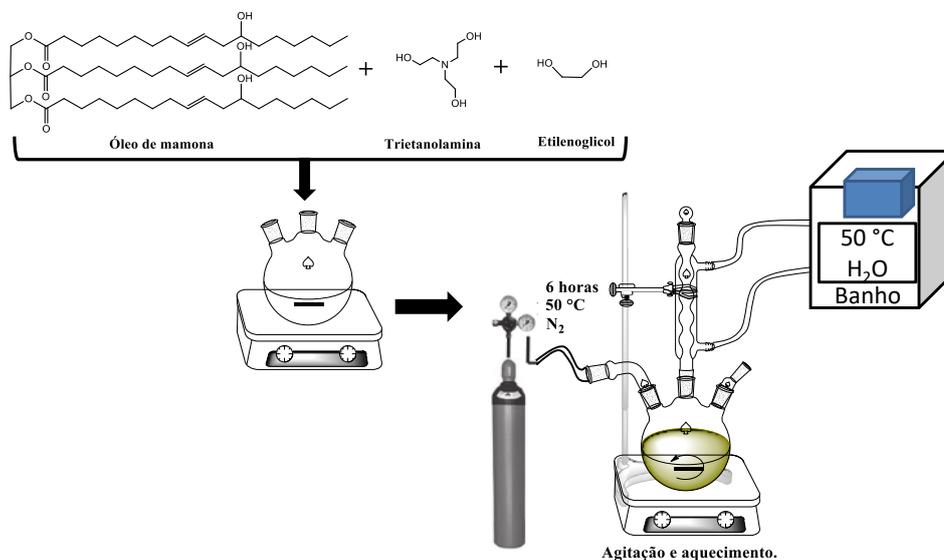


Figura 9. Esquema de preparação do polioliol à base de óleo de mamona, trietanolamina e etilenoglicol, apresentando as fórmulas estruturais planas dos componentes.

Na preparação dos polímeros, foram pesados 5,0 g do polioliol, diretamente no frasco reacional, em uma balança analítica, com precisão de 0,1 mg. Em seguida, foi adicionada a respectiva 3,75 g do MDI. Feito isso, agitou-se a mistura por cerca de 5 minutos. A mistura assume um aspecto cremoso e aumentam a viscosidade e a temperatura. Na sequência, a mistura foi colocada em um dessecador com uma bomba de vácuo de sucção, para retirar as bolhas decorrentes da eliminação de CO₂, por um período de 3 min. A seguir a mistura foi depositada em um molde de silicone para cura do material, Figura 10. De acordo com Claro Neto, a cura do material se dá após 24 horas, em temperatura ambiente.⁹

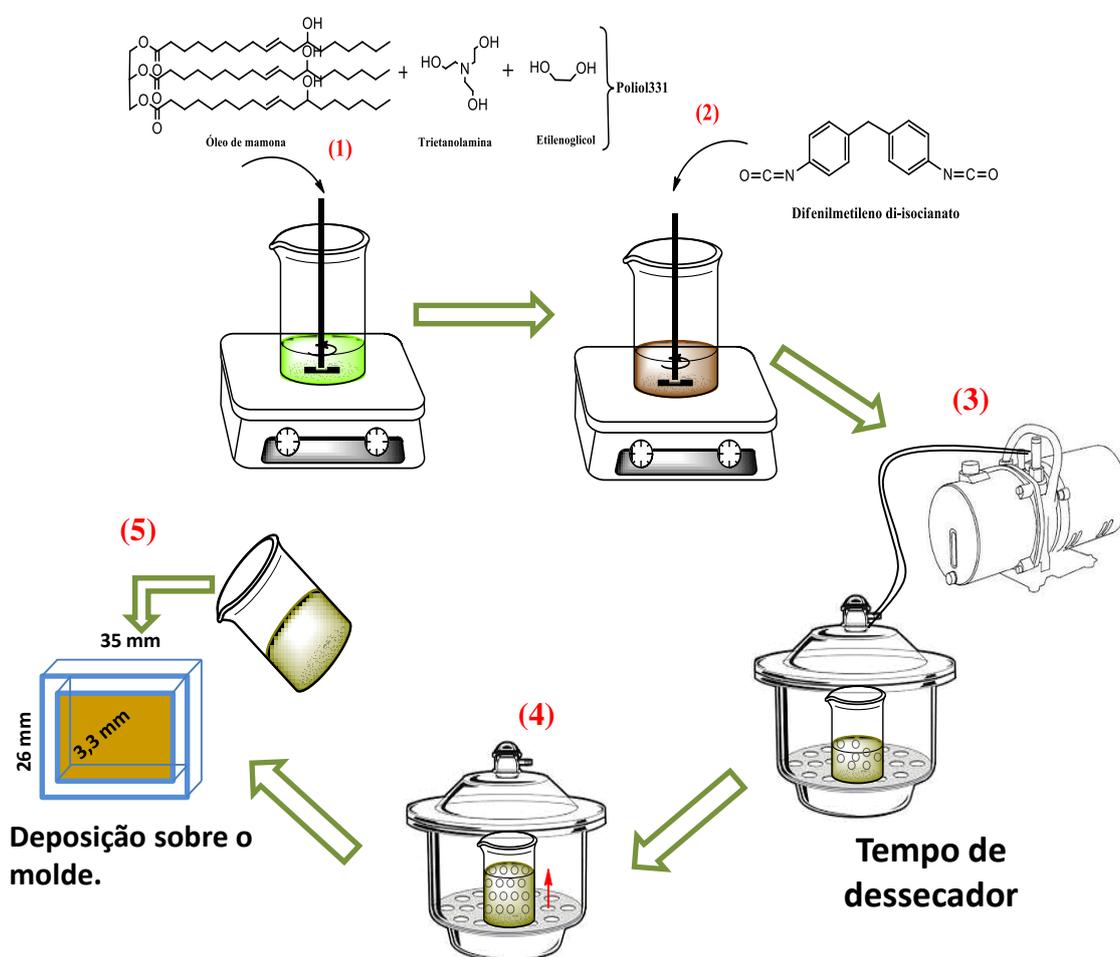


Figura 10. Esquema do procedimento experimental para preparação de poliuretana.

2.5. Preparação do compósito poliuretana/quitosana (PUQP)

Na preparação dos compósitos foram variadas as porcentagens em massa da razão entre PUQP, sendo 0; 5; 10, 15, 25; 50; 75 e 95 % de quitosana (*m/m*). Um esquema representando o procedimento de preparo dos compósitos pode ser observado na Figura 11.

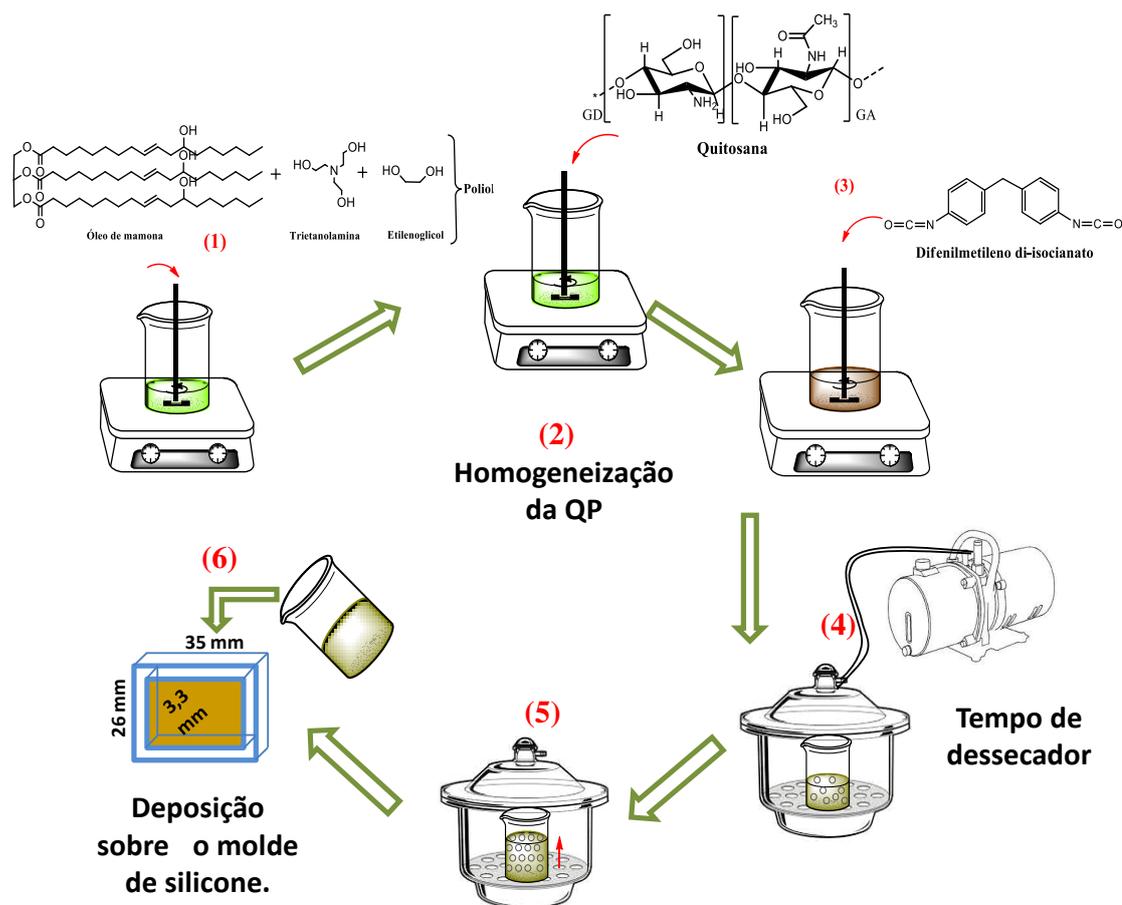


Figura 11. Esquema de preparação dos compósitos PUQP.

O procedimento é semelhante ao anterior. Inicialmente, a massa desejada de quitosana é dispersa na massa de poliol previamente pesada. Feito isso, agita-se a mistura por cerca de 5 minutos até deixá-la homogênea e submete-a ao dessecador por 10 min, para retirada das bolhas de ar. Passado esse tempo, a massa do MDI foi adicionada e agita-se a mistura por mais 5 min, após o sistema foi colocado novamente no dessecador por 3 min. A mistura assume o aspecto cremoso e aumentam a viscosidade e a temperatura.⁹ Ao final, a amostra foi depositada em um molde de silicone.

2.6. Preparação do compósito PUQP na forma de expandida

O método de preparação desses compósitos na forma expandida, PUQPE, foi similar ao empregado na seção 2.5, contudo a diferença encontra-se após a primeira retirada de gases via dessecador e bomba a vácuo, o sistema torna ser agitado mecanicamente por mais 2 min, seguido de deposição no molde de silicone e a expansão inicia.

2.7. Preparação da poliuretana a base de hexametileno diisocianato (HDI)

A síntese foi baseada no procedimento descrito na seção 2.4. No entanto, após o condicionamento do polioliol, foi feita a adição da massa de HDI no frasco reacional. A seguir foi agitado e depositado no molde de silicone. A cura desse material foi obtida após 72 horas, a temperatura ambiente.

2.8. Testes de solubilidade

As amostras de PU e seus compósitos foram cortadas nas dimensões 5 (comprimento) X 5 (largura) X 3 (espessura) mm e colocada em tubos de ensaio com três 3 mL de solvente. Os solventes foram escolhidos com base nas suas polaridades polares e apolares (H₂O, etanol, metanol, acetona, DMSO, DMA, heptano, piridina, tolueno, clorofórmio). Além desses solventes, a solubilidade foi testada em HCl e NaOH ambas 1 mol L⁻¹. As amostras foram monitoradas por 7 dias.¹⁵

2.9. Caracterização da poliuretana

O procedimento inicial na síntese de PU é conhecer a quantidade de hidroxilas livres e número de grupos isocianato presentes no diisocianato utilizado. No caso do polioliol ser de origem vegetal, como o óleo de mamona, também se determina a quantidade de ácidos graxos livres. Esses parâmetros estão relacionados à estequiometria da polimerização. Para conhecer os parâmetros necessários para caracterização do diisocianato e polioliol empregado, determina-se o índice de hidroxila, a quantidade de ácidos graxos livres e a porcentagem de isocianato livre. Esses parâmetros serão obtidos utilizando métodos descritos por Claro Neto.⁹

2.10. Índice de acidez

O procedimento foi feito a partir da volumetria clássica de ácido-base, na qual uma quantidade da amostra pesada, adicionada em um erlenmeyer e solubilizada em 50 mL de etanol e titulada com uma solução padrão de hidróxido de potássio em etanol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando como indicador a fenolftaleína (10 g L^{-1}) em etanol.^{9,111} O resultado é expresso em mg KOH/g de amostra.

2.11. Índice de hidroxila

Toma-se uma determinada massa do polioliol em um balão reacional e procede-se uma reação de acetilação por 1 hora a 100°C , utilizando uma solução de anidrido acético (27,0 mL) e piridina (77,0 mL). Após acetilação, adicionou-se 2,0 mL de H_2O e deixou-se o sistema em agitação por 10 minutos. Após a reação, o conteúdo do balão foi transferido para um erlenmeyer, em que se adicionou 10 mL de etanol e titulou-se com uma solução padrão de KOH, utilizando como indicador fenolftaleína.^{9,112} O resultado é expresso como mg de KOH/g da amostra.

2.12. Porcentagem de isocianato livre

Para determinação da porcentagem de isocianato livre presente na amostra. Cerca de 2-3 g de amostra foram solubilizadas em 10 mL de uma solução 1:1 (v/v) de tolueno/acetato de etila. A solução da amostra foi submetida à reação com a solução de *n*-dibutilamina $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em tolueno por 10 minutos, sob agitação. Em seguida, o conteúdo foi transferido para um erlenmeyer e adicionou-se 100 mL de isopropanol. A mistura foi titulada com uma solução de ácido clorídrico (HCl) previamente padronizada, utilizando azul de bromofenol 1% com indicador.^{9,113} O resultado é expresso em % de NCO.

2.13. Caracterização das PUs e compósitos PUQP

2.13.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênios (RMN ^1H)

O grau de desacetilação da quitosana foi obtido a partir da medida de RMN ^1H . A quitosana foi preparada pela dissolução de, aproximadamente, 10 mg de polímero em 1,0 mL de óxido de deutério, seguida da adição de 10 μL de cloreto de deutério. Ela foi mantida sob agitação magnética até completa solubilização e então, posteriormente, transferida para os tubos de RMN. A medida foi realizada a 70°C .⁷⁴

As análises de RMN ^1H foram obtidas no equipamento Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear – 500 MHz, marca Agilent Technologies, modelo 500/54 Premium Shielded. As amostras dos polióis foram preparadas pela solubilização de 120 mg em 600 μL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) contendo 0,03 % (v/v) de tetrametilsilano (TMS) como referência interna.^{20,22}

2.13.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) estado sólido

Os espectros de RMN de ^{13}C em estado sólido foram obtidos em um espectrômetro da Bruker Avance III-400 – 9,4 T (399,94 MHz para o núcleo de hidrogênio), equipado com uma sonda para amostras em estado sólido com giro em torno do ângulo mágico (MAS-4mm). As amostras foram condicionadas em um rotor de 4 mm. O rotor foi girado em torno do seu ângulo mágico a uma rotação de 5KHz. Os experimentos de RMN ^{13}C em estado sólido foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

2.13.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro IRAffinity-1 FTIR (Shimadzu) entre 400-4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras de aquisição. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas contendo uma mistura de 5,0 mg de amostra para 95,0 mg de KBr previamente seco em estufa a 90°C. Durante a preparação das pastilhas, tanto as amostras, quanto o sal KBr mantidos sob lâmpada incandescente 100 W para evitar a absorção de umidade.

2.13.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo reflectância atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros de ART foram obtidos à temperatura ambiente no equipamento IR300 FTIR (Thermo Nicolet), utilizando o acessório de reflectância atenuada Smart Orbit ATR, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

2.13.5. Difração de raios X (DRX)

As análises de Difração de raios X das amostras de poliuretana e compósitos foram feitas no equipamento: Difratorômetro de pó Rigaku, modelo Ultima IV, equipado com tubo de cobre como fonte de radiação no modo normal de varredura. Os dados foram adquiridos no modo $2\theta/\theta$ com varredura de 3° a 80° , com passo de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$ e velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Raios X do Instituto de Física de São Carlos – IFSC – USP.

A medida do índice de cristalinidade e amorficidade das amostras de PU e seus compósitos foi feita de acordo com o método empregado por Cassales (2020) e Alexander (1969).^{61,114} Neste, o cálculo é feito levando em consideração a intensidade relativa da região cristalina e da região amorfa. As Equações 3 e 4 a seguir representam o modo de obtenção^{61,114}

$$\% \text{ Amorficidade} = \left[\frac{\text{Área}_{total} - \text{Área}_{cristalina}}{\text{Área}_{total}} \right] \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{ Cristalinidade} = 100 - \% \text{ Amorficidade} \quad (4)$$

2.13.6. Análise Térmica

2.13.6.1. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial, tanto das amostras de quitosana purificada, como dos polímeros e compósitos foram obtidas utilizando o módulo simultâneo TG/DTA - SDT Q600 da TA Instruments, gerenciado pelo programa Thermal Advantage for Q Series (v. 5.5.24). As medidas foram feitas sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar seco, vazão de 50 mL min^{-1} , utilizando massa de amostra $7,0 \pm 0,2 \text{ mg}$, pesadas na termobalança com precisão de $\pm 0,1 \text{ }\mu\text{g}$, intervalo de temperatura de $25 - 1000^\circ\text{C}$, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra aberto de α -alumina.

2.13.6.2. Termogravimetria acoplada a espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR)

O SDT-Q600 da TA Instruments acoplado ao espectrômetro de FTIR da Nicolet, modelo iS10, foi utilizado para identificar os gases liberados a partir da decomposição do material durante o aquecimento. A linha de transferência é composta por um tubo de aço inoxidável de 120 cm e com diâmetro interno de 2 mm, aquecido em temperatura constante de 230 °C. A medida de FTIR foi realizada com um detector DTGS em uma célula de gás com temperatura constante de 250 °C. As curvas termogravimétricas foram obtidas em atmosfera de N₂, vazão de 60 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra de ~20 mg. A análise foi feita para as amostras PUESTEQ e PU50QP50.

2.13.6.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um módulo Calorimétrico Diferencial Q10, controlado pelo programa Thermal Advantage Series (v. 5.5.24), ambos da TA Instruments, usando massas de amostra de 4,5 ± 0,1 mg (pesadas em balança analítica), em um suporte fechado de alumínio com furo de 0,7 mm no centro da tampa e razão de aquecimento de 10 e 20 °C min⁻¹. A medida foi realizada entre 25 e 180 °C (ciclo 1), -50 e 180°C (ciclos 2 e 3), sob atmosfera dinâmica de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹, no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento.

2.13.6.4. Análise dinâmica mecânica (DMA)

O equipamento empregado para as análises foi um módulo DMA Q800, controlado pelo programa Thermal Advantage Series (v. 5.5.24), ambos da *TA Instruments*. As dimensões exatas dos corpos de prova foram determinadas com um micrômetro Mytutoio[®] com precisão de 0,001 mm e registradas no software de controle instrumental no início das medidas.

As amostras passaram previamente por um tratamento térmico, sendo aquecidas a 120°C por duas horas, antes de serem submetidas à análise no DMA. O tratamento foi sugerido, para eliminar a cura térmica residual observada nas curvas DSC.

2.13.6.5. Determinação da transição vítrea, T_g

As amostras das poliuretanas nas diferentes variações estequiométricas e os compósitos contendo diferentes proporções de PU e QP foram cortadas em corpos de prova medindo aproximadamente 33 mm de comprimento, 12 mm de largura e 3 mm de espessura. Foi utilizada uma garra tipo “*single catilever*”, no modo Multi-frequência - Strain. O método empregado foi conduzido sob as seguintes condições: razão de aquecimento $3,0\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, intervalo de temperatura $-60,0$ a $130,0\text{ }^\circ\text{C}$, frequência de oscilação 1 Hz, amplitude de $20,0\text{ }\mu\text{m}$.^{9,115-116}

A densidade de entrecruzamento pode ser calculada com as informações dos módulos de perda e armazenamento. De acordo com a literatura, esta é calculada utilizando a Equação 5

$$v = E'/3RT \quad 5$$

Na Equação 5 tem-se v é densidade de entrecruzamento, E' é (módulo de armazenamento), R é a constante dos gases ($8,314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura na T_g , em Kelvin, sendo sua unidade fornecida em mol cm^{-3} .¹⁵

2.13.6.6. Ensaio de tração

Os corpos de prova (polímeros uretanos e compósitos) foram cortados nas dimensões aproximadas de 17 mm de comprimento, 12 mm de largura e 2,5 mm de espessura. Foi utilizada uma garra do tipo “*single catilever*”, no modo Multi-frequência – Strain e sob as seguintes condições: equilibrado em 25°C , seguido de isoterma de 3 minutos e rampa de força de 1 N min^{-1} até 18 N.

2.13.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 15kV, corrente de 2,82A e I probe de 200pA. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60mA; taxa de deposição $0,60\text{ nm s}^{-1}$.

2.13.8. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no equipamento C201 Attension Theta Flex tensiômetro óptico, equipado com a câmera digital Navitar com 50 varreduras ópticas, software Attension, gota séssil, com volume de gota de 5,0 µL. O equipamento permite medida do ângulo de avanço e recuo, porém a medição foi realizada no regime estático. As amostras foram cortadas nas dimensões 10 mm de comprimento, 10 mm de largura e 2 mm de espessura e foram testadas no solvente água, com volume de gota de 5,0 µL e as imagens foram obtidas por 10 segundos do contato da gota com a superfície do material.

2.13.9. Grau de intumescimento (GI)

As amostras foram condicionadas nas dimensões 10 mm x 10 mm x 2 mm, deixadas por 48 horas em dessecador. Feito isso, foram inseridas em béqueres contendo 20 mL de H₂O. Após tempos determinados foram retiradas, secadas levemente com papel e pesadas. O tempo de monitoramento do intumescimento foi até 72 horas. O procedimento foi adaptado da norma ASTM D570.¹¹⁷

2.13.10. Ensaio celulares

A citotoxicidade é um parâmetro para o estudo da biocompatibilidade, podendo ser definida como a capacidade de um sistema carreador ser administrado em uma determinada via, sem provocar reações citotóxicas exacerbadas no hospedeiro. De acordo com a *International Organization for Standardization (ISO 10993-5)*, diferentes testes, *in vivo* e *in vitro*, podem ser aplicados para a avaliação da citotoxicidade de sistemas carreadores de fármacos.¹¹⁸ Este ensaio foi feito em colaboração e preparado na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP de Araraquara.

2.13.11. Preparo do meio de cultura

Para o preparo do meio de cultura, foi utilizado meio Dulbecco DMEM em pó (Cultilab Mat. Cultura Celular Ltda Campinas-SP), com 3,5 g de glucose e 1,5 g de bicarbonato de sódio, em 900 mL de água MilliQ. A mistura foi colocada em agitação, e após a diluição de todos os componentes, o pH da solução foi medido de 7,2 a 7,4. Então o meio de cultura foi esterilizado, após foi submetido a filtração à vácuo utilizando membrana de 0,22 µm de poro. Posteriormente, foi adicionado ao meio de cultura 100 mL de FBS, obtendo-se

então um meio de cultura com 10 % de FBS, que foi mantido refrigerado ($6 \pm 2^\circ\text{C}$) até sua utilização.¹¹⁸

2.13.12. Crescimento celular

A linhagem de fibroblasto L929 foi cultivada a 37°C em frasco de cultura (75 cm^2) contendo meio Dulbecco DMEM com 10 % de soro fetal bovino, em atmosfera de 5 % CO_2 . Inicialmente foi depositado 1 mL de suspensão celular (1×10^6 cel mL^{-1}) em um frasco de cultura Corning, 75 cm^2 , juntamente com 10 mL de meio de cultura; o frasco de cultura foi incubado conforme as condições mencionadas acima. Os ensaios celulares foram realizados somente quando o crescimento celular atingiu entre 75-80% de confluência na superfície do frasco. Todos os procedimentos envolvendo manipulação de células foram feitos em capela de vazão laminar.¹¹⁸

2.13.13. Método de difusão em ágar

As células foram cultivadas como descrito no item 2.13.11. e quando a confluência desejada foi atingida, realizou-se uma suspensão celular na concentração de 2×10^5 células mL^{-1} . Posteriormente foram pipetados 4 mL desta suspensão em cada poço (3,5 cm de diâmetro) das placas de 6 poços (Costar[®]), em meio Dulbecco's com 5% de soro fetal bovino. Estas placas permaneceram em estufa, a 37°C com 5% de CO_2 , por 48 h, para permitir a adesão e a confluência da monocamada celular. A viabilidade celular mínima para a realização do ensaio foi de 85%. É fundamental a observação da cultura celular antes do início do ensaio, pois alterações morfológicas ou sinais de contaminação determinariam o seu descarte. Através do microscópio invertido, as culturas foram examinadas e confirmou-se a ausência de contaminação e a saúde celular, com a confluência da monocamada. A confluência é alcançada quando toda a área disponível para o crescimento é tomada e as células mantêm contato entre si.¹¹⁸

Após 48 horas, o meio de cultura foi aspirado e realizou-se a lavagem dos poços com 2 mL de tampão fosfato pH 7,4 (PBS). Logo após, o PBS foi aspirado e 1 mL do meio de cobertura foi adicionado em cada poço. Este meio de cobertura foi composto por ágar a 1,8%, adicionado do corante vermelho neutro a 0,01% e DMEM 2X concentrado (1:1 v/v). Tanto o ágar quanto o meio de cultura permaneceram em banho-maria a 40°C até serem colocados em contato com a monocamada de células. As placas permaneceram na capela de vazão laminar por 15 minutos, aguardando a solidificação do ágar, à temperatura ambiente. As membranas

foram cortadas em discos com diâmetro de 0,5 cm umedecidas em meio de cultura, e foram colocados com pinças cirúrgicas no centro do poço contendo ágar. Para o controle celular, o primeiro poço recebeu apenas o meio de cobertura. Para o controle negativo, foi utilizado disco de papel filtro embebido em meio de cultura DMEM, e para o controle positivo, foi utilizado disco de papel filtro embebido em TRITON-X. Todas as membranas foram testados em triplicata. As placas foram embrulhadas em papel de alumínio, para evitar o dano celular por fotoativação do vermelho neutro e levadas à estufa a 37°C com 5% de CO₂ por 24 h. Após a incubação por 24h, os poços foram macroscopicamente observados, e a formação de um halo claro ao redor das amostras e dos controles positivos, evidenciou os efeitos relativos à citotoxicidade.¹¹⁸

2.13.14. Coleta de dados

Após a incubação por 24h, os poços foram macroscopicamente observados e um halo claro se formou ao redor das amostras e dos controles positivos, relativos à citotoxicidade. A extensão da área descolorada foi dividida em 4 quadrantes, a partir do disco contendo as amostras. Os quadrantes foram mensurados visualmente, através de transparências milimetradas sob as placas e paquímetro, e então registradas.

2.13.15. Cultivo celular e análise de imunofluorescência

As células foram descongeladas e mantidas em DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*) high glucose suplementado com 10% de soro fetal bovino e 1% de penicilina/estreptomicina até alcançar a confluência. Após duas passagens até que a célula cresça exponencialmente, o experimento foi realizado plaqueando 30000 células/superfície em uma gota de 100 µL para manter a retenção superficial. Após 4h, o experimento foi fixado em paraformaldeído 4% (PFA) durante 10 minutos e, no tempo de 24h, foi adicionado mais 400 µL por poço de meio de cultivo DMEM high glucose suplementado com 10% de soro fetal bovino e 1% de penicilina/estreptomicina. Após 24h o experimento foi fixado como o anterior e a marcação por imunofluorescência é realizada.¹¹⁹

Depois da fixação com PFA 4%, as células foram lavadas com PBS (Gibco™, N° 10010023) pH 7,4 e foram adicionados 500µL de NH₄Cl (Sigma-Aldrich, N° A9434) 20 mM por 10 minutos, em seguida as amostras foram permeabilizadas por 20 min com Triton X-100, lavadas novamente com PBS e marcadas 30 minutos com solução de faloidina647 (fluorescente em 647 nm, Thermo Fischer COD.A22287) 1:50. Após a lavagem em PBS as

laminas foram montadas em DAPI (4',6'-diamino-2-fenil-indol) fluorshield (F6057-Sigma Aldrich, coloração do núcleo em comprimento de onda 405 nm). As imagens foram obtidas usando as excitações em comprimento de onda de 405 nm (azul) 488 nm (verde) e 647 nm (deep red), usando um microscópio Confocal Leica TCS-SPE equipado com lasers: Diodo 405, diodo 488, diodo 532 e diodo 647 e galvanômetro para deslocamento em Z, da unidade Multiusuária de Microscopia Confocal do Instituto de Ciências biomédicas - UFRJ.¹¹⁹

CAPÍTULO 3

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS BIOLÓGICOS DE POLIURETANAS A BASE DE DIFENILMETANO DIISOCINATO E SEUS COMPÓSITOS COM QUITOSANA

3.1. Determinação quantitativa dos grupos funcionais envolvidos na polimerização

Os reagentes de partida, o polioliol, composto da mistura de óleo de mamona, trietanolamina e etilenoglicol, assim como, o diisocianato aromático Difenilmetano diisocianato (MDI) e alifático hexametileno diisocianato (HDI), utilizados no preparo da poliuretana, foram caracterizados antes da polimerização, a fim de determinar quantitativamente o índice de acidez, o índice de hidroxila e a % de grupos isocianato livres (%NCO).

O índice de acidez é uma medida da quantidade de ácidos graxos livres, sendo determinado a partir de uma titulação de neutralização com hidróxido de potássio em meio etanólico e expresso pela quantidade de KOH em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 grama de amostra. O índice de acidez foi calculado utilizando a Equação 6:

$$I_{Ac} = (56,1 \times N \times V) / m \quad (6)$$

em que V é o volume de KOH etanólico, N é a concentração da solução de KOH e m é a massa da amostra.^{9,111}

O índice de hidroxila é obtido em uma titulação de neutralização, na qual se usa KOH alcoólico para determinar a quantidade de ácido acético resultante da acetilação de 1 g de amostra de polioliol, com anidrido acético. É expresso em miligramas KOH por grama de amostra de polioliol. O índice de hidroxila foi calculado a partir da Equação 7 e descreve a quantidade de grupos OH disponíveis no polioliol para reação:

$$I_{OH} = \{[56,1 \times N \times (V_b - V_a)]/m\} + I_{Ac} \quad (7)$$

em que V_b é o volume da solução padrão de KOH etanólica, usado na titulação da amostra em branco, V_a é o volume da solução padrão de KOH etanólica usado para titular a amostra analisada, N é o valor da concentração de KOH, m é a massa da amostra e I_{Ac} é o Índice de Acidez da amostra.^{9,112}

Para o MDI (Difenilmetano diisocianato) e HDI (hexametileno diisocianato) utilizados na preparação da PU, foi determinada a porcentagem de grupos isocianato livres disponível

polimerizável para reação (% NCO), também conhecido como Índice de NCO. Esta foi calculada a partir da Equação 8:

$$\% \text{ NCO} = ((42,02 \times N \times (V_b - V_a)) / m) \times 100 \quad (8)$$

em que V_b é o volume da solução de HCl usado na titulação da amostra em branco, V_a é o volume HCl usado na titulação da amostra, N é concentração de HCl e m é a massa da amostra.^{9,113}

Os valores obtidos após as determinações titulométricas são apresentados na Tabela 3. A partir do I_{OH} e a %NCO foi possível estabelecer uma relação estequiométrica para preparação das poliuretanas, levando em consideração quantos grupos OH estão disponíveis no polioliol e a quantidade de grupos isocianato no MDI e HDI, que possibilitam a reação de polimerização.

Tabela 3. Valores obtidos para índices de acidez, hidroxila e % NCO

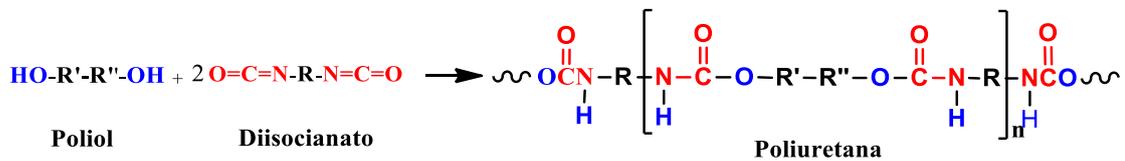
| Métodos de análises | Poliol | | MDI | | HDI | |
|---------------------------------------|-------------|----------|------------|----------|------------|--|
| | Exp (DP) | Exp (DP) | Calculado* | Exp (DP) | Calculado* | |
| Índice de acidez (mg KOH/g) | 4,74 ± 0,02 | - | - | - | - | |
| Índice de hidroxila (mg KOH/g) | 305 ± 3 | - | - | - | - | |
| % NCO Isocianato livre | | 35 ± 2 | 33,6 | 49 ± 1 | 50 | |

* A partir de uma relação com base na massa molar do diisocianato e quantidade de grupos NCO presente e sua massa molar na molécula, demonstrado pela Equação: $x = [(2 \cdot M_{\text{NCO}} \times 100) / (M_{\text{diisocianato}})]$. A massa molar do MDI é 250,25 g mol⁻¹ e a massa molar dos grupos NCO presente (2 x 42,017 g mol⁻¹), quando substituído na Equação tem-se 33,6 %. A massa do HDI é 168,2 g mol⁻¹ e o calculo é similar ao anterior.

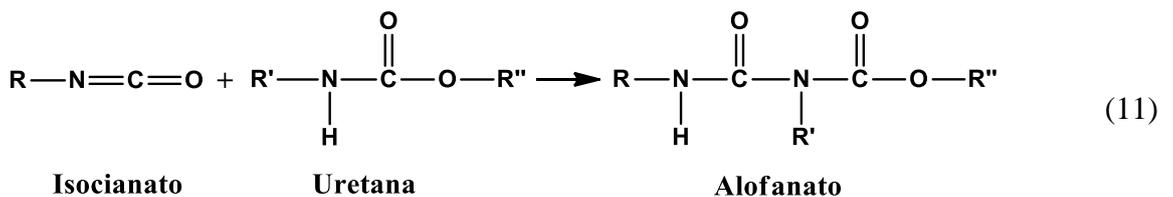
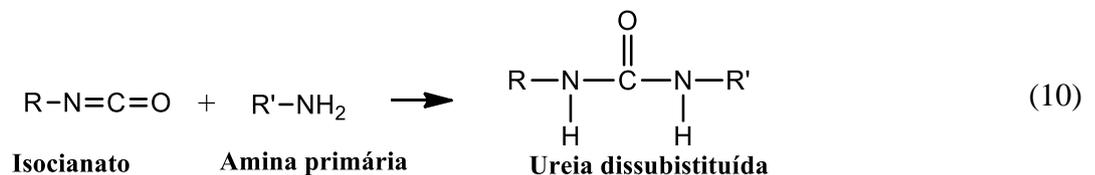
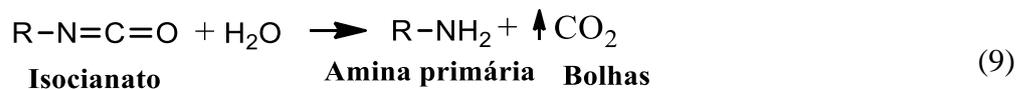
Apesar dos índices de NCO do HDI serem apresentados na Tabela 3, as PU sintetizadas com este diisocianato alifático serão discutidas no Capítulo 5.

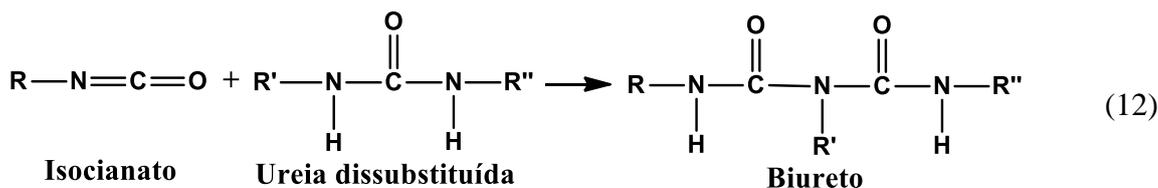
3.2. Reação de formação da poliuretana (PU)

A polimerização acontece pela reação de poliadição dos grupos OH pendentes nas cadeias principais do polioliol com os grupos NCO do Difenilmetano diisocianato (MDI) e hexametileno diisocianato (HDI) levando à formação de carbamato que, na química de polímeros, é conhecida como ligação uretana, representada por RNHCOOR'.¹⁴ A PU formada apresenta ligações uretana ao longo de sua cadeia polimérica, que pode ser ilustrada na reação genérica representada na Equação 1 e retomada abaixo.

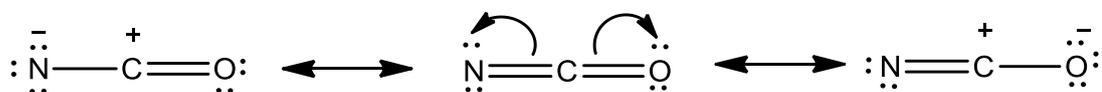


Além dessa reação principal, reações secundárias podem levar à formação de dióxido de carbono e ureia, competindo com o polioliol. Assim, caso o polioliol apresente uma porcentagem de água, essa via de reação secundária pode acontecer formando aminas primárias que, por sua vez produzem ureia dissubstituída. Os grupos isocianato também podem reagir com a ureia dissubstituída, levando à formação de biuretos e também com as ligações uretanas formando alofanatos.¹⁴ A seguir tem-se as reações competitivas:

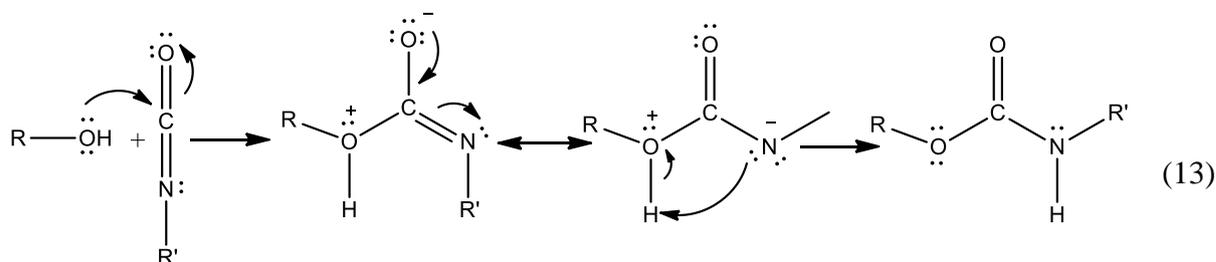




O MDI é um diisocinato aromático. Por isso, a deslocalização dos elétrons por meio do efeito de ressonância entre o anel aromático e o grupo NCO, resulta em maior reatividade, quando comparado aos diisocinatos alifáticos como no caso do HDI, tornando a cinética de reação mais rápida para do MDI. A ressonância geral do grupo isocianato é representado na abaixo



O mecanismo de formação da poliuretana, poliadição, é ilustrado na Equação 13, no qual se observa que a reação inicia-se com o ataque nucleofílico do par de elétrons do grupo -OH, do polioliol, ao carbono eletrofílico do grupo N=C=O. Ocorre um rearranjo, pois a dupla ligação entre os átomos carbono e oxigênio abre e os elétrons se estabilizam sobre o oxigênio, ficando carregado negativamente, bem como, o grupo OH adicionado fica carregado positivamente. Na sequência, ocorre a ressonância entre os átomos de O-C-N, deixando o átomo de nitrogênio carregado negativamente. Por fim, um par de elétrons do átomo de nitrogênio abstrai o átomo de hidrogênio presente no grupo OH adicionado, e o par de elétrons da ligação estabiliza a carga positiva do átomo de oxigênio formando a ligação uretana.¹⁴



R = OM; TEA; EG; R' = MDI; HDI;

3.3. Ressonância magnética nuclear ^1H – RMN ^1H

3.3.1. Determinação do grau de desacetilação (GD)

O grau de desacetilação (GD) da quitosana purificada foi obtido a partir de seu espectro de RMN de ^1H (Figura 12). Neste caso, integram-se os sinais referentes aos hidrogênios *N*-acetil e 2-6 da quitosana e usam-se seus valores na relação matemática descrita por Hirai e colaboradores³⁹ e Guinesi e colaboradores⁴⁰ obtendo o valor de GD. As informações referentes aos deslocamentos químicos utilizados nos cálculos e a atribuição estão de acordo com números nas estruturas das unidades acetilada e desacetilada, também apresentados na Fig. 12. Os espectros de RMN de ^1H da QP são conhecidos e a atribuição dos sinais, bem estabelecida na literatura.^{76,110,120} Para a quitosana utilizada, o GD foi de 89,9%. Assim, sua estrutura apresenta 90,1% de grupos amino livres e 10,1% de grupos acetamida.

3.3.2. Determinação da massa molar média viscosimétrica (M_v)

Inicialmente, foram medidos os tempos de escoamento do solvente (t_o) (solução tampão de acetato/ácido acético) e, posteriormente, das soluções de quitosana em diferentes concentrações (t). Dessa forma, foram obtidos os valores médios de tempo de escoamento para cinco soluções, em diferentes concentrações e calculadas as viscosidades específicas e reduzida.¹¹⁰

A massa molar viscosimétrica média (M_v) foi determinada em um viscosímetro modelo Microviscometer Lovis 2000M Anton Paar. Os valores de massa molar viscosimétrica média foram calculados pela Equação de Mark-Houwink-Sakurada, Equação 2.

A partir da curva da viscosidade reduzida em função da concentração, Figura 13, foi obtido o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$, o qual é dado pelo intercepto determinado pela a partir da extrapolação da reta.

Com esse valor foram calculadas as respectivas massas molares viscosimétricas, a partir da Equação Mark-Houwink-Sakurada (Eq.2). A Tabela 4 apresenta os dados de concentração, tempo de escoamento de cada medida (feita em triplicata), viscosidade específica e viscosidade reduzida.

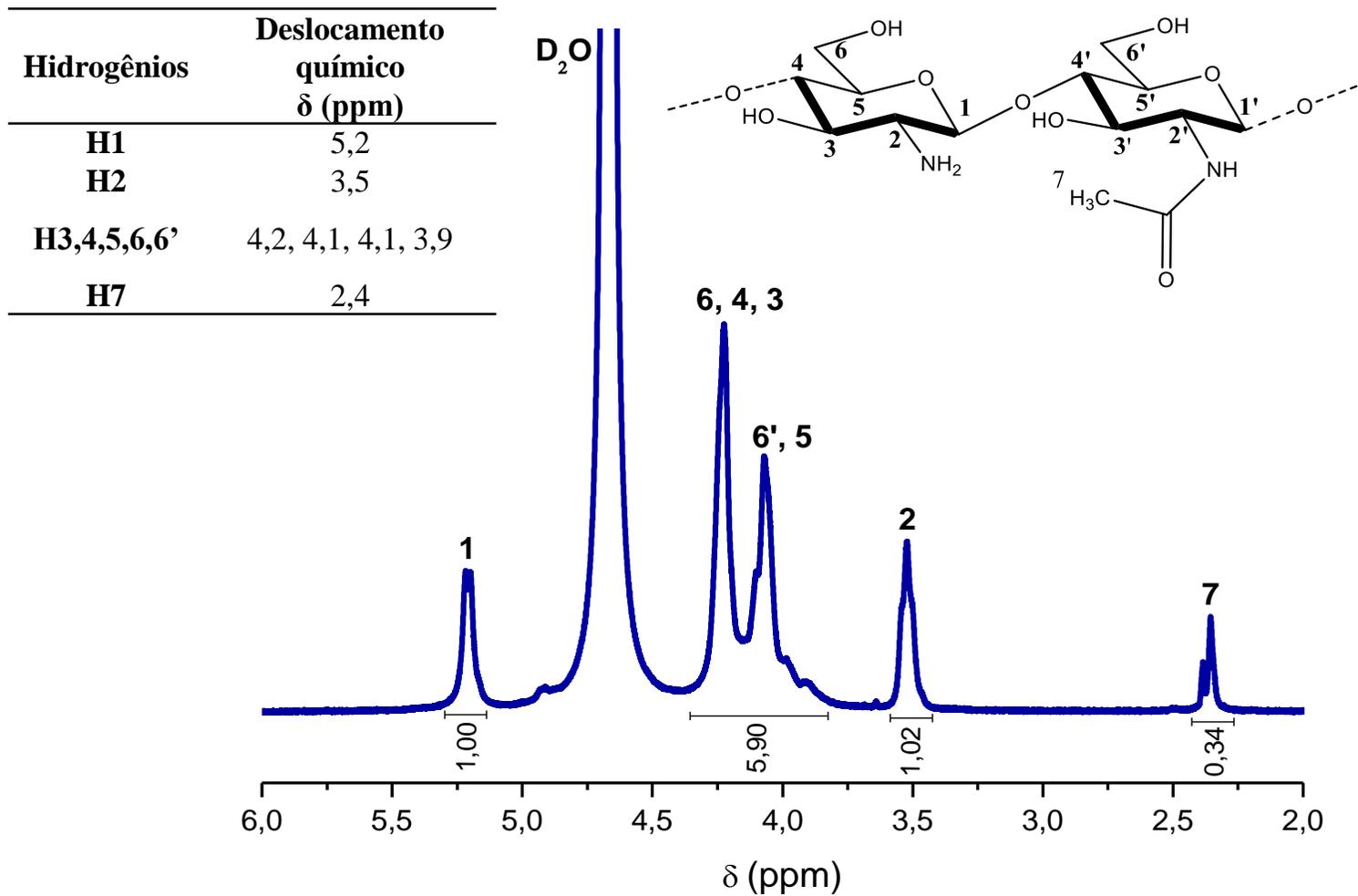


Figura 12. Espectro de RMN ^1H da quitosana purificada obtido à 70°C, 400 MHz, em 1mL D_2O /1 μL HCl. No detalhe a atribuição dos hidrogênios presentes na estrutura e deslocamento químico.

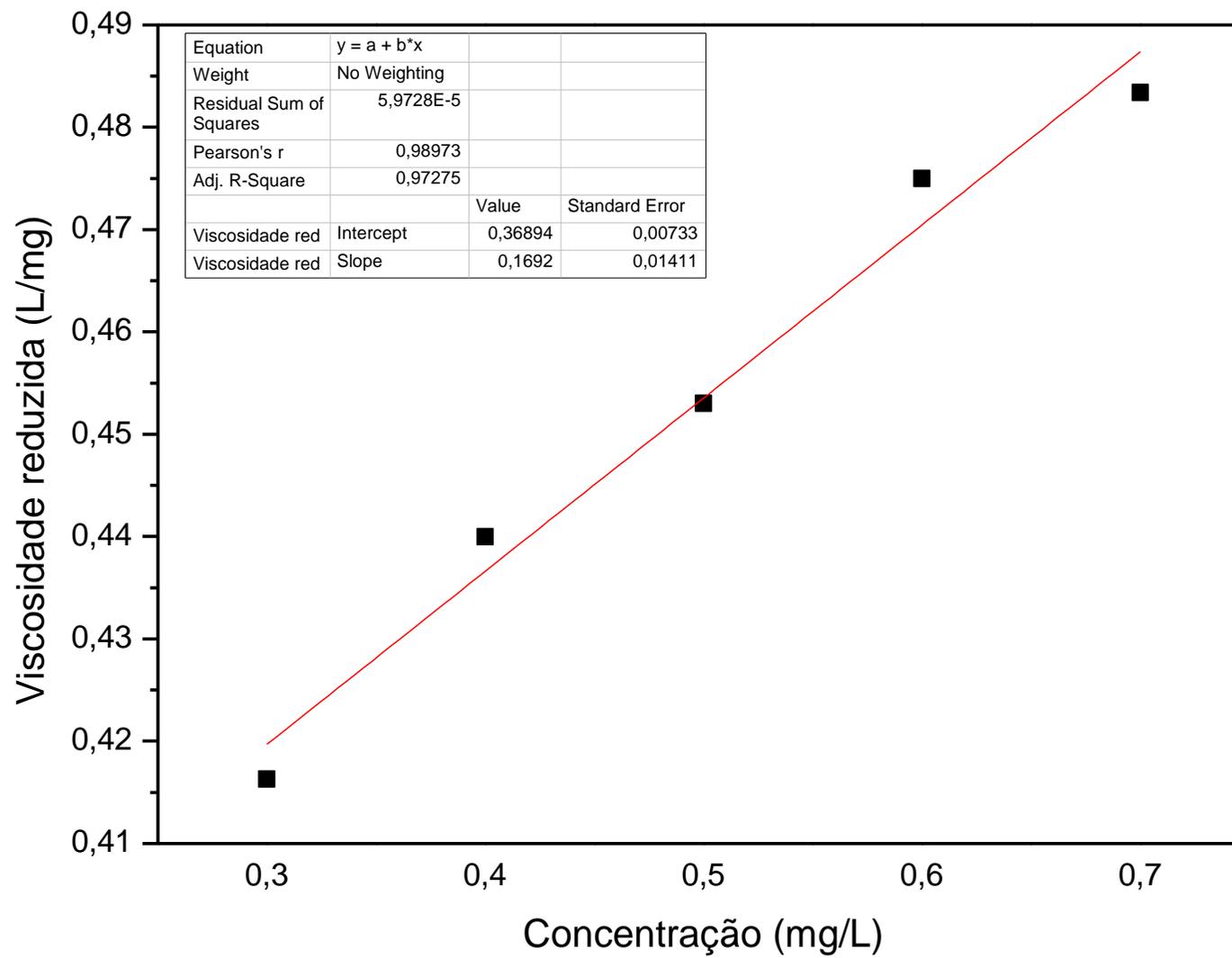


Figura 13. Variação da viscosidade reduzida em função da concentração de quitosana.

Tabela 4. Resultados do experimento para determinação da viscosimetria intrínseca e massa molar viscosimétrica média para quitosana comercial (QC) e quitosana purificada (QP)

| Concentração / mg L ⁻¹ | Tempo de escoamento / (s) | | | | | $\eta_{sp}^{(b)*}$ | $\eta_{red}^{(c)**}$ L mg ⁻¹ |
|--------------------------------------|---------------------------|----------|----------|-------|-------------------|--------------------|--|
| | Medida 1 | Medida 2 | Medida 3 | Média | DP ^(d) | | |
| Quitosana Comercial | | | | | | | |
| Solvente ^(a) | 21,0 | 21,6 | 21,8 | 21,5 | 0,30 | - | - |
| 0,3 | 24,1 | 24,2 | 24,3 | 24,2 | 0,07 | 0,12 | 0,42 |
| 0,4 | 25,3 | 25,3 | 25,3 | 25,3 | 0,01 | 0,18 | 0,44 |
| 0,5 | 26,4 | 26,3 | 26,4 | 26,4 | 0,04 | 0,23 | 0,45 |
| 0,6 | 27,7 | 27,6 | 27,6 | 27,6 | 0,03 | 0,28 | 0,48 |
| 0,7 | 28,8 | 28,7 | 28,8 | 28,8 | 0,03 | 0,34 | 0,48 |
| Quitosana Purificada | | | | | | | |
| Solvente ^(a) | 20,9 | 21,0 | 20,9 | 20,9 | 0,05 | -- | -- |
| 0,3 | 22,01 | 22,1 | 22,1 | 22,1 | 0,02 | 0,05 | 0,18 |
| 0,4 | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 0,02 | 0,07 | 0,18 |
| 0,5 | 22,9 | 22,9 | 23,1 | 23,0 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
| 0,6 | 23,5 | 23,5 | 23,4 | 23,5 | 0,05 | 0,12 | 0,20 |
| 0,7 | 23,9 | 23,8 | 23,8 | 23,8 | 0,05 | 0,14 | 0,20 |

^a tampão acetato/ac. acético

^b η_{sp} é a viscosidade específica calcula pela relação $((t-t_0)/t_0)$;

^c η_{red} é a viscosidade reduzida;

^d desvio padrão.

Portanto, para QC e QP os valores das viscosidades intrínsecas $[\eta]$ calculadas foram 368.921,79 cm³g⁻¹ e 172.905,25 cm³g⁻¹ e as massas molares viscosimétricas médias calculadas foram 42.737,08 g mol⁻¹ e 16.494,15 g mol⁻¹, respectivamente. O processo de purificação, embora busque extrair impurezas e homogeneizar o tamanho das cadeias, ajustando o índice de polidispersividade, (IPD), também reduziu o tamanho da cadeia na etapa de precipitação com solução alcalina de hidróxido de amônio, NH₄OH, como pode ser observado.

3.3.3. Caracterização do polioli por RMN ¹H

A Figura 14 apresenta os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio das amostras do polioli e do óleo de mamona, sendo possível observar os principais sinais dos hidrogênios em seus respectivos ambientes químicos. A atribuição dos sinais foi realizada de

acordo com a literatura.¹²¹⁻¹²⁴ A Tabela 5 sumariza as informações dos deslocamentos químicos, multiplicidade, área integrada e atribuição dos deslocamentos.

A partir do espectro do óleo de mamona, Figura 14, observam-se dois sinais multipletos característicos dos hidrogênios associados à dupla ligação do grupo CH=CH (A) em 5,54 e 5,41 ppm, seguido pelo quinteto em 5,26 ppm referente ao hidrogênio do CH (B) do glicerol. Em 4,30 e 4,14 ppm observam-se dois sinais duplo dubleto decorrentes dos hidrogênios CH₂ (Ca e Cb) do glicerol. Adiante observa-se um sinal quinteto devido ao hidrogênio do grupo CH (J) pertencente à porção graxa em 3,60 ppm, o qual está ligado ao grupo OH. Em 2,31 ppm tem-se o sinal duplo tripleto dos hidrogênios do grupo CH₂ (E) adjacente ao carbono do grupo éster (CH₂COOR).

Além destes, observam-se o sinal tripleto associado aos hidrogênios do grupo CH₂ (D), o sinal quarteto referente aos hidrogênios do grupo CH₂ (F), seguido pelo sinal singlete alargado em 1,90 ppm decorrente do hidrogênio do grupo OH presente no triacilglicerídeo. Após, verificam-se outros sinais, tais como o quinteto em 1,61 ppm proveniente do grupo CH₂ (G), o sexteto em 1,46 ppm referente aos hidrogênios do grupo CH₂ (K) ligado ao grupo metila da porção graxa, o sinal quinteto intenso em 1,30 ppm característico dos grupos CH₂ (H) e o sinal tripleto em 0,88 ppm atribuído aos hidrogênios do grupo CH₃ (I).

O polioliol apresentou os principais sinais referentes ao óleo de mamona, além de evidenciar a presença da trietanolamina com o sinal tripleto em 2,60 ppm atribuído aos hidrogênios do grupo CH₂ próximo ao nitrogênio, em 3,61 ppm tem-se o sinal multipletos ao qual soma-se a intensidade de ressonância do grupo CH₂ próximo a hidroxila da molécula da TEA, com o sinal CH do óleo de mamona. Em 3,69 ppm observa-se o sinal singlete que pode ser atribuído ao hidrogênio do grupo OH da TEA. A presença do etilenoglicol foi observada pelo sinal singlete em 3,68 ppm característico dos hidrogênios do grupo CH₂, seguido pelo sinal singlete em 3,71 ppm referente ao hidrogênio do grupo hidroxila da molécula de EG.

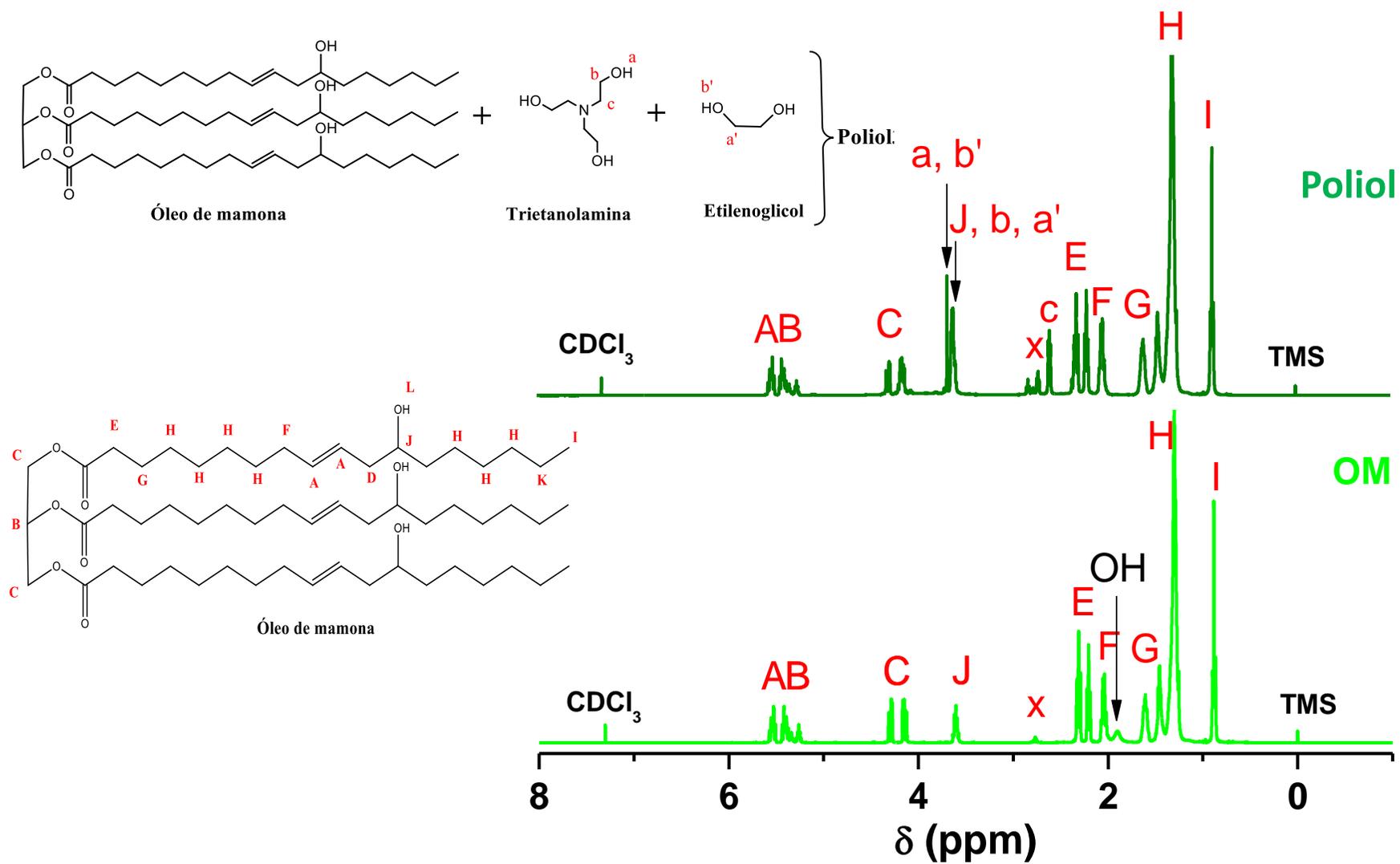


Figura 14. Espectros de RMN ¹H referentes às amostras polioli e óleo de mamona.

Tabela 5. Atribuição dos picos dos espectros de RMN ¹H referentes às amostras óleo de mamona e polioli

| Óleo de mamona | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------------|
| Deslocamento químico | Hidrogênio | Multiplicidade | Área integrada (H) | Referencia estrutural |
| 0,88 | CH ₂ CH ₃ | Tripleto | 9,00 | I |
| 1,30 | CH ₂ | Quinteto | 42,2 | H |
| 1,46 | CH ₂ CH ₃ | Sexteto | 6,65 | K |
| 1,61 | CH ₂ | Quinteto | 6,31 | G |
| 1,9 | OH | - | 3,34 | L |
| 2,05 | CH ₂ | Quarteto | 6,30 | F |
| 2,21 | C=CCH ₂ CH | Tripleto | 5,59 | D |
| 2,31 | CH ₂ | duplo trilpete | 6,30 | E |
| 3,60 | CHOH | Quinteto | 3,00 | J |
| 4,14 | CH ₂ (glicerol) | Duplo dublete | 2,25 | C _b |
| 4,3 | CH ₂ (glicerol) | Duplo dublete | 2,22 | C _a |
| 5,26 | CH (glicerol) | Quinteto | 1,05 | B |
| 5,41 | CH (C=C) | Multipeto | 3,18 | A |
| 5,54 | CH (C=C) | Multipeto | 3,01 | A' |
| Poliol | | | | |
| 0,88 | CH ₂ CH ₃ | Tripleto | 9,00 | I |
| 1,30 | CH ₂ | Quinteto | 44,0 | H |
| 1,46 | CH ₂ CH ₃ | Sexteto | 6,53 | K |
| 1,61 | CH ₂ | Quinteto | 6,43 | G |
| 2,04 | CH ₂ | Quarteto | 6,34 | F |
| 2,21 | C=CCH ₂ CH | Tripleto | 5,50 | D |
| 2,32 | CH ₂ | duplo trilpete | 6,10 | E |
| 2,60 | CH ₂ N | Tripleto | 3,44 | c |
| 2,72 | x* | Tripleto | 1,29 | x* |
| 2,77 | x* | Tripleto | 0,83 | x* |
| 2,82 | x* | Tripleto | 0,83 | x* |
| 3,61 | CHOH | Quinteto | 6,71 | J |
| 3,61 | NCH ₂ CH ₂ OH | Multipeto | 6,71 | b |
| 3,68 | CH ₂ | Singleto | 1,11 | a' |
| 3,69 | NCH ₂ CH ₂ OH | Singleto | 0,24 | a |
| 3,71 | OHCH ₂ CH ₂ OH | Singleto | 0,23 | b' |
| 4,15 | CH ₂ (glicerol) | Multipeto | 3,37 | C _b |
| 4,30 | CH ₂ (glicerol) | Duplo dublete | 2,02 | C _a |
| 5,26 | CH (glicerol) | Quinteto | 1,20 | B |
| 5,41 | CH (C=C) | Multipeto | 3,39 | A |
| 5,53 | CH (C=C) | Multipeto | 3,24 | A' |

x* = grupos metileno CH₂ presentes ao lado das duplas ligações nos ácidos linoleico e linolênicos. ¹²¹

Além da atribuição dos sinais do espectro de RMN de ¹H do óleo de mamona apresentado na Figura 14, foi possível quantificar a porcentagem de ácidos graxos e calcular a quantidade de ácidos graxos insaturados que geralmente é obtida pelo índice de iodo.

Barison e colaboradores (2010) desenvolveram um método simples para determinar as porcentagens de ácidos graxos empregando as razões das áreas integradas de sinais presentes no triacilglicerídeo.¹⁴⁶ Desse modo, no método são correlacionados sinais específicos da cadeia graxa com os hidrogênios alfa (α) da porção do glicerol. Baseado nesse método, foi possível quantificar a porcentagem de alguns ácidos graxos presentes no óleo de mamona. A partir da Figura 14, foram integradas as áreas dos hidrogênios alfa do glicerol, e hidrogênios nomeados com C, J, X, F e I. Como resultados, o óleo de mamona utilizado na preparação das poliuretanas e compósitos foi composto por 87,6 % de ácido ricinolêico, 3,1% de ácido oleico, 7,3 % de ácido linolêico, 1,5 % ácido linolênico, além de 0,5 % serem de ácidos graxos saturados.¹⁴⁶

Os espectros que apresentam os valores de áreas configuradas dos respectivos hidrogênios, para realização do cálculo da porcentagem do conteúdo de ácidos graxos, podem ser vistos no anexo 2. Os valores obtidos dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona utilizado no trabalho estão de acordo com as porcentagens descritas pela literatura.^{20,23}

Ainda, o método proposto por Barison e colaboradores (2010) permite calcular a porcentagem de ácidos graxos insaturados diretamente a partir do espectro de RMN do ^1H do óleo, diferentemente, do método convencional que emprega um método clássico como a volumetria, norma ASTM D5554, determinação do índice de iodo para ácidos graxos e óleos.^{146,147} Portanto, o óleo de mamona usado como componente do polioliol na preparação das poliuretanas apresentou 23,6 % de ácidos graxos insaturados.

3.4. Caracterização das PU obtidas com MDI e seus compósitos com QP

Uma representação estrutural idealizada do crescimento das cadeias poliméricas da poliuretana com a unidade da cadeia da quitosana pode ser visualizada na Figura 15, para o crescimento empregando o isocianato alifático, imagina-se uma crescimento similar ao representado anteriormente, exceto pela substituição do diisocianato.

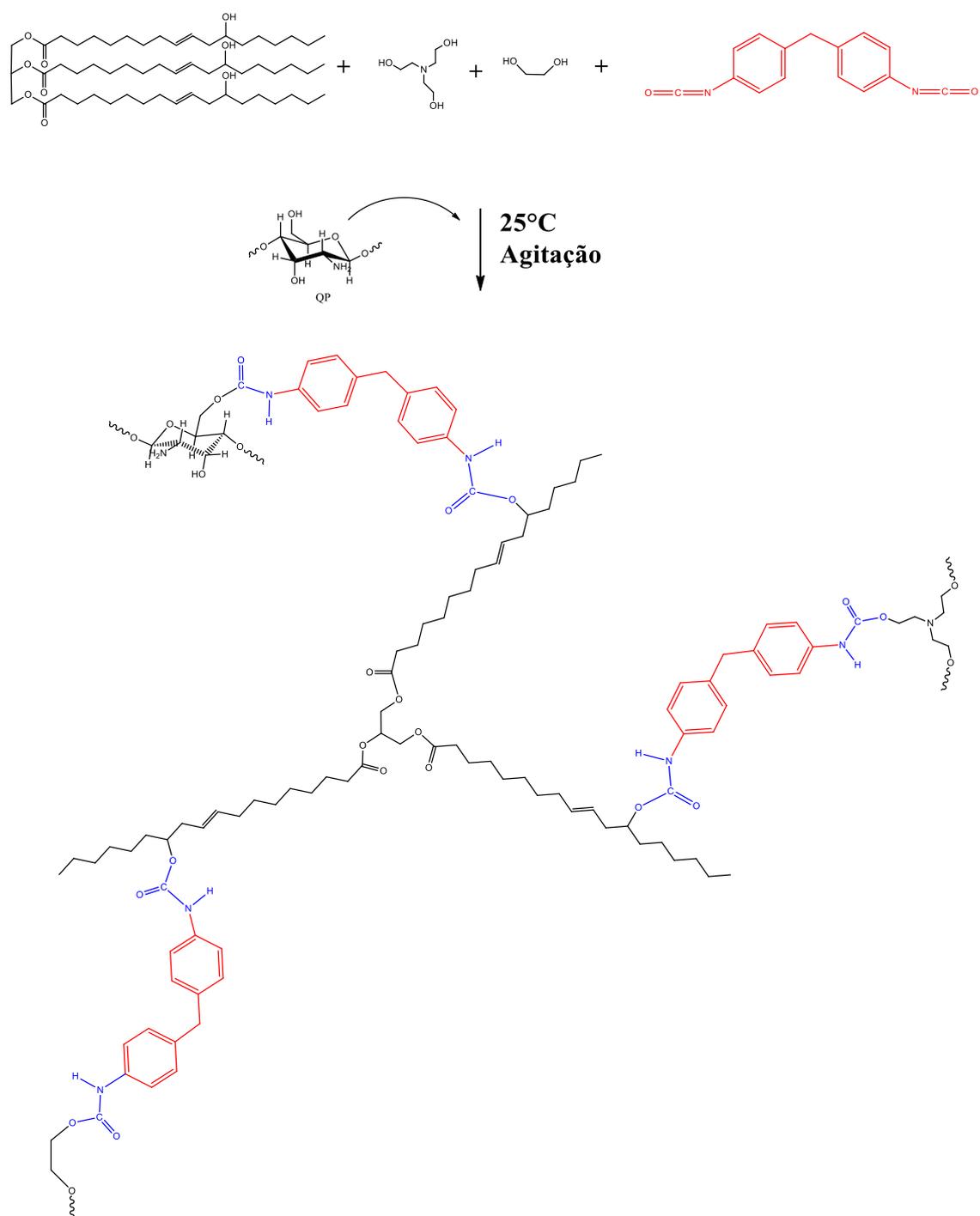
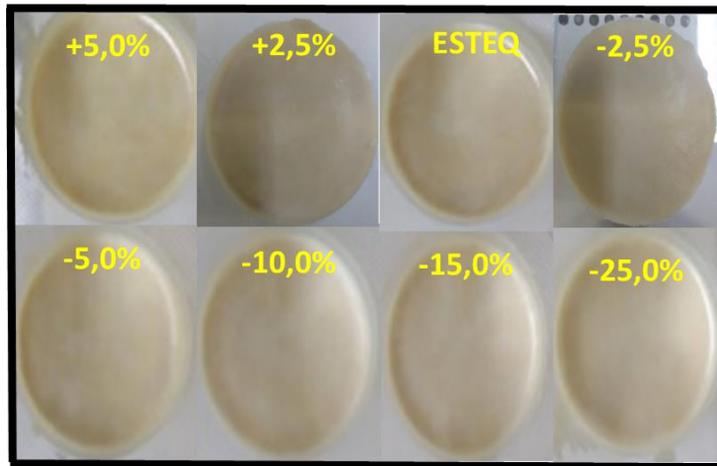


Figura 15. Representação estrutural do crescimento das cadeias de poliuretanas a partir do óleo de mamona, de unidade da quitosana, da trietanolamina e do etilenoglicol.

Imagens fotográficas das poliuretanas preparadas em diferentes proporções de polioli:MDI e dos compósitos PUQP na forma de membranas, nas diferentes proporções, são apresentados na Figura 16.

(a)



(b)

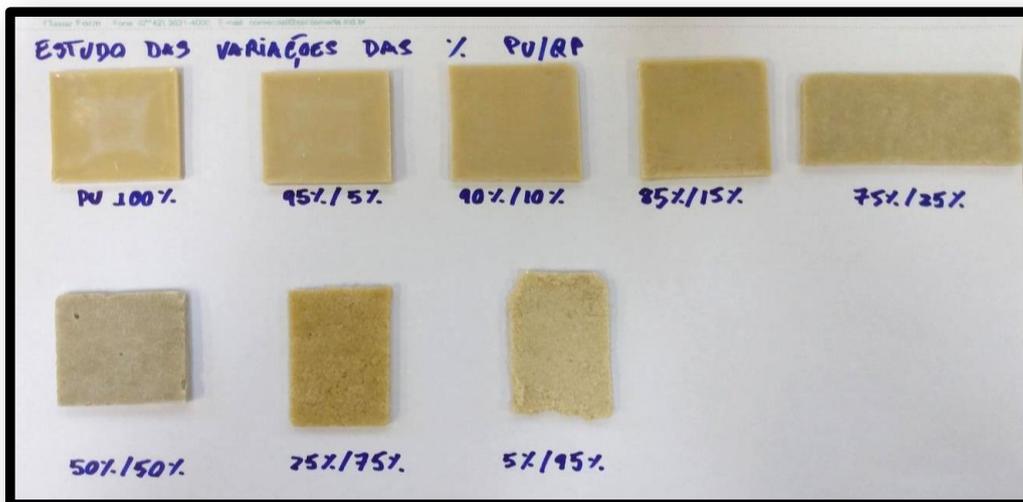


Figura 16. (a) poliuretanas preparadas em diferentes proporções de poliol:MDI; (b) Compósitos PUQP obtidos com diferentes porcentagens de QP.

A partir dessas membranas desenvolvidas foram estudadas as propriedades físico-químicas, mecânicas e biológica desses materiais. A seguir são encontradas seções que discutem as características: espectroscópicas por diferentes técnicas, térmica, mecânica, estudos físicos, e por fim, seções que discutem a citotoxicidade e a adesão celular.

3.5. Ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido – RMN ^{13}C

A Figura 17 apresenta a comparação dos espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C) no estado sólido das amostras de PU, QP, compósitos PU90QP10 e PU50QP50. Os respectivos valores dos picos foram compilados na Tabela 6.

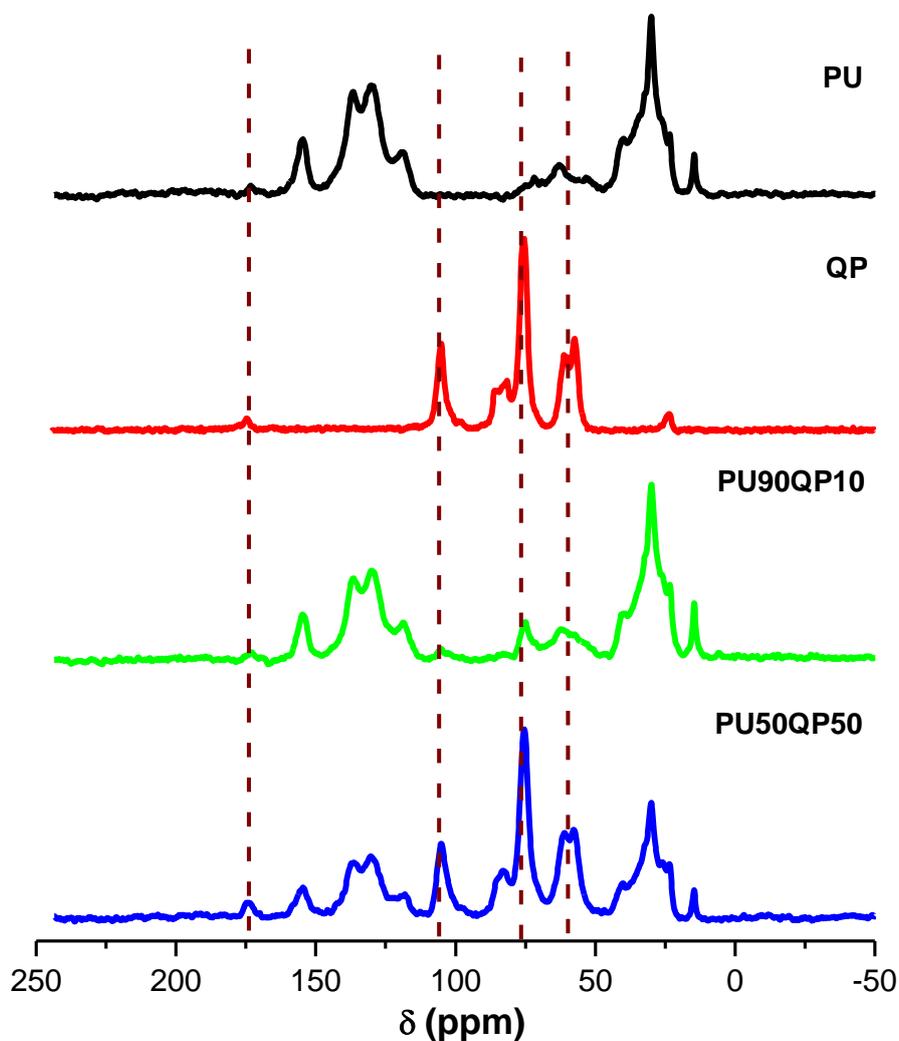


Figura 17. Comparação dos espectros de RMN ^{13}C referentes às amostras PU, CTS, PU90QP10 e PU50QP50.

Qualitativamente, o espectro da PU apresenta grupos de picos alargados e sobrepostos, na região de 25-45 ppm, de 45-75 ppm e 120-140 ppm, além de picos bem definidos em 15 ppm e em 155 ppm. Espectros de RMN ^{13}C de poliuretanas são bastante conhecidos na literatura¹²⁵⁻¹²⁷, embora diferentes poliois estão sendo empregados na preparação da PU. Enquanto que QP, apresenta seus picos na região de 50-105 ppm, além dos picos em 23 e 174 ppm.¹³⁰ A atribuição foi realizada de acordo com a literatura e a associação dos valores dos picos com os respectivos carbonos podem ser visualizados na Tabela 6.

Para os polímeros compósitos na diferentes porcentagens, pode-se observar a presença de ambos os polímeros nos presentes espectros. Quando a quantidade de PU é maior que QP, verificam-se os picos com maiores intensidade e perfis similares a PU pura, contudo em menores intensidades, ainda são observados os picos decorrentes dos carbonos da cadeia de QP. À medida que se equipara a quantidade de PU e QP, pode ser observado mais claramente a presença de QP no material compósito.

Nas Fig.18 e Fig.19 foram feitas as atribuições de acordo com os respectivos carbonos das unidades de formação dos dois polímeros. Os picos característicos da ligação uretana (RNHCOOR') podem ser vistos em 170 ppm (C=O) e 155 ppm (C-N). Além desses, os picos característicos da porção aromática do diisocianato são observados de 140-120 ppm (C=C), que correspondem à dupla ligação carbono-carbono. As porções decorrentes do glicerol, etilenoglicol e trietanolamina são verificadas na região de 53.0 -62.5 ppm. Os picos sobrepostos na região de 23.0-40.0 ppm são característicos dos carbonos alifáticos da cadeia graxa do óleo de mamona (CO), ácido ricinolêico. Para QP, são observados os carbonos na unidade N-glicosamina e N-acetilglicosamina.

Nas Fig.18. podem ser observados três diferentes formas de crescimento na representação estrutural das unidades de formação da PU, , a partir do OH do ácido ricinoleico, a partir do OH do EG e OH da TEA, no processo de propagação da cadeia na reação com o grupo NCO, embora tenham outras formas. Essas estruturas quando formadas as ligações uretanas RNHCOOR', tem diferenças no ambiente químico da cadeia polimérica, implicando em deslocamentos químicos do grupo C=O e C-N em regiões diferentes. Contudo, para observar a presença desses picos, seria necessário deconvoluir os respectivos picos sobrepostos.

Na Fig. 19, a QP pode estar covalentemente ligada à PU, bem como, distribuída aleatoriamente na matriz polimérica, tal situação, propicia um novo ambiente químico ao compósito, podendo haver algum deslocamento de picos. Para tentar observar esse comportamento, nas regiões de sobreposição de picos seria importante deconvoluir os sinais, mas como não foi o propósito desse trabalho, estas regiões não foram deconvoluídas.

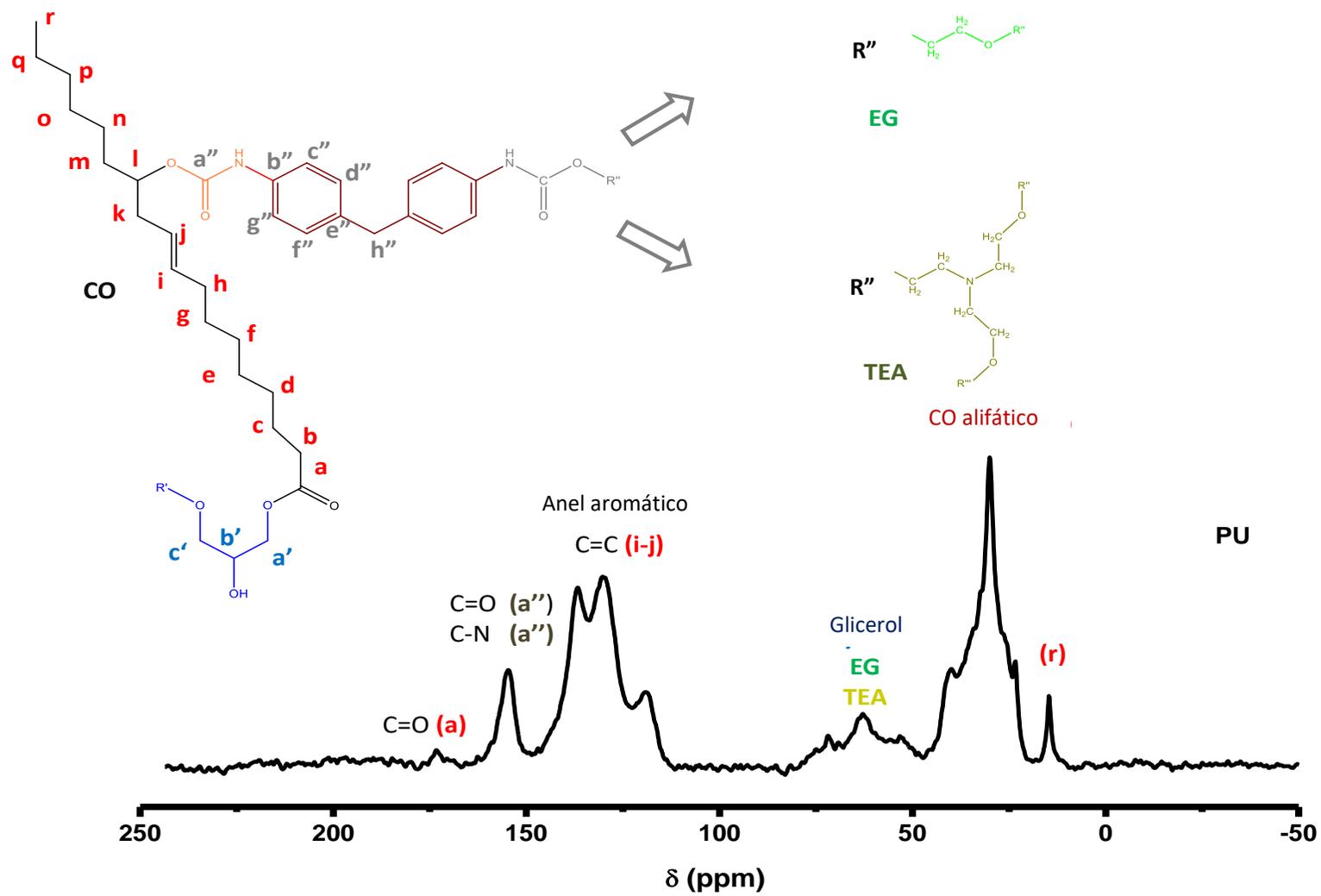


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C da PU.

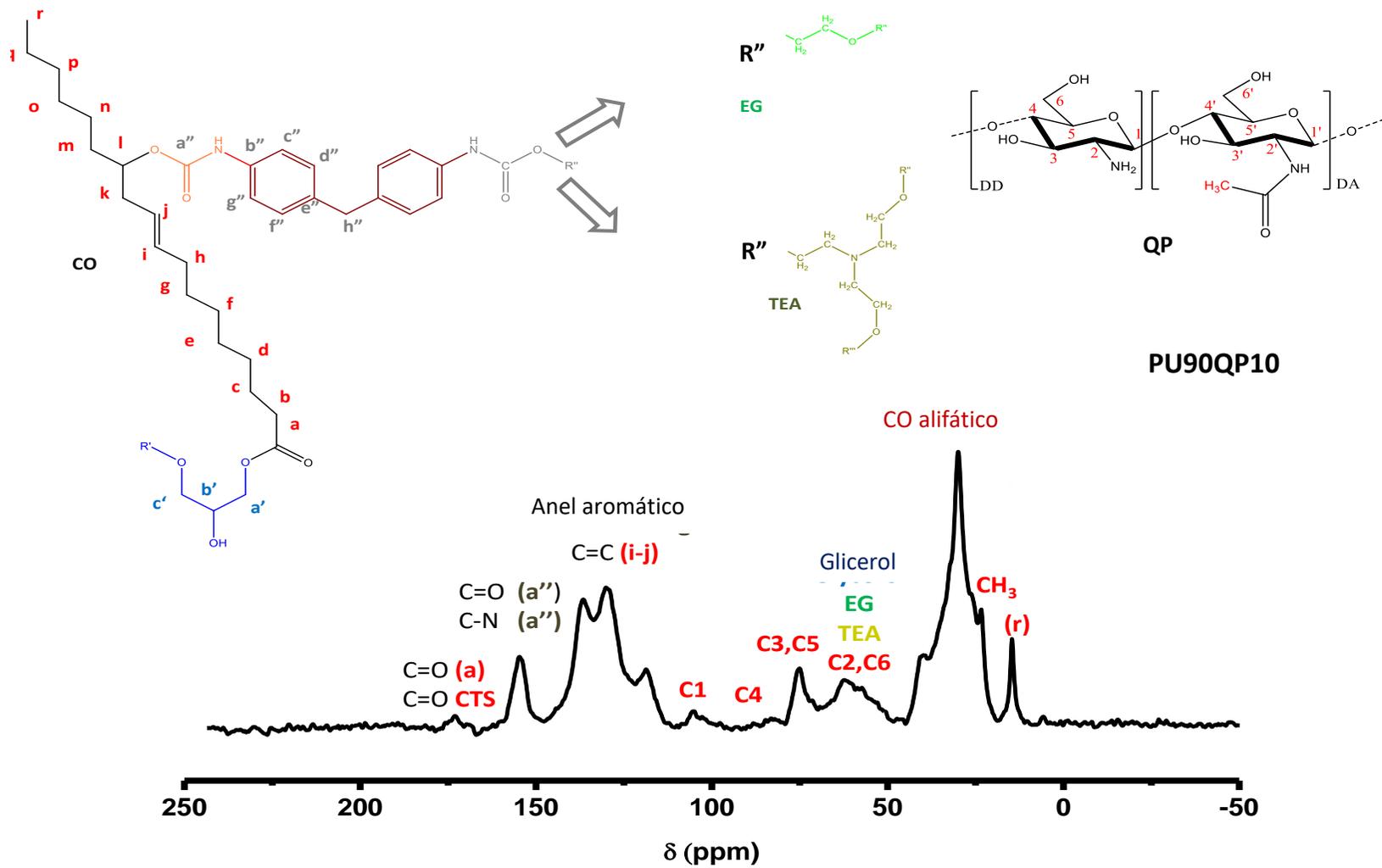


Figura 19. Espectro de RMN ^{13}C da PU90QP10.

Tabela 6. Atribuição dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^{13}C das amostras de PU, QP, PU90QP10 e PU50QP50

| Deslocamentos químicos (δ) / ppm | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------|------------------------|---|---------|-------|------|--------------------------|------|--------|------|-----------------------------------|------|---|-----------------|------|
| Amostras\ Sinal(pico) | C=O (a) | C-N (b'') C=O (a'') | Anel benzênico (c'', d'', e'', f'', g'') | C=C (j) | C1 | C4 | Glicerol (a', b', c') | (l) | C3, C5 | C6 | Etilenoglicol; Trietanolamina; | C2 | CO alifático (b-h; k, m- q) | CH ₃ | (r) |
| PU | 173,3; 170,6 | 154,6 | 136,7; 130,2; 119,2; | 121,3 | * | * | 76,9; 74,9; 69,1; | 71,9 | * | * | 62,8; 59,7; 55,8; 53,2; | * | 39,9; 34,0; 32,2; 30,0; 23,4; | * | 14,6 |
| QP | 174,7 | * | * | * | 105,2 | 81,6 | * | * | 75,5 | 61,1 | * | 57,5 | * | 23,7 | * |
| PU90QP10 | 175,7; 173,0; 169,7; | 154,7 | 136,6; 130,1; 118,7 | * | 104,9 | 83,1 | 75,0; 65,8; 62,4; | 71,5 | 75,0 | 60,5 | 62,4; 60,5; 57,3; 52,9; | 57,3 | 40,6; 39,4; 29,9; 26,3; | 23,4 | 14,6 |
| PU50QP50 | 174,7; 174,3; 170,2; | 154,5 | 136,9; 130,2; 119,6; 118,1; | 122,7 | 105,0 | 83,0 | 75,4; | * | 75,4 | 61,0 | 61,0; 57,7; | 57,7 | 40,2; 30,0; 26,0; | 23,5 | 14,7 |

3.6. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Também foram obtidos espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier para os reagentes de partida e o polímero uretano formado na proporção estequiométrica polioli:MDI. A Figura 20 apresenta os espectros dos polioli, óleo de mamona (OM), Difenilmetano diisocianato (MDI) e poliuretana estequiométrica, para comparação.

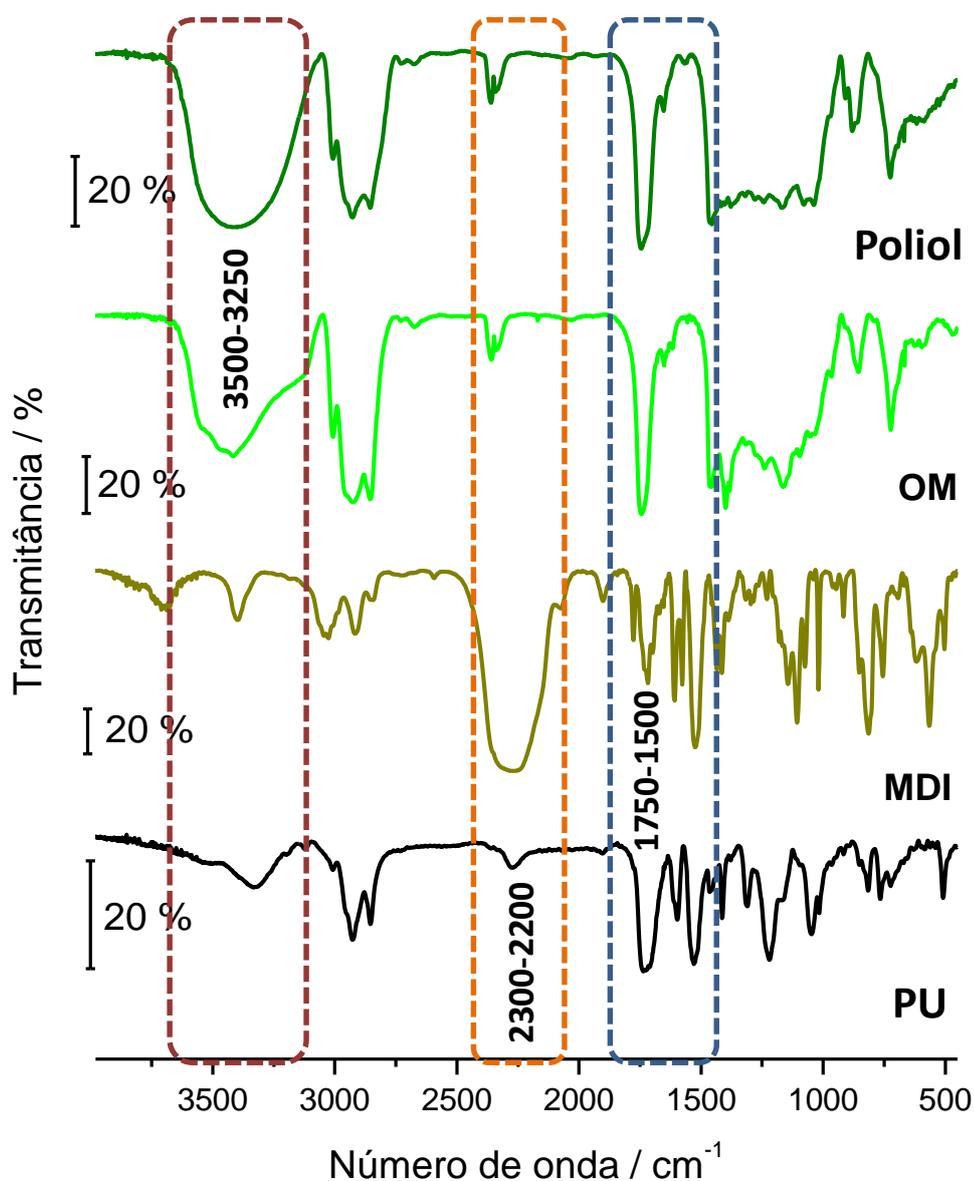


Figura 20. Espectros de FTIR do polioli, óleo de mamona (OM), difenilmetano diisocianato (MDI) e poliuretana estequiométrica PU.

As bandas características dos espectros de FTIR das amostras: polioliol, OM e MDI foram devidamente atribuídas e sumarizadas na Tabela 7.^{9, 61,107,}

Tabela 7. Atribuição das bandas dos espectros de FTIR das amostras Polioliol, OM e MDI

| Polioliol | |
|-----------------------------------|---|
| Número de onda / cm ⁻¹ | Atribuição* |
| 3415 | ν -OH |
| 3009, 2929 e 2852 | ν -CH ₂ |
| 1747 | δ -C=O éster |
| 1464 | δ - CH ₂ , CH ₃ e C-N |
| 1080 | δ - C-O-C éster |
| OM | |
| 3550 a 3100 | ν -OH |
| 2937 e 2854 | ν -CH ₂ |
| 1751 | δ -C=O éster |
| 1462 | δ - CH ₂ , CH ₃ |
| 1095 | δ - C-O-C éster |
| MDI | |
| 3126 e 3051 | ν -C-H Arom. |
| 2912 e 2841 | ν -CH ₂ |
| 2247 | R-N=C=O |
| 1716 | ν -C=O |
| 1610 | δ -C=O |
| 1577 | δ-C=N |
| 1537 | δ-N-H |

* ν = estiramento; δ = deformação.

Qualitativamente, verifica-se que houve a formação do polímero uretana, visto que a banda referente à vibração característica da ligação O-H, na região de 3500 cm⁻¹, presente no polioliol, não foi observada com o mesmo perfil e intensidade quando comparada ao espectro da poliuretana PU. Além disso, a banda em 2247 cm⁻¹ observada no MDI, referente ao grupo N=C=O, não se apresenta com mesmo perfil e intensidade no polímero PU, indicando que a

ligação foi transformada ao interagir quimicamente com os grupos O-H do polioliol, confirmando a polimerização.

No espectro da PU, Figura 20, verifica-se a mudança no perfil das bandas de absorção na região de 1750 a 1500 cm^{-1} , quando comparada às dos reagentes de partida polioliol e MDI. Isto se deve à formação da ligação uretênica, a qual envolve o aumento da intensidade de absorção dos grupos C=O e N-H.

Após a formação da poliuretana estequiométrica PU, realizou-se o estudo variando-se a porcentagem de Difenilmetano diisocinato (MDI), na reação com o polioliol. Esse estudo foi realizado com a finalidade de verificar a influência da variação da % de MDI, nas propriedades do material, visando escolher o melhor comportamento para aplicação biológica. Essas poliuretanas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, sendo possível observar os espectros obtidos na Figura 21. Os espectros foram obtidos com o objetivo de observar a presença de NCO residual nas diferentes proporções entre polioliol:MDI nas poliuretanas sintetizadas.

A Figura 21 apresenta os espectros obtidos para as poliuretanas com 5% e 2,5% a mais de MDI, tendo o poliuretano estequiométrico como referência PU, assim como, os espectros com 2,5%, 5%, 10%, 15% e 25% a menos de MDI.

A partir da Figura 21, monitorando as bandas referentes às vibrações dos grupos O-H, N-H e N=C=O nas regiões de 3550-3200 cm^{-1} e 2355-2270 cm^{-1} observa-se que, quanto menos grupos N=C=O disponíveis para reagir, maior e mais alargada a banda referente ao grupo O-H; assim, com -25% de MDI esta banda de absorção se encontra intensa e alargada e tende a ficar com o perfil semelhante à observada na PU, quando a porcentagem de MDI é elevada até +5%.

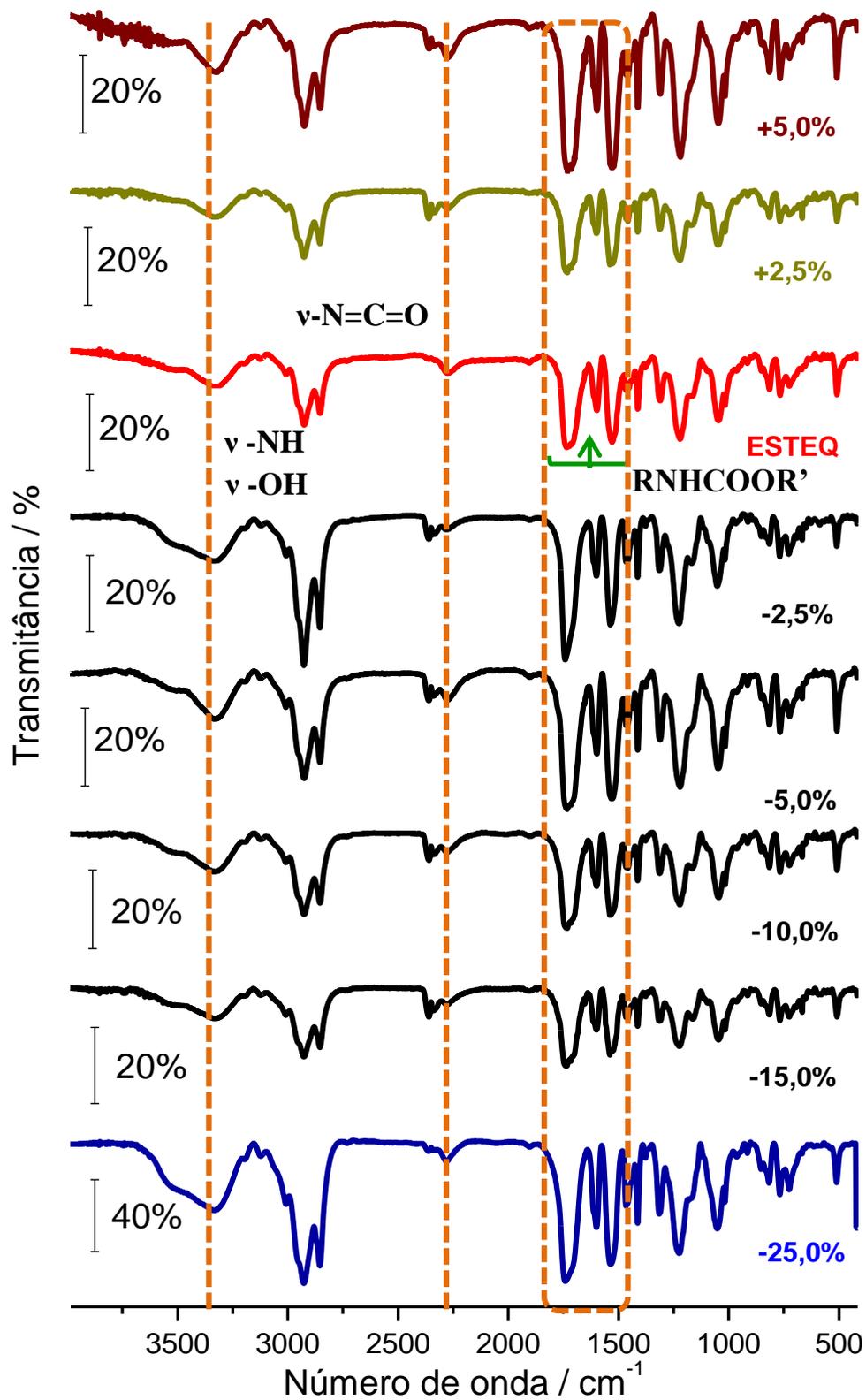


Figura 21. Espectros de FTIR obtidos para poliuretanas formadas com diferentes porcentagens de MDI.

Para o grupo N=C=O, o comportamento foi contrário, isto é, quanto maior a porcentagem de MDI mais intensa se mostram as bandas na região 2355-2270 cm^{-1} , pois mais grupos encontravam-se disponíveis para reagir. Assim, esta banda de absorção tem a intensidade diminuída à medida que a porcentagem de MDI tende à -25%.

Paralelamente, na região de 1740 a 1500 cm^{-1} , encontram-se três bandas que se intensificam à medida que a polimerização ocorre. Estas bandas de absorção estão relacionadas às deformações dos grupos C=O e N-H, que formam a ligação uretana RNHCOOR'.

Uma vez caracterizados as poliuretanas, a PU na condição estequiométrica foi utilizada para o preparo de compósitos com o biopolímero quitosana, nomeados PUQP, pois apresentou menor intensidade da banda referente ao NCO residual. Sendo assim, a Figura 22 apresenta os espectros de vibrações obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier para os compósitos em diferentes quantidades.

O espectro da QP apresentado na Figura 22 permite observar as bandas características do biopolímero que foram atribuídas de acordo com a literatura e sumarizadas na Tabela 8.^{68,70}

A partir da Figura 22 ao comparar os espectros de QP e PU com os espectros dos compósitos PU95QP5, PU90QP10 e PU85QP15, poucas mudanças espectrais são perceptíveis, uma vez que a porcentagem de QP frente à PU foi relativamente pequena, de 5 a 15%, de forma que os compósitos apresentaram perfis espectrais semelhantes àqueles da PU.

Ainda na Figura 22, observam-se os espectros com maior porcentagem de QP empregada na formação do compósito: PU75QP25, PU50QP50, PU25QP75 e PU5QP95. De forma geral, à medida que se aumentou a porcentagem de QP, os perfis das bandas de absorção na região de 3600-3100 cm^{-1} , ficaram semelhantes ao espectro de QP. Além disso, houve alteração nos perfis das bandas de absorção na região 1750 a 850 cm^{-1} , se assemelhando com o perfil na mesma região do espectro de QP.

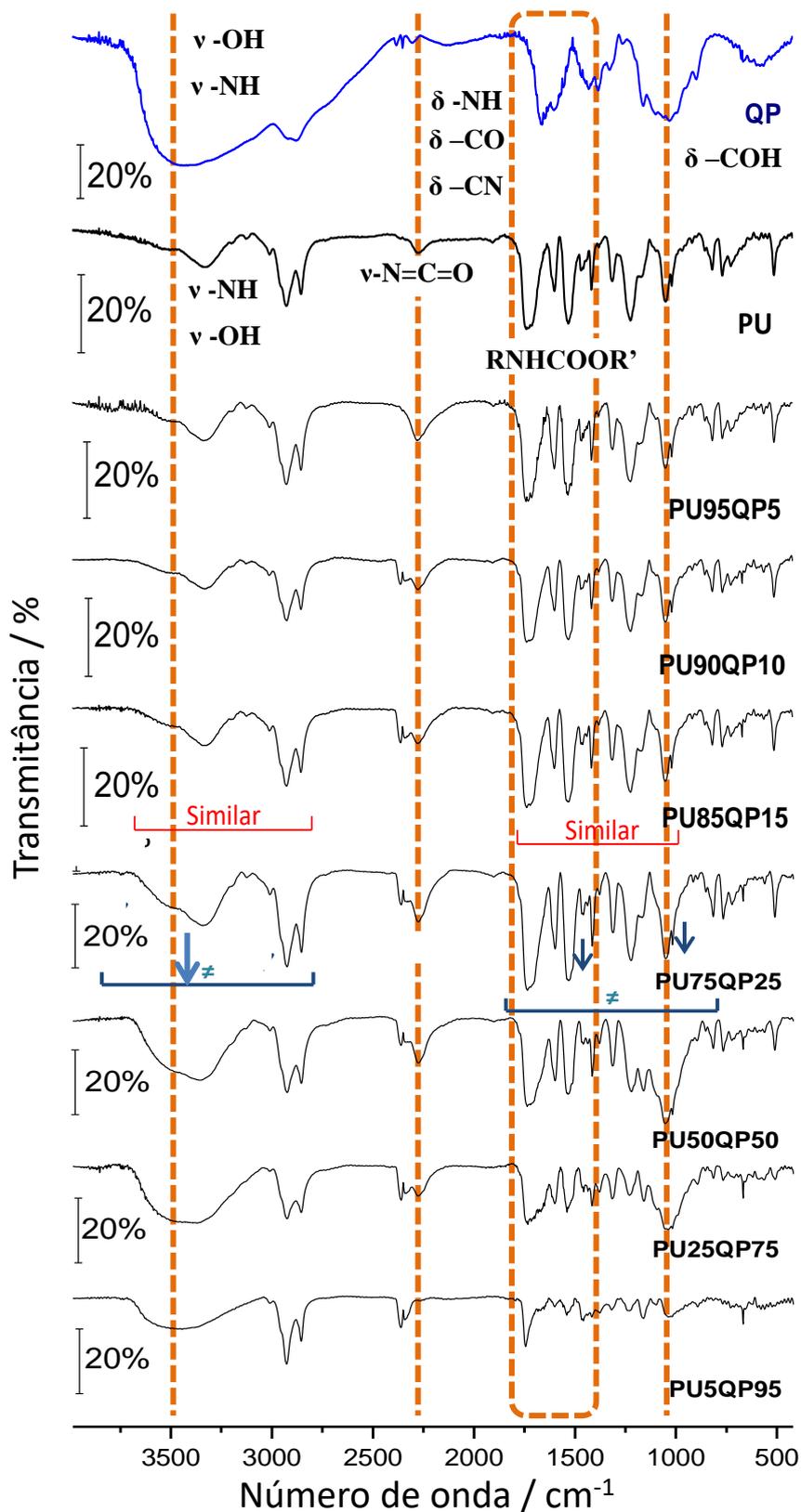


Figura 22. Espectros de FTIR dos reagentes de partida QP e PU com os compósitos formados: PU95QP5, PU90QP10, PU85QP15, PU75QP25, PU50QP50, PU25QP75 e PU5QP95.

Os compósitos PU/QP foram todos caracterizados pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, sendo observado que, ao aumentar a quantidade de QP na razão do compósito PU/QP, os espectros de FTIR passaram a ficar com perfis mais assemelhadas às características da QP.

Tabela 8. Atribuição das bandas referentes aos espectros de FTIR de QP

| QP | |
|---|-----------------------|
| Número de onda / cm⁻¹ | Atribuição |
| 3600-3100 | v O-H e v N-H |
| 2916 e 2877 | v C-H |
| 1658 | δ C=O |
| 1600 | δ N-H |
| 1549 | δ C-N |
| 1425 | δ C-N |
| 1381 | CH₃ |
| 1319 | δ C-N |
| 1153 | v C-O-C |
| 1101 e 1029 | δ C-OH |
| 889 | δ -C-H |

Além disso, nos compósitos PU/QP, contendo de 5 a 75 % de QP, foram observadas bandas residuais do grupo NCO, mais intensas que na própria PU, significando que a presença do biopolímero QP na mistura influencia na cinética reacional na formação das unidades uretanas.

3.7. Difração de raios X (DRX)

A Figura 23 apresenta a comparação dos difratogramas obtidos das amostras de PU, QP, PU90QP10 e PU50QP50. A partir dos perfis, foi possível avaliar a cristalinidade dos polímeros.^{52,61,114,129}

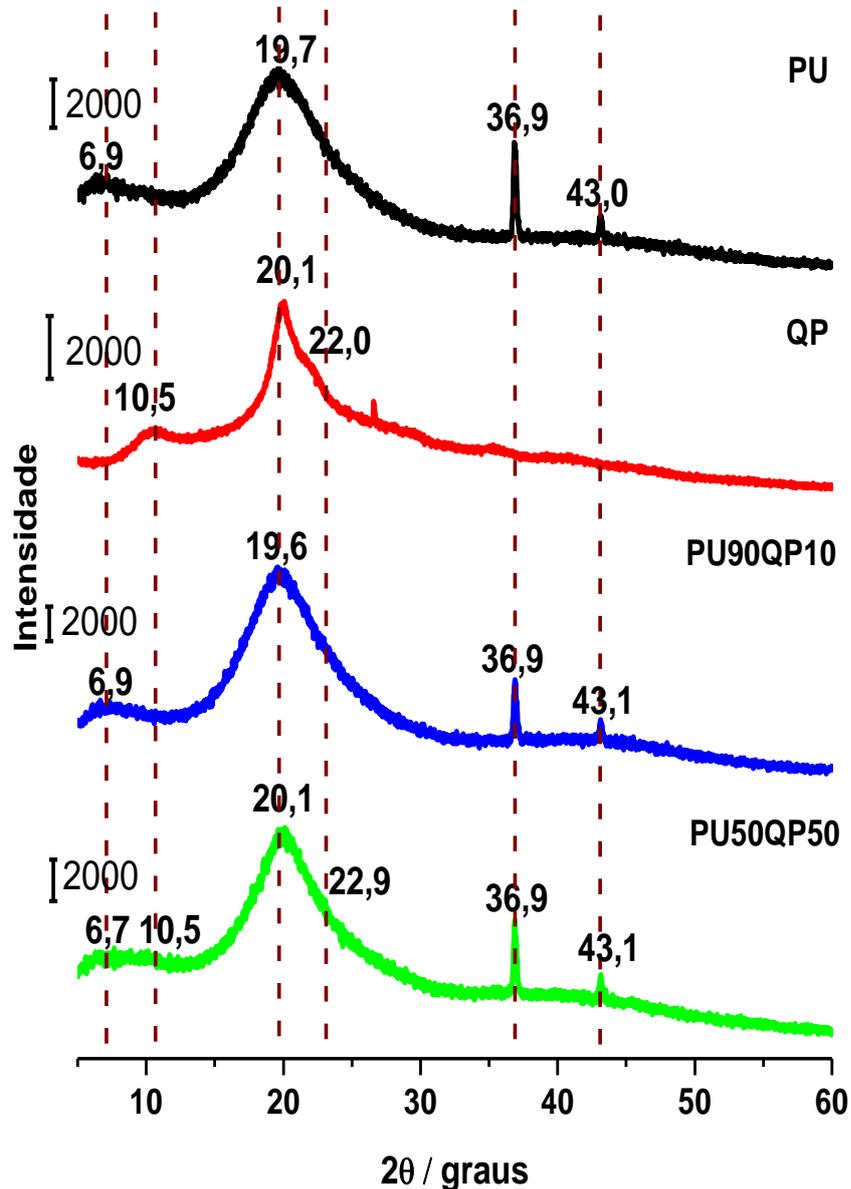


Figura 23. Difratogramas das amostras PU, QP, PU90QP10 e PU50QP50.

A cristalinidade das amostras de poliuretana está relacionada ao pico em $2\theta = 19,7^\circ$, decorrente de regiões ordenadas, atribuídas aos segmentos rígidos de MDI e maior empacotamento das cadeias poliméricas.^{52,61,114} Já na QP a cristalinidade é proveniente da ordenação de distribuição das unidades acetiladas do copolímero e está vinculada ao pico em $2\theta = 20,1^\circ$.⁷⁰ Esta propriedade foi calculada com base na intensidade da área total do

difratograma e a intensidade da porção cristalina, de acordo com as Equações 3 e 4. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos.

Tabela 9. Dados de amorficidade e índice de cristalinidade obtidos a partir dos difratogramas para as amostras PU, QP, PU90QP10 e PU50QP50

| Amostras | Amorficidade | *I_{Cr} (%) |
|-----------------|---------------------|----------------------------|
| QP | 53,2 | 46,8 |
| PU ESTEQ | 37,8 | 62,2 |
| PU90QP10 | 36,4 | 63,6 |
| PU50QP50 | 39,2 | 60,8 |

*I_{Cr} = Índice de Cristalinidade

De acordo com a Tabela 9, o I_{Cr} calculado para PU ESTEQ foi 62,2%, à medida que foi realizada a introdução de QP no sistema, ocorreu pequeno aumento de I_{Cr} como na amostra PU90QP10, 63,6 e, após aumentar a porcentagem de QP na mistura, houve uma diminuição do I_{Cr} como na amostra de PU50QP50, 60,8%. Embora a QP contribua no I_{Cr}, o empacotamento das regiões mais lineares são afetados com a maior quantidade de QP distribuída na matriz polimérica da poliuretana, justificando a oscilação do valor calculado. Os valores da porcentagem da região amorfa do polímero podem ser vistos na Tabela 9.

Na literatura pode ser encontrado I_{Cr} de poliuretanas preparadas a partir de óleo de mamona e MDI.⁶¹ Cassales (2019) verificou que I_{Cr} da PU à base de OM foi 41,0%, porém ao inserir lignina na matriz uretânica observou diminuição de I_{Cr}.⁶¹

Trovati e colaboradores (2010) investigaram a variação da razão entre pré-polímero e polioliol (NCO/OH) na síntese de PU e sua influência na cristalinidade, sendo observado I_{Cr} de 37% para PU estequiométrica, o qual diminui à medida que aumentava-se a quantidade de polioliol na mistura.¹²⁹

As amostras PU, PU90QP10 e PU50QP50 apresentam quatro picos característicos nos difratogramas, sendo em 2θ igual a 6,9 e 19,7° observados dois picos alargados e em 2θ igual a 36,9 e 43,0° dois picos finos. Ao comparar os difratogramas observa-se que, à medida que quantidade de QP aumenta na composição, o pico em 2θ igual 10,5° se pronuncia, como visto na amostra PU50QP50.

3.8. Testes de solubilidade das poliuretanas e seus compósitos.

As amostras de PUs e seus compósitos foram submetidas aos testes de solubilidade com solventes de diferentes polaridades e, conseqüentemente, constantes dielétricas diferentes. Desta forma, foi padronizado a massa de amostra com aproximadamente 50 mg e vertidas em tubos de ensaio com 3 mL de cada solvente. Os solventes testados foram água, etanol, metanol, acetona, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), heptano, piridina, tolueno, clorofórmio e em soluções de HCl e NaOH 1 M.¹⁵

O objetivo deste experimento foi verificar se as amostras eram solúveis, estáveis ou se degradavam ao passarem por 7 dias de acompanhamento, quando expostas a tais solventes. A Figura 24. ilustra o comportamento da amostra de PU na condição estequiométrica em contato com os solventes.

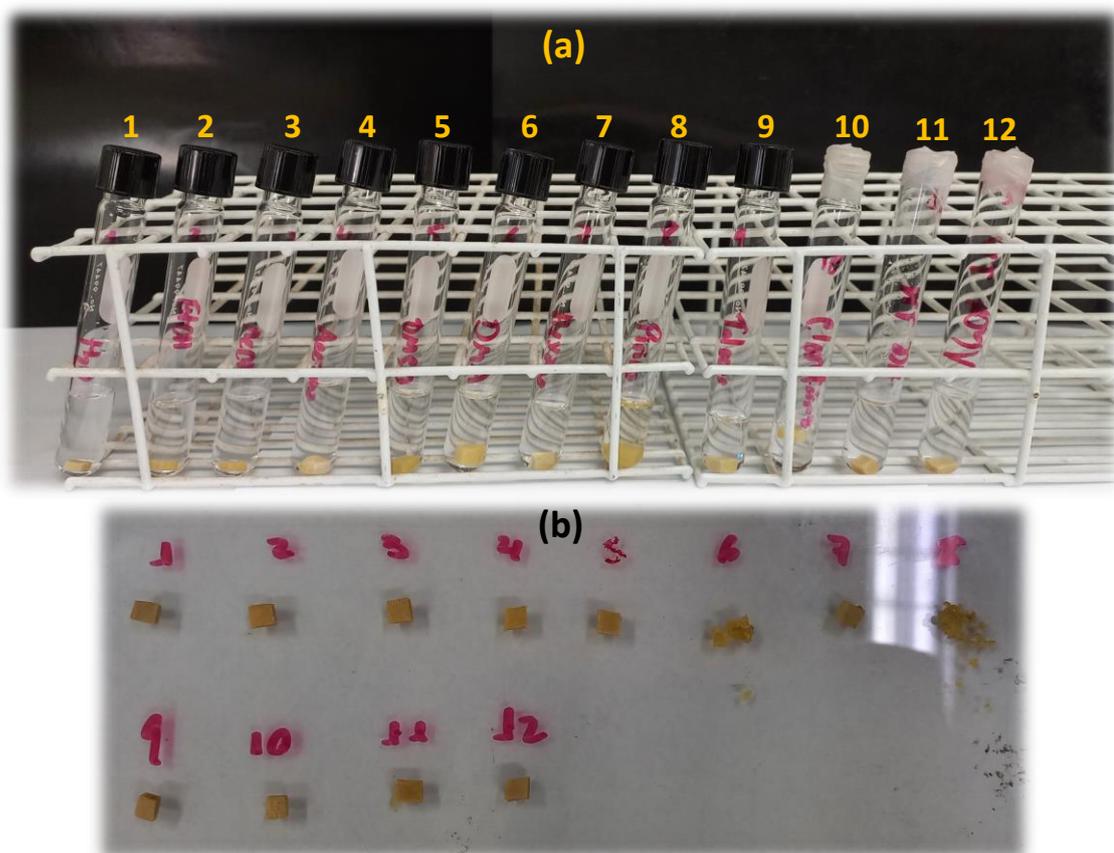


Figura 24. Teste de solubilidade da amostra PUMDI em (a) diferentes solventes: 1-H₂O; 2-etanol; 3- metanol; 4- acetona; 5-dimetilsulfóxido (DMSO); 6-demetilacetamida (DMA); 7- heptano; 8- piridina; 9-tolueno; 10-clorofórmio; 11-HCl 1 mol L⁻¹ e 12-NaOH 1 mol L⁻¹; (b) resultado final passados 7 dias de acompanhamento.

A partir da Figura 24, observa-se macroscopicamente que a PU não foi solúvel em água, etanol, metanol, acetona, DMSO, heptano, tolueno, clorofórmio e nas soluções ácida e

alcalina. Em contra partida, observou-se que a amostra se degrada quando expostas aos solventes DMA e piridina. Estes dois solventes apresentam em suas estruturas nitrogênio, que podem atacar grupos residuais da reação da PU, bem como, clivar as ligações uretanas presentes na cadeia polimérica. As respectivas massas iniciais e finais após o tempo de exposição foram compiladas na Tabela 10 para amostra de PU estequiométrica.

Tabela 10. Resultados dos testes de solubilidade para PU

| Solventes | Constantes dielétricas * | Amostra | Tempo / dias | m _{inicial} / mg | m _{final} / mg | Δm / mg | Resultados |
|------------------|--------------------------|---------|--------------|---------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|
| H ₂ O | 78,5 | PU | 7 | 49,9 | 49,9 | 0 | Insolúvel / Estável |
| Etanol | 24,6 | PU | 7 | 52,6 | 57,5 | 4,9 | Insolúvel/ Intumesce |
| Metanol | 32,6 | PU | 7 | 54,6 | 57,1 | 2,5 | Insolúvel / Intumesce |
| Acetona | 21,0 | PU | 7 | 52,3 | 73,5 | 21,2 | Insolúvel / Intumesce |
| DMSO | 47,0 | PU | 7 | 48,1 | 65,8 | 17,7 | Insolúvel / Intumesce |
| DMA | 36,7 | PU | 7 | 45,5 | 97,1 | 51,6 | Intumesce/degrada |
| Heptano | 1,92 | PU | 7 | 53,6 | 52,6 | -1 | Solubiliza parcialmente |
| Piridina | 12,3 | PU | 7 | 47,9 | 106,8 | 58,9 | Intumesce / degrada |
| Tolueno | 2,38 | PU | 7 | 42,8 | 63,4 | 21 | Insolúvel / Intumesce |
| Clorofórmio | 4,81 | PU | 7 | 41,6 | 121,6 | 80 | Insolúvel / Intumesce |
| HCl 1M | - | PU | 7 | 59,2 | 56,3 | -2,9 | Solubiliza parcialmente |
| NaOH 1M | - | PU | 7 | 55 | 60,2 | 5,2 | Insolúvel / Intumesce |

*¹³⁰; 1M = 1 mol .L⁻¹;

De acordo com a Tabela 10, nos solventes etanol, metanol, acetona, DMSO, tolueno, clorofórmio, NaOH 1 mol L⁻¹ a amostra de PU intumescceu, sendo observado um ganho de massa. Enquanto em DMA e piridina, embora ocorra um intumescimento da amostra, pois há um ganho de massa, essa é atacada pelo solvente promovendo a degradação do polímero. Esse resultado, pode ser visto na Figura 24(b), tubos 6 e 8. Em heptano e HCl 1mol L⁻¹ ao pesar a amostra, observou-se que amostra perdeu massa, indicando uma solubilização parcial, passados os 7 dias de acompanhamento.

O teste de solubilidade também foi realizado para a amostra de PU50QP50 e PUHDI. Os resultados para PU50QP50 pode ser visto na Figura 25 e para PUHDI no Capítulo 5, seção 5.5. Teste de solubilidade.

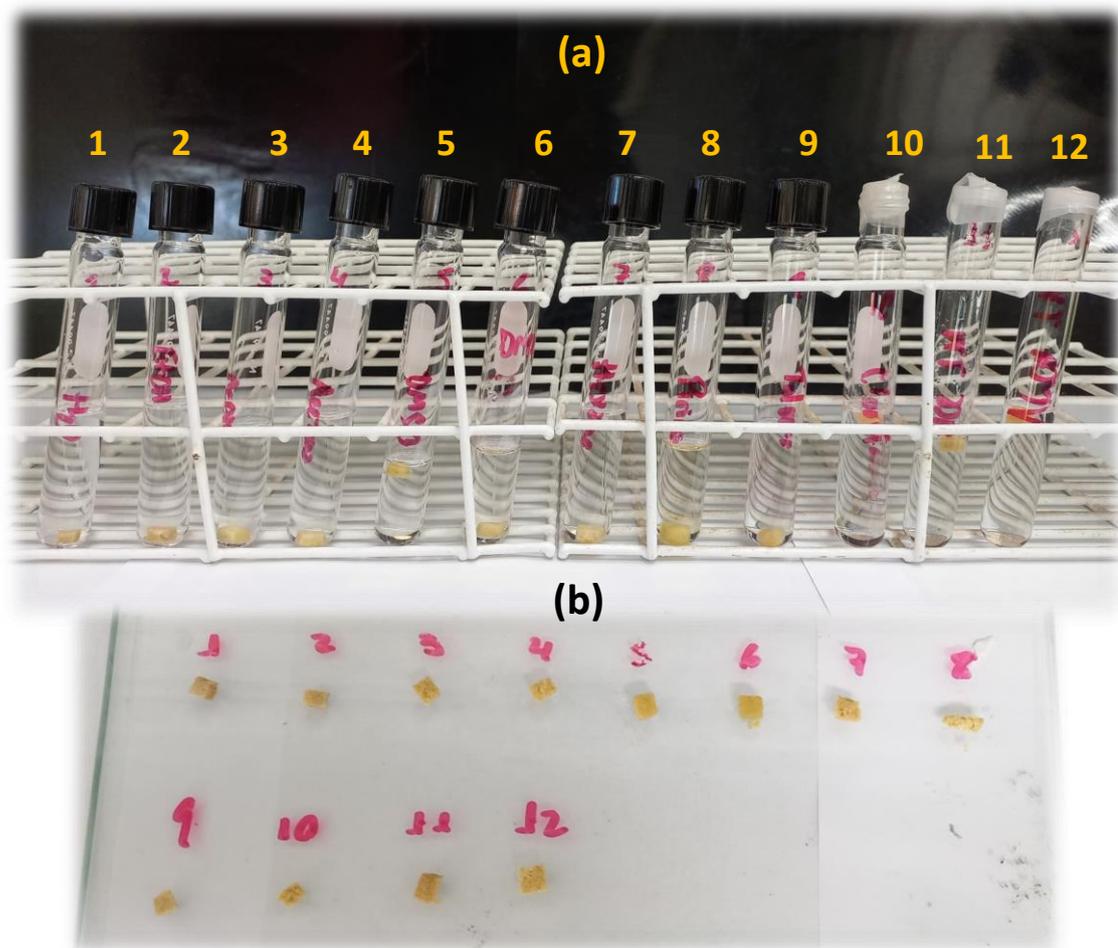


Figura 25. Teste de solubilidade da amostra PU50QP50 em (a) diferentes solventes: 1-H₂O; 2-etanol; 3- metanol; 4- acetona; 5-dimetilsulfóxido (DMSO); 6-demetilacetamida (DMA); 7- heptano; 8- piridina; 9-tolueno; 10-clorofórmio; 11-HCl 1 mol L⁻¹ e 12-NaOH 1 mol L⁻¹; (b) resultado final passados 7 dias de acompanhamento.

De acordo com a Figura 25, foi observado que amostra PU50QP50 apresenta um comportamento semelhante à amostra PU estequiométrica, visto que nos solventes H₂O, etanol, metanol, acetona, DMSO, heptano, tolueno, clorofórmio e nas soluções de HCl e NaOH 1 mol L⁻¹ a amostra não foi solúvel e ocorre o intumescimento após 7 dias de acompanhamento. Enquanto que em DMA ocorre o intumescimento e a degradação visto o aparecimento de grânulos menores provindos do corpo de prova. Em piridina, embora ocorra o intumescimento, a degradação é mais visível uma vez que o corpo de prova perde seu formato retangular, ficando quebradiço. Os resultados das pesagens e informações dos solventes podem ser visto na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados dos testes de solubilidade para PU50QP50

| Solventes | Constantes dielétricas * | Amostra | Tempo / dias | m _{inicial} / mg | m _{final} / mg | Δm / mg | Resultados |
|------------------|--------------------------|----------|--------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| H ₂ O | 78,5 | PU50QP50 | 7 | 42,6 | 53,7 | 11,1 | Insolúvel / Intumescce |
| Etanol | 24,6 | PU50QP50 | 7 | 49,0 | 56,1 | 7,1 | Insolúvel / Intumescce |
| Metanol | 32,6 | PU50QP50 | 7 | 32,1 | 43,0 | 10,9 | Insolúvel / Intumescce |
| Acetona | 21,0 | PU50QP50 | 7 | 32,5 | 44,6 | 12,1 | Insolúvel / Intumescce |
| DMSO | 47,0 | PU50QP50 | 7 | 34,1 | 57,7 | 23,6 | Insolúvel / Intumescce |
| DMA | 36,7 | PU50QP50 | 7 | 35,2 | 69,5 | 34,3 | Intumescce/degrada parcialmente |
| Heptano | 1,92 | PU50QP50 | 7 | 38,8 | 49,7 | 10,9 | Insolúvel / Intumescce |
| Piridina | 12,3 | PU50QP50 | 7 | 31,5 | 66,1 | 34,6 | Intumescce / degrada parcialmente |
| Tolueno | 2,38 | PU50QP50 | 7 | 29,1 | 42,7 | 13,6 | Insolúvel / Intumescce |
| Clorofórmio | 4,81 | PU50QP50 | 7 | 24,5 | 52,0 | 27,5 | Insolúvel / Intumescce |
| HCl 1M | - | PU50QP50 | 7 | 47,1 | 64,1 | 17,0 | Insolúvel / Intumescce |
| NaOH 1M | - | PU50QP50 | 7 | 40,7 | 62,1 | 21,4 | Insolúvel / Intumescce |

*¹³⁰; 1M = 1 mol .L⁻¹;

De acordo com a composição da amostras PU50QP50, a presença do biopolímero na matriz polimérica da PU permite aumentar o grau de intumescimento da amostra em alguns solventes. Visualmente, a degradação da PU50QP50 em DMA e piridina, foi menor que a PU estequiométrica. Esta amostras em H₂O, etanol e metanol, teve maior ganho de massa comparada à PU, em acetona ocorreu menor intumescimento. Em DMSO houve maior intumescimento da PU50QP50, contudo em DMA a PU intumescceu e degradou mais que PU50QP50. Em heptano ocorreu a solubilização parcial, como visto para PU.

Em piridina, tolueno e clorofórmio o intumescimento da PU50QP50 foi menor que a PU estequiométrica. Dessa forma, foi possível verificar que a presença de QP na mistura altera a interação da amostra com os solventes, modificando as propriedades de intumescimento dos corpos de provas.

3.9. Caracterização térmica das poliuretanas

A Figura 26 apresenta as curvas TG/DTG e DTA dos polímeros uretanos sintetizados a partir do polioli. A Tabela 12 compila as informações referentes aos intervalos de temperatura e perda de massa assim como os valores das temperaturas de picos dos eventos exotérmicos e endotérmicos observados nas curvas DTA.

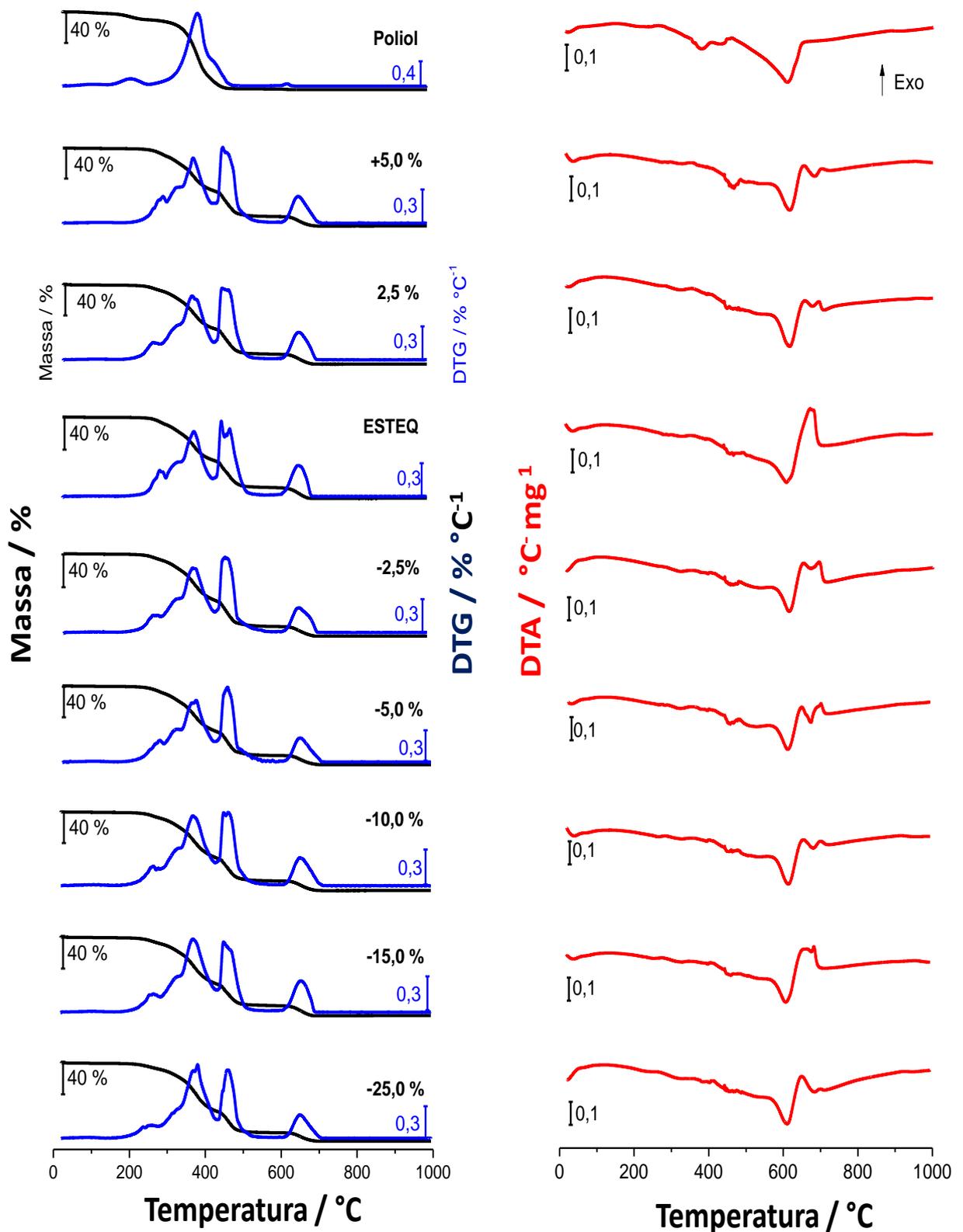


Figura 26. Curvas TG/DTG e DTA das poliuretanas obtidas com diferentes porcentagens de MDI e polioli. As curvas foram obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, massa de amostra de aproximadamente 7,0 mg, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, vazão de 50 mL min⁻¹ e porta amostra de α -alumina.

A curva TG do polioliol apresentou quatro eventos de perda de massa. O primeiro foi atribuído à presença de água, o segundo foi decorrente da evaporação de moléculas voláteis como etilenoglicol que compõem o polioliol, já o terceiro evento foi designado à decomposição do polioliol. A última perda de massa se refere à queima do material carbonizado, restando um resíduo de 0,38 % a 950 °C.^{9,18,21,23}

As poliuretanas apresentaram curvas TG/DTG semelhantes, sendo observados cinco eventos característicos de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa está relacionado à presença de água na PU, seguido de perda atribuída à saída de moléculas voláteis que não reagiram totalmente na formação da ligação uretana. O terceiro evento foi relacionado ao rompimento das ligações uretanas formadas na polimerização e decomposição do polímero, na sequência o quarto evento decorrente da decomposição da ligação éster do polioliol. A última perda de massa foi proveniente da queima do material carbonizado. Ao final das curvas foi verificado um resíduo para cada polímero, sendo que seus respectivos valores podem ser observados na Tabela 12.^{9,18,21,23}

As curvas DTA apresentaram perfis semelhantes para as poliuretanas que concordam com as observações das curvas TG, sendo os valores das temperaturas de pico, dos eventos exotérmicos e endotérmicos, descritos na Tabela 12.

A Figura 27 ilustra as curvas DSC de -50 a 180 °C em diferentes razões de aquecimento, Fig. 27(a) 10 e Fig. 27(b) 20 °C min⁻¹. A finalidade de empregar uma razão de aquecimento mais alta se deu com objetivo intensificar os sinais observados.

Na Figura 27 observam-se as curvas DSC das poliuretanas, obtidas com diferentes porcentagens de MDI e comparando com o polioliol. Pode ser verificado que ocorrem variações na linha base, nas regiões entre -30 e -10°C e entre 45 e 115°C. Observa-se um sinal alargado, em aproximadamente 80°C, o que pode estar relacionado a presença de água no polímero ou perda de resíduos voláteis. Além disso, o evento pode ser decorrente do processo de cura residual do polímero. Na região subambiente, verificam-se desvios discretos da linha base, que podem estar associados à T_g .

Tabela 12. Dados das curvas TG/DTG/DTA dos polímeros uretanos e polioliol

| Amostra | Eventos (N ₂ atmosfera) | TG/DTG | | DTA |
|----------------|--|---------------------|-----------------------|---|
| | | Temperatura / °C | Perda de massa / % | Temperatura de Pico/°C |
| Poliol | 1ª perda | 17,81-140,6 | 2,31 | 26,57 (↓*); 75,84 (↓*); |
| | 2ª perda | 140,6-250,8 | 8,00 | 216,6 (↓) |
| | 3ª perda | 250,8-496,3 | 88,2 | 379,6 (↓); 432,0 (↓); |
| | 4ª perda | 496,3-641,5 | 1,16 | 607,0 (↓); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,38 | - |
| -25,0 % | 1ª perda | 20,42-153,3 | 0,53 | 68,26 (↓) |
| | 2ª perda | 153,3-277,1 | 7,29 | 226,8 (↓); 248,2 (↓) |
| | 3ª perda | 277,1-432,4 | 54,1 | 311,4 (↓); 324,0 (↓); 363,2 (↑); 377,1 (↑) |
| | 4ª perda | 432,4-576,9 | 26,6 | 442,8 (↓); 447,8 (↓); 457,9 (↓); 519,8 (↓); |
| | 5ª perda | 576,9-709,4 | 10,9 | 610,8 (↓); 650,6 (↑); 700,5 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,43 | - |
| -15,0 % | 1ª perda | 18,90-163,4 | 0,62 | 37,31 (↓); 76,47 (↓) |
| | 2ª perda | 163,4-283,1 | 7,72 | 241,3 (↓); 252,7 (↓) |
| | 3ª perda | 283,1-431,7 | 51,4 | 327,23 (↓); 367,6 (↑); |
| | 4ª perda | 431,7-573,6 | 27,0 | 441,5 (↓); 447,8 (↓); 458,6 (↓); 506,6 (↑); |
| | 5ª perda | 573,6-695,3 | 12,8 | 606,4 (↓); 662,6 (↑); 682,2 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,35 | - |
| -10,0 % | 1ª perda | 19,58-175,5 | 0,67 | 39,20 (↓); 76,47 (↓) |
| | 2ª perda | 175,5-281,8 | 7,23 | 265,3 (↓); |
| | 3ª perda | 281,8-426,3 | 50,0 | 327,8 (↓); 367,6 (↑); |
| | 4ª perda | 426,3-579,6 | 29,6 | 440,9 (↓); 447,2 (↓); 455,4 (↓); 512,3 (↑); |
| | 5ª perda | 579,6-712,8 | 12,3 | 614,0 (↓); 655,0 (↑); 700,5 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,07 | - |
| -5,0 % | 1ª perda | 23,92-169,5 | 0,58 | 31,62 (↓); 74,57 (↓) |
| | 2ª perda | 169,5-291,8 | 8,92 | 267,8 (↓); 282,3 (↓) |
| | 3ª perda | 291,8-425,0 | 47,5 | 325,34 (↓); 359,44 (↑); 375,8 (↓); |
| | 4ª perda | 425,0-585,0 | 31,3 | 442,8 (↓); 446,6 (↓); 457,9 (↓); 560,9 (↑) |
| | 5ª perda | 585,0-711,4 | 11,6 | 612,7 (↓); 650,0 (↑); 701,1 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | -0,08 | - |
| -2,5 % | 1ª perda | 20,40-168,1 | 0,50 | 24,45 (↓); 69,72 (↓) |
| | 2ª perda | 168,1-281,1 | 7,10 | 264,4 (↓) |
| | 3ª perda | 281,1-425,0 | 49,3 | 323,4(↓); 361,9 (↑); 372,7 (↓); |
| | 4ª perda | 425,0-586,4 | 32,2 | 439,6 (↓); 444,7 (↓); 455,4 (↓); 564,1 (↑); |
| | 5ª perda | 586,4-708,7 | 11,8 | 612,1 (↓); 650,0 (↑); 691,6 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | -0,90 | - |

-continua-

-continuação-

| | | | | |
|---------------|----------|-------------|-------|---|
| ESTEIQ | 1ª perda | 17,56-171,5 | 0,22 | 38,1 (↓); 72,6 (↓); |
| | 2ª perda | 171,5-294,5 | 8,70 | 277,5 (↓); 291,8 (↓); |
| | 3ª perda | 294,5-420,9 | 43,6 | 326,9 (↓); |
| | 4ª perda | 420,9-558,1 | 33,4 | 434,7 (↓); 454,4 (↓); 463,9 (↓); |
| | 5ª perda | 558,1-692,6 | 13,5 | 604,5 (↓); 669,4 (↑); 677,7 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,53 | |
| +2,5 % | 1ª perda | 19,18-165,4 | 0,50 | 37,31 (↓); 71,42 (↓) |
| | 2ª perda | 165,4-281,8 | 7,20 | 262,8 (↓); 270,3 (↓); |
| | 3ª perda | 281,8-424,3 | 48,3 | 322,8 (↓); 357,5 (↑); 370,8 (↑); |
| | 4ª perda | 424,3-560,8 | 32,4 | 445,9 (↓); 461,1 (↓); 472,5 (↓); 508,5 (↑); |
| | 5ª perda | 560,8-712,1 | 13,1 | 613,3 (↓); 653,7 (↑); 691,6 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | -1,55 | |
| + 5 % | 1ª perda | 18,54-178,9 | 0,60 | 37,94 (↓); 76,47 (↓) |
| | 2ª perda | 178,9-297,2 | 9,67 | 274,1 (↓); 288,7 (↓) |
| | 3ª perda | 297,2-419,6 | 43,5 | 317,7 (↓); 330,3 (↓); |
| | 4ª perda | 419,6-585,7 | 33,6 | 445,3 (↓); 456,7 (↓); 466,1 (↓); 514,8 (↑); |
| | 5ª perda | 585,7-718,8 | 12,2 | 614,0 (↓); 651,8 (↑); 699,9 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,36 | |

* ↓ = (endotérmico)

↑ = (exotérmico)

O estudo realizado no modo aquecimento-resfriamento-aquecimento da PU estequiométrica, Fig. 28, evidenciou que, quando a PU foi aquecida pela segunda vez, não se observou o pico endotérmico entre 50 e 110 °C. Isto pode ser atribuído à cura residual do polímero ao ser submetido a 180°C no primeiro aquecimento. No resfriamento, não foi observado nenhum processo. Entre -30 e 0 °C pequenos desvios da linha base foram observados em ambos os ciclos de aquecimento. A Tabela 13 reúne valores de temperaturas de pico e *onset* para os eventos observados nas curvas DSC das amostras de PUs.

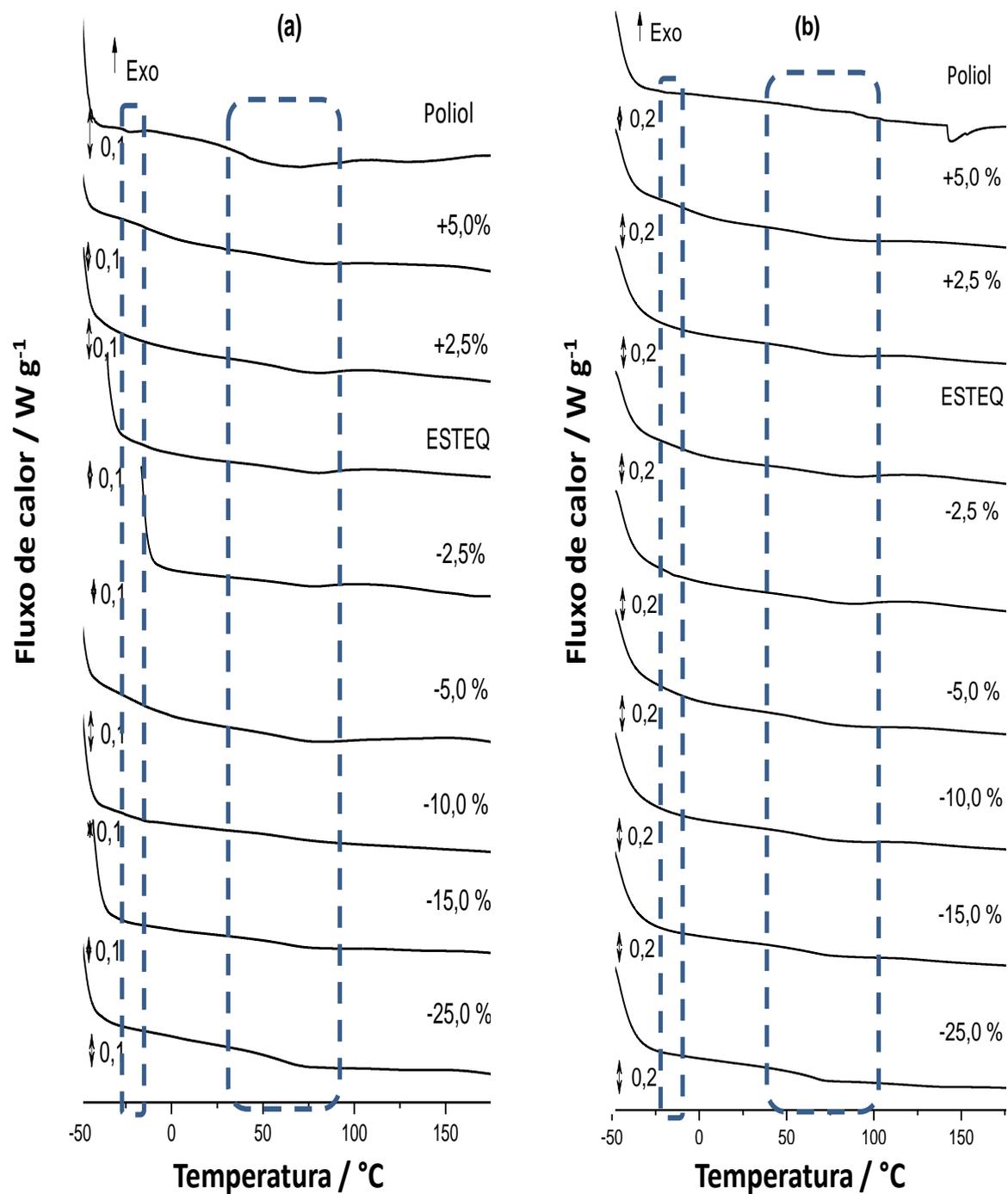


Figura 27. Curvas DSC das poliuretanas com diferentes porcentagens de MDI e polioli, obtidas sob atmosfera de N₂, porta amostra de alumínio com furo na tampa, vazão de 50 mL min⁻¹. (a) massa de amostra de 4,5 mg, razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, (b) massa de amostra de 10,0 mg, razão de aquecimento 20 °C min⁻¹.

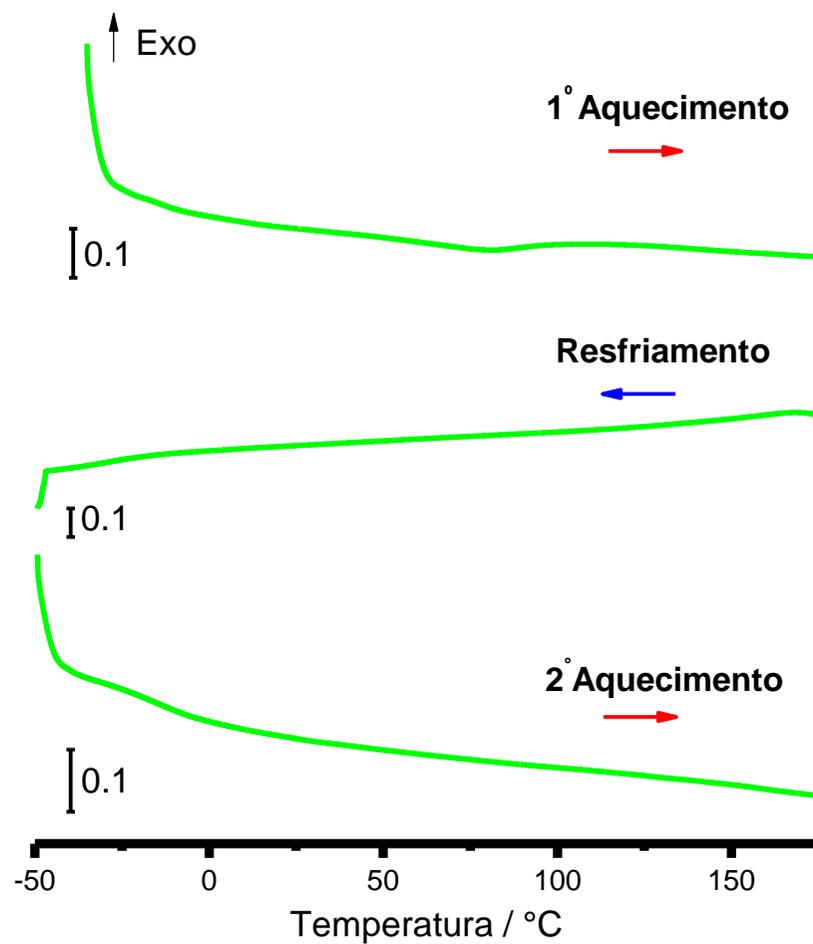


Figure 28. Curva DSC da PU (ESTEQ) como exemplo representativo obtida em atmosfera de N_2 , porta amostra de alumínio com furo na tampa, vazão de 50 mL min^{-1} , massa de amostra de $4,5 \text{ mg}$, razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Tabela 13. Temperaturas dos eventos observados nas curvas DSC, referentes ao 1º aquecimento das PUs e natureza do sinal DSC

| PU | | T_{onset} / °C | | T_{peak} / °C | | DSC |
|-----------------------------|----------------------|-------------------------------|------------|------------------------------|------------|--------------|
| Razão de aquecimento | | (a) | (b) | (a) | (b) | Sinal |
| +5,0% | T_g | -16,7 | -10,5 | 3,08 | 4,28 | - |
| | Cura | 50,4 | 51,9 | 78,6 | 81,7 | Exo |
| +2,5 % | T_g | -9,84 | -16,8 | -7,91 | -1,40 | - |
| | Cura | 52,2 | 52,8 | 77,6 | 80,1 | Exo |
| ESTEIQ | T_g | -16,5 | -5,86 | -4,61 | 7,30 | - |
| | Cura | 41,2 | 54,7 | 76,0 | 85,9 | Exo |
| -2,5 % | T_g | -0,17 | -21,6 | 1,09 | -14,9 | - |
| | Cura | 52,2 | 55,1 | 77,4 | 85,0 | Exo |
| -5,0% | T_g | -4,54 | -5,03 | 0,12 | -4,59 | - |
| | Cura | 51,5 | 51,7 | 77,5 | 82,0 | Exo |
| -10,0% | T_g | -19,7 | -11,4 | -13,1 | -9,22 | - |
| | Cura | 52,8 | 52,0 | 81,9 | 79,7 | Exo |
| -15,0% | T_g | -17,9 | -28,6 | -16,6 | -17,4 | - |
| | Cura | 52,9 | 53,8 | 75,6 | 74,7 | Exo |
| -25,0% | T_g | -26,8 | -24,4 | -23,9 | -20,8 | - |
| | Cura | 51,6 | 56,6 | 73,8 | 72,1 | Exo |

(a) 10°C/min (b) 20°C/min;

A transição vítrea, T_g , decorrente de movimentações em torno de ligações simples da cadeia polimérica, não foi visualizada claramente no estudo por DSC. As confirmações das respectivas temperaturas de pico envolvidas nos processos de T_g foram feitas com base em curvas de Análise Dinâmico Mecânica, DMA.

As curvas DMA apresentam os módulos de armazenamento e de perda em função da temperatura, o que reflete o comportamento viscoelástico do material, quando submetido a uma perturbação decorrente de uma solitação senoidal, por meio da aplicação de uma frequência conhecida em função da temperatura.^{9,21,23} A Figura 29 apresenta as curvas DMA da poliuretana estequiométrica derivada do óleo de mamona.

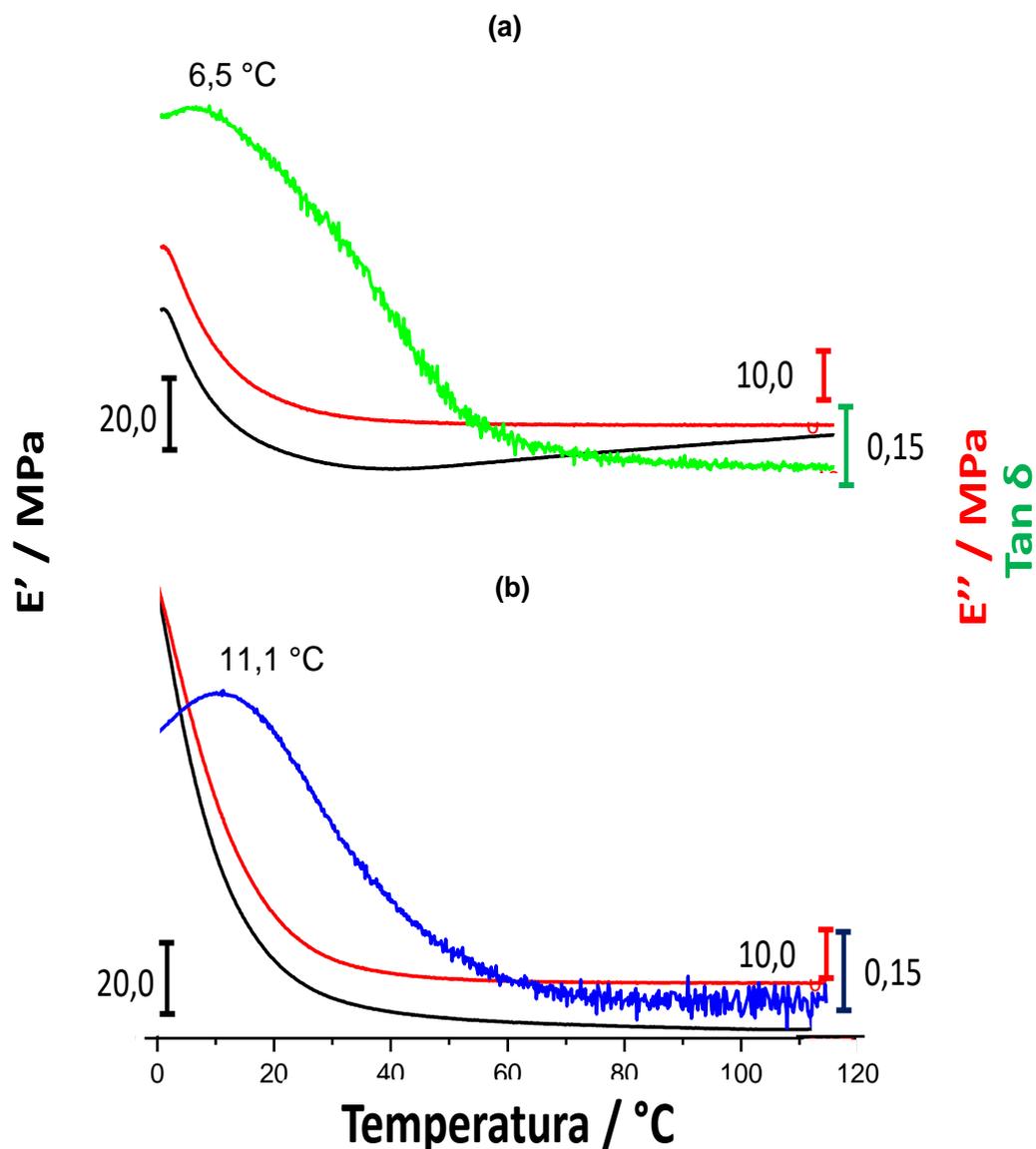


Figura 29. Curvas DMA da poliuretana estequiométrica (a) sem tratamento térmico e (b) tratada termicamente a 120°C em estufa por 1 hora.

A Figura 29 apresenta duas curvas características da PU sem e com tratamento térmico, deixada a 120 °C por 2 horas para completar a cura do material. Pode ser observado na curva apresentada na Fig. 29(a), o módulo de armazenamento próximo a 40 °C tende a aumentar, caracterizando um processo de cura do material polimérico.²¹ Quando a amostra foi submetida ao tratamento térmico, não foi observado o aumento do módulo de armazenamento, E' , o que sugere que o polímero já se encontrava completamente curado.²¹ No entanto, a curva referente ao *tan delta*, que indica a transição vítrea, não evidenciou totalmente a porção da escala negativa de temperatura. Portanto, foram realizadas novas medidas de DMA no intervalo de -60 a 130°C para observar o início da curva. Para essas

novas medidas, as amostras foram tratadas termicamente por um período de 2 horas a 110°C. A Figura 30 apresenta as curvas obtidas.

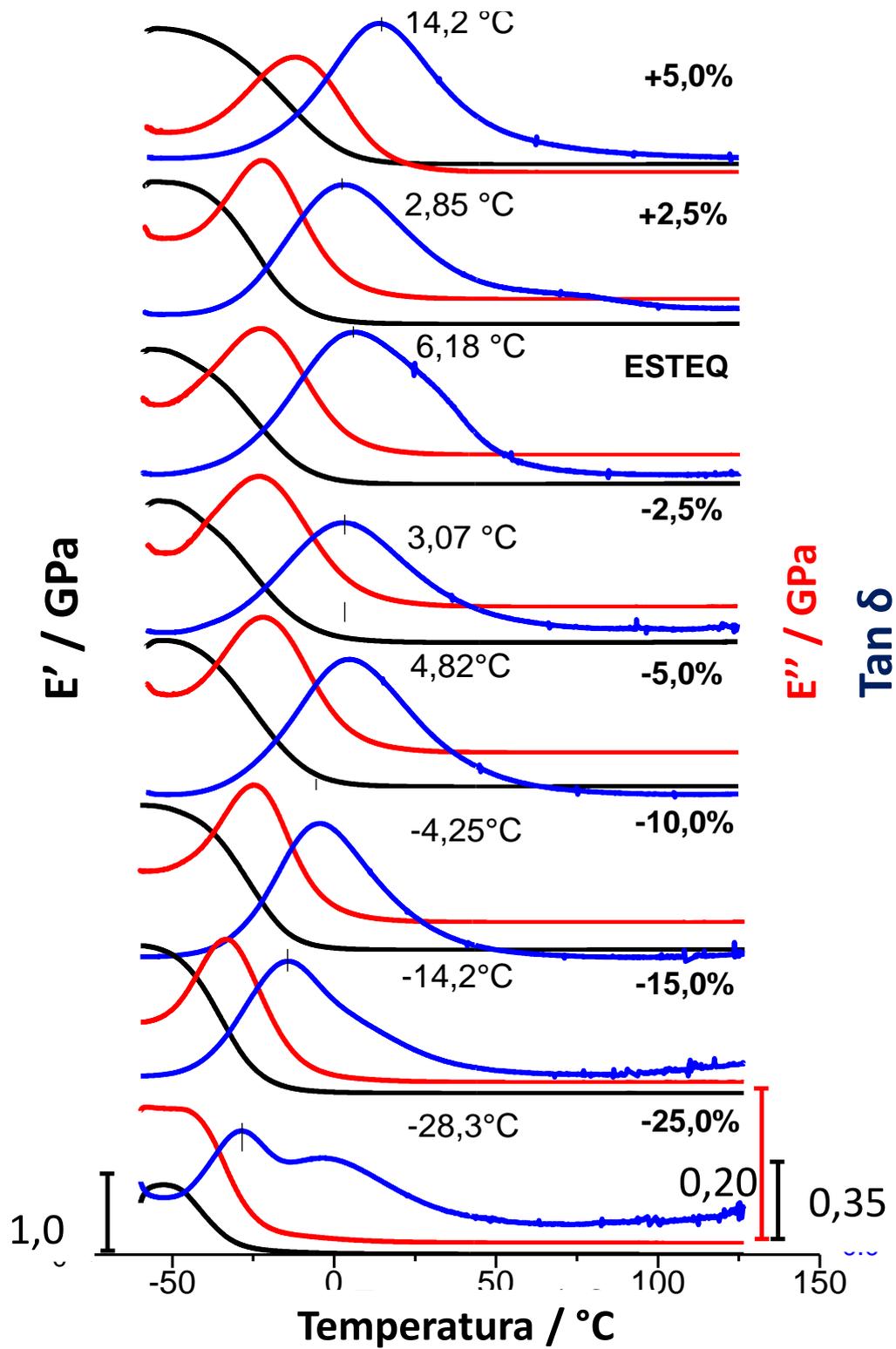


Figura 30. Curvas obtidas para os módulos de armazenamento, E' ; de perda E'' , e $\tan \delta$ para as poliuretanas variadas as concentrações de MDI.

De acordo com a Figura 30, observa-se que a temperatura de transição vítrea varia com a quantidade de difenilmetano diisocianato, MDI, utilizada na polimerização. O excesso de +5,0 % eleva a T_g . Em contra partida, a falta de MDI, -25,0 %, tende a diminuir o valor da T_g . Duas curvas DMA não seguiram o mesmo comportamento, sendo elas +2,5 % e -2,5%, provavelmente devido os grupos não terem reagido totalmente durante a polimerização.

A Tabela 14 apresenta os valores dos módulos de armazenamento, perda e T_g de pico, além dos valores do cálculo da densidade de entrecruzamento baseados na Eq. 5., observados para os diferentes polímeros.

Tabela 14. Valores obtidos a partir das curvas DMA, para os polímeros uretanos obtidos com diferentes proporções de polioli:MDI:

| Amostra | Módulos | | Pico | Densidade de entrecruzamento |
|---------------|----------|-----------|------------|-------------------------------------|
| | E' (GPa) | E'' (GPa) | T_g (°C) | ν (10^3 mol.m^{-3}) |
| +5,0 % | 1,66 | 1,02 | 14,2 | 6,93 |
| +2,5 % | 3,26 | 1,96 | 2,85 | 14,6 |
| ESTEIQ | 1,89 | 1,24 | 6,18 | 4,85 |
| -2,5 % | 1,26 | 0,65 | 3,07 | 11,1 |
| -5,0 % | 2,02 | 1,26 | 4,82 | 7,76 |
| -10,0 % | 2,15 | 1,32 | -4,25 | 9,87 |
| -15,0 % | 1,81 | 0,98 | -14,2 | 15,2 |
| -25,0 % | 1,54 | 0,78 | -28,3 | 19,9 |

De acordo com a Tabela 14, os valores da densidade de entrecruzamento para as PU nas quais foram variadas a porcentagem de MDI não tiveram um padrão regular, não estando de acordo com a interpretação da reação, visto que seria tomada a PU ESTEQ como referência e seria esperado que à medida de diminuísse a % de MDI, seriam obtidos polímeros menos entrecruzados, enquanto que do contrário, ao aumentar a % de MDI, poderia ser sintetizados polímeros mais entrecruzados uma vez que o excesso MDI poderia polimerizar. Na Tabela 14, isto é observado para as 2,5 e 5,0%, contudo, são valores não foram ascendentes. Na interpretação do valores de menor % de MDI, ocorreu um aumento da densidade de entrecruzamento, no qual esperava-se que ocorresse a diminuição pois o polioli foi o limitante na reação.

3.10. Caracterização térmica dos compósitos PUQP

A Figura 31 apresenta as curvas TG/DTG e DTA dos compósitos de PUQP contendo diferentes porcentagens de poliuretana e quitosana, sendo os valores das respectivas perdas de massa, intervalos de temperaturas e temperaturas de pico dos eventos observados nas curvas TG/DTG e DTA, são sumarizados na Tabela 15.

De acordo com a Figura 31(a), observa-se que a curva TG/DTG da QP apresenta três eventos de perda massa.⁶⁹⁻⁷⁰ A curva TG/DTG da PU tem um perfil diferente de QP, no qual podem ser observadas cinco perdas de massa, já discutidas anteriormente. Se comparar essas curvas com as dos compósitos PUQP, verifica-se que as curvas TG/DTG dos compósitos contendo maior fração de PU apresentam perfil semelhante à curva TG da PU, como observado para os compósitos PU95QP5 e PU90QP10.

Contudo, quando aumenta a fração de QP no compósito, a curva TG/DTG passa a apresentar características mais próximas da curva da QP, como ocorre para a amostra de PU85QP15 e PU75QP25, Figura 31(a). Nestes casos, observa-se um aumento do pico DTG na região de 300°C. Já as terceira (369 °C) e quarta (451°C) perdas de massa diminuem, assim como e as intensidades dos seus respectivos picos DTG. Quando as segunda, terceira e quarta perdas de massa são comparadas, as curvas DTG têm os picos semelhantes.

Nas curvas TG/DTG das PU50QP50 e PU25QP75, têm-se presença evidenciada da QP e diminuição das perdas de massas nas terceira e quarta etapas. Já para a PU5QP95, observa-se a curva TG/DTG semelhante à curva da QP.

De acordo com a Tabela 15, os compósitos PUQP apresentaram um aumento da estabilidade térmica, iniciando o processo de decomposição em aproximadamente 200°C, enquanto QP e PU se mostraram termicamente estáveis até 193°C e 171°C, respectivamente, após a desidratação. Isso sugere maior estabilidade nos compósitos provavelmente por interações químicas entre os grupos funcionais dos dois polímeros.

Todos os compósitos PUQP apresentaram perfis DTA semelhantes até 200°C. A partir de 200°C, os compósitos PU95QP5 e PU90QP10 apresentaram eventos semelhantes ao da curva DTA da PU até 700°C. Entretanto, com o aumento de QP no compósito, as curvas DTA PU85QP15, PU75QP25, PU50QP50, PU25QP75 e PU5QP95 apresentaram eventos similares ao da curva DTA de QP. As temperaturas de pico estão mostradas na Tabela 15.

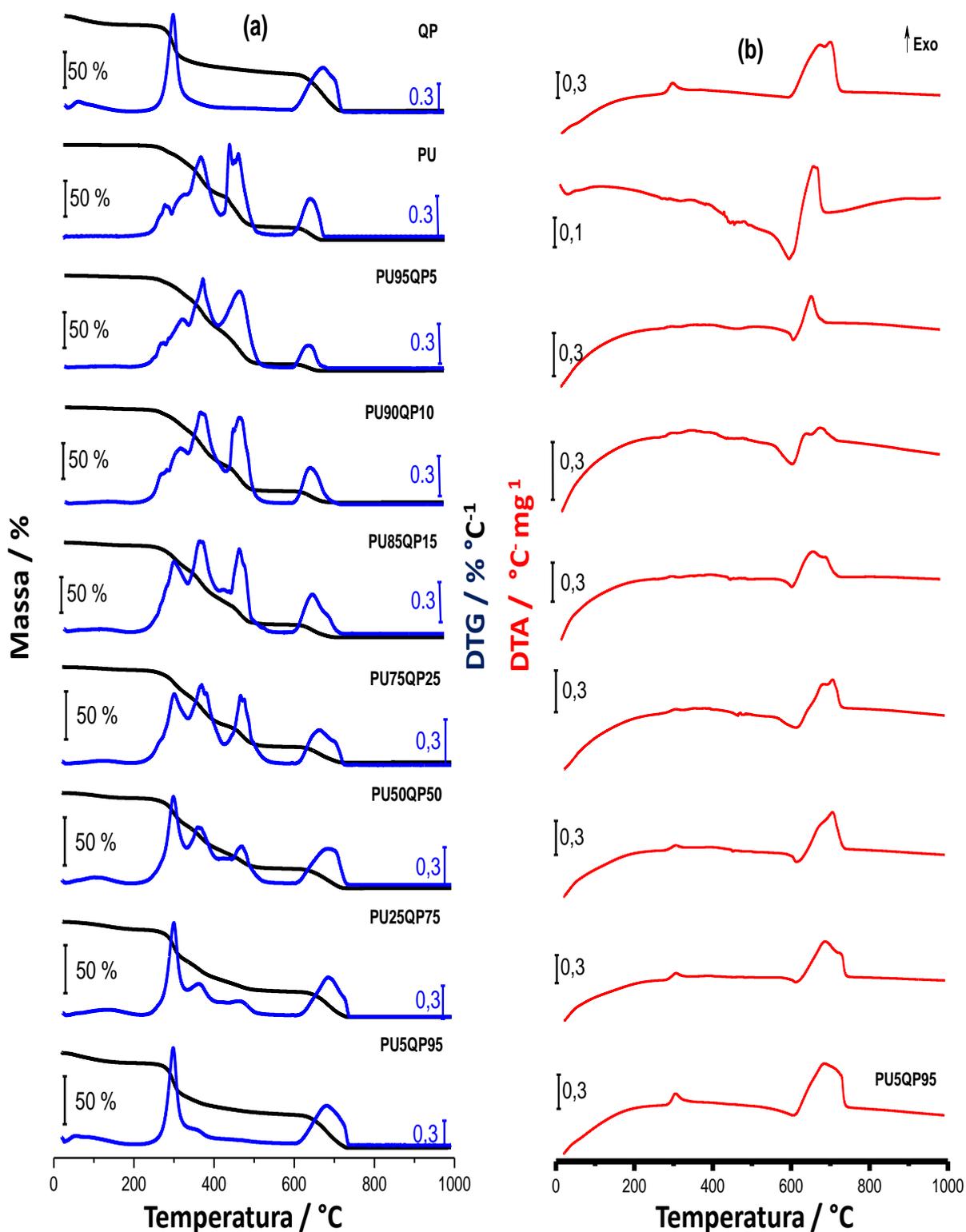


Figura 31. (a) Curvas TG/DTG e (b) DTA dos compósitos contendo diferentes composições de PU e QP. As curvas foram obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, massa de amostra de aproximadamente 7,0 mg, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, vazão de 50 mL min⁻¹ e suporte de amostra em α -alumina

A Figura 32 apresenta as curvas DSC, referentes ao primeiro ciclo de aquecimento, da PU e dos compósitos PUQP nas diferentes porcentagens, no intervalo de temperatura entre -50°C e 180 °C. As temperaturas referentes aos processos endo e exotérmicos observados, assim como os valores dos parâmetros termodinâmicos foram organizados na Tabela 16.

Tabela 15. Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA das amostras de QP e PU e dos compósitos PUQP

| Amostra | Eventos (Atmosfera de N ₂ e ar) | TG/DTG | | DTA |
|----------|--|------------------|----------------------|--|
| | | Temperatura / °C | Perda de massa/ % | Temperatura de Pico/°C |
| QP | 1ª perda | 21,04-193,7 | 9,53 | 59,59 (↓); |
| | 2ª perda | 193,7-588,4 | 51,0 | 282,3 (*↓); 305,5 (*↑) |
| | 3ª perda | 588,4-739,7 | 38,7 | 602,1 (↓); 683,1 (↑); 711,1 (↑) |
| | Resíduo | 950,1 | 0,77 | |
| PU | 1ª perda | 17,56-171,5 | 0,22 | 38,15 (↓); 72,69 (↓) |
| | 2ª perda | 171,5-294,5 | 8,70 | 277,5 (↓); 291,8 (↓) |
| | 3ª perda | 294,5-420,9 | 43,6 | 326,9 (↓) |
| | 4ª perda | 420,9-558,1 | 33,4 | 434,7 (↓); 454,4 (↓); 463,9 (↓) |
| | 5ª perda | 558,1-692,6 | 13,5 | 604,5 (↓); 669,4 (↑); 677,7 (↑) |
| | Resíduo | 950,1 | 0,53 | |
| PU95QP5 | 1ª perda | 19,74-188,3 | 1,64 | 56,16 (↓); |
| | 2ª perda | 188,3-280,4 | 5,78 | 265,0 (↓); |
| | 3ª perda | 280,4-413,6 | 48,1 | 283,5 (↓); 322,8 (↓); 377,0 (↓); |
| | 4ª perda | 413,6-588,4 | 37,3 | 471,7 (↓); |
| | 5ª perda | 588,4-706,0 | 6,95 | 615,2 (↓); 661,6 (↑); 689,6 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,42 | |
| PU90QP10 | 1ª perda | 21,75-197,0 | 1,92 | 48,37 (↓) |
| | 2ª perda | 197,0-289,2 | 7,45 | 269,2 (↓); 287,0 (↓) |
| | 3ª perda | 289,2-433,7 | 51,6 | 322,2 (↓); 368,6 (↓); 391,3 (↓); |
| | 4ª perda | 433,7-576,3 | 26,4 | 444,9 (↓); 465,7 (↓); |
| | 5ª perda | 576,3-735,6 | 11,9 | 612,8 (↓); 648,5 (↑); 686,1 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,54 | |
| PU85QP15 | 1ª perda | 19,58-195,7 | 3,25 | 41,39 (↓) |
| | 2ª perda | 195,7-285,1 | 7,49 | 269,8 (↓); |
| | 3ª perda | 285,1-416,9 | 48,6 | 285,9 (↓); 323,4 (↓); 360,9 (↓); 385,3 (↓); |
| | 4ª perda | 416,9-584,3 | 27,0 | 454,4 (↓); 505,6 (↓); |
| | 5ª perda | 584,3-748,4 | 13,4 | 610,4 (↓); 665,8 (↑); 697,4 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,62 | |

-continua-

-continuação-

| | | | | |
|-----------------|----------|-------------|------|--|
| PU75QP25 | 1ª perda | 20,89-198,4 | 3,12 | 56,18 (↓) |
| | 2ª perda | 198,4-283,8 | 7,33 | 261,4 (↓); 283,5 (↓) |
| | 3ª perda | 283,8-426,3 | 50,0 | 323,4 (↓); 366,3 (↓); 403,2 (↓); |
| | 4ª perda | 426,3-585,7 | 22,7 | 463,9 (↓); 476,4 (↓) |
| | 5ª perda | 585,7-736,3 | 16,4 | 613,4 (↓); 680,1 (↑); 705,7 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,49 | |
| PU50QP50 | 1ª perda | 20,49-196,4 | 5,53 | 52,45 (↓); |
| | 2ª perda | 196,4-272,3 | 4,27 | - |
| | 3ª perda | 272,3-410,9 | 49,4 | 282,9 (↓); 305,6 (↑); 324,6 (↓); |
| | 4ª perda | 410,9-583,7 | 20,0 | 449,6 (↓); 453,8 (↓); 482,2 (↓) |
| | 5ª perda | 583,7-739,7 | 20,3 | 614,0 (↓); 670,1 (↑); 705,1 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,54 | |
| PU25QP75 | 1ª perda | 21,89-220,6 | 8,40 | 61,38 (↓) |
| | 2ª perda | 220,6-269,7 | 2,98 | - |
| | 3ª perda | 269,7-433,7 | 51,5 | 279,9 (↓); 306,1 (↑); 401,4 (↓); |
| | 4ª perda | 433,7-590,4 | 10,0 | 455,6 (↓); 484,2 |
| | 5ª perda | 590,4-743,0 | 26,5 | 612,2 (↓); 687,9 (↑); 724,2 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,59 | |
| PU5QP95 | 1ª perda | 19,81-206,5 | 10,8 | 62,57 (↓) |
| | 2ª perda | 206,5-438,4 | 48,0 | 281,7 (↓); 306,1 (↑); |
| | 3ª perda | 438,4-589,7 | 5,77 | 441,3 (↓) |
| | 4ª perda | 589,7-743,0 | 34,6 | 605,1 (↓); 685,5 (↑); 715,2 (↑); 727,2 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,70 | |

* ↓ = (endotérmico) ↑ = (exotérmico)

A curva DSC da PU apresenta um pico endotérmico centrado em 76°C, típico da evaporação de voláteis presentes no óleo vegetal, compatível com a perda de massa sutil observada no início da curva TG, seguido de um processo exotérmico com pico em 110 °C, referente à cura residual do material polimérico. ²Esses processos se apresentam de forma sutil, provavelmente pela soma dos calores de reação envolvidos nos dois casos como rege a Lei de Hess.

O processo de evaporação de voláteis residuais pode ser visto nas curvas dos compósitos, em que prevalece a PU, até 75% (*m/m*). Também foi possível observar a desidratação da fração de quitosana no compósito em todos os casos, cuja temperatura de pico varia com a composição da amostra em temperatura e intensidade.

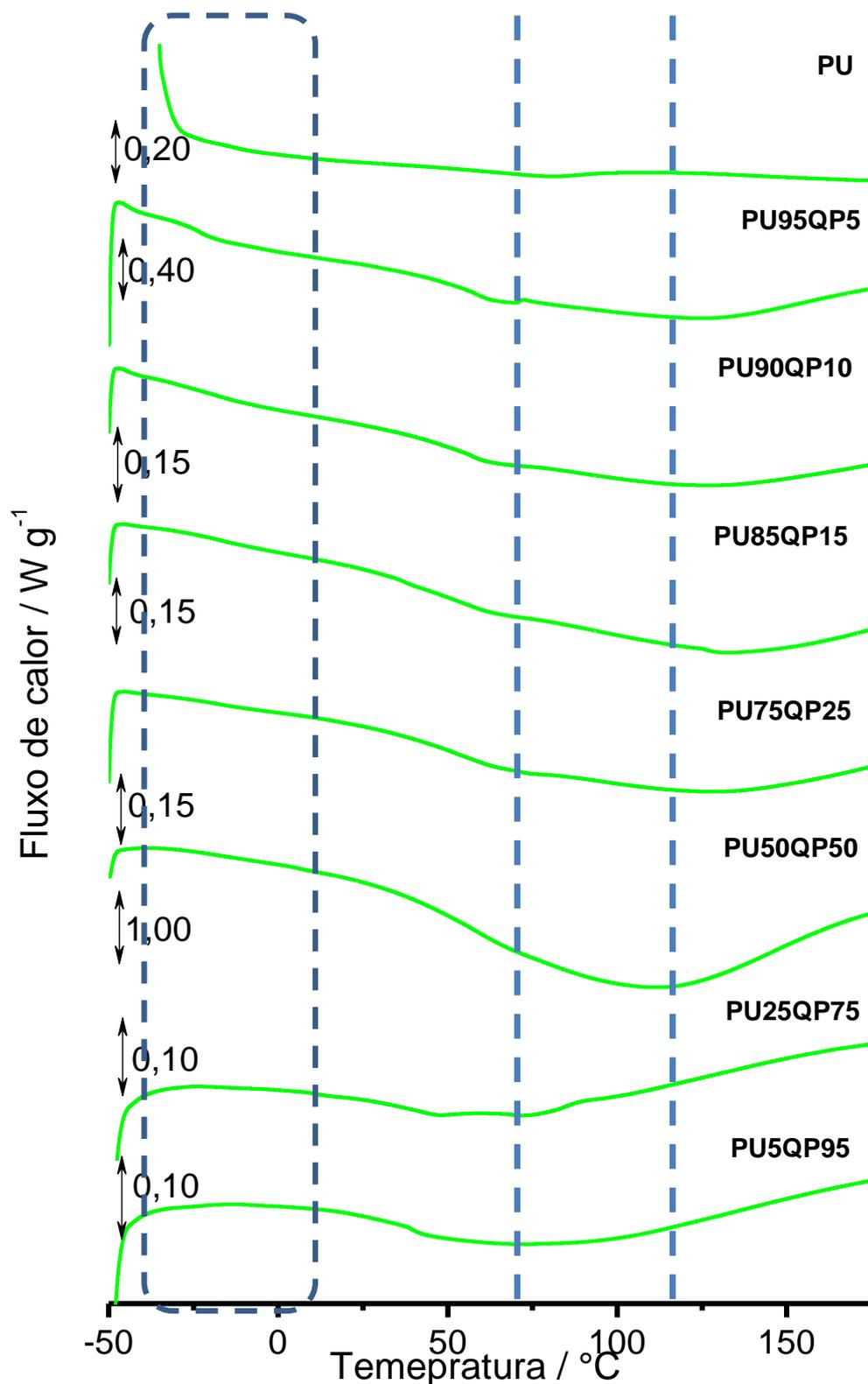


Figura 32. Curvas DSC da poliuretana, dos compósitos poliuretanas/quitosana em diferentes porcentagens obtidas sob atmosfera de N_2 , suporte de amostra em alumínio com furo na tampa, vazão de 50 mL min^{-1} . (a) massa de amostra de 4,5 mg, razão de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A partir das curvas DSC também foi possível observar desvios sutis nas linhas base, que sugerem eventos de transição vítrea, cujas temperaturas são reportadas na Tabela 16.

Entretanto, a determinação precisa desses valores é prejudicada nas curvas DSC, uma vez que se apresentam em baixa intensidade e vem associadas aos processos de desidratação e cura residual.

Nesse sentido, as amostras foram submetidas à análise dinâmico mecânica, DMA. Os resultados desses experimentos são apresentados na Figura 33, que mostra as curvas DMA dos compósitos PUQP, contendo diferentes porcentagens dos componentes. Nessas curvas, são representadas as variações nos módulos de armazenamento (E') e de perda (E''), em função da temperatura, além da curva de $\tan-\delta$, que é uma relação entre esses módulos e cujo máximo representa a temperatura de transição vítrea.

Tabela 16. Valores das temperaturas de pico e *onset*, obtidos por DSC para amostras PU e compósitos PUQP

| Amostras | Eventos | $T_{onset} / ^\circ\text{C}$ | $T_{pico}, T_{mid} / ^\circ\text{C}$ | DSC Sinal |
|-----------------|--------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| PU | T_g | -16,55 | -4,61 | - |
| | Cura | 41,24 | 110,6 | Exo |
| PU95QP5 | T_g | -25,36 | -19,68 | - |
| | Desidratação | 79,98 | 128,1 | Endo |
| PU90QP10 | T_g | -22,35 | -13,51 | - |
| | Desidratação | 78,87 | 127,9 | Endo |
| PU85QP15 | T_g | -18,59 | -11,29 | - |
| | Desidratação | 103,6 | 132,7 | Endo |
| PU75QP25 | T_g | -20,22 | -12,44 | - |
| | Desidratação | 89,95 | 132,6 | Endo |
| PU50QP50 | T_g | -2,83 | 4,34 | - |
| | Desidratação | 80,30 | 117,5 | Endo |
| PU25QP75 | T_g | 0,68 | 8,70 | - |
| | Desidratação | 91,67 | 106,4 | Endo |
| PU5QP95 | | 38,77 | 42,33 | |
| | Desidratação | 53,45 | 96,29 | Endo |

* T_{pico} , no caso dos processos de cura e desidratação ou T_{mid} no caso das transições vítreas

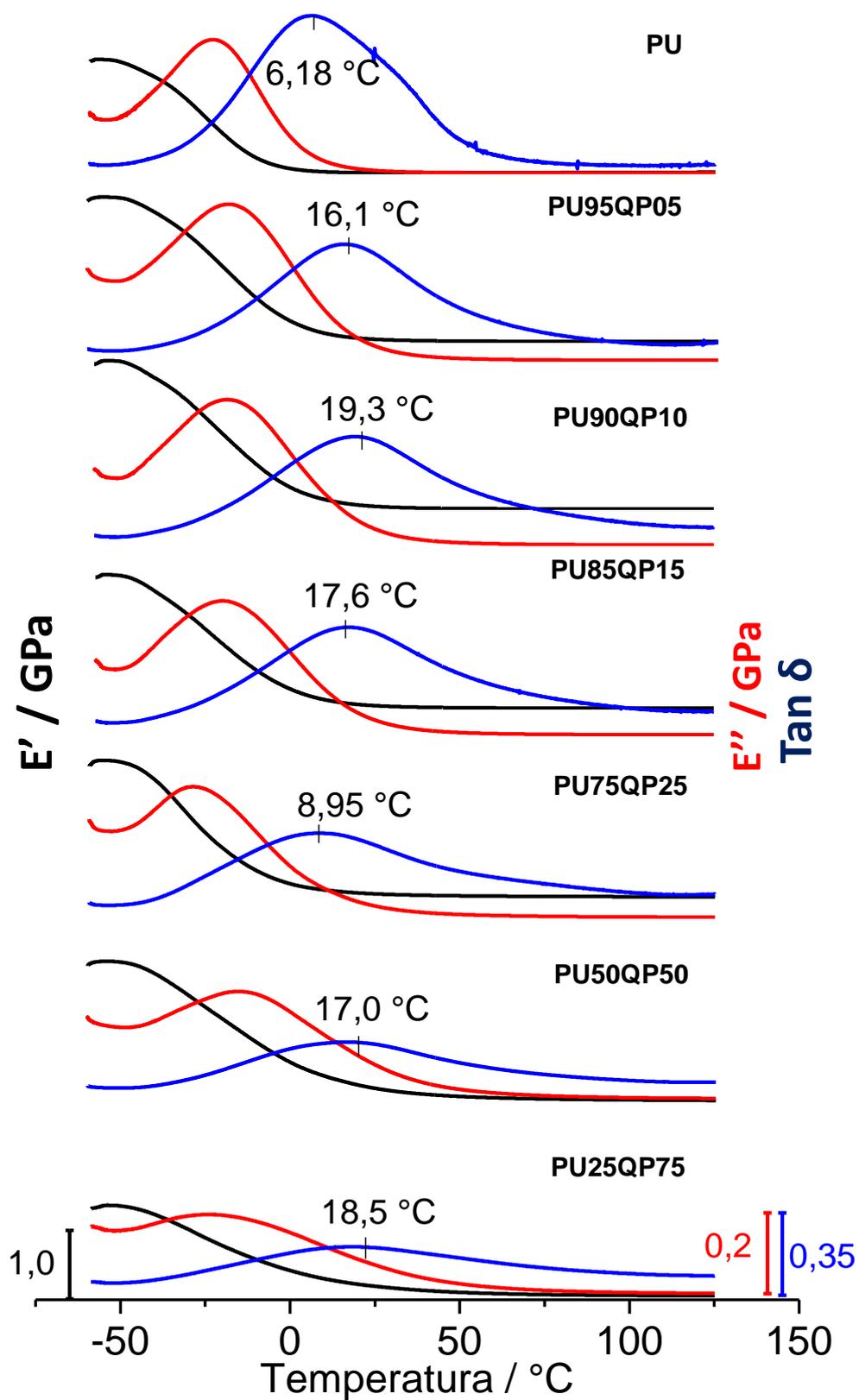


Figura 33. Curvas obtidas para os módulos de armazenamento, E' ; de perda E'' , e $\tan \delta$ para os compósitos PUQP em diferentes porcentagens.

De acordo com a Figura 33, pode-se observar que o aumento da fração quitosana no compósito causou um deslocamento no valor de pico de *tan delta* para valores maiores, indicando que a presença de quitosana leva a um aumento na temperatura de transição vítrea, provavelmente pelas interações entre grupos funcionais, como foi observado nas curvas TG pelo aumento da estabilidade térmica nos compósitos. Assim, a PU na proporção estequiométrica apresentou a T_g em 6,18 °C, enquanto os compósitos apresentaram transições vítreas em torno de 16° C. Esse aumento foi atribuído a uma maior dificuldade de acomodação das cadeias poliméricas na presença da QP, o que também provoca aumento na rigidez do material.

Por outro lado, a intensidade do pico de *tan delta* diminui à medida que a porcentagem de QP é aumentada. A amostra PU25QP75 teve a menor intensidade do pico de *tan delta*, tendo característica mais macia, e a maior foi observada para PU95QP5, exibindo maior rigidez.. A Tabela 17 apresenta os valores dos módulos de armazenamento e perda, as temperaturas de pico das curvas de *tan delta*, além da densidade de entrecruzamento calculada com base na Eq. 5. A variação na temperatura de transição vítrea implica diretamente no processamento do material. Assim, verifica-se que os compósitos apresentaram temperaturas de transição vítrea maiores que a poliuretana, melhorando a temperatura de processamento.

Tabela 17. . Valores obtidos a partir das curvas DMA para as diferentes porcentagens dos compósitos poliméricos PUQP

| Amostra | Módulos | | Pico | Densidade de entrecruzamento |
|----------|---------|-----------|------------|------------------------------|
| | E'(GPa) | E'' (GPa) | T_g (°C) | $v / 10^3 mol m^{-3}$ |
| PU | 1,89 | 1,24 | 6,18 | 4,85 |
| PU95QP05 | 1,76 | 0,13 | 16,1 | 10,5 |
| PU90QP10 | 1,72 | 0,13 | 19,3 | 9,58 |
| PU85QP15 | 1,41 | 0,14 | 17,6 | 10,1 |
| PU75QP25 | 1,42 | 0,14 | 8,95 | 15,2 |
| PU50QP50 | 1,45 | 0,10 | 17,0 | 34,8 |
| PU25QP75 | 1,23 | 0,08 | 18,5 | 30,9 |

De acordo com os resultados, observa-se que à medida que aumenta-se a quantidade QP no compósito PUQP, a densidade de entrecruzamento aumenta. Do ponto de vista reacional, as cadeias de QP dispersa na matriz de PU, promoveria sítios que contribuiriam para diminuir o módulo de perda, refletindo na elevação da densidade. Esse comportamento foi observado na ordem de 5, 10, 15, 25, 50 e 75 % de modificação com QP, quando tomada a PU ESTEQ de referência. Entretanto, a PU90QP10 apresentou uma densidade maior que a PU85QP15. Além disso, a amostra PU25QP75 teve a densidade de entrecruzamento menor que a PU50QP50. Isto pode ser atribuído a diminuição da contribuição da PU na composição, visto que a amostra passou pelo ponto máximo de entrecruzamento e passa a diminuir o entrecruzamento. O comportamento da densidade entrecruzamento das amostras PUQP está de acordo com o aumento de estabilidade térmica observado nas diferentes composições.

3.11. Termogravimetria acoplada à espectroscopia vibracional na região do infravermelho - TG-FTIR

A Figura 34, apresenta o gráfico 3-D que monitora a absorbância em função do tempo de análise, evidenciando o número de onda em que essas vibrações são vistas, sendo este gráfico extraído do estudo acoplado de TG-FTIR, no qual buscou-se observar os gases emanados da decomposição da poliuretana estequiométrica. Como exemplo representativo foi escolhido a PU estequiométrica. Nesta Fig.34, destacam-se duas regiões em que são detectadas as moléculas nas intensidades máximas.

A partir deste gráfico 3-D, foram extraídos espectros de FTIR em determinados tempos com a finalidade de acompanhar a decomposição da PU, sendo os de maiores intensidade comparados com espectros de possíveis moléculas da biblioteca do software e database Nist weebok. A Figura 35 ilustra os espectros em diferentes tempos e temperaturas nas quais foram extraídos.

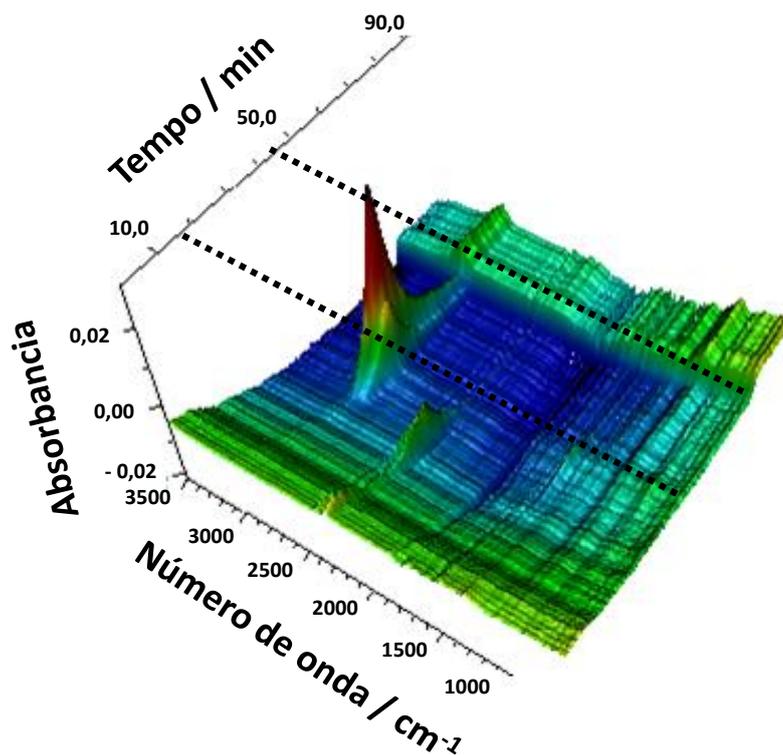


Figura 34. 3-D gráfico da evolução dos gases obtido a partir da PU estequiométrica.

De acordo com a Fig. 35, observa-se que inicialmente 0,7 min (32,7°C), aparecem bandas na região entre 3800-3500 cm^{-1} ; entre 2500-2250 cm^{-1} e na região de 1750-1250 cm^{-1} desvios da linha de base do espectro, contudo a intensidade destas bandas são baixas. Nesta temperatura, de acordo com a curva TG/DTG, o polímero é estável termicamente e apresenta-se intacto. No tempo de 15,1 min (176,2°C), a PU está próxima a temperatura em que começa a decomposição, dessa forma, foram vista modificações sutis na região de 3000 cm^{-1} e na região 1500-1000 cm^{-1} , visto que a intensidade das bandas observadas aumentou.

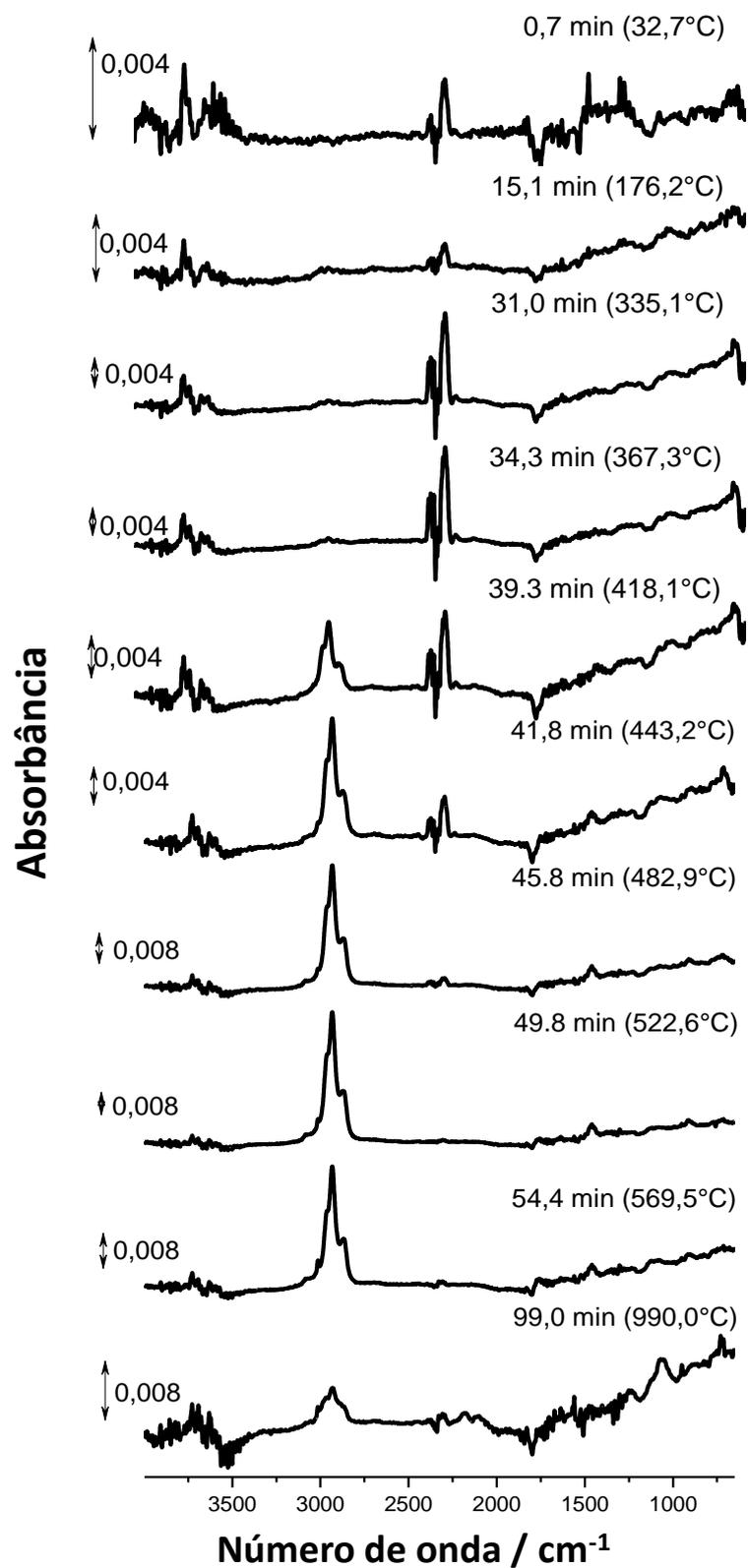


Figura 35. Espectros de FTIR da evolução dos gases provenientes da decomposição da amostra PU estequiométrica.

Nos tempos 31,0 min (335,1°C) e 34,3 min (367,3°C) a amostra de PU apresenta-se de acordo com curva TG/DTG na 3 etapa de perda de massa, significando que a intensificação das bandas na região de 3800-3500 cm⁻¹, 2500-2250 cm⁻¹, 1750-1250 cm⁻¹, são bandas decorrentes da evolução de gases decorrentes da decomposição da PU, em que essas bandas são comparadas com espectros teóricos da biblioteca no próximos parágrafos.

Em 39,3 min (418,1°C) uma modificação pode ser observada, as bandas na região 3000 cm⁻¹ começam a se intensificar e as bandas na região de 2500-2250 cm⁻¹, começa a diminuir sua intensidade. A região 3000 cm⁻¹ pode estar associada a decomposição de porções da molécula do ácido graxo que apresentem ligação C-H, bem como, C-H aromáticos provenientes da quebra do MDI.

Em 41,8 min (443,2°C), as bandas observadas na região de 3000 cm⁻¹ tornam-se mais intensas em relação às demais, sendo que o espectro extraído em 49,8 min (522,6°C) apresenta-se na intensidade máxima, destacando esta região anterior. Entretanto, as bandas não região 2500-2250cm⁻¹ não são mais vistas, significando que a porção da molécula que estava se decompondo nesta região, concluindo sua degradação.

Passada esta temperatura de 49,8 min (522,6°C), os espectros extraídos de 54,4 min (569,5°C) até 99,0 min (990,0°C) as bandas observadas na região de 3000 cm⁻¹ vão diminuindo em intensidade, assim como, a região de 1500-1000 cm⁻¹. De acordo com a curva TG/DTG da PU estequiométrica, o processo de decomposição acontece no intervalo de temperatura de aproximadamente de 200-550°C, estando de acordo com o intervalo em que os gases foram detectados.

Os espectros em 31,0 (335,1°C), 39,3 min (418,1°C) e 49,8 min (522,6°C) foram comparados com espectros da literatura e base de dados, sendo o resultado da comparação observado na Figura 36.

De acordo com Fig. 36, o espectro em 39,8 min (418,1°C) apresentou bandas que remetem às moléculas de benzeno isocianato, glicerol, CO₂ e porção do ácido graxo do triacilglicerídeo (ácido ricinoleico), sendo apresentado o ácido oleico como subproduto da decomposição do ácido ricinoleico, como comparado com o espectro de FTIR do ácido oleico da literatura. Quando analisado o espectro em 49,8 min (522,6°C), as moléculas sugeridas foram as anteriores, no entanto, não sendo mais observada o benzeno isocianato.

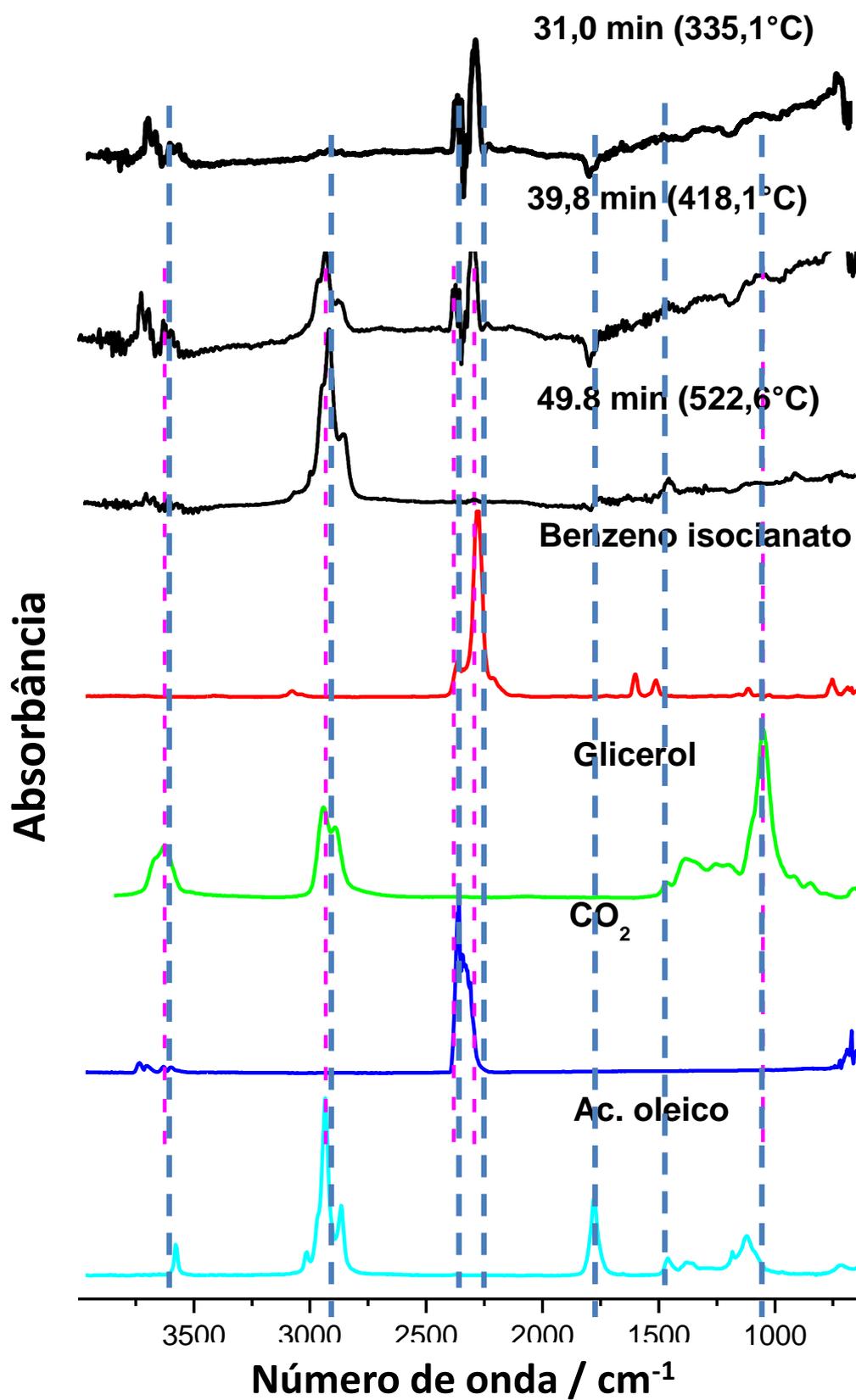


Figura 36. Comparação dos espectros de FTIR experimental com teóricos: 31,0 min (335,1 min), 39,3 min (418,1°C) e 49,8 min (522,6°C).

Ao analisar a estrutura da poliuretana formada, visto que no seu encadeamento foram utilizadas moléculas do óleo de mamona, de MDI, de EG, e TEA, os gases sugeridos nos espectros experimentais e confrontados com os espectros teóricos, estão de acordo com a composição do material.

A amostra de PU50QP50 também foi submetida ao estudo de gases emanados por TG-FTIR, com a finalidade de observar se a modificação, mediante a adição de QP na matriz polimérica da PU, refletiu em diferentes gases como produto de decomposição.

Na Figura 37 observa-se o gráfico 3-D decorrente da detecção dos gases liberados da decomposição da amostra PU50QP50 a partir do estudo acoplado via TG-FTIR. Os eixos deste gráfico são compostos por absorvância, número de onda (cm^{-1}) e tempo (min).

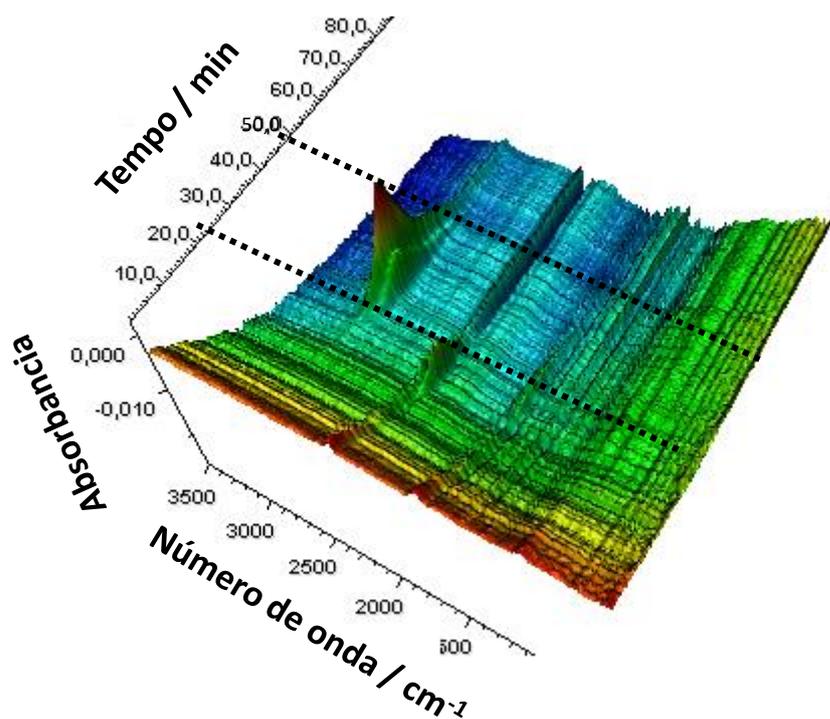


Figura 37. 3-D gráfico da evolução dos gases emanados durante a decomposição do compósito PU50QP50.

Na Figura 38 destacam-se alguns espectros em diferentes tempos e temperaturas com a finalidade de investigar as bandas emergentes da decomposição da amostra PU50QP50.

Inicialmente, no tempo de 0,7 min ($32,4^{\circ}\text{C}$) destacaram-se três bandas em 2300 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , além do perfil da linha de base do espectro. Como nessa temperatura

de acordo com a curva TG/DTG, a amostra ainda está estável termicamente, associam-se essas bandas aos resíduos da linha de conexão do TG-FTIR. Essas bandas vão diminuindo até 27,4 min (299,0°C) em virtude da escala, quando ficam próximas a linha de base, exceto 1750 cm^{-1} . Nesta temperatura, a amostra está em processo de decomposição vista na curva TG/DTG e esta banda pode ser atribuída a porção do ácido graxo, proveniente do poliol.

As bandas em 2350 e 2292 cm^{-1} voltaram a aparecer no tempo 31,0 min (335,1°C), estas podem estar associadas à saída de CO_2 da decomposição térmica ou da PU ou da QP. Em 34,3 min (367,3°C) modificações sutis no perfil do espectro de FTIR foram observadas na região de 3000 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , sendo intensificadas em 39,3 min (418,1°C), destacando as bandas em 2928 cm^{-1} , 1792 cm^{-1} , 1771 cm^{-1} e 1178 cm^{-1} . Até aproximadamente 420°C, de acordo com a curva TG/DTG, a decomposição está na 3 etapa de perda de massa. Esse conjunto de bandas tornam mais intensas no tempo de 41,8 min (443,3°C), quando entra 4 etapa de perda de massa de acordo com a curva TG/DTG da amostra de PU50QP50,

Na sequência, em 45,8 min (482,9°C) ocorreu o aumento da intensidade das bandas observadas em 3020, 2962, 2930, 2866 cm^{-1} , assim como, houve a diminuição da intensidade das bandas em 2300, 2290 cm^{-1} , além das bandas em 1750 e 1250 cm^{-1} . Ocorre uma definição das bandas na região 3000 cm^{-1} no tempo de 49,8 min (522,8°C), em que aparecem na intensidade máxima em 50,1 min (525,0°C). Após esse tempo e temperatura, a intensidade das bandas observadas vão diminuindo até a temperatura final da análise 1000°C.

Quando esses foram comparados com espectros da biblioteca do software do equipamento e base de dados da literatura¹³¹⁻¹³², possíveis sugestões de moléculas decorrentes da decomposição da PU e QP puderam ser investigadas. A Figura 39 apresenta a comparação desses espectros com os extraídos nos tempos de 39,3 e 49,8 min.

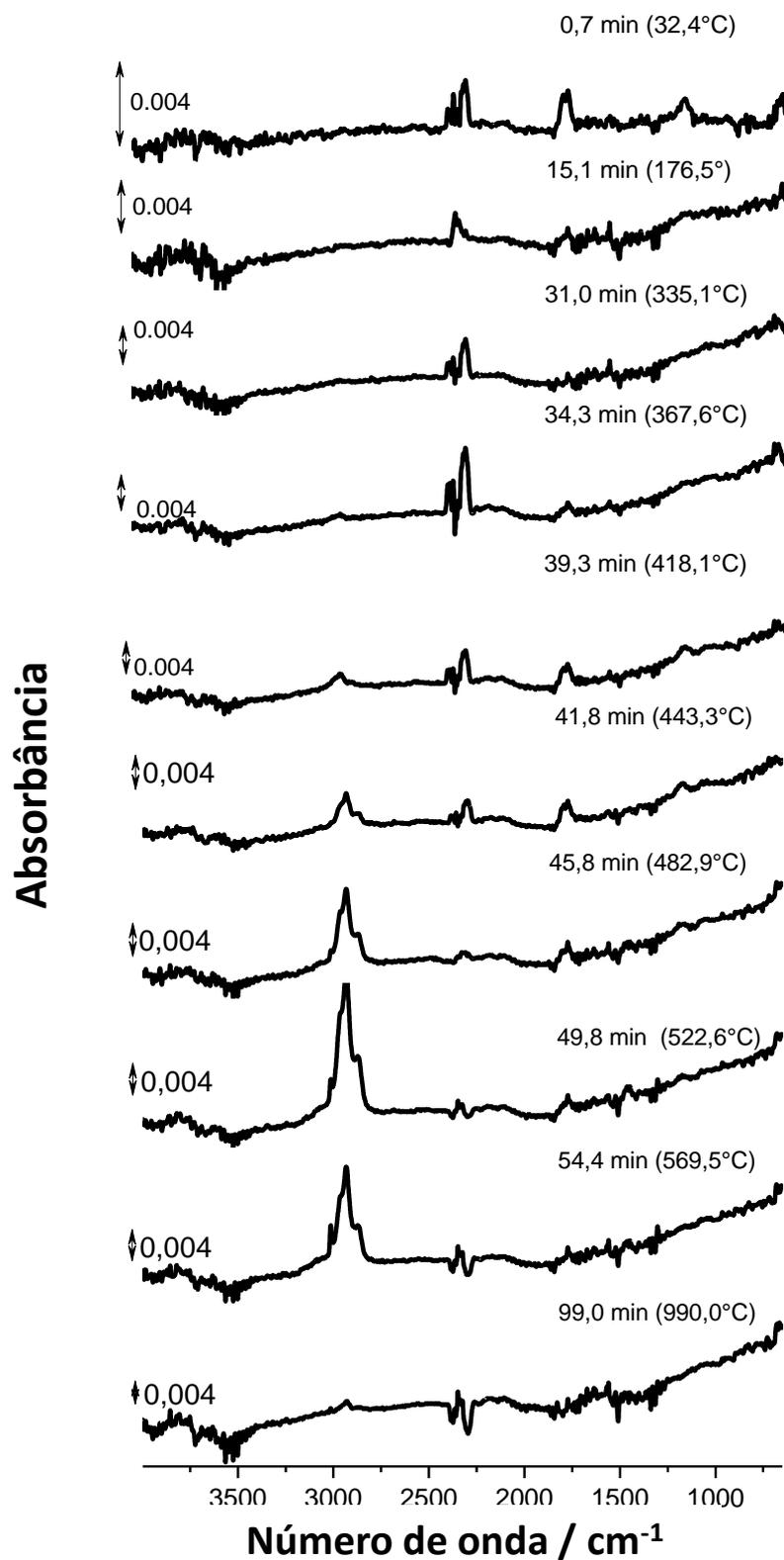


Figura 38. Espectros de FTIR da evolução dos gases provenientes da decomposição da amostra PU50QP50.

De acordo com a literatura^{128,133}, podem ser encontrados estudos de gases emanados por TG-FTIR para QP e alguns derivados. Dessa forma, no processo de decomposição de QP observam-se os gases provenientes da sua quebra, sendo identificados: acetamida, (CH_3CONH_2), ácido acético (CH_3COOH), NH_3 , CO_2 e CO . Como na amostra PU50QP50 há uma quantidade de QP, talvez fosse possível a observação destes gases como produto da decomposição nos espectros extraídos da medida de TG-FTIR.^{128,133}

De acordo com o observado na Figura 39, na região de $1790\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ tem-se a banda que poderia remeter à porção acetamida, ácido acético ou ao grupo carboxílico proveniente da quebra do ácido graxo do polioliol, sendo então identificadas bandas que se apresentam na mesma região. Além destes, no espectro de 39,3 ($418,1^\circ\text{C}$) podem ser verificadas bandas de CO_2 e CO que poderiam estar associadas a gases da quebra de QP.^{128,133}

A literatura apresenta alguns gases como produtos da decomposição de poliuretanas derivadas de óleo de mamona, sendo observados: CO_2 , CO , isocianato de isopropila, isocianato de etila, ésteres alifáticos de 8 a 12 carbonos, etanol.²³⁻²⁴ Nestes estudos anteriores, os autores empregaram o polioliol a base de óleo de mamona e o pré-polímero. Dependendo da composição dos reagentes de partida na síntese de PU, o polímero poderá quebrar em diferentes moléculas.

A amostra de PU50QP50, Fig. 39, ao comparar os espectros de FTIR em diferentes tempos, podem ser vistas bandas que remetem ao CO_2 , CO , NH_3 , à ácidos carboxílicos decorrentes da quebra de graxos, ao benzeno isocianato e glicerol, que estão de acordo com os reagentes de partidas empregado na síntese desta PU compósito. Assim, comparando com os estudos anteriores, observa-se que são visualizadas porções que sugerem a moléculas com o grupo isocianato e a moléculas do polioliol utilizado, porém ao comparar com os espectros da biblioteca do equipamento e base de dados da literatura são sugeridas outras moléculas como produto da decomposição da amostra PU50QP50.^{131-132.}

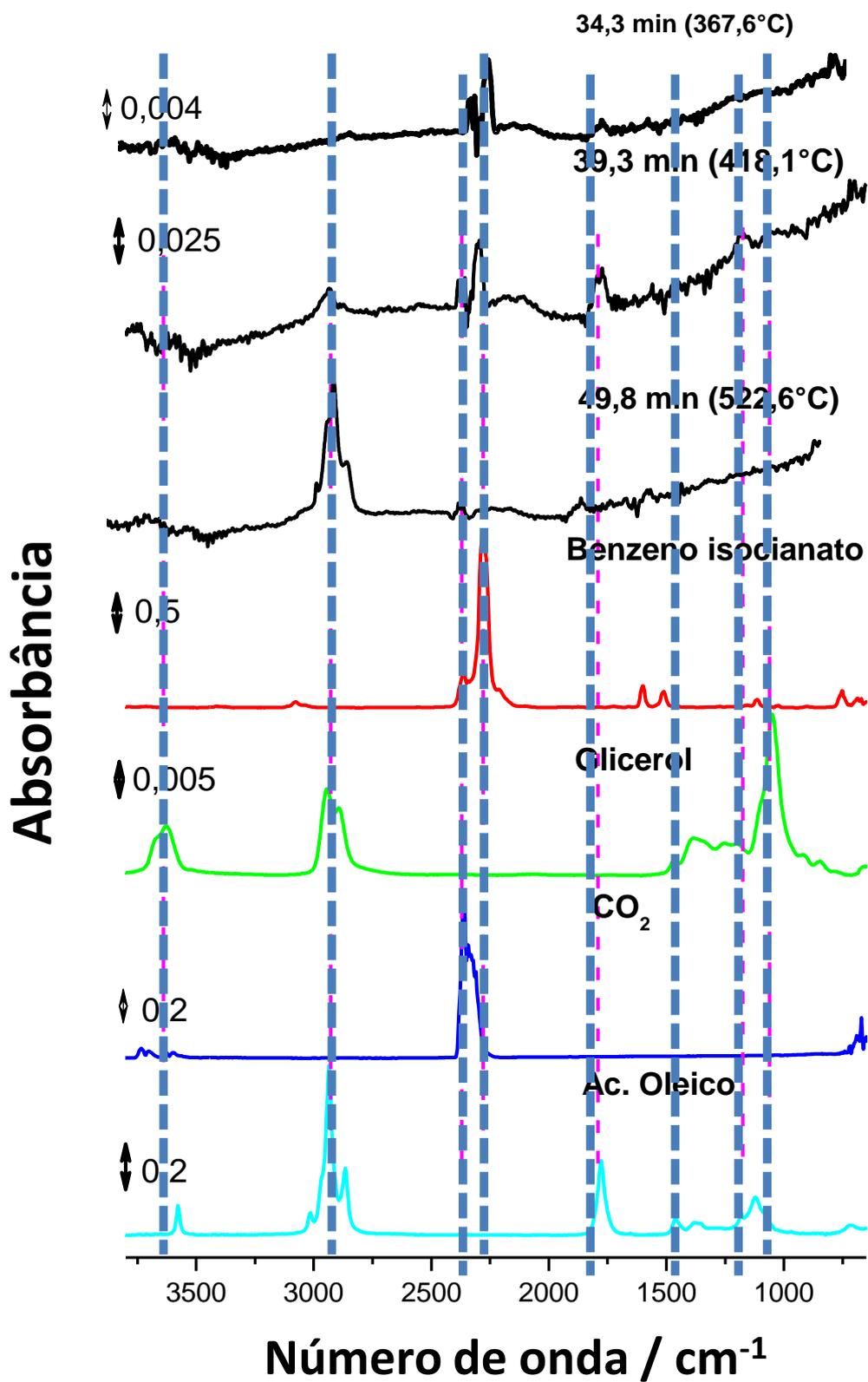


Figura 39. Comparação dos espectros de FTIR experimental com teóricos, (a) 39,3 min (418,1°C) e (b) 49,8 min (522,6°C).

3.12. Ensaio de tração

As curvas de tensão em função da formação dos compósitos foram obtidas a 25°C, sendo observados diferentes comportamentos mecânicos como apresentado na Figura 40.

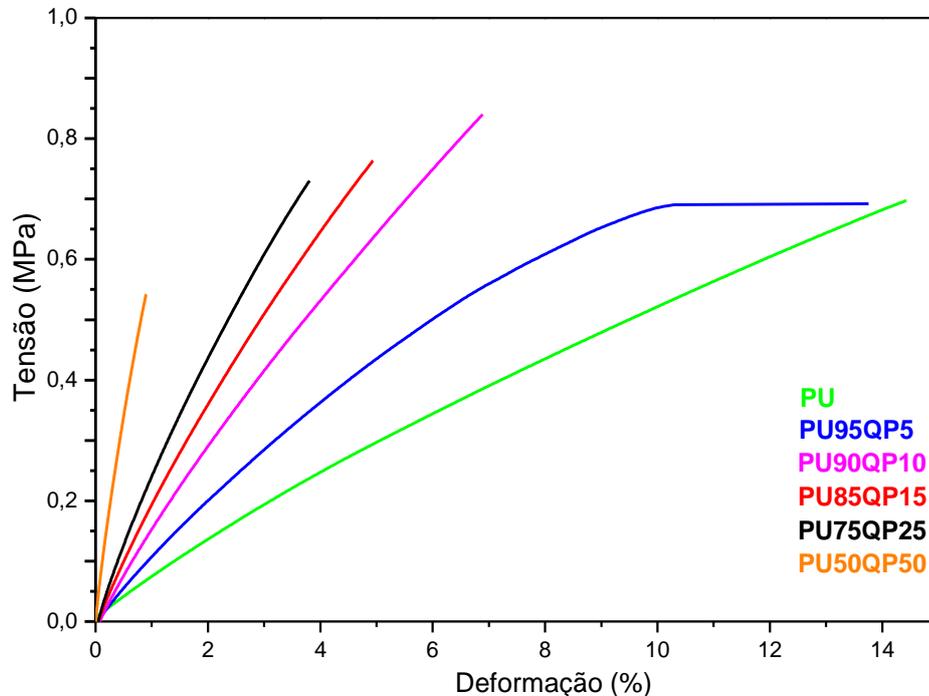


Figura 40. Curva de tensão em função da deformação obtida a 25 °C para as amostras PU e PUQP nas diferentes porcentagens.

Dessa forma, a partir da Figura 40, observou-se que a amostra PU, além de suportar uma variação de tensão de 0,69 MPa, sofreu deformação de cerca de 14 %. A presença de 5% (*m/m*) no material não alterou a propriedade mecânica, porém o aumento para 10% do biopolímero promoveu aumento na tensão para 0,83 MPa (PU90QP10), que passa a diminuir com o aumento no teor de QP chegando a 0,54 MPa na amostra PU50QP50, o que é compatível com a presença do biopolímero na composição.

Os perfis das curvas de tensão/deformação demonstraram variações nas suas inclinações, atingindo limite de escoamento (σ) diferente, tais valores podem ser visualizados na Tabela 18, assim como, os valores de deformação no limite de escoamento ($\% \epsilon$), módulos de elasticidade ou módulo de Young (*E*), além dos valores do tamanho variado de cada amostra (alongamento). O módulo de Young é obtido a partir da razão da tensão pela deformação no regime linear da cura. ^{9,23}

Tabela 18. Valores referentes aos testes de tensão/deformação realizados a 25°C

| Amostra | σ max (MPa) | % (ϵ) | E (MPa) | Alongamento Δl / mm |
|----------------|--|--------------------------------------|--------------------|---|
| PU | 0,69 | 14,4 | 0,04 | 1,60 |
| PU95QP5 | 0,68 | 10,2 | 0,06 | 2,00 |
| PU90QP10 | 0,83 | 6,89 | 0,12 | 1,10 |
| PU85QP15 | 0,76 | 4,94 | 0,15 | 0,83 |
| PU75QP25 | 0,73 | 3,81 | 0,19 | 0,61 |
| PU50QP50 | 0,54 | 0,90 | 0,60 | 0,16 |

3.13. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A morfologia das superfícies de amostras de PU, QP, PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75 foi observada usando-se microscopia eletrônica de varredura, exceto para QP que se apresenta na forma pó. As micrografias obtidas podem ser observadas nas Figuras 41 e 42, em diferentes magnificações.

A Figura 41(a) apresenta as micrografias na magnificação de 45x a qual permite observar que a QP contém estruturas na forma de placas irregulares lisas de dimensões acima de 100 μm , enquanto a PU evidencia superfície uniforme, com rugosidade e pontos circulares com diâmetros menores que 200 μm , distribuídos uniformemente na amostra como indicado pela seta verde, destacando a presença de espaços vazios, atribuídos à saída de gases formados durante a reação de polimerização.

Ainda na Fig. 41(a), observam-se as micrografias dos compósitos PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75. Verifica-se a presença de estruturas de placas irregulares distribuídas aleatoriamente na superfície de PU75QP25, as quais remetem à presença da QP, como indicado pela seta (amarela), além de cavidades indicadas pelas setas (verde) decorrentes da liberação de gases durante a reação. Para o PU50QP50 tem-se um aumento das estruturas granulares, características da presença de QP na matriz da PU, mantendo a distribuição aleatória como indicado pela seta (amarela), além do aumento quantidade de

cavidades como demonstrado pela seta (verde). Para PU25QP75, caso em que a QP está em maior quantidade em relação à PU, foi possível observar a presença da PU entre as placas da QP como aponta a seta amarela. Nota-se que há uma superfície irregular, com grandes lacunas e cavidades, que podem estar relacionadas com a ausência da QP, que não seria fixada na matriz.

As Figuras 41(b) e 41(c) de magnificação de 100x e 500x permitem as mesmas observações feitas acima, porém apresentam maior riqueza de detalhes da mistura polimérica entre PU e QP. Pode-se observar que as placas de QP permanecem lisas quando distribuídas na matriz de poliuretano, que a rugosidade da porção da PU se distribuiu entre as placas de QP, além das as cavidades provenientes dos gases formados serem destacadas.

Com a finalidade de observar o interior dos corpos de prova, também foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura de faces fraturadas das amostras de PU, PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75. A Figura 42 apresenta micrografias obtidas em duas magnificações.

No caso da PU, Fig. 42(a), verifica-se que o polímero apresenta estrutura tipo lamelar, compacta e uniforme na porção interior. Na borda, nota-se uma fissura indicada pela seta verde. Para a PU75QP25 observa-se a presença das partículas de QP dispostas aleatoriamente na matriz polimérica da PU, como indicado pela seta amarela. Há ainda, a presença de cavidades demonstradas pela seta verde, com diâmetros maiores que 100 μm , provavelmente devido à formação de gases durante a reação de polimerização. A estrutura é compacta e apresenta uniformidade.

O aumento da quantidade de QP na matriz polimérica da PU, como em PU50QP50 e PU25QP75, provoca o aumento do diâmetro das cavidades, mantendo a rugosidade interna e distribuição aleatória de QP, além de promover uma aparência menos uniforme ao material. A umidade contida no biopolímero explicaria o aumento nas cavidades.

A Fig. 42(b) na magnificação de 200x destaca os detalhes visualizados nas micrografias com magnificação de 68x. A imagem relativa à PU revela uma estrutura áspera, porém regular e uniforme e marcada pela presença de pequenas bolhas relativas à evolução de gases durante a polimerização, mas em pequenas quantidades.

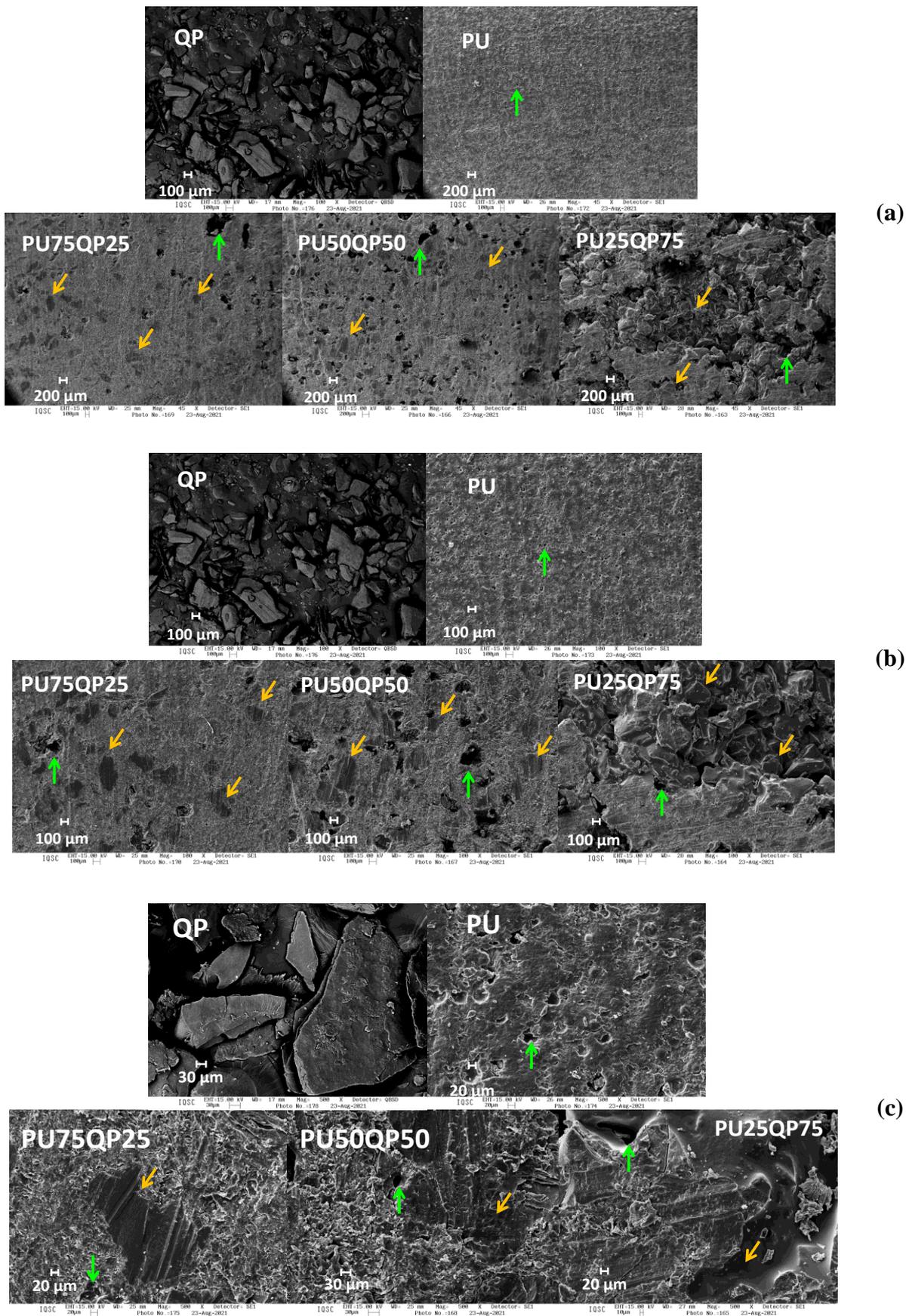
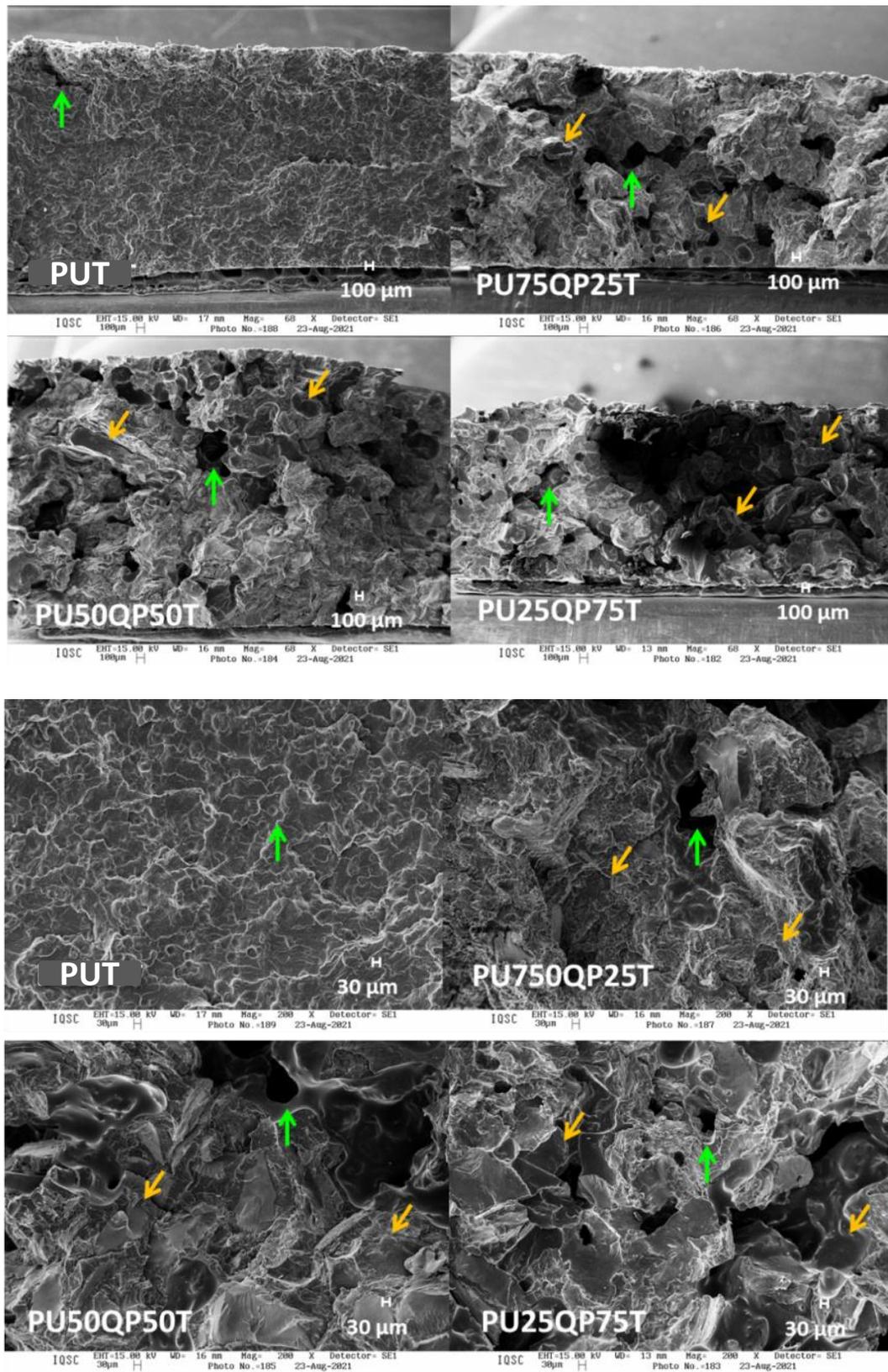


Figura 41. Micrografias Eletrônicas de Varredura das superfícies fraturadas das amostras sólidas de PU, PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75 e do pó de QP, nas magnificações (a) 45x, (b) 100x e (c) 500x.



(a)

(b)

Figura 42. Micrografias Eletrônicas de Varredura das amostras QP, PU, PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75 fraturadas nas magnificações de (a) 68x e (b) 200x.

Com a ampliação, a presença de QP foi evidenciada pelas setas amarelas e as cavidades pelas setas verdes, o aspecto das superfícies foi semelhante às apresentadas na Fig. 42(b). Observam-se que o interior desses compósitos PUQP encontram-se como uma mistura com duas fases sólidas, distribuídas aleatoriamente, com cavidades decorrentes da liberação de gases da reação de polimerização. Ao aumentar a quantidade de QP a morfologia inicial da PU foi modificada.

3.14. Ângulo de contato

Define-se ângulo de contato como ângulo formado quando um líquido é depositado na superfície do sólido ou outro líquido.¹³⁴⁻¹³⁶ De outra forma, o ângulo formado pela intersecção da interface sólido-líquido e a interface líquido-vapor pode ser obtido quando, geometricamente, é traçada uma linha tangente a partir do ponto de contato da interface líquido-vapor no formato da gota.¹³⁶

Dependendo das propriedades químicas do líquido, haverá um tipo de espalhamento característico sobre a superfície do sólido. Essas interações resultam das forças de coesão atrativas e repulsivas existentes entre as moléculas, isto é, forças intermoleculares e forças eletrostáticas. Dessa forma, a resultante das forças presentes entre as moléculas do próprio líquido como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, etc, e as forças atrativas ou repulsivas entre moléculas diferentes do líquido e do sólido vai determinar o ângulo de contato.^{134,136}

Verificam-se três diferentes tipos de ângulos, $\theta < 90^\circ$; $\theta = 90^\circ$ e $\theta > 90^\circ$. Um θ menor que 90° , demonstra um sólido hidrofílico e o líquido tende a se espalhar molhando a superfície do sólido. Quando acima de 90° o líquido não se espalha, ficando no formato de gota.¹³⁶

A forma da gota está relacionada à tensão superficial e forças externas como a gravitacional. Na gota, cada molécula aplica uma força sobre outras moléculas vizinhas porém, na superfície, a resultante das forças é diferente, gerando uma pressão interna na gota, promovendo uma contração na sua área superficial para manter a energia livre baixa. Na prática, a força gravitacional deforma a gota, de modo que a forma da gota é determinada pela combinação da tensão superficial e força da gravidade.^{134,136}

A Figura 43 apresenta os resultados das medidas de ângulo de contato realizadas para a PU e compósitos PUQP usando água, realizadas no regime estático e calculados com base

na Equação de Young-Laplace. A partir da medida de ângulo de contato, avalia-se o comportamento hidrofílico ou hidrofóbico do material.

De acordo com a Figura 43, observou-se que, tanto a PU, quanto os compósitos com diferentes porcentagens de PUQP, apresentaram a média do ângulo esquerdo e direito acima de 90°, evidenciando a característica hidrofóbica dos materiais. Os valores das medidas de ângulo de contato foram sumarizados na Tabela 19:

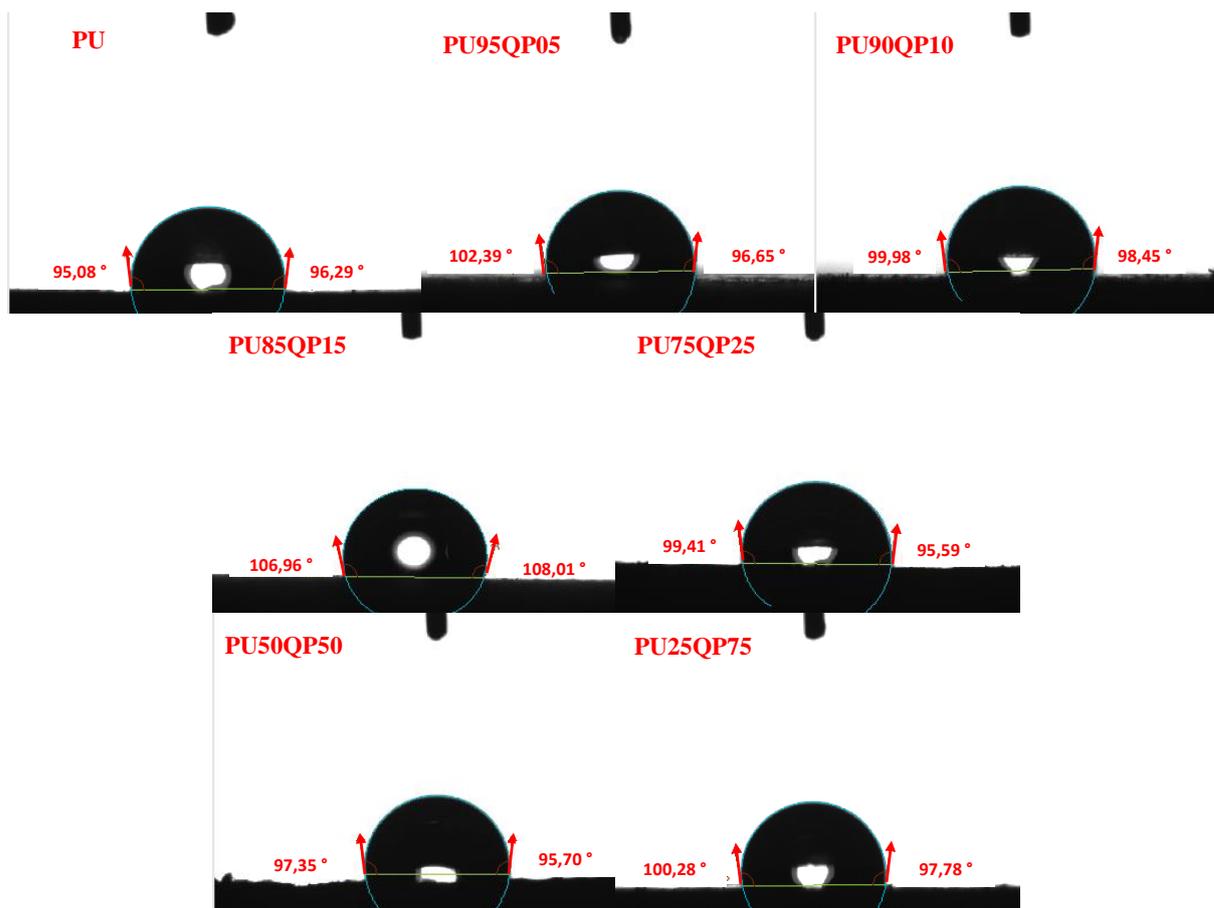


Figura 43. Medidas de ângulos de contato das amostras PU, PU95QP5, PU90QP10, PU85QP15, PU75QP25, PU50QP50 e PU25QP75.

Tabela 19. Valores dos ângulos de contato obtidos para as amostras de PUQP

| Amostra | Ângulo Direito | Ângulo Esquerdo |
|----------|-----------------------|-----------------------|
| PU | $95,3 \pm 0,4^\circ$ | $95,1 \pm 0,4^\circ$ |
| PU95QP5 | $97 \pm 3^\circ$ | $102 \pm 1^\circ$ |
| PU90QP10 | $99 \pm 1^\circ$ | $100 \pm 2^\circ$ |
| PU85QP15 | $108,0 \pm 0,3^\circ$ | $106,9 \pm 0,2^\circ$ |
| PU75QP25 | $95,6 \pm 0,4^\circ$ | $99,4 \pm 0,5^\circ$ |
| PU50QP50 | $96 \pm 1^\circ$ | $97 \pm 2^\circ$ |
| PU25QP75 | $97,8 \pm 0,2^\circ$ | $100,2 \pm 0,2^\circ$ |

A presença da quitosana na matriz de poliuretana não aumentou consideravelmente o ângulo de contato desses materiais compósitos PUQP. Houve um pequeno aumento da hidrofobicidade, porém a irregularidade na superfície da poliuretana foi aumentada, sendo verificado interstícios/cavidades microscópicas, reveladas pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, que são preenchidos por ar. O equipamento realiza a medida considerando o regime de Young-Laplace, isto é, a medida para uma superfície lisa homogênea, portanto, a presença da quitosana poderia aumentar a hidrofobicidade do material, visto que seus grupos hidroxila presentes no biopolímero podem ter reagido com os grupos NCO do MDI, formando redes entrecruzadas. Outra hipótese, as partículas de QP podem estar distribuídas de forma que seus grupo hidrofílicos ficaram menos expostos à superfície, sendo ressaltadas apenas as características hidrofóbicas da poliuretana.

Ao comparar os valores obtidos das medidas de ângulo de contato das PU e compósitos PUQP com os resultados listados na literatura de poliuretanas preparadas a partir de óleo de mamona, pode ser visto resultados semelhantes, apresentando características hidrofóbicas, com ângulos acima de 90°. ¹³⁷

Para uma aplicação biológica, o entendimento das propriedades superficiais, tal como a medida de ângulo de contato e molhabilidade, do compósito sintetizado é de suma importância, pois permite projetar como os fluídos biológicos podem interagir e se comportar quando em contato com o material.

3.15. Grau de intumescimento

As amostras de poliuretana e de poliuretana contendo as diferentes quantidades de quitosana foram submetidas a medidas de intumescimento para avaliar a capacidade de cada composição em absorver água, o que é um parâmetro importante em aplicações biológicas. Essas medidas foram feitas seguindo-se a norma ASTM D570¹¹⁷. A Figura 44 apresenta os resultados dos valores médios obtidos para as diferentes amostras PUQP das porcentagens de absorção de H₂O.

A porcentagem de massa de H₂O absorvida foi calculada a partir da Equação 14.

$$\% \text{ Massa H}_2\text{O absorvida} = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (14)$$

sendo m_{final} a massa final e $m_{inicial}$ a massa inicial da amostra.

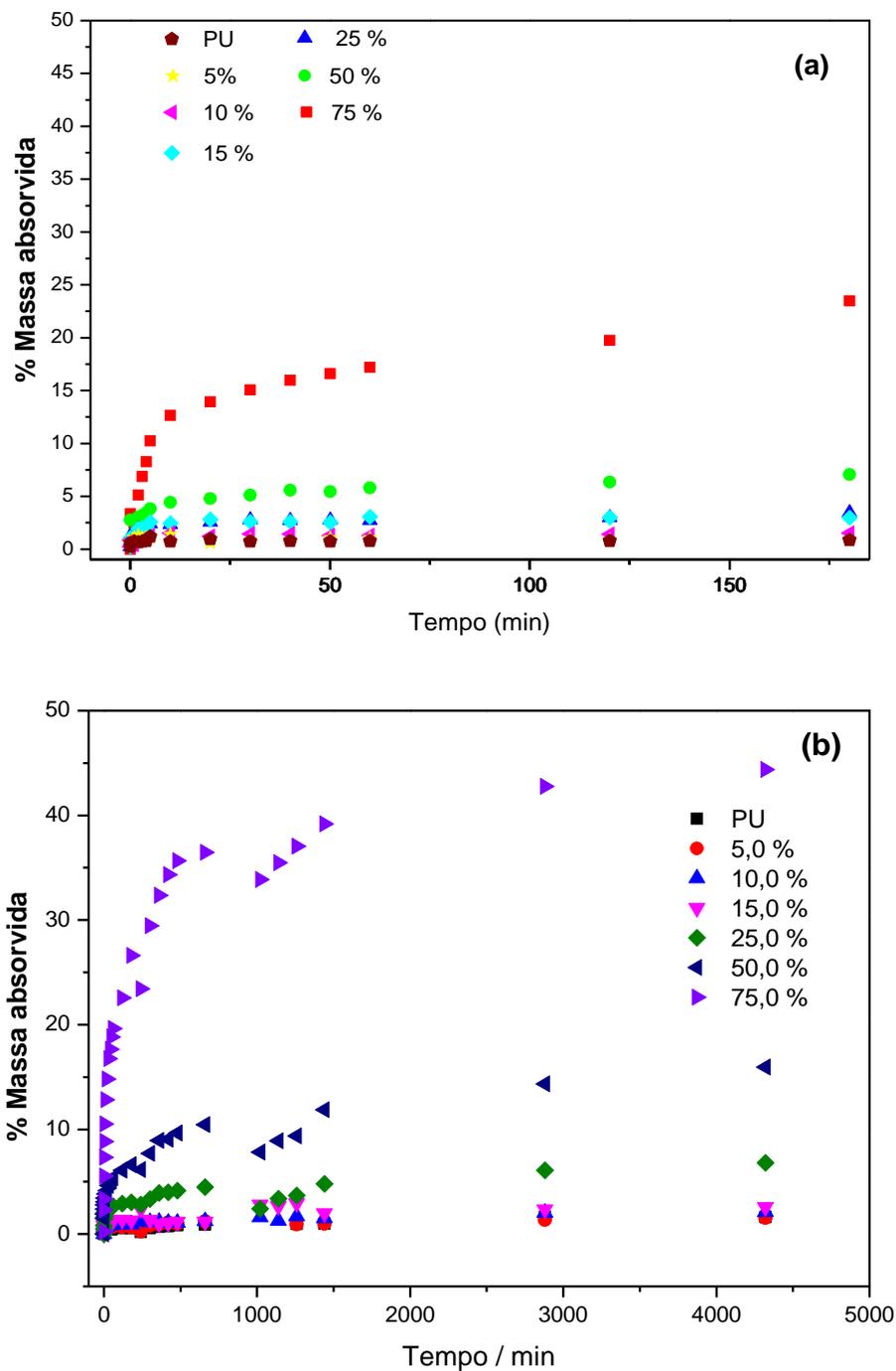


Figura 44. Curvas de intumescimento das amostras PUQP em diferentes porcentagens (a) monitorada por 3 horas e (b) monitoradas por 72 horas.

De acordo com a Figura 44(a), observa-se que, após 3 horas de acompanhamento, as amostras com maior porcentagem de QP, PU25QP75 (25,0%), PU50QP50 (5,0%) e PU75QP25 (2,5%), absorveram maior porcentagem de H₂O, enquanto que as amostras com menor porcentagem de QP, PU85QP15, PU90QP10, PU95QP5 e PU, suas curvas absorveram

aproximadamente 2,5 % de H₂O. Isso é razoável pois a quitosana apresenta grande capacidade de absorver água.

A Figura 44(b) também apresenta o comportamento de absorção dos compósitos PUQP após decorrido o período de 72 horas. Pode-se observar que, quanto maior a porcentagem de QP, ocorreu um aumento de absorção de H₂O. A PU25QP75 absorveu aproximadamente 45 %, a PU50QP50 aproximadamente 16 % e a PU75QP25 aproximadamente 7 %, enquanto as demais mantiveram a absorção em torno de 2,5 %.

A poliuretana estequiométrica tem teoricamente todos seus grupos –OH reagidos com o diisocianato MDI, conferindo uma característica hidrofóbica ao material. Entretanto, ao misturar a quitosana no polioliol, o material teve seu caráter hidrofílico aumentado, visto que na cadeia biopolimérica da quitosana encontram-se grupos hidrofílicos, permitindo maior difusão da H₂O e intumescimento. Esse comportamento foi observado ao passo que ocorreu um aumento na porcentagem de QP.^{9,23}

3.16. Ensaio de citotoxicidade

A metodologia utilizada permite classificar as amostras em grupos, segundo as medidas dos halos formados a partir das células. A classificação qualitativa foi feita com base no parâmetro quantitativo do tamanho dos halos, segundo a Tabela 20.¹³⁸

Tabela 20. Graus de citotoxicidade para classificação das amostras⁸⁵

| Grau | Citotoxicidade | Zona de citotoxicidade |
|------|----------------|---|
| 0 | Ausência | Ausência de descoramento sob a amostra |
| 1 | Leve | Zona de descoramento limitada à área sob a amostra |
| 2 | Branda | Zona de descoramento a partir da amostra até 0,5 cm |
| 3 | Moderada | Zona de descoramento a partir da amostra entre 0,5 a 1,0 cm |
| 4 | Severa | Zona de descoramento maior que 1,0 cm |

Na literatura é bem estabelecido que experimentos com linhagens celulares facilitam a reprodutibilidade dos resultados e são comumente utilizados em ensaios de citotoxicidade.¹⁴⁰

Os ensaios celulares foram realizados com fibroblasto de ratos L-929. Esta linhagem é recomendada pela ISO 10993-5, sendo comumente utilizada em estudos de biocompatibilidade.¹³⁹

Considerando toda a discussão dentro da sociedade científica em relação à utilização de animais para testes de substâncias, os testes *in vitro* comumente precedem os testes *in vivo*.¹⁴⁰ Os métodos para avaliação de citotoxicidade são reprodutíveis e de custo relativamente baixo. Apesar disto, constata-se que os resultados *in vitro* não são exatamente os mesmos que *in vivo*. Ainda assim, é válido ter em mente que um material que apresente alta citotoxicidade celular provavelmente será tóxico aos tecidos, sendo necessários estudos *in vivo* em etapas mais avançadas de avaliação do material.¹⁴⁰

3.16.1. Método de difusão em ágar

Antes de iniciar o experimento propriamente dito, a viabilidade celular foi avaliada verificando-se a presença de mais de 90% de células viáveis. A seguir, analisou-se qualitativamente o nível citotóxico dos sistemas líquido cristalinos.

A citotoxicidade dos materiais foi avaliada pela formação de halo ao redor do disco de membrana testado. Os halos foram medidos com grade milimétrica e paquímetro. O halo formado foi dividido em 4 quadrantes ao redor de sua circunferência e sua extensão foi mensurada. A extensão das áreas descoradas por quadrante (Q) foi apresentada na Tabela 21.

As médias quantitativas de citotoxicidade obtidas para cada sistema foram interpretadas de acordo com a Tabela 20, classificação do grau de citotoxicidade, para obtenção dos resultados qualitativos e os estes resultados foram apresentados na Tabela 22.

De acordo com o teste de citotoxicidade, os compósitos que apresentaram menor citotoxicidade, quando testadas em células de fibroblastos, foram as PU90QP10, PU85QP15, PU50QP50, PU25QP75, que com base na Tabela 20, apresentaram citotoxicidade em grau leve, as demais apresentaram grau brando. Esses materiais apresentaram propriedades que os sugerem promissores para futuras aplicações na preparação de dispositivos médicos.

Tabela 21. Valores obtidos nos testes citotoxicidade das amostras de PUQP

| SISTEMA | ÁREA DESCORADA | POÇO 1 | | | | POÇO 2 | | | | POÇO 3 | | | |
|---------------------|-----------------------|---------------|-----|-----|-----|---------------|-----|-----|-----|---------------|-----|-----|-----|
| Controle (+) | Quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 1,1 | 1,2 | 1,0 | 1,2 | 1,2 | 1,5 | 1,2 | 1,0 | 1,0 | 1,4 | 1,3 | 1,3 |
| | média dos valores | 1,1 | | | | 1,2 | | | | 1,2 | | | |
| | média final | | | | | 1,2 | | | | | | | |
| Controle (-) | quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | média dos valores | 0 | | | | 0 | | | | 0 | | | |
| | média final | | | | | 0 | | | | | | | |
| PU | quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | média dos valores | 0,3 | | | | 0,3 | | | | 0,3 | | | |
| | média final | | | | | 0,3 | | | | | | | |
| PU95QP5 | quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| | média dos valores | 0,4 | | | | 0,4 | | | | 0,4 | | | |
| | média final | | | | | 0,4 | | | | | | | |
| PU90QP10 | quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| | média dos valores | 0,2 | | | | 0,2 | | | | 0,2 | | | |
| | média final | | | | | 0,2 | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| PU85QP15 | quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| | média dos valores | 0,3 | | | 0,3 | | | 0,2 | | | | | |
| | média final | 0,3 | | | | | | | | | | | |
| PU75QP25 | quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 |
| | média dos valores | 0,4 | | | 0,4 | | | 0,3 | | | | | |
| | média final | 0,4 | | | | | | | | | | | |
| PU50QP50 | quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | média dos valores | 0,3 | | | 0,3 | | | 0,3 | | | | | |
| | média final | 0,3 | | | | | | | | | | | |
| PU25QP75 | quadrante | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| | extensão (em mm) | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,4 |
| | média dos valores | 0,3 | | | 0,4 | | | 0,3 | | | | | |
| | média final | 0,3 | | | | | | | | | | | |

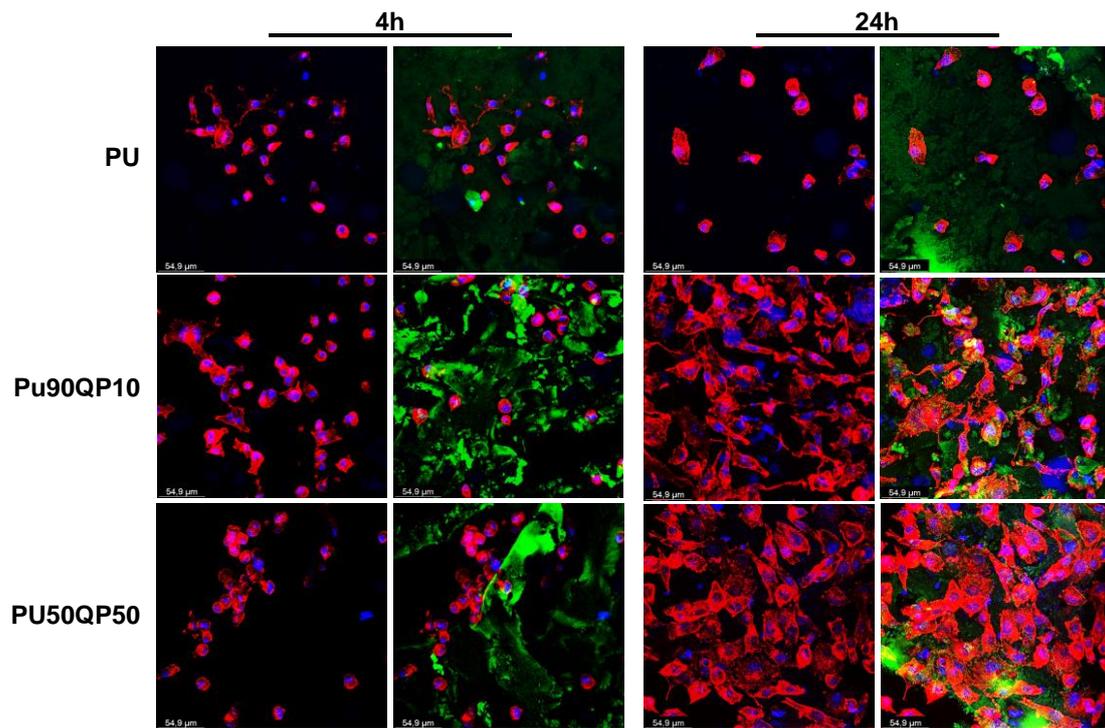
Tabela 22. Resultados qualitativos de citotoxicidade obtidas para os sistemas estudados

| Sistema | Média final do halo (cm) | Citotoxicidade |
|-------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Controle + | 1,2 | severa |
| Controle - | 0 | ausência |
| PU | 0,3 | leve |
| PU95QP5 | 0,4 | branda |
| PU90QP10 | 0,2 | leve |
| PU85QP15 | 0,3 | leve |
| PU75QP25 | 0,4 | branda |
| PU50QP50 | 0,3 | leve |
| PU25QP75 | 0,3 | leve |

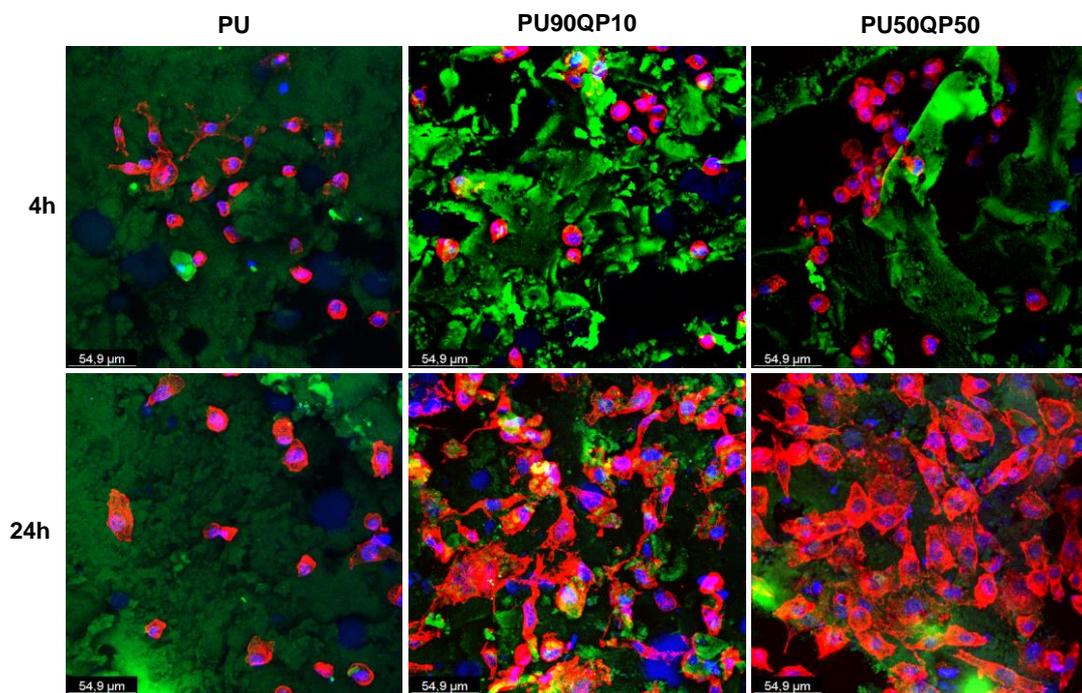
3.17. Adesão celular

A interação do material com as células é um fenômeno necessário para processos de regeneração. Neste estudo foi averiguada, por microscopia de fluorescência, a adesão celular após o contato com as diferentes superfícies. Uma boa adesão celular normalmente acontece em duas etapas: adesão precoce (com cerca de 4h de contato) e espraiamento (com 24h).

Na Figura 45, podem ser visualizadas as imagens de microscopia de fluorescência das amostras PU, PU90QP10 e PU50QP50, extraídas após o período de adesão celular de 4 e 24 horas. A Fig. 45(a) apresenta imagens com e sem filtro verde não aparecendo a autofluorescência da superfície do material, enquanto na Fig. 25(b) observa-se as superfícies sem filtro e ampliadas.



(a)



(b)

Figura 45. Imagens obtidas de microscópio confocal dos resultados de imunofluorescência das amostras PU, PU90QP10 e PU50QP50, quando testada a adesão celular após cultivo de L929, utilizando o marcador de actina citoesquelética.

Para realizar a análise de fluorescência, foi necessária a escolha de marcadores fluorescentes, definidos como ligantes a qualquer molécula de interesse conjugados com o fluorocromo, composto fotossensível usado para detecção de tal molécula.119,141

Contudo, notamos nas primeiras análises que as amostras PU, PU90QP10 e PU50QP50 apresentaram autofluorescência (forte no comprimento de onda em 488 nm, verde; em 546 nm, laranja e mais fraca em 350 nm, azul) limitando para escolha de fluorocromos com emissão nestes comprimentos de onda, impossibilitando por ex. a utilização dos marcadores convencionais utilizados nos testes *live and dead* para citotoxicidade, células vivas (calceína, verde em 488) e células mortas (iodeto de propídeo, vermelha em 546), que teriam sobreposição de absorção e emissão com a autofluorescência da superfície da amostra.

Para contornar esse problema, foi empregado um marcador para proteína globular actina citoesquelética presente no citoesqueleto de organismos eucariontes, chamado faloidina, com fluorocromo conjugado que fluoresce em 647 nm (região do infravermelho próximo), e, portanto, não interfere na autofluorescência das amostras. Portanto, esses experimentos foram feitos utilizando dois marcadores: (i) faloidina conjugada com fluorocromo e representada em vermelho; (ii) DAPI (4',6'-diamino-2-fenil-indol) representado em azul, mais uma terceira fluorescência verde, devida a própria autofluorescência da amostra.

Sendo assim, nas Figs. 45(a) e 45(b) podem ser observados: em verde a superfície da amostra, em azul os núcleos celulares e em vermelho o citoesqueleto das células de L929 que delimita o contorno da célula e, portanto, a área que ela ocupa em cima do material. Vale ressaltar que quanto mais superfície a célula ocupa em cima da amostra (fenômeno do espreadimento), mais o material é considerado adequado para aplicações biomédicas.

A Fig. 45(a) e 45(b) apresentam as imagens obtidas de uma prancha após a adesão celular passado um período de 4 e 24 horas. Quando se analisam as três amostras após a adesão de 4 horas, nas imagens com fluorescência verde ficaram totalmente evidentes a autofluorescência das superfícies das amostras PU90QP10 e PU50QP50, enquanto uma menor fluorescência foi observada na amostra PU.

Além disso, nas amostras PU, PU90QP10 e PU50QP50 se verificam que a quantidade de célula aderida sobre a superfície foi menor e apresentando uma morfologia mais

arredondada na PU comparada com as demais amostras. Pode se observar também que algumas células, nas imagens obtidas pela sobreposição dos três filtros, foram cobertas nas superfícies das amostras, indicando possivelmente que estas entraram nos poros do material.

Passado o período de 24 horas de contato amostra/cultivo celular, foram observadas mudanças significativas nas superfícies das amostras PU90QP10 e PU50QP50, destacando a um maior número e maior espraiamento celular sobre tais superfícies. Dessa forma, esse comportamento indica que as células aderem sobre a superfície nas duas composições e, sobretudo, induzem a proliferação celular, possibilitando a utilização destas composições como base para a preparação de biomaterial com propriedades de regeneração celular que é foco do estudo presente estudo.

Em contrapartida, a PU sem a presença da QP não induziu a proliferação celular não sendo interessante para possível utilização como matéria prima de formação de um biomaterial com propriedades de regeneração celular (potencial cicatrizante).

A maior adesão celular nas amostras de PU90QP10 e PU50QP50 pode estar relacionada aos grupos químicos presentes nas proteínas de membrana, da dupla camada lipídica (grupos laterais de aminoácidos com característica polares), que apresentam densidade de carga que possibilitam interações secundárias (Forças de Van der Waals e ligação de hidrogênio) com grupos presentes na estrutura de cadeia de QP (grupos: $-NH_2$, $-OH$), quando em contato das superfícies das amostras com o cultivo celular. A amostra de PU apresenta uma superfície com características apolar, não interagindo com os grupos polares presentes na membrana plástica da célula.

CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANAS E SEUS COMPÓSITOS COM QUITOSANA NA FORMA DE MATERIAIS EXPANDIDOS

4.1. Preparação de materiais expandidos à base de poliuretanas e seus compósitos com quitosana

Materiais expandidos, contendo vazios, podem ser usados como curativos com a possibilidade de manter a umidade nos ferimentos e conter soluções de fármacos, que podem acelerar o processo de cura, introduzir antibióticos e anti-inflamatórios, entre tentar outras possibilidades. Assim, um material expandido à base de poliuretana foi preparado usando o mesmo polioliol do capítulo anterior, à base de OM, EG, TEA e como diisocinato o MDI, nas formas de PU e seus compósitos contendo diferentes teores de quitosana. A Fig. 46 apresenta imagens da PU expandida (PUE) e dos compósitos (PUXQPEY), sendo X o teor de PU e Y o teor de quitosana. O agente expensor empregado foi a própria TEA.

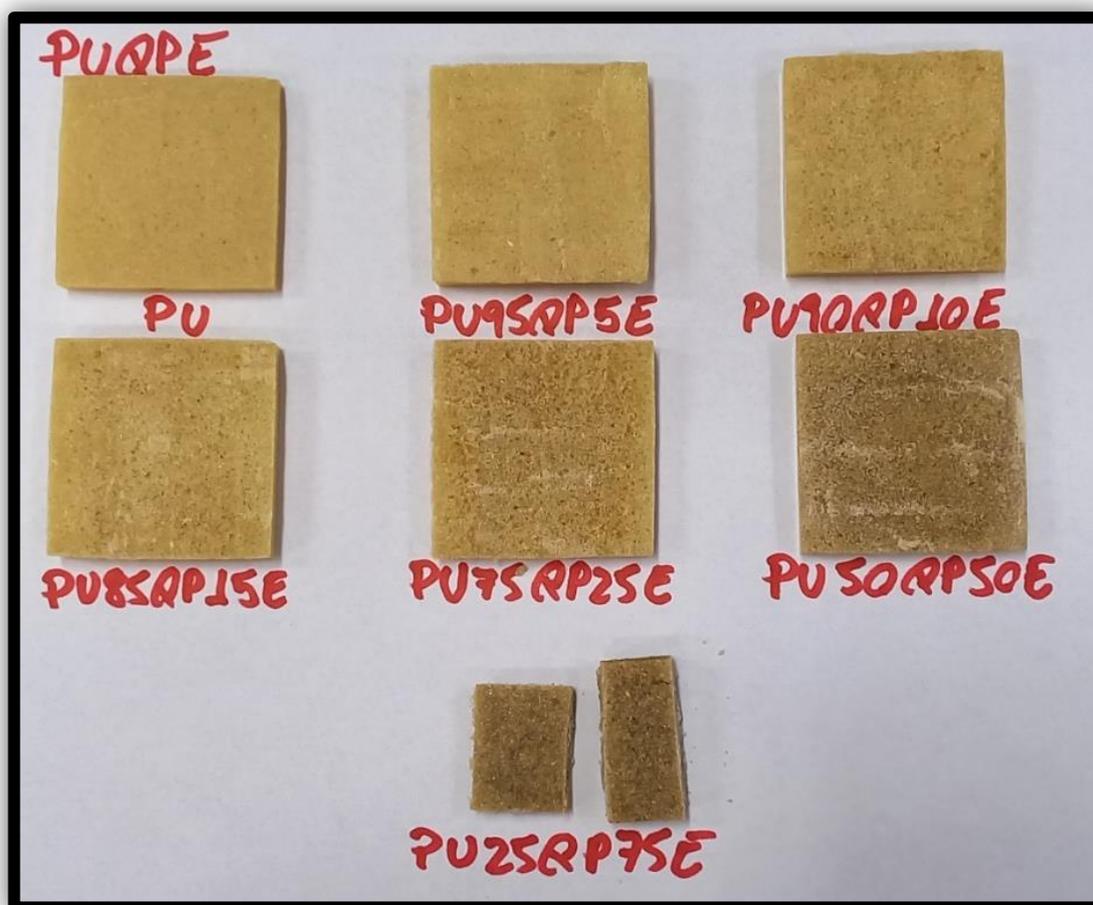


Figura 46. Fotografia mostrando aspecto físico da poliuretano expandido (PUE) e dos compósitos expandido PU/Quitosana com diferentes proporções. PUXQPEY em que X é o teor de PU e Y é o teor de QP.

De acordo com a imagem, Fig. 46, macroscopicamente, observam-se poros decorrente da saída de gases no processo de expansão, com estruturas características de materiais expandidos. Esses materiais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e térmicas, além de sua morfologia ter sido observada via microscopia eletrônica de varredura. Além destes, ensaio de tensão, testes de ângulo de contato e intumescimento foram realizados. Nas seções a seguir são apresentados esses resultados.

4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, no modo reflectância total atenuada – FTIR-ATR

A Figura 47 apresenta os espectros de FTIR-ATR obtidos a partir das diferentes amostras de PUE e seus compósitos PUxQP_yE na forma expandida.

A partir desses espectros observa-se que, à medida que aumenta a quantidade de QP no compósito, modificações nas bandas de absorção em 3500-2900 cm⁻¹ e em 1700-1300 cm⁻¹, regiões que ocorrem as vibrações decorrentes dos estiramentos e deformações dos grupos: O-H, N-H, C=O, C-N.^{9,23,61,69-70,107,142-145}

Além disso, a presença de QP na matriz da PU, interfere no processo da polimerização, visto que ainda observa-se a banda característica do grupo N=C=O, decorrente do diisocianato, que não reagiu totalmente, que se apresenta em baixa intensidade. Os valores correspondentes às principais bandas de absorção podem ser vistos na Tabela 23.

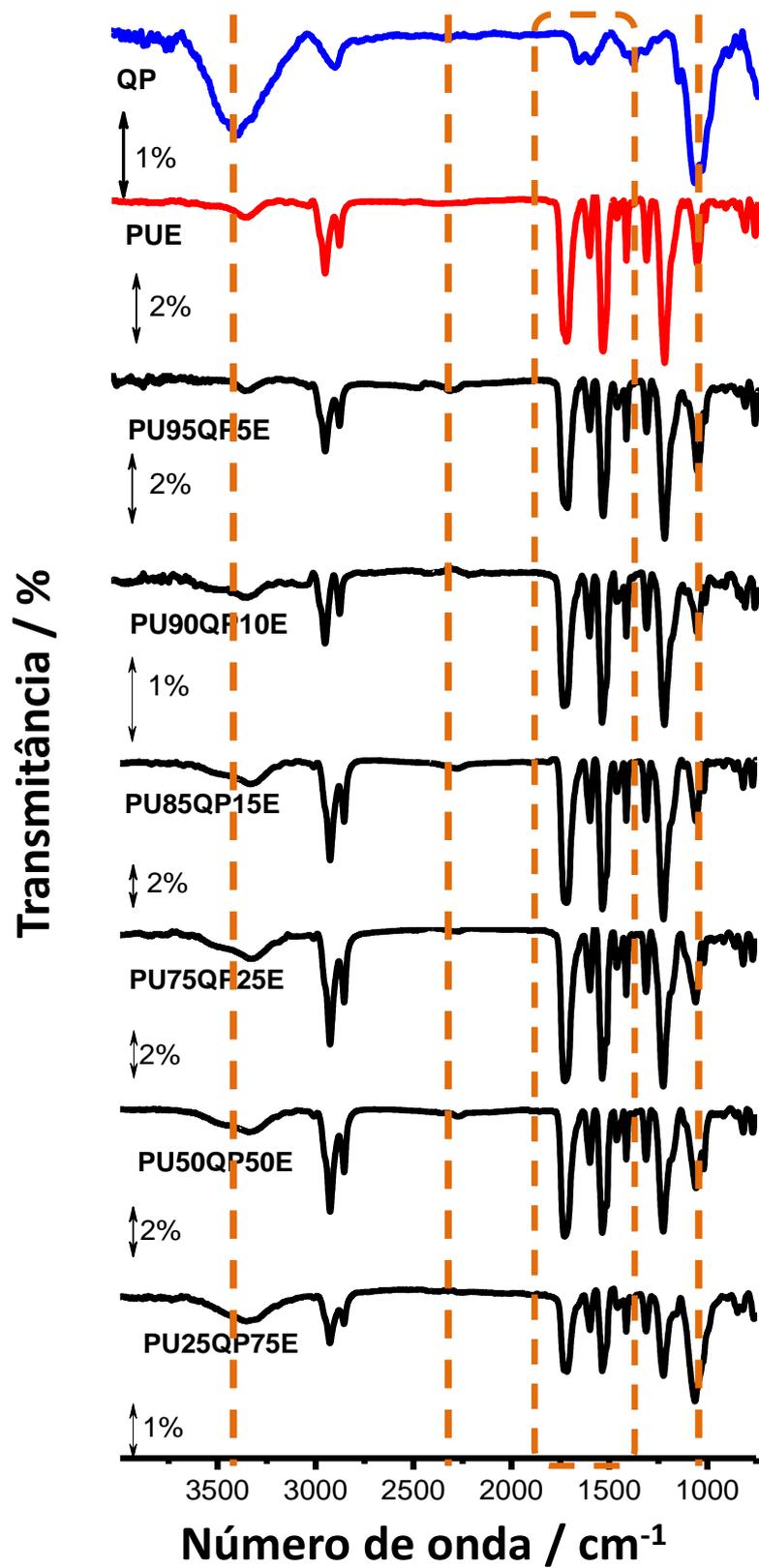


Figura 47. Espectros de ATR-FTIR dos reagentes de partida QP e PU e seus compostos PUxQPxE em diferentes porcentagens, na forma expandida.

Tabela 23. Informações referentes aos espectros de ART-FTIR das amostras PU e QP

| Número de onda / cm⁻¹ | PU | QP |
|---|----------------|-----------------------|
| 3600-3100 | v N-H | v O-H e v N-H |
| 2916 e 2877 | v C-H | v C-H |
| 2269 | δ N=C=O | - |
| 1715 | δ C=O | - |
| 1658 | - | δ C=O |
| 1600 e 1598 | δ N-H | δ N-H |
| 1549 e 1526 | δ C-O | δ C-N |
| 1453 | v C-H | |
| 1425 | - | δ C-N |
| 1381 | - | CH₃ |
| 1319 | δ C-N | δ C-N |
| 1153 | - | v C-O-C |
| 1101 e 1029 | - | δ C-OH |
| 1066 | v C-O-C | - |
| 889 | - | δ -C-H |

Contudo, quando comparada a Fig. 47 com a Fig. 22, verificou-se o mesmo comportamento do compósito. Ambos os espectros evidenciaram modificações nos perfis das bandas nas mesmas regiões citadas no parágrafo anterior. Embora, a banda de referente à deformação do grupo N=C=O esteja mais evidente nos espectros com diferentes porcentagens de MDI, na Fig. 22, tem-se a formação do polímero. Desse forma, a PUE e seus compósitos PUQPE foram preparados com sucesso, tendo resultados similares aos observados para aos polímeros do Capítulo 3.^{9,23,61,69-70,107,142-145}

4.3. Análise térmica

4.3.1. Termogravimetria (TG)

A Figura 48 apresenta as curvas TG/DTG e DTA obtidas para amostras dos compósitos de PUxQPxE. Os resultados quantitativos de perda de massa, intervalo de temperatura e picos foram DTA resumidos na Tabela 24.

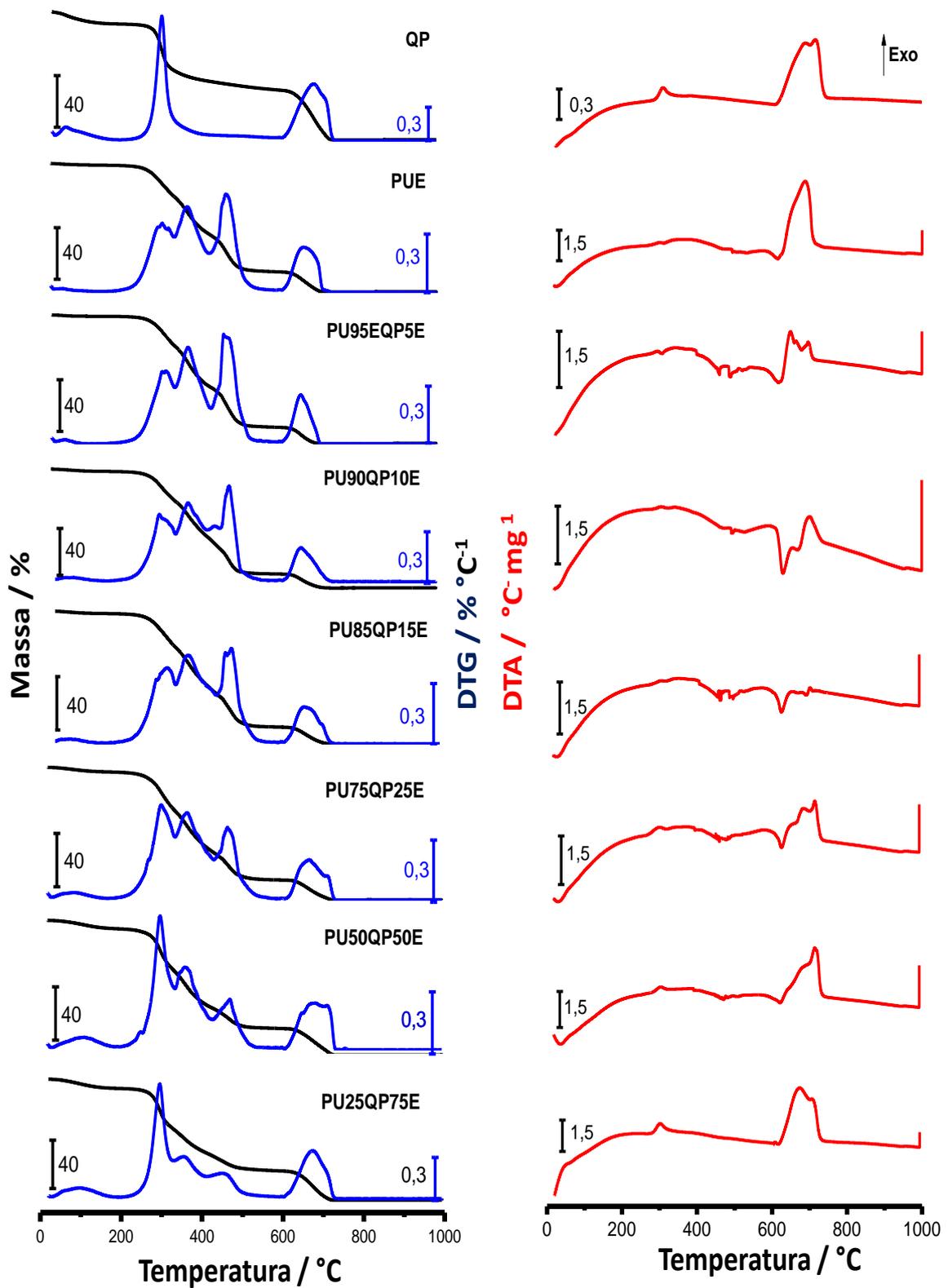


Figura 48. Curvas TG/DTG e (b) DTA dos compostos PU_xQP_yE na forma expandida. As curvas foram obtidas sob atmosfera de N₂ e ar, massa de amostra de aproximadamente 7,0 mg, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, vazão de 50 mL min⁻¹ e suporte de amostra em α -alumina.

As curvas TG/DTG da PU já foram discutidas na seção 3.9, enquanto a curva da QP já foi também discutida na seção 3.10, respectivamente. A presença da decomposição de QP foi percebida na curva das PUXQP_yE, à medida que se aumenta a intensidade do segundo pico DTG nas diferentes variações. Assim como a diminuição do terceiro e quarto pico DTG evidencia a diminuição da quantidade de PU nos compósitos. As curvas DTA são similares para os PUXQP_yE, sendo a presença de QP melhor observada à medida que se aumenta a quantidade do biopolímero na composição. A segunda, terceira e quarta etapas se apresentam sobrepostas, mas puderam ser atribuídas de acordo com a literatura.^{9,18,21,23,69-70}

Quando comparada a Fig. 48 com a Fig.31 verifica-se que, a intensidade do quarto pico DTG, foi maior na Fig. 31, enquanto que na Fig, 18 a intensidade do terceiro pico DTG que foi maior. Isso significa que a maior porcentagem das estruturas expandidas formadas parecem suportar maiores temperaturas até sua decomposição. Esse comportamento, talvez, pode esta associado ao isolamento térmico provocado pelos bolsões de ar, que prejudicam a condutividade térmica através do compósito.

Além disso, a forma dos picos DTG foram diferentes, isto é, apresentaram maior definição, isso pode sugerir maior homogeneidade de estrutura que passa pela temperatura de decomposição nessas etapas.

Quando comparados os valores de estabilidade térmica inicial, as amostras PUE, PU95QP5E, PU90QP10E, PU85QP15E apresentaram menores estabilidades térmica de 150-170°C, quando comparadas as mesmas composições das amostras PUQP, não expandidas. As amostras de PU75QP25E, PU50QP50E e PU25QP75E tiveram seus valores de estabilidade térmica em torno de 200°C, sendo correspondentes aos valores observados para os compósitos PUQP. Essas informações podem ser vistas comparando as Tabelas 15 e 24.

Tabela 24. Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA das amostras de expandidas de PU e compósitos PUQP

| Amostra | Eventos (Atmosfera de N ₂ e ar) | TGA/DTG | | DTA |
|----------|--|------------------|----------------------|----------------------------------|
| | | Temperatura / °C | Perda de massa/ % | Temperatura de Pico/°C |
| PU | 1ª perda | 17,56-168,8 | 1,49 | 65,5 (↓) |
| | 2ª perda | 168,5-330,2 | 24,3 | 259,5 (↓); 308,1 (↓) |
| | 3ª perda | 330,2-418,3 | 29,3 | - |
| | 4ª perda | 418,3-590,5 | 29,2 | 463,1 (↓); 530,3 (↓); |
| | 5ª perda | 590,5-725,4 | 15,5 | 610,2 (↓); 682,9 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,36 | |
| PU95QP5 | 1ª perda | 20,39-157,9 | 1,13 | 41,48 (↓); |
| | 2ª perda | 157,9-330,2 | 22,9 | 270,3 (↓); 303,9 (↓); |
| | 3ª perda | 330,2-421,7 | 32,0 | 367,6 (↓); |
| | 4ª perda | 421,7-589,2 | 31,0 | 456,5 (↓); 485,3 (↓); 517,1 (↓); |
| | 5ª perda | 589,2-705,8 | 12,6 | 612,0 (↓); 645,0 (↑); 658,8 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,34 | 691,8 (↑); |
| PU90QP10 | 1ª perda | 17,88-164,0 | 2,09 | 39,67 (↓) |
| | 2ª perda | 164,0-333,5 | 25,5 | 278,1 (↓); 320,7 (↓); |
| | 3ª perda | 333,5-412,9 | 30,0 | - |
| | 4ª perda | 412,9-586,4 | 31,6 | 467,9 (↓); 489,5 (↓); 522,5 (↓); |
| | 5ª perda | 586,4-735,6 | 11,9 | 624,0 (↓); 663,0 (↓); 696,1 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,05 | |
| PU85QP15 | 1ª perda | 17,57-147,1 | 2,01 | 45,08 (↓) |
| | 2ª perda | 147,1-334,9 | 25,8 | 280,5 (↓); 320,1 (↓); |
| | 3ª perda | 334,9-437,9 | 35,2 | - |
| | 4ª perda | 437,9-576,3 | 24,4 | 460,1 (↓); 496,7 (↓); 525,5 (↓); |
| | 5ª perda | 576,3-726,1 | 12,7 | 625,2 (↓); 670,3 (↓); 690,1 (↓); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,01 | 702,7 (↑); |
| PU75QP25 | 1ª perda | 18,23-175,5 | 3,68 | 72,10 (↓) |
| | 2ª perda | 175,5-334,2 | 29,5 | 267,9 (↓); 319,5 (↓); |
| | 3ª perda | 334,2-428,5 | 31,2 | 395,2 (↓); |
| | 4ª perda | 428,5-587,8 | 20,6 | 453,5 (↓); 484,7 (↓) |
| | 5ª perda | 587,8-732,9 | 15,0 | 625,8 (↓); 664,8 (↓); 700,9 (↓); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,13 | 712,9 (↑); |

-continua-

-continuação-

| | | | | |
|-----------------|----------|-------------|------|--|
| PU50QP50 | 1ª perda | 17,52-194,5 | 6,49 | 66,70 (↓); |
| | 2ª perda | 194,5-333,5 | 32,6 | 252,9 (↓); 279,9 (↓); 301,5 (↑); |
| | 3ª perda | 333,5-425,1 | 27,1 | 393,4 (↓); |
| | 4ª perda | 425,1-579,9 | 15,1 | 471,5 (↓); 482,3 (↓); 508,7 (↓) |
| | 5ª perda | 579,9-741,0 | 20,1 | 622,2 (↓); 651,6 (↓); 697,8 (↓); 713,5 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,35 | |
| PU25QP75 | 1ª perda | 19,91-197,9 | 7,71 | 63,10 (↓) |
| | 2ª perda | 197,9-330,8 | 33,8 | 275,7 (↓); 303,3 (↑); |
| | 3ª perda | 330,8-414,2 | 19,7 | - |
| | 4ª perda | 414,2-591,2 | 14,3 | 461,9 (↓); |
| | 5ª perda | 591,2-743,1 | 24,1 | 616,2 (↓); 673,8 (↑); 706,3 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,36 | |

* ↓ = (endotérmico); ↑ = (exotérmico);

4.3.2. Análise dinâmica mecânica (DMA)

A Figura 49 apresenta as curvas de DMA para os compósitos PUxQP_yE, realizadas para confirmar a transição vítrea, visto que as curvas DSC utilizadas para os compósitos PUQP não evidenciaram, claramente, o processo de T_g desses polímeros. Nessa Fig. 49, a curva do módulo de perda, E' (preta), módulo de armazenamento, E'' (vermelho) e tan δ (azul) em função da temperatura. A temperatura de transição vítrea foi obtida pelo pico da curva de tan δ.

De acordo com a Figura 49, observa-se que, à medida que o módulo de armazenamento (E'') diminui, há uma diminuição concomitante do módulo de perda (E'). A relação entre esses dois parâmetros em função da temperatura fornece a curva de tan-δ, cujo máximo representa a temperatura de transição vítrea.

A presença da transição vítrea sugere um material amorfo, cujas cadeias poliméricas se acomodam no aquecimento. Os valores dos módulos de armazenamento e de perda, bem como as temperaturas de transição vítrea podem ser vistas na Tabela 25. Observa-se que a PU expandida apresenta uma T_g de 34,8 °C, que diminui à medida em que se adiciona quitosana ao compósito, atingindo um mínimo de 8,56 °C quando a composição contém 50% de quitosana (PU50QP50E). A T_g volta a aumentar para 18,5 °C quando a composição contém 75% de quitosana (PU25QP75E).

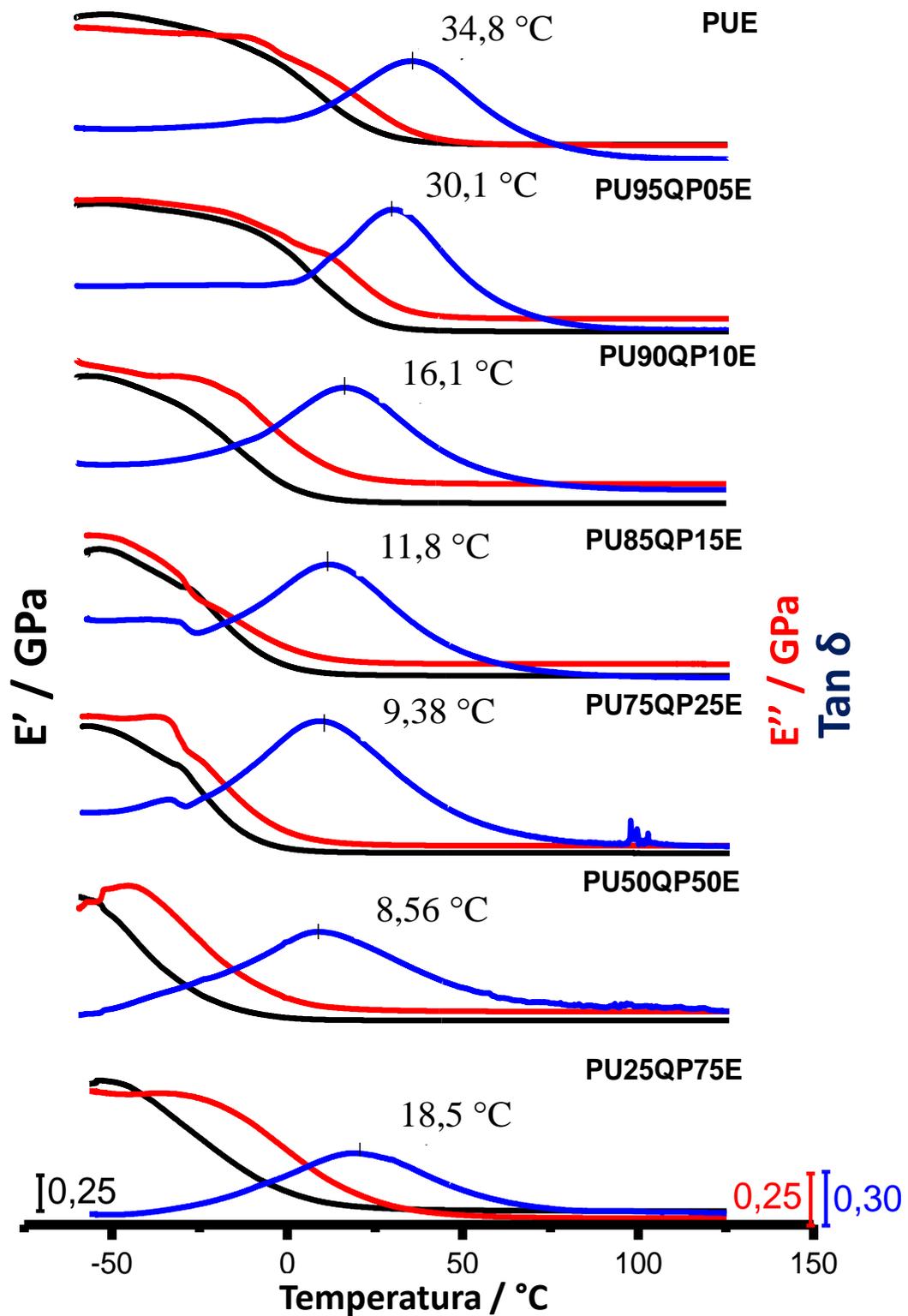


Figura 49. Curvas DMA obtidas para os módulos de armazenamento, E' , de perda, E'' , e $\tan \delta$ para os compósitos de PU_xQP_yE , na forma expandida.

Esses resultados sugerem que abaixo de 18°C, os materiais contendo ao menos 10% de quitosana estão no estado rígido, podendo, portanto, serem usados em aplicações que requeiram materiais flexíveis, como curativos dérmicos, acima desta temperatura.

Com os dados dos módulos de armazenamento e perda, também foi possível estimar a densidade de entrecruzamento na PU e seus compósitos com quitosana nas diferentes composições. Os resultados são apresentados na Tabela 25 e foram calculados usando a Equação 5 descrita no Capítulo 2.⁸

A presença da quitosana claramente levou a um aumento na densidade de entrecruzamento dos compósitos, com exceção à amostra contendo 25% de quitosana (m/m), por motivos ainda não esclarecidos.

Quando comparadas as curvas DMA das amostras expandidas com as amostras não expandidas, nota-se que PUE e PU95QP5E apresentaram temperaturas de transição vítrea, T_g , diferentes maiores em relação às amostras PU e PU95QP5. Nos demais casos foram obtidos resultados similares, como pode ser observado nas Tabelas 17 e 25.

Tabela 25. Propriedade mecânicas das poliuretanas expandidas na variadas composições

| Amostras | Módulos | | Pico | Densidade de entrecruzamento |
|-----------|----------|-----------|------------|-------------------------------------|
| | E' (MPa) | E'' (MPa) | T_g (°C) | ν (10^3 mol m^{-3}) |
| PUE | 4,02 | 2,27 | 34,8 | 0,52 |
| PU95QP5E | 9,76 | 6,94 | 30,1 | 1,29 |
| PU90QP10E | 11,76 | 7,47 | 16,1 | 1,62 |
| PU85QP15E | 11,69 | 8,03 | 11,8 | 1,64 |
| PU75QP25E | 3,16 | 2,55 | 9,38 | 0,45 |
| PU50QP50E | 11,28 | 6,65 | 8,56 | 1,61 |
| PU25QP75E | 42,15 | 18,61 | 18,5 | 5,79 |

4.4. Ensaio de tração

A Figura 50 apresenta as curvas de tensão em função da deformação para as amostras de PUxQP_yE, as quais podem ser usadas para avaliar o comportamento mecânico dessas poliuretanas.

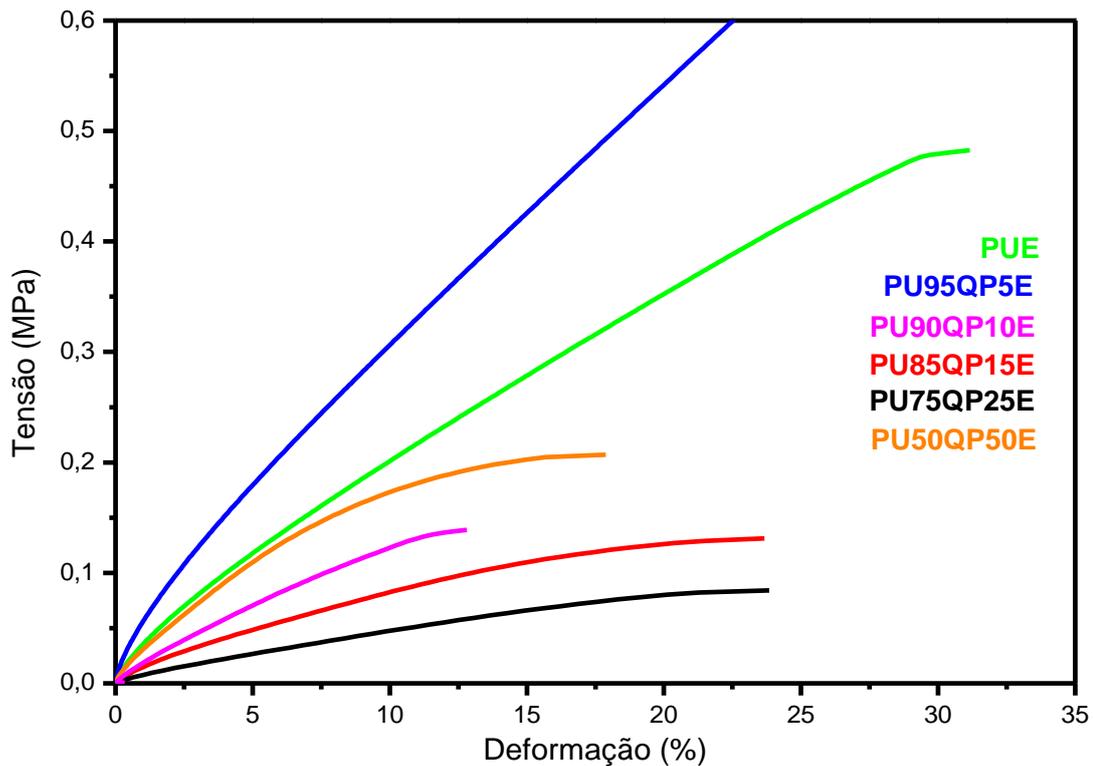


Figura 50. Curva de tensão versus deformação obtida a 25°C para as amostras de PU e PUxQP_yE expandida nas diferentes porcentagens.

Os valores de limite de escoamento (σ), deformação no limite de escoamento ($\% \epsilon$), módulos de elasticidade ou de módulo de Young (E), além dos valores da variação de tamanho da amostra, alongamento, ($\Delta l / \mu m$) quando submetida ao teste de tensão, para as amostras de PUQPE, foram compilados na Tabela 26. Esses valores correspondem a primeira variação na inclinação da curva.⁹

Segundo os resultados das curvas de tensão em função da deformação, Fig. 50, pode-se afirmar que as amostras apresentaram valores de tensão (σ max) e mostraram um aumento significativo na resistência para o compósito contendo 5% de QP, com tensão de 1 MPa e 47, 7% de deformação. Isso sugere um reforço significativo na resistência mecânica do material contendo essa fração de QP. Para maiores conteúdos de QP 10-50%, observou-se uma diminuição de tensão suportada, com conseqüente diminuição na deformação.

Tabela 26. Valores referentes aos testes de tensão e deformação realizados a 25°C

| Amostra | σ max (MPa) | % (ϵ) | E (MPa) | Alongamento Δl / mm |
|-------------------|--|--------------------------------------|--------------------|---|
| PUE | 0,470 | 29,30 | 0,01 | 5,02 |
| PU95QP5E | 1,089 | 47,70 | 0,022 | 5,39 |
| PU90QP10E | 0,135 | 11,66 | 0,011 | 1,82 |
| PU85QP15E | 0,111 | 15,43 | 0,007 | 2,11 |
| PU75QP25E | 0,069 | 15,98 | 0,004 | 2,04 |
| PU50QP50 E | 0,133 | 6,49 | 0,020 | 0,68 |

Qualitativamente, quando comparadas as poliuretanas não expandidas com as expandidas, PUQP com PUQPE, os comportamentos mecânicos foram diferentes. Os compósitos expandidos foram menos resistentes a tensão, contudo, houve um aumento da porcentagem de deformação para esses materiais. Isso pode ser observado na Fig. 50, quando comparada à Fig. 40. Os alvéolos formados no processo de expansão podem justificar a menor resistência nos compósitos expandidos.

Entretanto, não foi observado um padrão no comportamento das curvas de tensão versus deformação para as diferentes amostras expandidas. Teoricamente, a estrutura de uma espuma apresenta estrutura em rede, vacâncias derivadas do processo de expansão térmica, diminuindo a compactação desse material. Isto, por sua vez, implica diferentemente na resistência e resiliência desse material. O Aumento de resistência em PU95QP5E pode estar relacionado com entrecruzamento do compósito, limitando a esse valor.

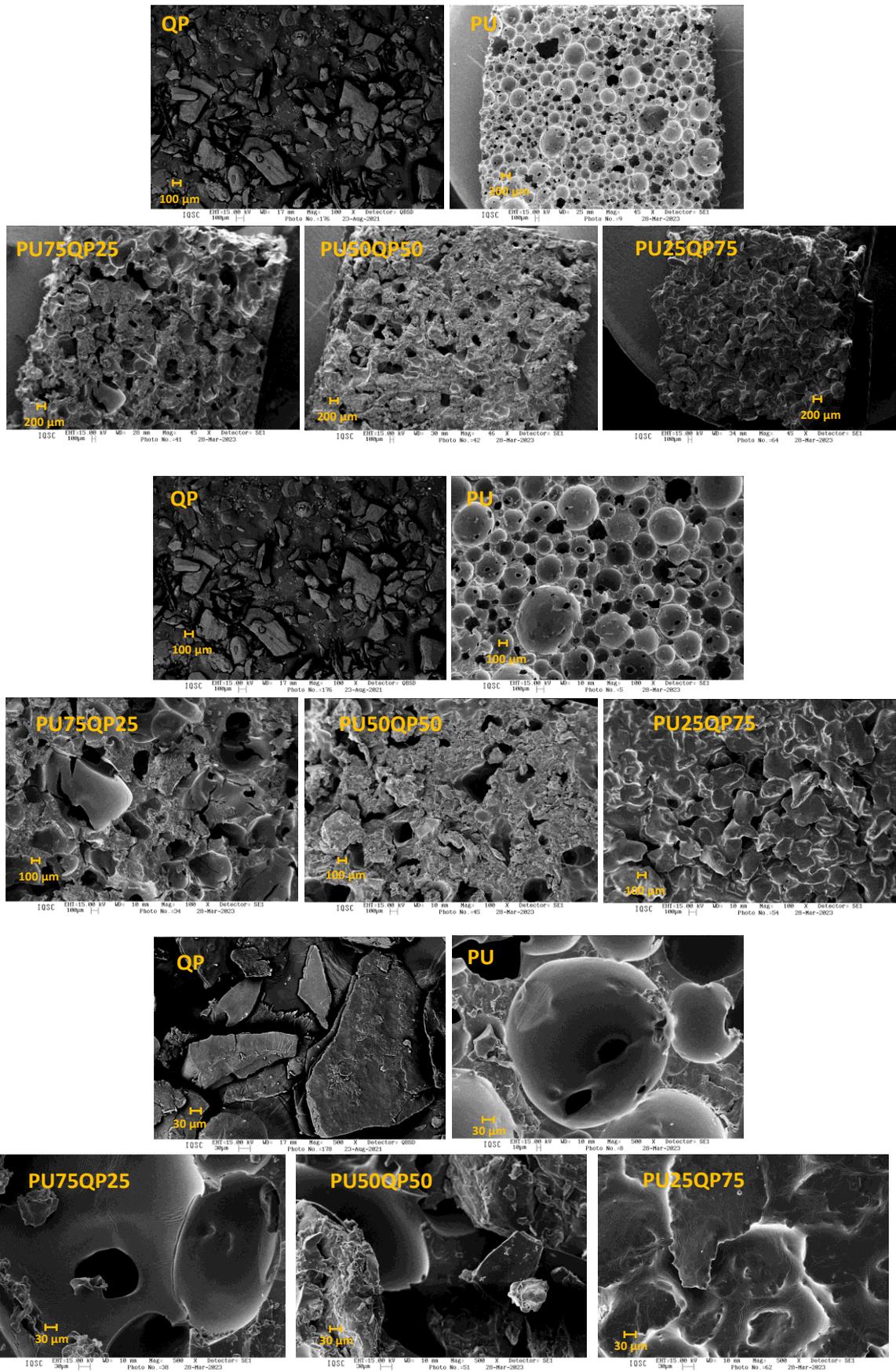
4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 51 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos expandidos de PUxQP_yE.

A morfologia de um material expandido é bastante característica, como pode ser observado na micrografia da PU, Figura 51 (a), (b) e (c). Cavidades de diferentes tamanhos variando de 200-500 µm, decorrentes do processo de expansão e saída de gases voláteis, formam redes distribuídas na superfície e nos interstícios da poliuretana. Além disso, observam-se fissuras com formas irregulares distribuídas aleatoriamente na superfície, bem como, a rugosidade característica desse tipo de material.

A presença de QP, nas composições PU75QP25E e PU50QP50E, dificultam o controle da expansão desses materiais, assim, formaram-se materiais expandidos com cavidades irregulares e não homogêneas, como pode ser observado nas diferentes ampliações 45x, 100x e 500x. Para a amostra PU25QP75E, observa-se a sobreposição das placas de QP na superfície e porção interna do material, além de pequenos pontos de fissura decorrente da evolução de CO₂ da formação da poliuretana.

A Figura 52 apresenta as amostras PU e compósitos expandidos em diferentes ampliações, evidenciando a porção transversal do material fraturado. Assim como, discutido anteriormente, a presença de QP na composição aumenta a irregularidade da mistura polimérica, implicando em morfologias com cavidade distribuídas de forma irregular. Além disso, observa-se a formação de canais na estrutura tridimensional no material.

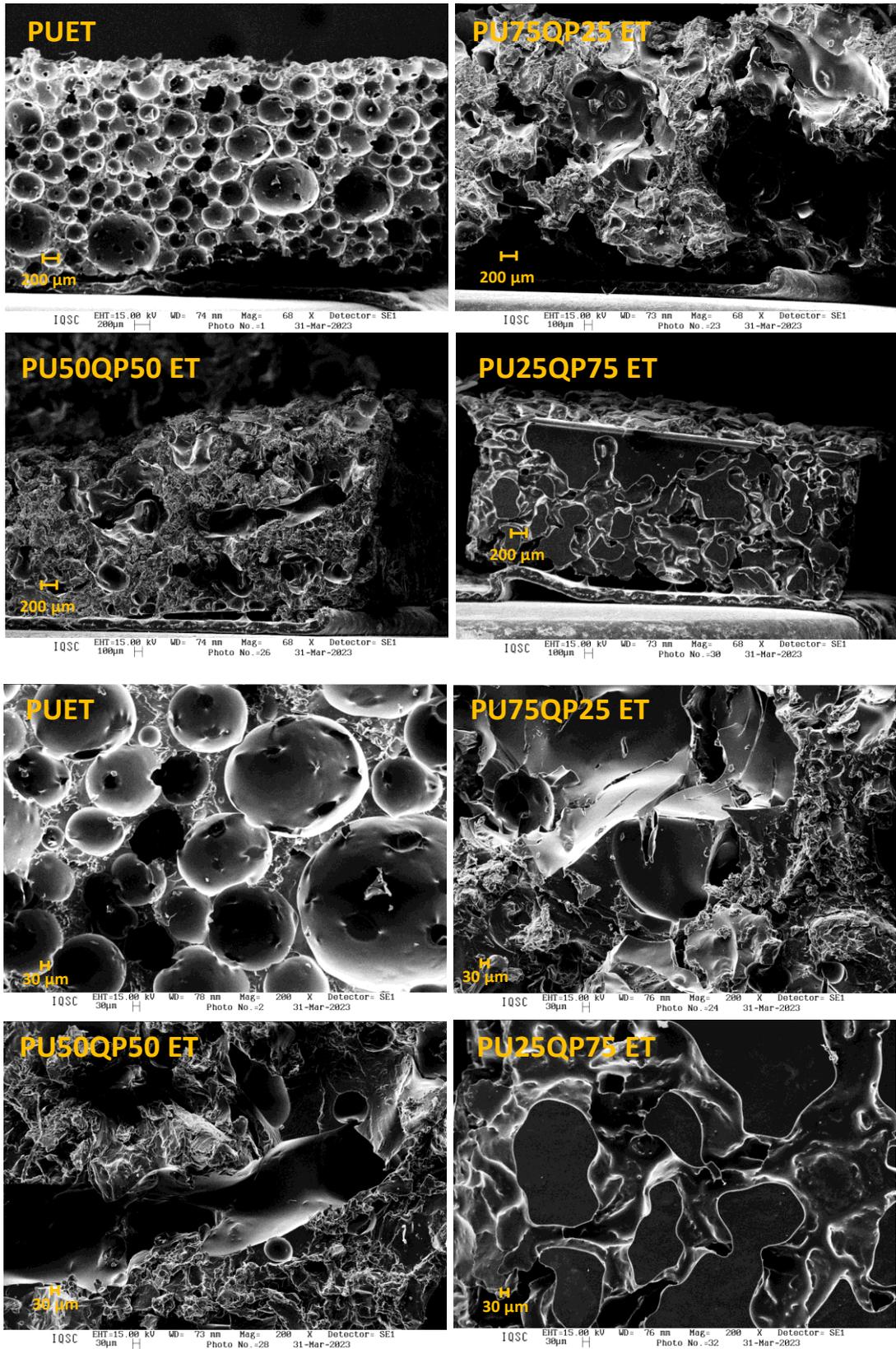


(a)

(b)

(c)

Figura 51. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras expandidas de QP, PUE, PU75QP25E, PU50QP50E e PU25QP75E, nas magnificações (a) 45x, (b) 100x e (c) 500x.



(a)

(b)

Figura 52. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras PUET, PU75QP25ET, PU50QP50ET e PU25QP75ET fraturadas nas magnificações (a) 68x e (b) 200x.

A diferença entre as imagens de microscopia na seção 3.13 está relacionada ao processo de preparação e controle da expansão das poliuretanas. As imagens de microscopia mostradas nas Figuras 41 e 42, quando comparadas as Figuras 51 e 52 apresentam materiais com superfícies com características diferentes.

4.6. Ângulo de contato

A Figura 53 apresenta o comportamento de energia de superfície dos materiais expandidos quando testados com H₂O nas medidas de tensiometria. A energia de superfície está relacionada à forma do empacotamento das cadeias poliméricas no crescimento da polimerização e o tipo força secundária presente na organização da estrutural da cadeia.

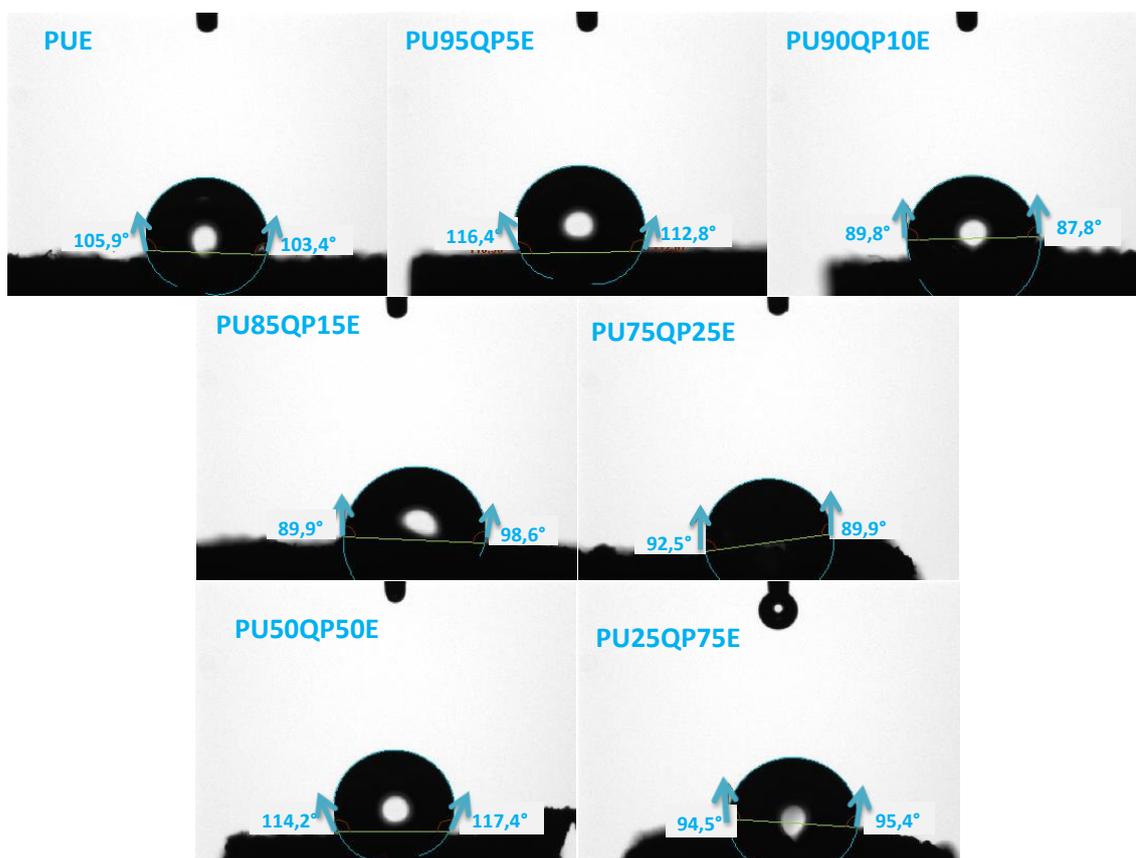


Figura 53. Medidas de ângulo de contato das amostras na forma de espumas: PUE, PU95QP05E, PU90QP10E, PU85QP15E, PU75QP25E, PU50QP50E e PU25QP75E.

Os resultados obtidos para os ângulos de contato esquerdo e direito não seguiram um padrão, porém quase todos demonstraram o comportamento hidrofóbico, visto que variaram de 90° a aproximadamente 120°.

Ao analisar os resultados, a presença de QP na amostra PU90QP10E ficou evidente, uma vez que demonstrou maior caráter hidrofílico, quando comparado às demais composições.

Contudo, quando comparado com materiais apresentado na seção 3.14, ambos os materiais apresentaram um comportamento hidrofóbico destacando que, mesmo com QP distribuída aleatoriamente na matriz polimérica da poliuretana, a porção da quitosana fica distribuída na superfície do material, deixando a QP com seus grupos hidrofílicos voltados para o interior da amostra ou ambos podem ter reagido com grupos NCO do diisocianato.

Na Tabela 27 foram organizados os valores obtidos para os ângulos de contato esquerdo e direito para os materiais expandidos.

Tabela 27. Valores dos ângulos de contato obtidos para as amostras PUQP expandidas

| Amostra | Ângulo Direito | Ângulo Esquerdo |
|----------------|-----------------------|------------------------|
| PUE | 103 ± 0,2 | 106 ± 0,3 |
| PU95QP05E | 113 ± 0,1 | 116 ± 0,1 |
| PU90QP10E | 87,8 ± 0,3 | 89,8 ± 0,1 |
| PU85QP15E | 98,6 ± 0,2 | 89,9 ± 0,2 |
| PU75QP25E | 89,9 ± 0,1 | 92,5 ± 0,3 |
| PU50QP50E | 117 ± 0,3 | 114 ± 0,4 |
| PU25QP75E | 95,4 ± 0,2 | 94,5 ± 0,1 |

4.7. Grau de intumescimento

O grau de intumescimento das amostras expandidas PUxQPyE foi avaliado quando testados para H₂O e os resultados foram apresentados na Figura 54.⁸⁸

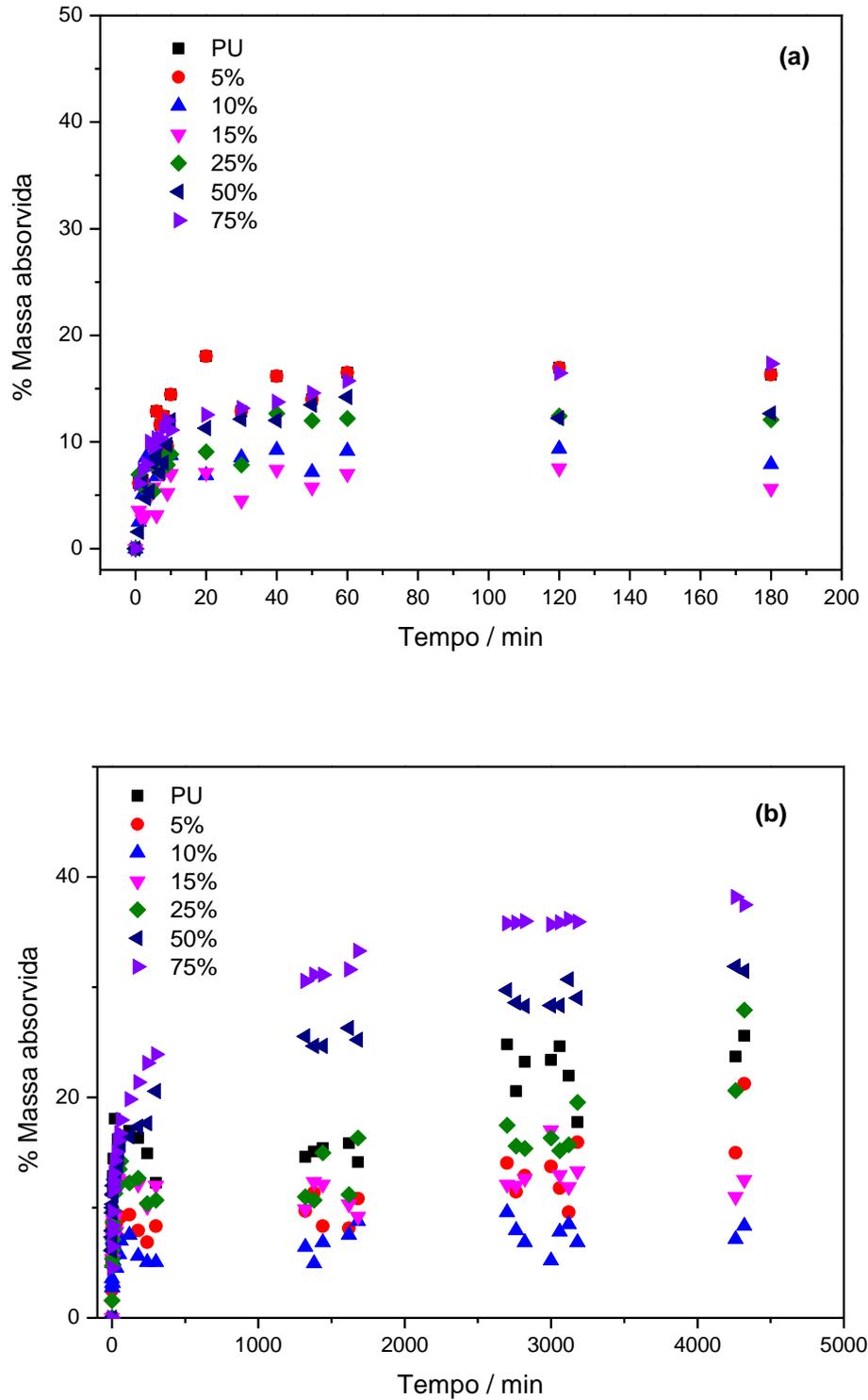


Figura 54. Curvas de intumescimento das amostras expandidas PUxQPyE monitoradas por: (a) 3 horas e (b) 72 horas.

A partir da Fig. 54(a), observa-se que decorrido 3 horas de exposição das amostras a PUE e PU95QP5E tem perfis similares de absorção, passando por um ganho de massa de 18% até 20 minutos, regride e torna a absorver. As demais amostras tem a absorção crescente, sendo a PU25QP75 que apresentou maior absorção após 3 horas de acompanhamento. Inicialmente não foi observado o padrão de absorção do material não expandido, como apresentando na Fig. 44.

Passada 72 horas de exposição, Figura 54(b), observou-se que a amostra com maior quantidade de QP, PU25QP75E, teve maior absorção cerca de 40 %, seguida pela PU50QP50E (31%), PU75QP25E (27%), PUE (25%), PU95QP5E (20%). As demais composições ficaram abaixo de 20% de absorção.

Quando comparado os resultados das Figuras 44 e 54, observou-se que o processo de expansão influencia no intumescimento dessas amostras, visto que nos materiais não expandidos até a amostra PU50QP50, a absorção de H₂O não passou de 16%, após 72 horas.

Conclui-se que a PUE e PU95QP5E embora não tenha e apresente apenas 5% de QP, os espaços decorrentes do processo de expansão permitiu maior acumulo e absorção de H₂O, corroborando com o comportamento observado na curva, Fig. 54(b), intumescendo cerca de 25 % para PUE e 20% da PU95QP5E.

CAPÍTULO 5

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANAS A BASE DE HEXAMETILENO DIISOCIANATO

5.1. Preparação de poliuretanas com hexametileno diisocianato (HDI)

Também foram preparadas poliuretanas com dois diisocianatos alifáticos: o hexametileno diisocianato (HDI) e misturas equimolares de HDI e MDI, visando observar os efeitos do uso deste tipo de agente de polimerizante nos materiais resultantes. Para tanto, esses polímeros foram comparados com as características da PU ESTEQ, descritas no Capítulo 3. A Figura 55 representa imagens dos materiais obtidos.

O tempo de polimerização para amostras PUHDI e PUMIX foram mais lentas quando comparadas a PUMDI. O tempo de cura de ambas, à temperatura ambiente foi de 48 horas, enquanto para PU ESTEQ chega ao ponto de gel em torno de 3 minutos e a cura completa em 24 horas, ou seja, apresenta uma velocidade de reação mais rápida. Esse comportamento está de acordo com a reatividade dos diisocianatos usados, visto que diisocianatos aromáticos são mais reativos que alifáticos.

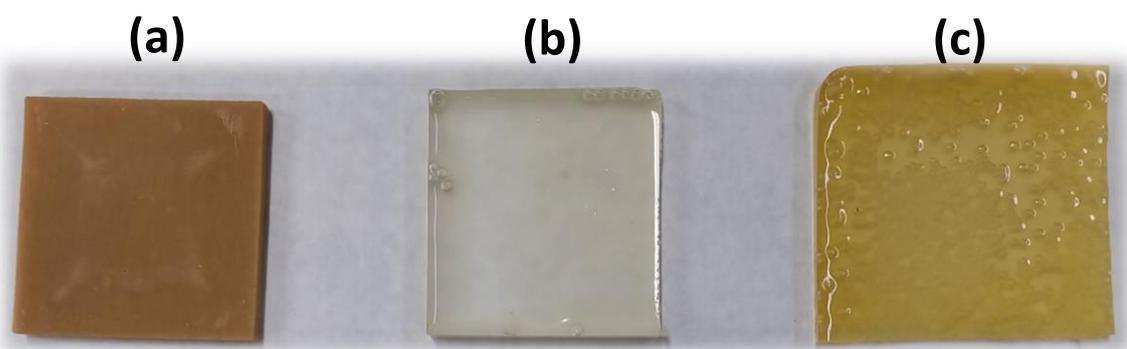


Figura 55. Imagens das poliuretanas sintetizadas com diferentes diisocianatos (MDI e HDI). (a) PU ESTEQ, (b) PUHDI e (c) PUMIX.

De acordo com a Figura 55, macroscopicamente, observa-se a cor dos materiais obtidos, PU ESTEQ (marrom), PUHDI (translúcido) e PUMIX (amarelo). A PU ESTEQ teve um empacotamento das regiões aromáticas que conferiu maior rigidez, quando comparada a PUHDI e PUMIX, que apresentaram maior flexibilidade. Para utilização do polímero como material moldável, essa propriedade de maior flexibilidade torna-se interessante.

As amostras de PUHDI e PUMIX foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e térmicas, além suas propriedades de tensão e morfologia. Nas seções a seguir foram discutidas as propriedades desses materiais.

5.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo reflectância atenuada - FTIR-ATR

A Figura 56 apresenta os espectros de FTIR dos reagentes de partida e das poliuretanas PUHDI e PUMIX. Os reagentes de partida foram discutidos no Capítulo 3, exceto o HDI empregado. Desse modo, a banda que foi monitorada no espectro de FTIR do HDI foi observada em 2250 cm^{-1} , sendo característica da deformação da ligação $\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Ao passo que ocorreu a polimerização, esta ligação foi transformada e novas bandas surgiram nas poliuretanas formadas.

Qualitativamente, verifica-se que houve a formação das poliuretanas, visto que a banda referente à vibração característica da ligação $\text{O}-\text{H}$, na região de 3500 cm^{-1} , presente no polioliol, foi observada com mudanças no perfil e menor intensidade, quando comparada ao espectro da poliuretana PU. Ainda, em torno de 3300 cm^{-1} , observa-se o estiramento da ligação $\text{N}-\text{H}$, da ligação uretana, sendo mais intensa na mostra de PUHDI e PUMIX, quando comparada à PU ESTEQ.

Além disso, as bandas em 2364 e 2189 cm^{-1} referentes ao grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ e observadas no diisocinato, não se apresentaram com mesmo perfil e intensidade nas PU, indicando que a ligação foi transformada ao interagir quimicamente com os grupos $\text{O}-\text{H}$ do polioliol, confirmando a polimerização.

Nos espectros das PU, Figura 56, verifica-se a mudança no perfil das bandas de absorção na região de 1750 a 1500 cm^{-1} , formando as bandas em 1700 , 1598 e 1519 cm^{-1} , quando comparada às bandas dos reagentes de partida polioliol e diisocinatos. Isto se deve à formação da ligação uretana, a qual envolve o aumento da intensidade de absorção dos grupos $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ e $\text{N}-\text{H}$ que deformam nestes número de onda.^{9, 21,23,69-70,142-145.}

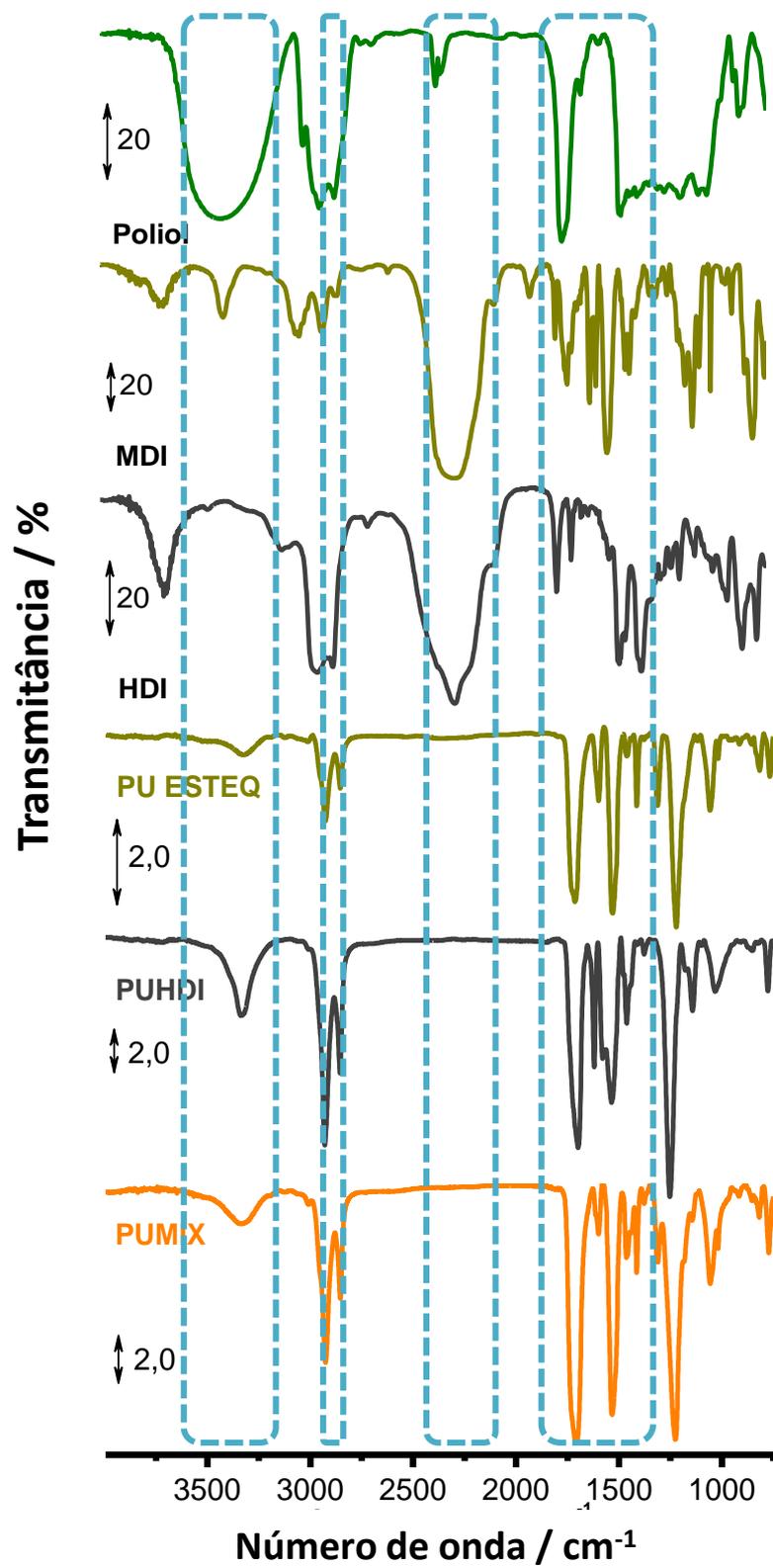


Figura 56. Espectros de FTIR de reagentes de partida e poliuretanas preparadas com diferentes diisocianato: MDI e HDI.

5.3. Ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido - RMN ¹³C

A Figura 57 apresenta o espectro de RMN de ¹³C de estado sólido obtido para amostra de PUHDI, assim como, dos extensores de cadeia polimérica empregado para atribuição do espectro.

A atribuição dos sinais foi feita de acordo com a literatura¹²⁵⁻¹²⁷, em 159,4 ppm observa-se sinal característico do carbono do grupo C=O e C-N (a’), seguido pelo sinal em 130,0 ppm decorrente do carbono da ligação C=C. No intervalo de 50-75 ppm tem-se os sinais provenientes dos carbonos do glicerol, etilenoglicol e trietanolamina. Os sinais de 20-42,5 ppm são decorrentes dos carbonos alifáticos da cadeia graxa da óleo de mamona e (b’ e c’). Em 14,7 ppm tem-se o sinal característico do CH₃ (r).¹²⁵⁻¹²⁷

A Figura 58 apresenta a comparação dos espectros de RMN ¹³C das amostras de PU ESTEQ e PUHDI. Não foi obtido o espectro de RMN ¹³C da amostra PUMIX, no entanto, seria esperado um espectro com a mistura dos anteriores. A atribuição da PU ESTEQ pode ser encontrada no Capítulo 3, seção 3.5.

Qualitativamente, comparando os espectros de PUHDI e PU ESTEQ, pode-se observar espectros diferentes, visto que as estruturas desses extensores de cadeia polimérica contém grupos alifáticos e aromáticos. Esses grupos presentes nos diisocianatos propiciam diferentes ambientes químicos, significando que os carbonos vão ressonar em regiões de deslocamento químico de campo diferentes.

Além disso, o sinal referente ao carbono da ligação C=O e C-N, ligação uretana, presentes nas amostras de PUHDI aparece em 159,9 ppm, enquanto o C=O da porção éster do triacilglicerídeo aparece em 176,4 ppm. Esses carbonos na amostra de PU ESTEQ foram vistos em 154,6 e 173,3 ppm. Na Figura 58 foram destacadas quatro regiões, em vermelho as mudanças dos sinais do carbono da ligação uretana e da porção éster discutida anteriormente. Em rosa destacada a região com sinais dos anéis aromáticos presentes no MDI, em verde a região com os grupos glicerol, TEA, EG e, por fim, em vinho destacado os sinais do porção alifática do triacilglicerídeo. Para uma melhor atribuição dos sinais sobrepostos, o espectro poderia ser deconvoluído, porém como não era o objetivo do trabalho, não foi realizado o processo.

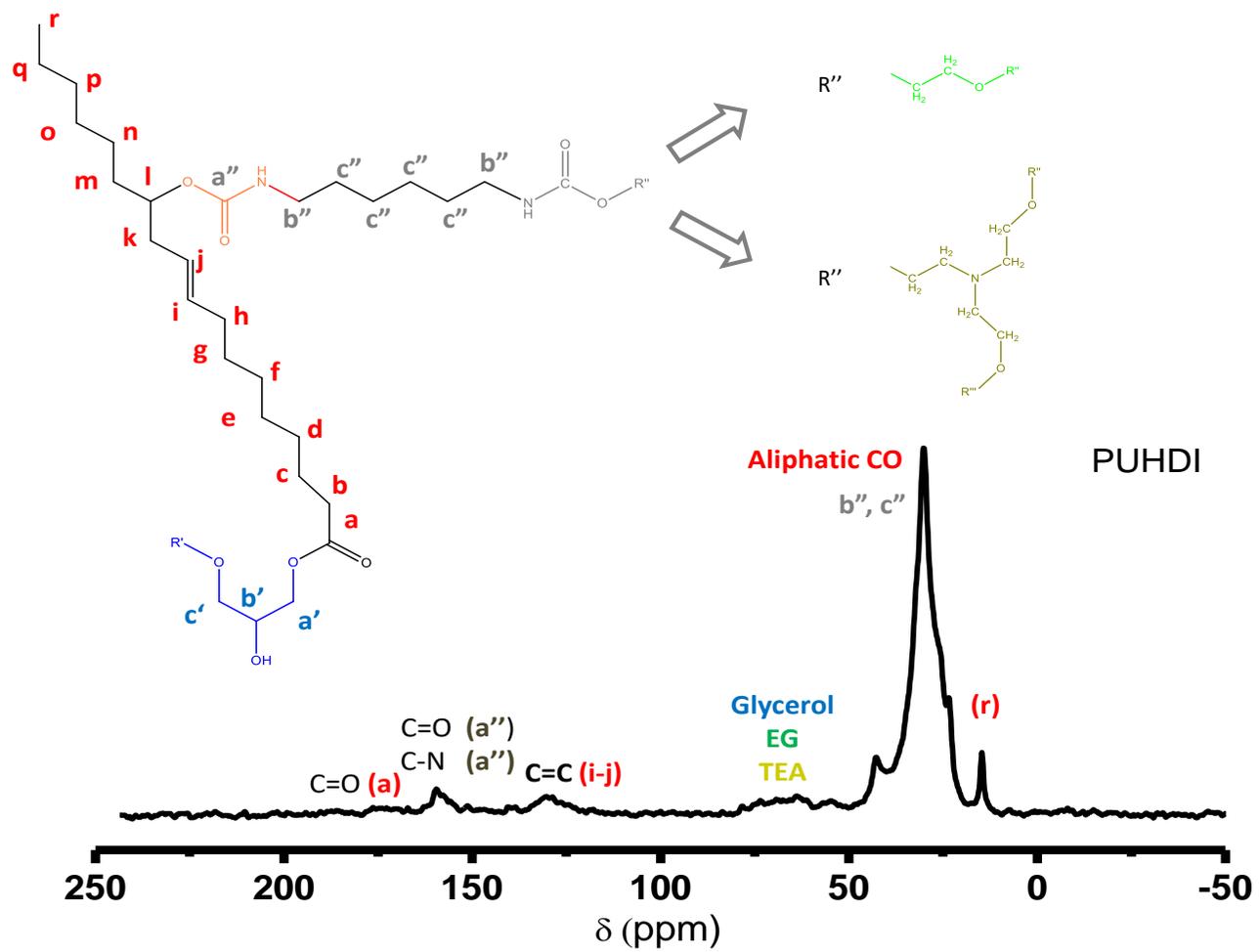


Figura 57. Espectro de RMN ^{13}C em estado sólido da PUHDI.

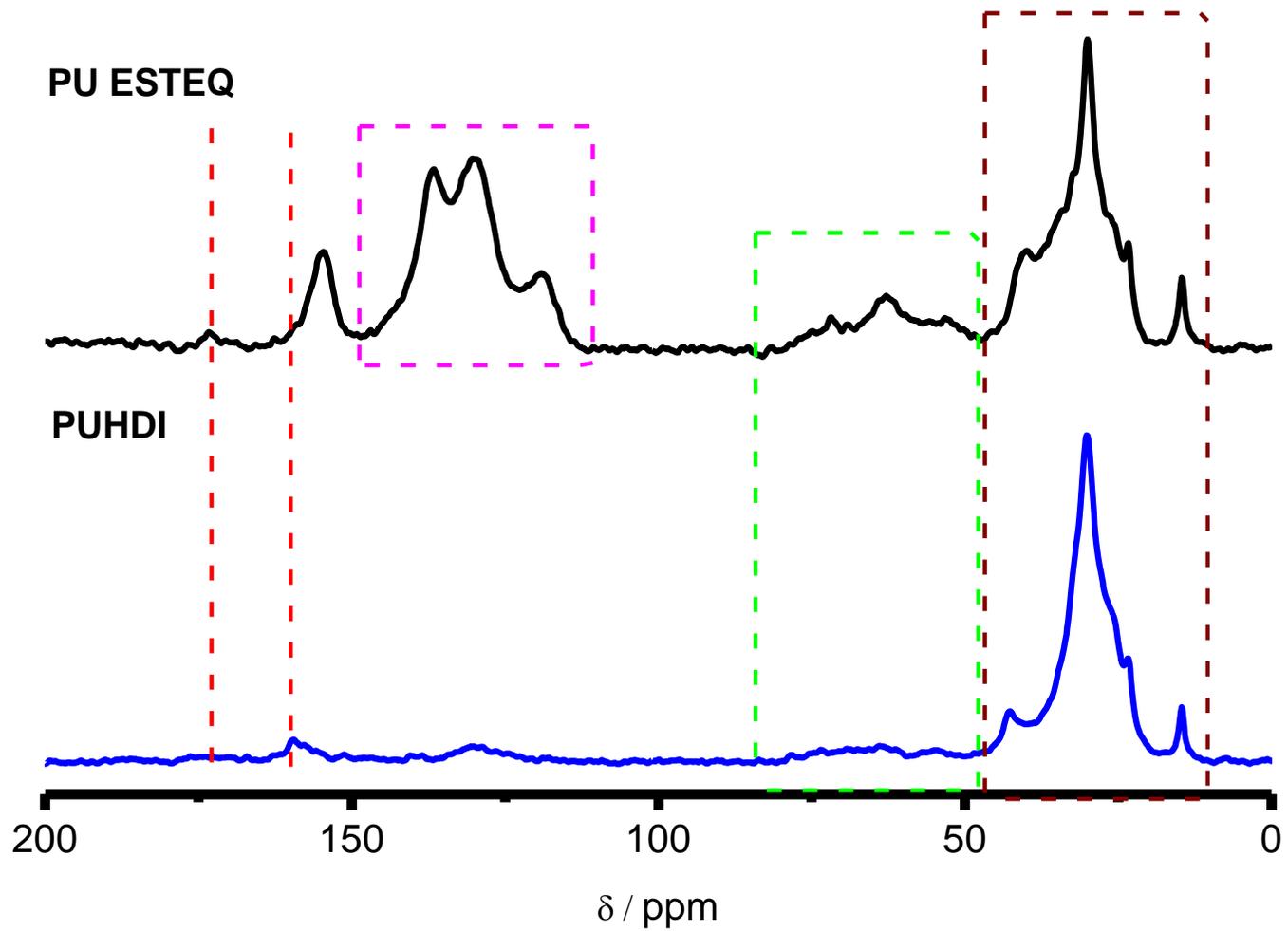


Figura 58. Comparação dos espectros de RMN ^{13}C no estado sólido das amostras de PU ESTEQ e PUHDI.

5.4. Difração de raios X (DRX)

A Figura 59 apresenta os difractogramas obtidos para as amostras PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX. A partir destes, foi possível calcular o índice de cristalinidade desses polímeros que empregou diferentes diisocianatos na sua síntese. O cálculo baseia-se na Equação 3 e 4 descrita no Capítulo 2, na seção 2.13.5.

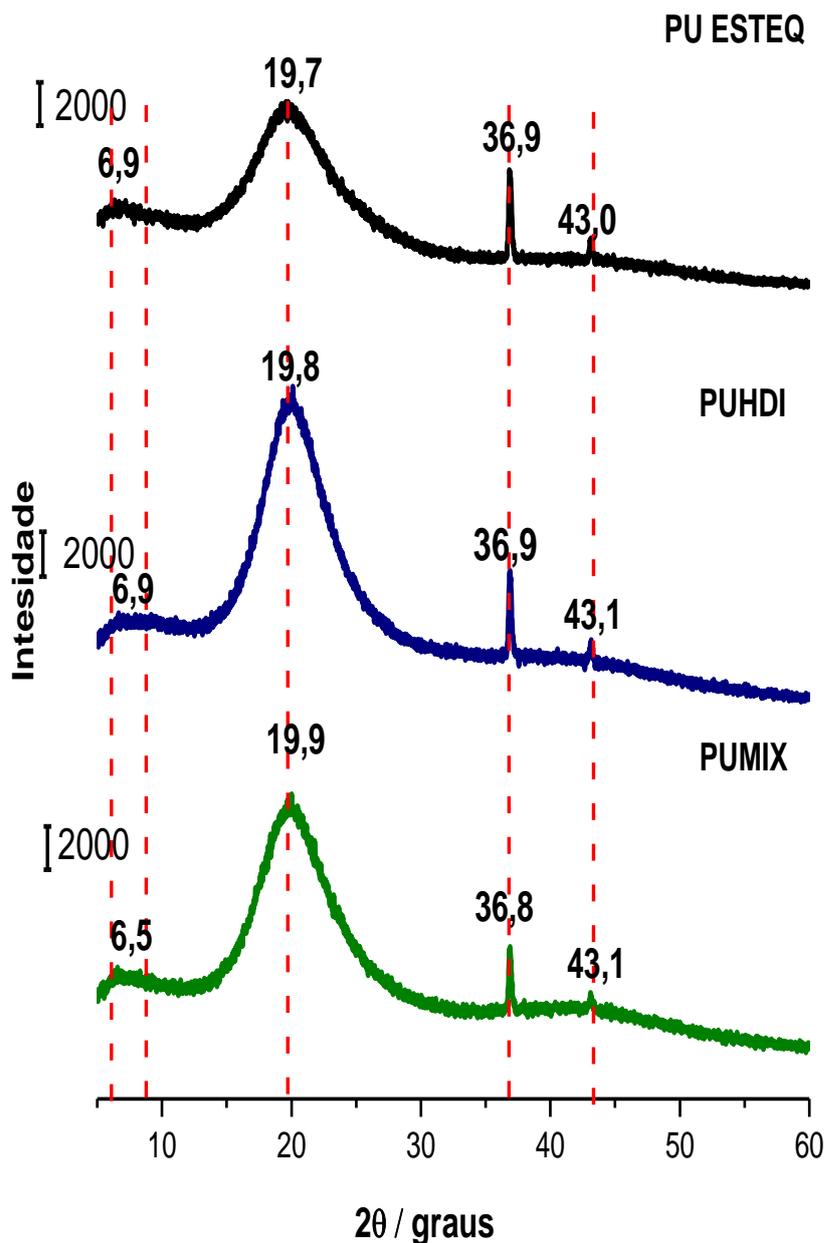


Figura 59. Difractogramas das amostras PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX.

As poliuretanas sintetizadas diferem nos diisocianatos empregados na sua preparação, a PU ESTEQ foi preparada com diisocianato aromático, que confere maior rigidez à cadeia polimérica, enquanto na preparação da PUHDI foi usado um diisocianato alifático, conferindo

maior flexibilidade à cadeia polimérica. Além destes, foi sintetizada outra poliuretana com a mistura de ambos diisocinatos. Tais modificações implicam diretamente no índice de cristalinidade do material, sendo os valores obtidos organizados na Tabela 28.^{61,129}

Tabela 28. Dados de amorficidade e índice de cristalinidade obtidos a partir dos difractogramas para as amostras PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX

| Amostras | Amorficidade | I_{Cr} (%) |
|-----------------|---------------------|---------------------------|
| PU ESTEQ | 37,8 | 62,2 |
| PUHDI | 34,5 | 65,5 |
| PUMIX | 36,9 | 63,1 |

De acordo com os resultados, I_{Cr} das amostras pode ser considerado semelhantes para PU ESTEQ e PUMIX, e aumento de cristalinidade para PUHDI. A Tabela 28 também apresenta o valor de amorficidade das amostras.

O padrão de difração foi semelhante, observando os picos em 2 θ igual 6,9, 19,6-19,7, 36,9 e 43,0-43,1°, estando de acordo com os espectros de difração observados na literatura para poliuretanas formadas partir de óleo de mamona.^{61,129}

5.5. Testes de solubilidade da PUHDI

O teste de solubilidade foi realizado para amostra PUHDI, a fotografia dos corpos de provas em tubos de ensaios e ao final da análise é mostrada na Figura 60.¹⁵

Visualmente, a amostra de PUHDI tem o aspecto translúcido, desse modo, quando as amostra foram vertidas nos solventes ficou difícil em enxergá-las nos tubos. No entanto, verificou que em todos os solventes testados a amostra foi insolúvel e apresentou um determinado grau de intumescimento, como apresentada as massas na Tabela 29. Em piridina e clorofórmio ocorreu um ganho de massa e expansão do volume da amostra, como pode ser

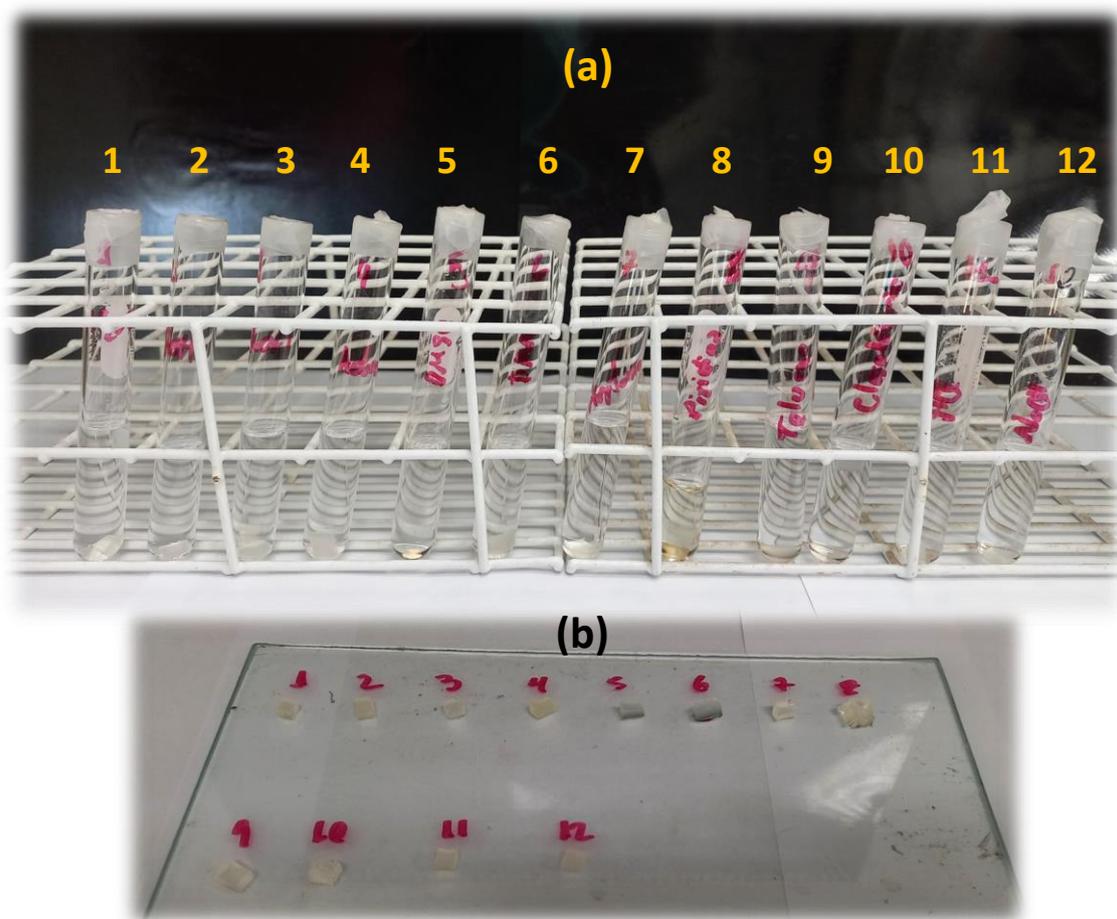


Figura 60. Teste de solubilidade da amostra PUHDI em (a) diferentes solventes: 1-H₂O; 2-etanol; 3- metanol; 4- acetona; 5-dimetilsulfóxido (DMSO); 6-demetilacetamida (DMA); 7- heptano; 8- piridina; 9-tolueno; 10-clorofórmio; 11-HCl 1M e 12-NaOH 1M; (b) resultado final passados 7 dias de acompanhamento.

observado pelos número 8 e 10 na Fig.60 (a) e (b). Apesar do ganho de volume, ao deixar o corpo de prova em temperatura ambiente, ocorreu a evaporação do solvente e amostra ficou com aspecto fragmentado.

Quando se compara os dados das Tabelas 10 e 29, observa-se que a PUHDI intumescceu mais nos solventes: H₂O, etanol, metanol, acetona, DMA, heptano, piridina, tolueno, clorofórmio, que a PU ESTEQ. Ela não degradou em DMA e piridina como a PUMDI, apresentando maior estabilidade nesses solventes. Em termos estruturais, o diisocianato empregado na preparação de PUHDI foi alifático, este, implicou em diferentes propriedades dessa poliuretana, quando expostas as esses solventes.

Tabela 29. Dados dos testes de solubilidade para PUHDI

| Solventes | Constantes dielétricas * | Amostra | Tempo / dias | m _{inicial} / mg | m _{final} / mg | Δm / mg | Resultados |
|------------------|--------------------------|---------|--------------|---------------------------|-------------------------|---------|-----------------------|
| H ₂ O | 78,5 | PUHDI | 7 | 44,4 | 46,2 | 1,8 | Insolúvel / Intumesce |
| Etanol | 24,6 | PUHDI | 7 | 38,1 | 62,6 | 24,5 | Insolúvel / Intumesce |
| Metanol | 32,6 | PUHDI | 7 | 45,0 | 63,6 | 18,6 | Insolúvel / Intumesce |
| Acetona | 21,0 | PUHDI | 7 | 51,5 | 80,7 | 29,2 | Insolúvel / Intumesce |
| DMSO | 47,0 | PUHDI | 7 | 43,3 | 55,8 | 12,5 | Insolúvel / Intumesce |
| DMA | 36,7 | PUHDI | 7 | 42,6 | 101,4 | 58,8 | Insolúvel / Intumesce |
| Heptano | 1,92 | PUHDI | 7 | 49,7 | 55,2 | 5,5 | Insolúvel / Intumesce |
| Piridina | 12,3 | PUHDI | 7 | 58,7 | 211,3 | 153,1 | Insolúvel / Intumesce |
| Tolueno | 2,38 | PUHDI | 7 | 58,2 | 95,7 | 37,5 | Insolúvel / Intumesce |
| Clorofórmio | 4,81 | PUHDI | 7 | 44,6 | 182,5 | 137,9 | Insolúvel / Intumesce |
| HCl 1M | - | PUHDI | 7 | 44,7 | 47,5 | 2,8 | Insolúvel / Intumesce |
| NaOH 1M | - | PUHDI | 7 | 46,5 | 47,5 | 1 | Insolúvel / Intumesce |

*¹³⁰; 1M = 1 mol .L⁻¹;

5.6. Análise térmica

5.6.1. Termogravimetria

A Figura 61 apresenta as curvas TG/DTG/DTA das amostras de PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX. Essas amostras diferem em relação aos grupos diisocianatos, alifático e aromático.

As PU ESTEQ e PUHDI apresentaram curvas TG/DTG, Fig. 61, com perfis diferentes, e se mostraram termicamente estáveis de 170 a 190°C, respectivamente. Nos dois casos há uma pequena perda de massa, que precede a decomposição e que foi atribuída à umidade. Foram observados cinco eventos de perda de massa na PUMDI, para PUHDI foram observados quatro eventos, sendo o segundo um grupo de eventos sobrepostos, de acordo com a curva DTG.

No caso da PUMIX, as curvas TG/DTG sugerem que a decomposição segue os padrões das curvas da PU ESTEQ e PUHDI, revelando que as características daquelas amostras se preservam na mistura.

Nos três casos a decomposição térmica se encerra em torno de 500°C e, ao trocar a atmosfera, ocorre a queima do material carbonizado entre 600-650°C, com resíduos de 0,2 a 0,5 % ao final do experimento.^{9,18,21,23} As curvas DTA, Fig. 61, corroboram as observações das curvas TG/DTG, com destaque para os processos exotérmicos de queima do material carbonizado em torno de 600°C. Os valores associados a cada intervalo de temperatura e perdas de massa das curvas TG/DTG/DTA podem ser visualizados na Tabela 30.

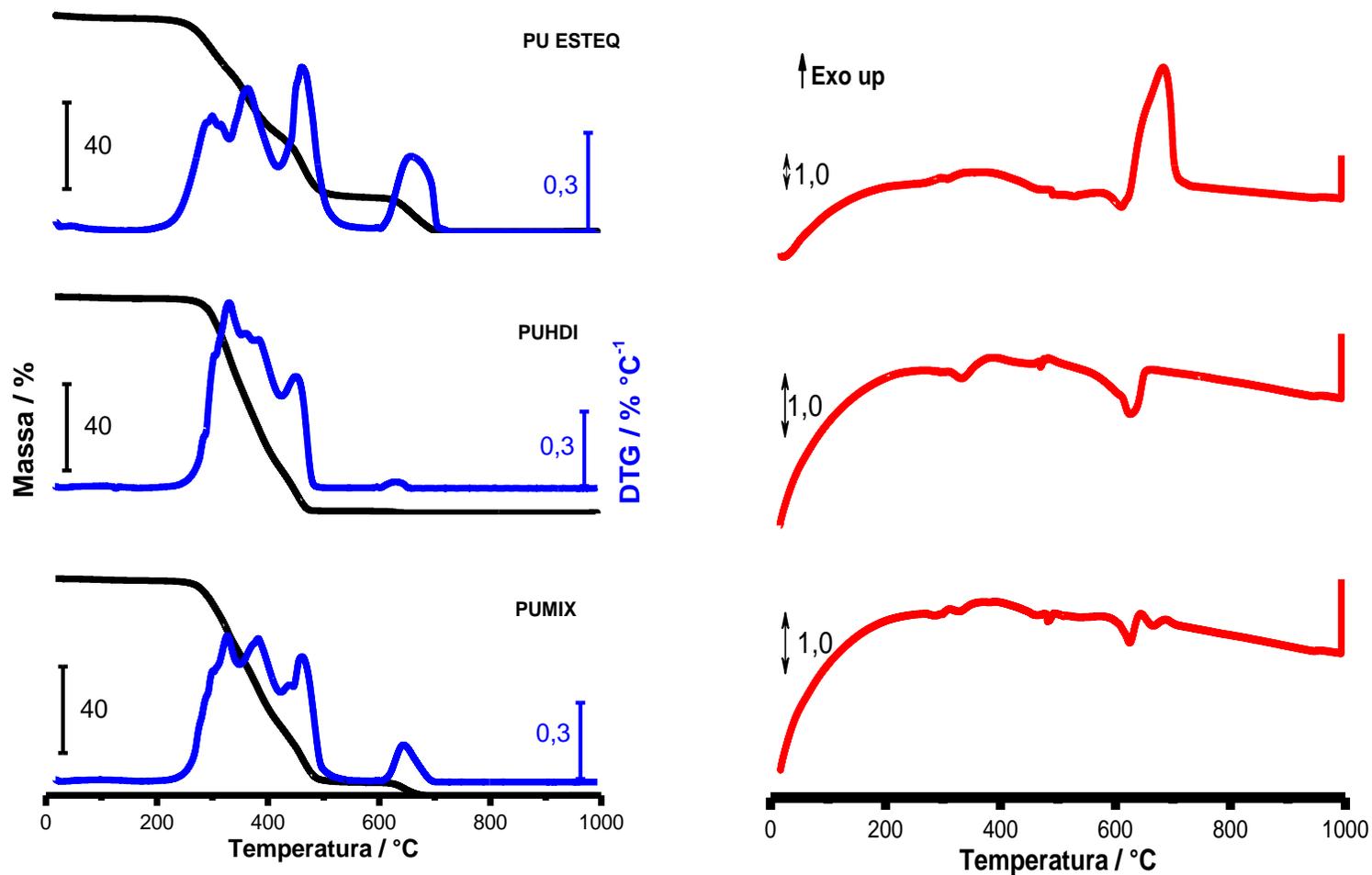


Figura 61. Curvas TG/DTG e DTA de poliuretanas preparadas com diferentes diisocianatos: MDI e HDI, As curvas foram obtidas sob atmosfera de N_2 até $600^\circ C$ e ar de $600-1000^\circ C$, massa de amostra de aproximadamente $7,0\text{ mg}$, razão de aquecimento de $10^\circ C\text{ min}^{-1}$, vazão de 50 mL min^{-1} e suporte de amostra em α -alumina.

Tabela 30. Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA das amostras de poliuretanas com diferentes diisocinatos

| Amostra | Eventos (Atmosfera de N ₂ e ar) | TG/DTG | | DTA |
|---------------------|--|------------------|----------------------|----------------------------------|
| | | Temperatura / °C | Perda de massa/ % | Temperatura de Pico/°C |
| PU ESTEQ | 1ª perda | 17,56-171,5 | 0,22 | 38,15 (↓); 72,69 (↓) |
| | 2ª perda | 171,5-294,5 | 8,70 | 277,5 (↓); 291,8 (↓) |
| | 3ª perda | 294,5-420,9 | 43,6 | 326,9 (↓) |
| | 4ª perda | 420,9-558,1 | 33,4 | 434,7 (↓); 454,4 (↓); 463,9 (↓) |
| | 5ª perda | 558,1-692,6 | 13,5 | 604,5 (↓); 669,4 (↑); 677,7 (↑) |
| | Resíduo | 950,1 | 0,53 | |
| PUHDI | 1ª perda | 16,29-188,4 | 0,78 | 49,88 (↓); |
| | 2ª perda | 188,4-353,2 | 42,2 | 295,5 (↓); 332,7 (↓); |
| | 3ª perda | 353,2-424,4 | 37,0 | - |
| | 4ª perda | 424,4-498,9 | 18,8 | 455,8 (↓); 469,7 (↓); |
| | 5ª perda | 498,9-664,4 | 0,97 | 604,8 (↓); 625,8 (↓); 658,2 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,33 | |
| PUMIX | 1ª perda | 17,57-191,1 | 0,93 | 57,09 (↓) |
| | 2ª perda | 191,1-348,5 | 33,5 | 287,7 (↓); 329,1 (↓); |
| | 3ª perda | 348,5-423,7 | 33,9 | - |
| | 4ª perda | 423,7-587,1 | 25,7 | 463,7 (↓); 484,7 (↓); |
| | 5ª perda | 587,1-708,5 | 6,15 | 624,0 (↓); 643,8 (↑); 687,7 (↑); |
| | Resíduo | 950,1 | 0,21 | |

5.6.2. Análise dinâmico mecânica (DMA)

A Figura 62 apresenta as curvas obtidas no DMA em que correspondem aos módulos de armazenamento (preto) e perda (vermelho) e tan delta (azul) das amostras de PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX.

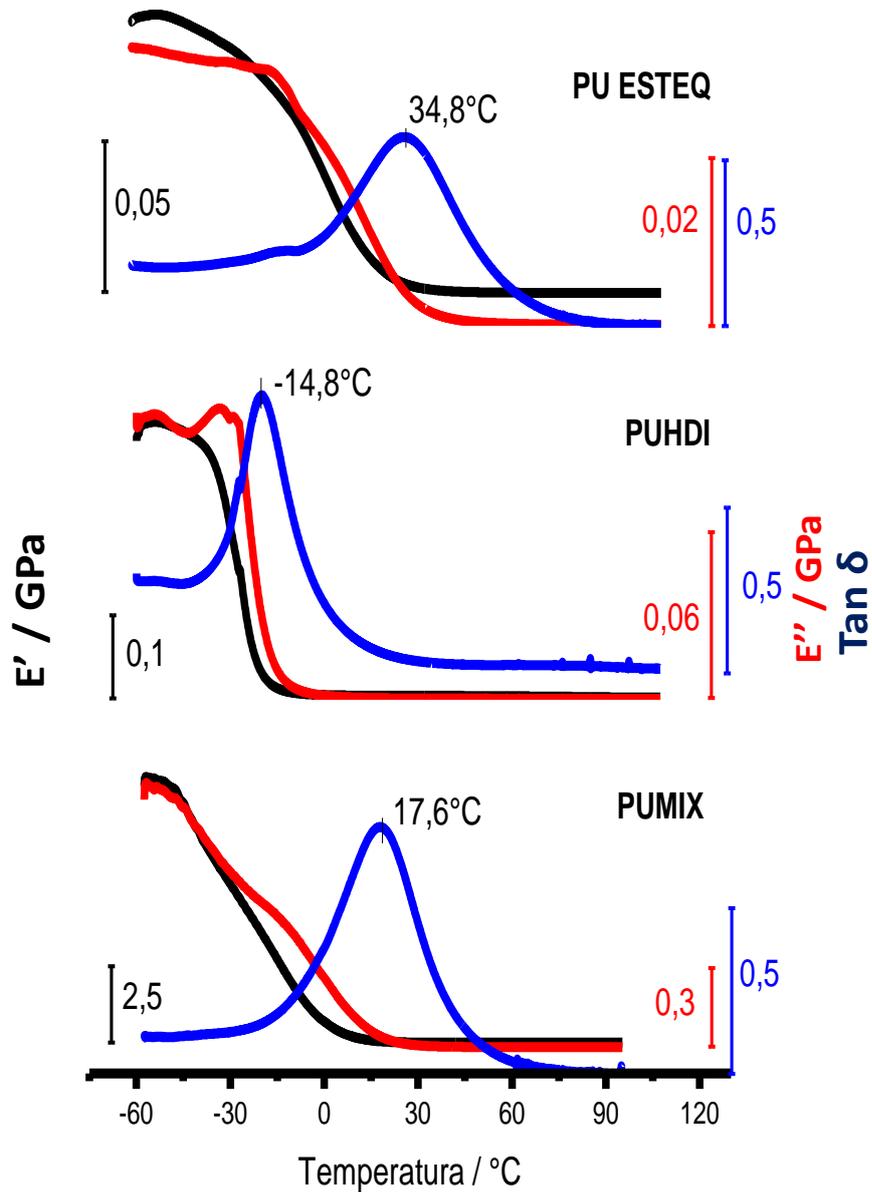


Figura 62. Curvas obtidas por DMA, para os módulos de armazenamento, E' (preto), de perda, E'' (vermelho), e tan delta (azul) para as amostra PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX.

Os valores de tan delta de pico correspondem à temperatura de transição vítrea do material. Assim, a PU ESTEQ apresentou T_g igual a 34,8°C, enquanto que a PUHDI apresentou uma T_g igual a -14,8°C e, por conseguinte, a PUMIX evidenciou a T_g em 17,6°C. Em termos estruturais, PU ESTEQ e PUHDI diferem, visto que diisocianato MDI é formado

por duas estruturas aromáticas, enquanto o HDI apresenta estrutura alifática. Moléculas aromáticas proporcionam rigidez a cadeia, razão pela qual verificou-se uma T_g maior para PU ESTEQ, quando comparada à PUHDI. A amostra PUMIX tem-se uma poliuretana preparada com ambos diisocianatos MDI e HDI. O comportamento observado foi intermediário entre as outras. Os valores dos módulos de armazenamento e perda no ponto da T_g podem ser vistos na Tabela 31.

Outro parâmetro, calculado com base na Equação 5, foi a densidade de entrecruzamento do material. Os valores calculados são exibidos na Tabela 31. Como resultado, verificou-se que a densidade de entrecruzamento segue a ordem PU ESTEQ<PUHDI<PUMIX.

Tabela 31. Propriedades mecânicas das poliuretanas obtidas a partir das curvas DMA

| Amostras | Módulos | | Pico | Densidade de entrecruzamento |
|----------|---------|-----------|---------|-------------------------------------|
| | E'(MPa) | E'' (MPa) | Tg (°C) | ν (10^3 mol m^{-3}) |
| PUMDI | 4,02 | 2,27 | 34,8 | 0,52 |
| PUHDI | 33,5 | 31,5 | -14,8 | 5,19 |
| PUMIX | 54,0 | 37,4 | 18,0 | 7,44 |

5.7. Ensaio de tração

Com a finalidade de investigar o comportamento mecânico desses materiais, foram realizados ensaios de tensão e deformação. As curvas de tensão versus deformação das PU foram obtidas a 25°C, Figura 63. Dessa forma, observou-se que a amostra de PU ESTEQ, suportou uma variação de tensão de 0,9 MPa, sofreu deformação de cerca de 17 %. Enquanto a PUHDI foi menos resistente, suportando aproximadamente 0,3 MPa de tensão de deformando cerca de 5%. A PUMIX suportou 0,9 MPa de tensão, deformando 19%. Esses resultados revelam a maior resistência mecânica no caso da PU ESTEQ e que a PUMIX se assemelha a essa amostra, em termos de propriedades mecânicas. Esses resultados podem orientar futuras aplicações.

A partir da Figura 63 observa-se o comportamento total de cada curva de tensão por deformação, verificando que as amostras passam por algum pontos com inclinações diferentes à medida que se avança com a tensão aplicada. Algumas regiões formam-se platôs,

verificando que a deformação torna-se constante com a tensão aplicada. A Tabela 32 apresenta os valores de tensão máxima, porcentagem de deformação na tensão máxima, módulo de Young e a variação de comprimento na amostra tida como deslocamento.⁹

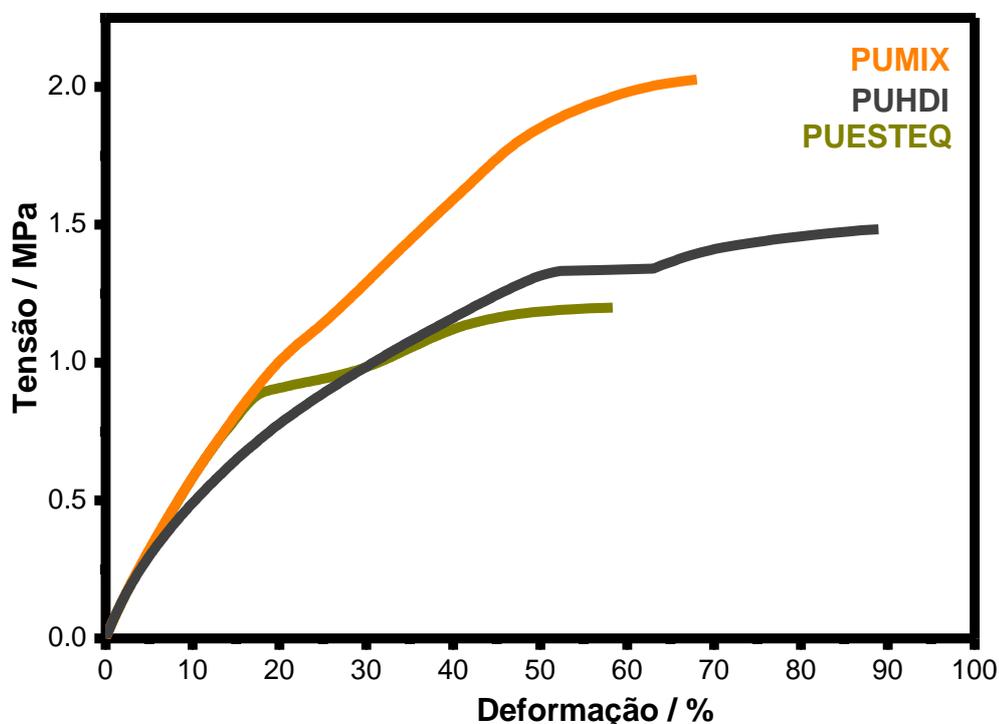


Figura 63. Curva de tensão versus deformação obtida a 25°C para as amostras PUESTEQ, PUHDI e PUMIX.

Tabela 32. Valores referentes aos testes de tensão e deformação realizados a 25°C

| Amostra | σ max (MPa) | % (ϵ) | E (MPa) | Alongamento Δl / mm |
|---------|-----------------------|---------------------|------------|--------------------------------|
| PUMDI | 0,87 | 17,2 | 0,05 | 8,68 |
| PUHDI | 0,36 | 6,66 | 0,05 | 10,6 |
| PUMIX | 0,93 | 17,9 | 0,05 | 8,29 |

De acordo com a Tabela 32, verifica-se que a PUHDI apresenta maior deslocamento, seguida da PU ESTEQ e PUMIX. Os módulos de Young foram iguais para as três amostras. Assim, como podem ser visualizados outros valores de tensão máxima e deformação máxima no limite de escoamento.

5.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das poliuretanas foi investigada pela microscopia eletrônica de varredura MEV, sendo apresentadas na Figura 64.

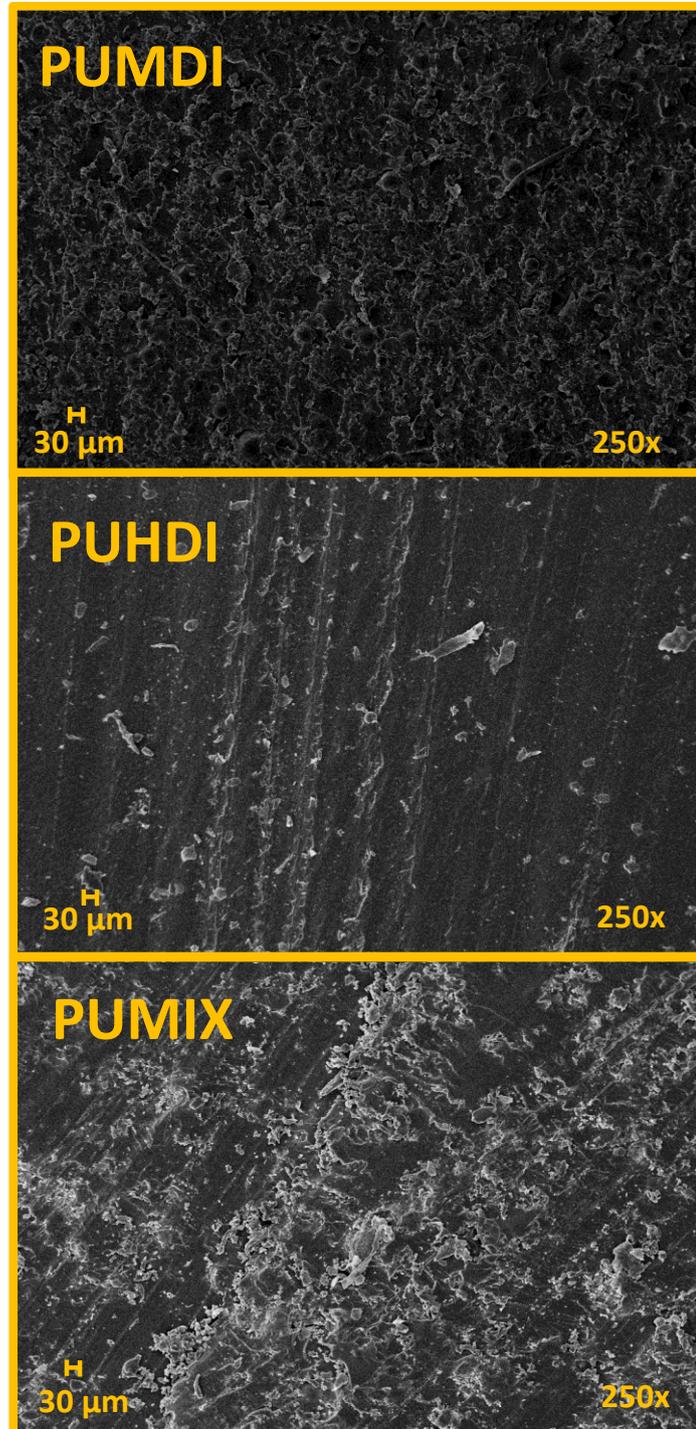


Figura 64. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras de PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX na magnificação de 250x.

A PU ESTEQ apresenta superfície uniforme, com rugosidade e pontos circulares pretos com diâmetros menores que 30 μm, distribuídos uniformemente na amostra,

destacando a presença de espaços vazios atribuídos à saída de gases formados durante a reação de polimerização. A PUHDI apresenta regiões de superfície planar/lamelar com algumas placas distribuídas aleatoriamente, não sendo observados os pontos circulares quando comparada a PU ESTEQ. Enquanto na micrografia da PUMIX, se observa regiões planares que remetem a PUHDI e regiões rugosas decorrentes da PU ESTEQ, distribuídas aleatoriamente na superfície do material.

5.9. Ângulo de contato

A Figura 65 apresenta os resultados de medidas de ângulo de contato para as amostras PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX.

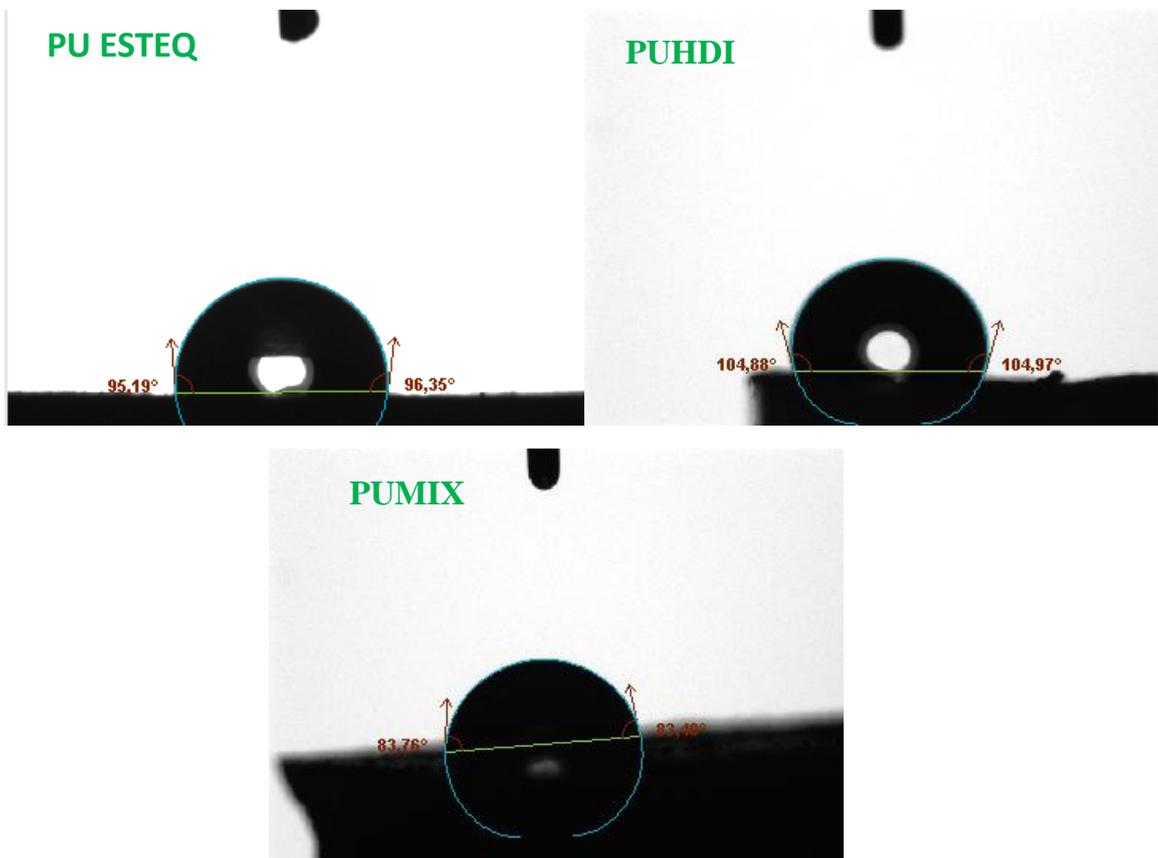


Figura 65. Comparação das medidas de ângulo de contato das amostras: PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX.

A Figura 65 apresenta as imagens obtidas do teste de ângulo de contato realizado para amostras quando testada com solvente H₂O. Como resultado, verificou-se que as amostras PU ESTEQ e PUHDI têm caracter hidrofóbico, visto que os ângulos de contato esquerdo e direito ficaram acima de 90°, PU ESTEQ (95,2° e 96,3°) e PUHDI (104,8° e 104,9°). Quando comparada analisada a PUMIX, foi verificado que ângulo de contato direito e esquerdo foi

menor que 90° ($83,7^\circ$ e $83,4^\circ$), apresentando certa hidrofiliçidade. Contudo, essas amostras foram preparadas a partir da mistura equimolar do poliol com o HDI e MDI, de modo que, esperava-se um comportamento hidrofóbico. O resultado obtido para PUMIX talvez pode estar associado a irregularidade da amostra, bem como, ao tempo de exposição da gota de H_2O e a coleta da imagem.

5.10. Grau de intumescimento

A Figura 66(a) e (b) apresentam os resultados dos testes de intumescimento realizados para as amostras PU ESTEQ, PUHDI e PUMIX, sendo valores das massas absorvidas calculados de acordo com a Equação 13.⁸⁸

A partir da Figura 66(a) e (b) observa-se que as poliuretanas formadas com os diisocianatos MDI e HDI e sua mistura equimolar tiveram curvas com comportamento similares, absorvendo ao final do testes menos de 5% de H_2O em suas estruturas. Isso significa que essas amostras apresentam uma característica hidrofóbica. Esse resultado está de acordo com as medidas de ângulo de contato, exceto para PUMIX, que não se comportou como esperado.

Quando comparado o comportamento de intumescimento das amostras de PU ESTEQ, PUHDI, PUMIX com a amostra expandida PUE, verifica-se uma diferença, visto que ao final do testes ela absorveu cerca de 25 % de massa. Esse resultado foi apresentado no Capítulo 4, na seção 4.6.

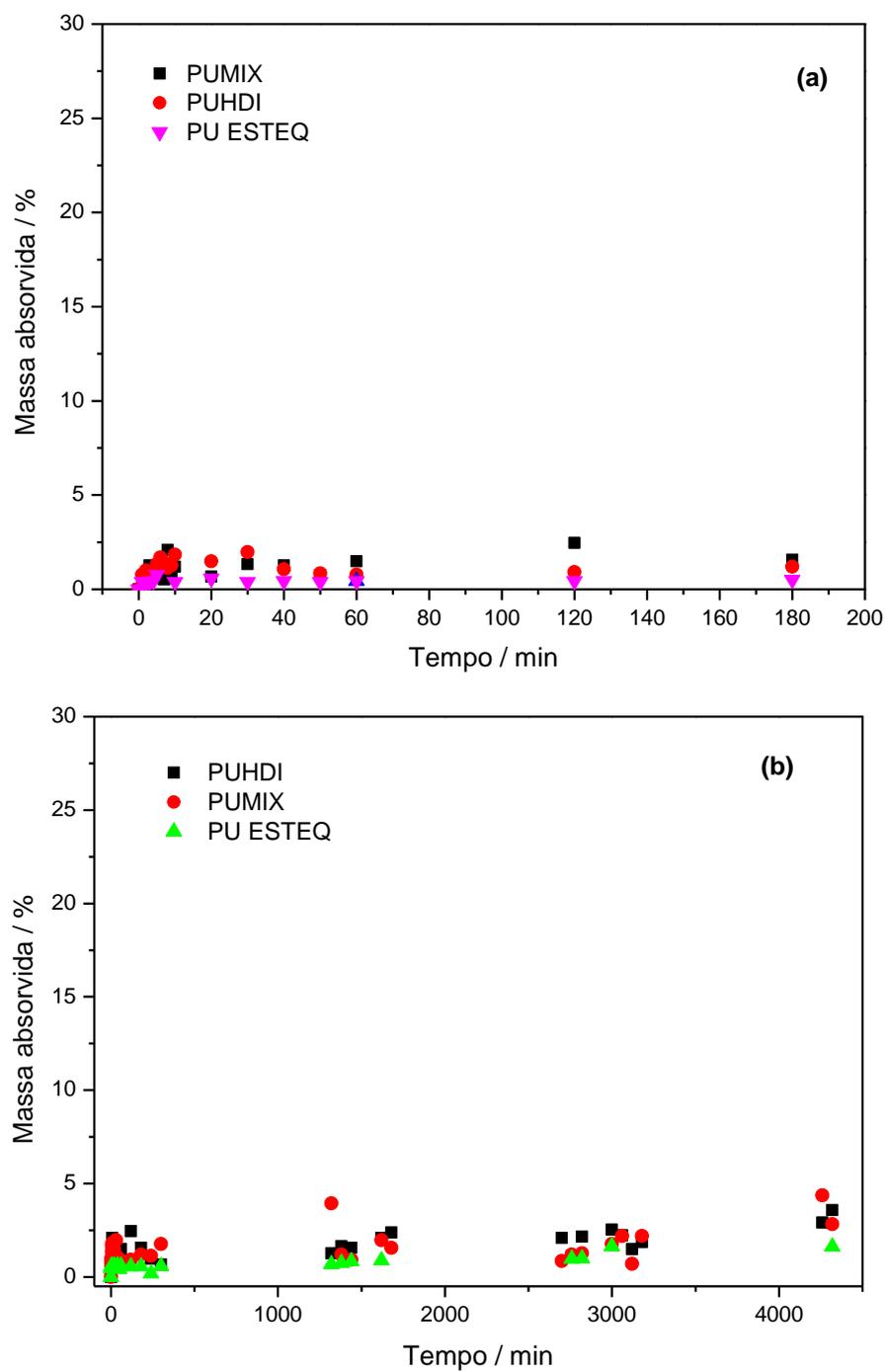


Figura 66. Curvas de intumescimento das amostras PUESTEQ, PUHDI e PUMIX monitoradas por (a) 3 horas e (b) 72 horas.

CONCLUSÃO

CAPÍTULO 3

A poliuretana formada a partir do polioliol à base de óleo vegetal e MDI foi preparada com sucesso, sendo estudadas razões molares entre os grupos OH/NCO para obtenção de um material passível de introduzir na sua matriz polimérica outros componentes tal como a quitosana. Portanto, a partir da PU estequiométrica foram estudados diferentes compósitos entre PUQP.

Esses materiais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, térmicas, morfológicas e mecânicas, apresentando propriedades térmicas e mecânicas que variam em função da estequiometria Polioliol:MDI e da composição PU:QP.

Os estudos morfológicos mostraram que as superfícies de PU são homogêneas e compactas, com pequenos defeitos decorrentes do desprendimento de gases formados durante a polimerização. A presença da quitosana altera a morfologia gradualmente até torná-la granulosa, em altos teores de biopolímero.

Testes físicos envolvendo medidas de ângulo de contato e grau de intumescimento foram realizados, para observar sua hidrofobicidade e potencial de absorção de H₂O, sendo observado que a PU e seus compósitos apresentaram hidrofobicidade e que a maior presença de QP na mistura eleva o potencial de absorção. Além destes, nos testes de solubilidade as amostras PU estequiométrica e PU50QP50 se apresentaram insolúveis e intumesceram em alguns solventes, assim como, degradaram em outros.

De acordo com o teste biológico, os materiais que apresentaram menor citotoxicidade, quando testadas em células de fibroblastos, foram as PU90QP10, PU85QP15, PU50QP50, PU25QP75 que, apresentaram grau leve de citotoxicidade, enquanto as demais apresentaram grau brando.

Nos testes de adesão celular, pode ser verificado que as amostras PU90QP10 e PU50QP50 promoveram adesão celular, células de fibroblastos, após um período de acompanhamento de 4 e 24 horas, enquanto a PU estequiométrica não apresentou adesão.

A poliuretana apresentou certa flexibilidade, com transição vítrea em torno de 16°C, sendo uma propriedade interessante para uma futura moldagem na preparação de uma forma

específica. Além disso, as propriedades demonstradas por estes materiais tornam-se atraentes para futuras aplicações na área de biomateriais, sendo um polímero preparado a partir de fontes renováveis tal como sua base a partir de óleo de mamona.

CAPÍTULO 4

As amostras de poliuretana expandidas e seus compósitos foram preparadas com sucesso, visto que foi controlado a expansão do material.

Esses materiais expandidos apresentaram propriedades diferentes do não expandido. Esses materiais foram estáveis termicamente até aproximadamente 200°C, a T_g variou de 5-35°C. Imagens de microscopia eletrônica evidenciaram a estrutura em rede, característica de materiais expandidos, sendo as cavidades devidas à saída de gases de reações secundárias.

Testes de ângulo de contato e grau de intumescimento evidenciaram a propriedade hidrofóbica e demonstraram quanto o material absorve de H₂O, quando exposto por 3 dias.

Os compósitos PUQPE apresentaram flexibilidade, sendo estruturas tridimensionais, que podem potencializar a migração celular e promover a aceleração da regeneração celular, quando utilizado com tal finalidade, como biomaterial. Os testes biológicos não foram realizados para o material expandido.

CAPÍTULO 5

As poliuretanas preparadas com HDI foram sintetizadas com sucesso. Todas foram preparadas nas condições estequiométricas, com quantidades equimolares de OH/NCO.

As amostras de PUHDI e PUMIX apresentaram propriedades diferentes da PU ESTEQ. Estas passaram pela caracterização espectroscópica, térmica, mecânica, morfológica, testes de solubilidade e ângulo de contato.

Essas poliuretanas foram estáveis termicamente até aproximadamente 200°C e a T_g da PU ESTEQ ocorreu em torno de 35,0°C, a PUHDI -15,0°C e a PUMIX em torno de 18,0°C.

Os ensaios de tensão e deformação apresentaram as tensões suportadas e quanto esses polímeros deformam, variando de -0,7-0,9MPa e deformando de 60-90%.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura evidenciaram morfologias diferentes, sendo a PU ESTEQ mais rugosa, a PUHDI mais lamelar e a PUMIX, uma mistura de ambas as morfologias.

A partir de medidas de ângulo de contato, as amostras PU ESTEQ e PUHDI apresentaram hidrofobicidade, e PUMIX, apresentou um grau de hidrofobicidade. Nos testes de solubilidade, as amostras PU ESTEQ e PUHDI tiveram comportamentos similares em alguns solventes, sendo insolúveis e intumescendo.

A PUHDI e PUMIX apresentaram propriedades diferentes da PU ESTEQ, possibilitando novas buscas de aplicações dentro da área de biomateriais, assim como, em outras áreas.

PERSPECTIVAS FUTURAS PARA O PROJETO

Para próxima etapa do trabalho e evolução do projeto:

- (a) Investigar as propriedades biológicas dos materiais expandidos, PUE e seus compósitos PUXQPyE;
- (b) Trabalhar as inserção de componentes na PUHDI e investigar suas propriedades físico-químicas, biológicas e mecânicas;
- (c) Os materiais expandidos podem ser testados como membranas para captura de metais e corantes, como finalidade aplicações ambientais.
- (d) A fim de verificar algumas propriedades desses materiais, poderão ser incorporadas algumas substâncias nos compósitos com a finalidade de estudar sua liberação em determinados meios. A incorporação de metais que apresente atividade e potencial para futuras aplicações como biomateriais.

REFERÊNCIAS

- ¹AGRAWAL, R.; KUMAR, A.; MOHAMMED, MKA; SINGH, S. Biomaterial types, properties, medical applications, and other factors: a recent review. **J. Zhejiang Univ. Sci. A**, Zhejiang, p. 1–16, 2023.
- ²KHOR E; WAN, A. C. A. **Chitin fulfilling a biomaterials promise**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- ³BERGMANN, C.P.; STUMPF, A. **Dental ceramics, topics in mining, metallurgy and materials engineering**. Berlin: Springer-Verlag, 2013.
- ⁴HUDECKI, A.; KIRYCZYŃSKI, G.; ŁOS, M. J. Biomaterials, definition, overview. *In*: ŁOS, M. J.; HUDECKI, A.; WIECHEC, E. **Stem cells and biomaterials for regenerative medicine**. London: Academic Press, 2019. Chapter 7.
- ⁵PIRES, A.L.R.; BIERHALZ, A.C.K.; MORAES, A.M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.
- ⁶NATIONAL INSTITUTE OF BIOMEDICAL IMAGING AND BIOENGINEERING. Biomaterials. Bethesda: NIBIB, [20--]. Disponível em: <https://www.nibib.nih.gov/science-education/sciencetopics/biomaterials>. Acesso em: 18 out. 2019.
- ⁷BHARADWAJ, A. An overview on biomaterials and its applications in medical science. **IOP Conf. Ser.:** mater. sci. eng., Bristol, v. 1116, p. 012178, 2021.
- ⁸HEATH, D. E.; COOPER, S. L. Polyurethanes. **Biomater. Sci.**, Cambridge, p. 79–82, 2013.
- ⁹CLARO NETO, S. **Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. Tese. (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- ¹⁰GUELCHER, S. A. Biodegradable Polyurethanes: Synthesis and Applications in Regenerative Medicine. **Tissue Eng. Part B**, Rev. 14, p. 3–17, 2008.
- ¹¹ZDRAHALA, R. J.; ZDRAHALA, I. J. Biomedical applications of polyurethanes: a review of past promises, present realities, and a vibrant future. **J. Biomater. Appl**, Hoboken, v. 14, p. 67–90, 1999.
- ¹²CERVINI, P. **Aplicação de eletrodos compósitos a base de poliuretano-grafite**. 2006. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ¹³DUTTA, A. S. Polyurethane foam chemistry. *In*: THOMAS, S.; RANE, A. V.; KANNY, K.; VK, A.; THOMAS, M. G. **Recycling of polyurethane foams**. Oxford: Elsevier, 2018. p. 17–27.
- ¹⁴SZYCHER, M. **Szycher's handbook of polyurethanes**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- ¹⁵ALARCON, R. T. **Modificação estrutural de triacilgliceróis visando a obtenção de monômeros e polímeros seguindo os princípios da química verde: rotas sintéticas mais eficientes com menor gasto energético**. 2022. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de

Materiais com ênfase em Química) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus Bauru, Bauru, 2022.

- ¹⁶LOPES, J. H. **Materiais dielétricos de compostos híbridos de mica e hidroxietiluretanas obtidas via rota de fixação de CO₂**. 2020. Tese (Doutorado em Ciência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.
- ¹⁷ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Development of vegetable-oil-based polymers. **J. Appl. Polym. Sci.**, Hoboken, v. 131, p. 1-13, 2014.
- ¹⁸CHAKRABORTY, I.; CHATTERJEE, K. Polymers and composites derived from castor oil as sustainable materials and degradable biomaterials: current status and emerging trends. **Biomacromolecules**, Washington, v. 21, p. 4639–4662, 2020.
- ¹⁹SHARMA, V.; KUNDU, P. P. Addition polymers from natural oils - a review. **Prog. Polym. Sci.**, London, v. 31, p. 983–1008, 2006.
- ²⁰PEREIRA, P. H. L. **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ²¹KAIKADE, D. S.; SABNIS, A. S. Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review. **Polym. Bull**, Heidelberg, v. 80, p. 2239–2261, 2023.
- ²²OTERO, R. L. S. **Potencialidade do uso de formulações de óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera de aços**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- ²³CARVALHO, J. E. **Caracterização térmica do poliuretano derivado de óleo vegetal utilizado para confecção de dispositivo de assistência ventricular**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- ²⁴ALMEIDA, E. L. DE; GOULART, G. A. S.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; SIQUEIRA, A. B. DE. Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru. **Polímeros**, v. 26, p. 176–184, 2016.
- ²⁵IBRAHIM, S.; AHMAD, A.; MOHAMED, N. S. Synthesis and characterization of castor oil-based polyurethane for potential application as host in polymer electrolytes. **Bull. Mater. Sci**, v. 38, p. 1155–1161, 2015.
- ²⁶MOSIEWICKI, M. A.; DELL'ARCIPRETE, G. A.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. **J. Compos. Mater**, London, v. 43, p. 3057–3072, 2009.
- ²⁷WANG, C.; ZHENG, Y.; XIE, Y.; QIAO, K.; SUN, YI.; YUE, L. Synthesis of bio-castor oil polyurethane flexible foams and the influence of biotic component on their performance. **J. Polym. Res.**, Hoboken, v. 22, p. 145, 2015.

- ²⁸SOUSA, A. F.; MATOS, M.; PINTO, R. J. B.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D. One-pot synthesis of biofoams from castor oil and cellulose microfibers for energy absorption impact materials. **Cellulose**, Dordrecht, v. 21, p. 1723–1733, 2014.
- ²⁹SHAIK, A. H.; JAIN, R.; MANCHIKANTI, S.; KRISHNAMOORTHY, K.; KUMAR BAL, D.; RAHAMAN, A.; AGASHE, S.; CHANDAN, M. R. v Reinstating structural stability of castor oil based flexible polyurethane foam using glycerol. **Chemistry Select**, Weinheim, v. 5, p. 3959–3964, 2020.
- ³⁰CASSALES, A.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Synthesis of bio-based polyurethanes from Kraft lignin and castor oil with simultaneous film formation. **Int. J. Biol. Macromol.**, Chichester, v. 145, p. 28–41, 2020.
- ³¹SHARMA, C.; KUMAR, A. S.; VINOD K. R. U.; SANGRAM, K. A.; RATH, G. H. Foam stability and polymer phase morphology of flexible polyurethane foams synthesized from castor oil. **J. Appl. Polym. Sci.**, Hoboken, v. 131, p. 1-8, 2014.
- ³²ABDOLHOSSEINI, F.; KAZEM, M.; GIVI, B. Characterization of a biodegradable polyurethane elastomer derived from castor oil. **Am. J. Polym. Sci.**, Rosemead, v. 6, p. 18–27, 2016.
- ³³ZHANG, J.; YAO, M.; CHEN, J.; JIANG, Z.; MA, Y. Synthesis and properties of polyurethane elastomers based on renewable castor oil polyols. **J. Appl. Polym. Sci.**, Hoboken, v 136, n. 47309, p.1-8, 2019.
- ³⁴VALERO, M. F.; ORTEGÓN, Y. Polyurethane elastomers-based modified castor oil and poly(ϵ -caprolactone) for surface-coating applications: synthesis, characterization, and in vitro degradation. **J. Elastomers Plast.**, London, v. 47, p. 360–369, 2015.
- ³⁵BORRERO-LÓPEZ, A. M.; WANG, L.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M.; ROJAS, O. J. Lignin effect in castor oil-based elastomers: reaching new limits in rheological and cushioning behaviors. **Compos. Sci. Technol.**, Oxford, v. 203, p. 108602, 2021.
- ³⁶WANG, X.; ZHANG, Y.; LIANG, H.; ZHOU, X.; FANG, C.; ZHANG, C.; LUO, Y. Synthesis and properties of castor oil-based waterborne polyurethane/sodium alginate composites with tunable properties. **Carbohydr. Polym.**, Oxford, v. 208, p. 391–397, 2019.
- ³⁷PLEPIS, A.M.G. **Caracterizacão termica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas de óleo de mamona**. 1991. Tese (Doutorado em Química Analítica e Físico Química) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
- ³⁸ARAÚJO, L. C. R. **Caracterizacão química, termica e mecanica de poliuretanas elastoméricas baseadas em materiais oleoquímicos**. 1992. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Físico Química) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- ³⁹OLIVEIRA, D.J. **Processos de participação para separação e concentração de ouro e minérios usando espumas de poliuretanas**. 1993. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Físico Química) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

- ⁴⁰ ARAÚJO, L. C. R. **Estudo e caracterização de resina poliuretana elastomérica derivada de óleo vegetal para ser utilizada em implantes.** 1997. Tese (Doutorado em Química Analítica e Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- ⁴¹ TAKAHASHI, M. F. K. **Pesquisa e caracterização de polímeros PU derivados de TDI, MDI e IPDI e Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH) empregados como ligantes de propelentes de foguetes e isolantes de veículos lançadores em tecnologia aeroespacial.** 1997. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- ⁴² SÁ, S. M. O. **Síntese e caracterização de compostos derivados do óleo do babaçu (*Orbignya phalerata*).** 1998. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- ⁴³ RODRIGUES, W. **Estudo das propriedades elétricas e mecânicas da madeira impregnada com resina poliuretana derivada do óleo de mamona.** 2002. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ⁴⁴ CARLO, E. D. **Desenvolvimento e caracterização de um poliuretano monocomponente baseado em óleo vegetal com processo de cura pela umidade do ar.** 2002. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ⁴⁵ ROJAS, M. A. I. **Uso de espumas de poliuretano derivadas de óleo de mamona para a descontaminação de ambientes aquáticos: adsorção de metais pesados.** 2003. Tese (Doutorado em Química Analítica São Carlos) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ⁴⁶ OSHITA, D. **Extração de contaminantes oriundos de águas de curtumes usando espumas de poliuretano derivadas de óleo vegetal.** 2005. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- ⁴⁷ CANGEMI, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado de óleo de mamona.** 2006. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ⁴⁸ NICOLIELO, J. **Avaliação in vitro da atividade antimicrobiana de ésteres orgânicos derivados do óleo de mamona.** 2008. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Interunidades em Bioengenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- ⁴⁹ PEREIRA, P. H. L. **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo da mamona com potencial aplicação na área médica.** 2010. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ⁵⁰ MATEUS, C. P. **Avaliação do composto ósseo de ricinus granulado e hidroxiapatita sintética na osteointegração em coelho. Estudo histológico.** 2010. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Interunidades em Bioengenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

- ⁵¹SARAN, W. R. **Estudos de fenômenos de osteogênese em implantes de polímero vegetal**. 2011. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ⁵²TROVATI, G. **Revestimento de poliuretano como anti-incrustante para o controle do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*)**. 2011. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ⁵³MATEUS, C. P. **Avaliação do composto ósseo de ricinus (C.O.R.) granulado e hidroxiapatita (HAP-91) na osteointegração**. Estudos: histológico, morfométrico e densitométrico. 2013. Tese (Doutorado em Ciência de Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- ⁵⁴PINTO, E. R. P. **Estudo do sistema celulose bacteriana-poliuretana para a produção de novos compósitos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2007.
- ⁵⁵SANTOS, A. F. **Formulação de polióis com substratos vegetais quimicamente modificados com trimetilolpropano**. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2008.
- ⁵⁶PINTO, E. R. P. **Modificação de óleos vegetais para obtenção de materiais poliméricos**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2012.
- ⁵⁷DOS SANTOS, R. B. **Novos revestimentos poliméricos para liberação controlada de nutrientes no solo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- ⁵⁸DOS SANTOS, R. B. **Desenvolvimento de sistemas poliméricos para liberação controlada de fertilizantes NPK com aproveitamento de matérias primas naturais**. 2017. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- ⁵⁹OLIVEIRA, F. **Biocompósitos a partir de matriz lignopoliuretânica reforçada por fibras lignocelulósicas**. 2010. Tese (Doutorado em Físico Química) - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2010.
- ⁶⁰PORTO, D. S. **Síntese de poliuretanos utilizando celulose e derivados como polióis visando posterior preparação de filmes e eletrofição**. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- ⁶¹CASSALES, A. R. **Lignopoliuretanas sintetizadas a partir de lignina kraft e óleo de mamona com simultânea formação de filmes**. 2019. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.
- ⁶²DE PAULA, R. L. **Polpa celulósica e óleo de mamona como matéria prima para síntese de derivados e preparação de materiais filmogênicos**. 2022. Tese (Doutorado em Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

- ⁶³SIMÕES, M. B. **Filmes de nanocompósitos de materiais híbridos uretanasils produzidos via rota de fixação de CO₂**: uso em dispositivos fotônicos. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- ⁶⁴DE AGUIAR, K. M. F. R. **Fixação de CO₂ e síntese de co-polímeros de poliuretana e polisilicona incorporado em ormosils**: utilização como filmes bioativos e sistemas condutores iônicos. 2015. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- ⁶⁵LIMA, E. F. S. **Compósitos de fosfato de cálcio e hidroxietiluretanas obtivadas via CO₂**. 2016. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- ⁶⁶LOPES, J. H. **Filmes dielétricos de compostos de mica e hidroxietiluretanas obtidas via rota de fixação de CO₂**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- ⁶⁷ANTONY, R.; THEODORE, D.; MANICKAM, S.; SARAVANAN, K.; KARUPPASAMY, K.; BALAKUMAR, S. Synthesis, spectroscopic and catalytic studies of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes immobilized on Schiff base modified chitosan. **J. Mol. Struct.**, Amsterdam, v. 1050, p. 53–60, 2013.
- ⁶⁸MAJETI, N. V. & KUMAR, R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive Funct. Polym.**, Amsterdam, v. 46, p. 1–27, 2000.
- ⁶⁹DOS SANTOS, J. E. **Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre**. 2004. Tese (Doutor em Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- ⁷⁰MEDEIROS, R. S. **Preparação, caracterização e estudo de dissociação do naproxeno em uma matriz de quitosana**. 2019. Dissertação (Mestre em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.
- ⁷¹RASMUSSEN, R. S.; MORRISSEY, M. T. Marine biotechnology for production of food ingredients. **Adv. Food Nutr. Res.**, San Diego, v. 52, p. 237–292, 2007.
- ⁷²CAMPANA-FILHO, S. P.; DE BRITTO, D.; CURTI E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M.V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L. Extração, estruturas e propriedades de alfa- e beta-quitina. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, p. 644–650, 2007.
- ⁷³PEDRO, R. O. **Desenvolvimento de sistemas anfífilos baseados em derivados de quitosana para transporte e liberação sustentada de fármacos**. 2017. Tese (Doutor em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- ⁷⁴PETER, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. **J. Macromol. Sci. Part A**, New York, v. 32, p. 629–640, 1995.
- ⁷⁵ARAÚJO, E. L. **Preparação e caracterização de bases de Schiff e complexos metálicos a partir de quitosana e derivados de salicilaldeído**. 2015. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

- ⁷⁶HIRAI, A.; ODANI, H.; NAKAJIMA, A. Determination of degree of deacetylation of chitosan by ¹H NMR spectroscopy. **J. Appl. Polym. Sci.**, Hoboken, v. 26, p. 87–94, 1991.
- ⁷⁷GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. **Thermochim. Acta**, Amsterdam, v. 444, p. 128–133, 2006.
- ⁷⁸HORN, M. M. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de quitosana, xantana e colágeno aniônico**. 2008 Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- ⁷⁹RINAUDO, M.; MILAS, M.; DUNG, P. L. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. **Int. J. Biol. Macromol.**, Amsterdam, v. 15, p. 281–285, 1993.
- ⁸⁰AGNIHOTRI, S. A.; MALLIKARJUNA, N. N.; AMINABHAVI, T. M. Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery. **J. Control. Release**, Amsterdam, v. 100, p. 5–28, 2004.
- ⁸¹PRABAHARAN, M. Chitosan-based nanoparticles for tumor-targeted drug delivery. **Int. J. Biol. Macromol**, Amsterdam, v. 72, p. 1313–1322, 2015.
- ⁸²JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; SUDHEESH KUMAR, P. T.; NAIR, S. V.; TAMURA, H. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications. **Biotechnol. Adv.**, New York, v. 29, p. 322–337, 2011.
- ⁸³MOHRAZ, M. H.; GOLBABAIEI, I.; YU, J. F.; MANSOURNIA, M. A.; ZADEH, A. S. DEHGHAN, S. F. Preparation and optimization of multifunctional electrospun polyurethane/chitosan nanofibers for air pollution control applications. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, Tehran, v. 16, p. 681–694, 2019.
- ⁸⁴ZHANG, J.; YANG, B.; JIA, Q.; XIAO, M.; HOU, Z. Preparation, physicochemical properties, and hemocompatibility of the composites based on biodegradable poly(ether-ester-urethane) and phosphorylcholine-containing copolymer. **Polymers**, Basel, v. 11, p. 860, 2019.
- ⁸⁵SUBRAMANIAM, R.; MANI, M. P.; JAGANATHAN, S. K. Fabrication and testing of electrospun polyurethane blended with chitosan nanoparticles for vascular graft applications. **Cardiovasc. Eng. Technol.**, New York, v. 9, p. 503–513, 2018.
- ⁸⁶BANKOTI, K.; RAMESHBABU, A. P.; DATTA, S.; MAITY, P.P.; GOSWAMI, P.; DATTA, P.; GHOSH, S. K.; MITRA, A.; DHARA, S. Accelerated healing of full thickness dermal wounds by macroporous waterborne polyurethane-chitosan hydrogel scaffolds. **Mater. Sci. Eng. C**, Bethesda, v. 81, p. 133–143, 2017.
- ⁸⁷MAHANTA, A. K.; MITTAL, V.; SINGH, N.; DASH, D.; MALIK, S.; KUMAR, M.; MAITI, P. Polyurethane-grafted chitosan as new biomaterials for controlled drug delivery. **Macromolecules**, Columbus, v. 48, p. 2654–2666, 2015.
- ⁸⁸KARA, F.; AKSOY, E. A.; YUKSEKDAG, Z.; HASIRCI, N.; AKSOY, S. Synthesis and surface modification of polyurethanes with chitosan for antibacterial properties. **Carbohydr. Polym.**, London, v. 112, p. 39–47, 2014.

- ⁸⁹ZHU, G. Q.; WANG, F. G.; SU, C. H.; GAO, Q. C.; LIU, Y. Y. Morphology and physicochemical performance of water-soluble carboxymethyl chitosan/polyurethane blend film. **J. Chem. Soc. Pakistan**, Karachi, v. 36, p. 198–203, 2014.
- ⁹⁰KANG, W. M.; CHENG, B. W.; LI, Q. X.; ZUO, F. F. Novel antibacterial nanofibers of chitosan and polyurethane prepared by electrospinning. **Adv. Mater. Res.**, Baech, v 150–151, p. 1452–1456, 2010.
- ⁹¹Xu, D.; Wu, K.; Zhang, Q.; Hu, H.; Xi, K.; Chen, Q.; Yu, X.; Chen, J.; Jia, X. Synthesis and biocompatibility of anionic polyurethane nanoparticles coated with adsorbed chitosan. **Polymer**, London, v. 51, p 1926–1933, 2010.
- ⁹²BAHRAMI, N.; NOURI KHORASANI, S.; MAHDAVI, H.; GHIACI, M.; MOKHTARI, R. Low-pressure plasma surface modification of polyurethane films with chitosan and collagen biomolecules. **J. Appl. Polym. Sci.**, Hoboken, v. 136, p. 47567, 2019.
- ⁹³JAFARI, A.; HASSANAJILI, S.; KARIMI, M. B.; EMAMI, A.; GHAFFARI, F.; AZARPIRA, N. Effect of organic/inorganic nanoparticles on performance of polyurethane nanocomposites for potential wound dressing applications. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater**, Amsterdam, v. 88, p. 395–405, 2018.
- ⁹⁴KLEMPAIOVÁ, M.; DRAGÚŇOVÁ, J.; KABÁT, P.; HNÁTOVÁ, M.; KOLLER, J. BAKOŠ, D. Cytotoxicity testing of a polyurethane nanofiber membrane modified with chitosan/ β -cyclodextrin/berberine suitable for wound dressing application: evaluation of biocompatibility. **Cell Tissue Bank**, Dordrecht, v. 17, p. 665–675, 2016.
- ⁹⁵USCÁTEGUI, Y. L.; DÍAZ, L. E.; GÓMEZ-TEJEDOR, J. A.; VALLÉS-LLUCH, A.; VILARIÑO-FELTRER, G.; SERRANO, M. A.; VALERO, M. F. Candidate polyurethanes based on castor oil (*Ricinus communis*), with polycaprolactone diol and chitosan additions, for use in biomedical applications. **Molecules**, Basel, v. 24, p. 237, 2019.
- ⁹⁶ARÉVALO, F.; USCATEGUI, Y. L.; DIAZ, L.; COBO, M.; VALERO, M. F. Effect of the incorporation of chitosan on the physico-chemical, mechanical properties and biological activity on a mixture of polycaprolactone and polyurethanes obtained from castor oil. **J. Biomater. Appl.**, London, v. 31, p. 708–720, 2016.
- ⁹⁷ARÉVALO-ALQUICHIRE, S.; RAMÍREZ, C.; ANDRADE, L.; USCATEGUI, Y.; DIAZ, L. E.; GÓMEZ-TEJEDOR, J. A.; VALLÉS-LLUCH, A.; VALERO, M. F. Polyurethanes from modified castor oil and chitosan. **J. Elastomers Plast.**, London, v. 50, p. 419–434, 2018.
- ⁹⁸MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of chemical terminology**. IUPAC recommendations. Gold book. 2. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Acesso em: 30 jun. 2023.
- ⁹⁹CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- ¹⁰⁰CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artlibre Editora, 2006.
- ¹⁰¹HANSBROUGH, J. F. **Wound coverage with biologic dressings and cultured skin**

substitutes. Austin: RG Landes Company, 1992. p. 4.

- ¹⁰²JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; SUDHEESH KUMAR, P. T.; NAIR, S. V.; TAMURA, H. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications. **Biotechnol. Adv.**, New York, v. 29, p. 322–337, 2011.
- ¹⁰³AHMED, S.; IKRAM, S. Chitosan based scaffolds and their applications in wound healing. **Achievem. Life Sci**, Vladivostok, v. 10, p. 27–37, 2016.
- ¹⁰⁴ZHAO, X.; WU, H.; GUO, B.; DONG, R.; QIU, Y.; MA, P. X. Antibacterial anti-oxidant electroactive injectable hydrogel as selfhealing wound dressing with hemostasis and adhesiveness for cutaneous wound healing. **Biomaterials**, Amsterdam, v 122, p 34-47, 2017.
- ¹⁰⁵MONTANARI, T. **Histologia**: texto, atlas e roteiro de aulas práticas. 3. ed. Porto Alegre: [s. n.]. 2016. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/livrodehisto/pdfs/11Tegumen.pdf>. Acesso em: 08 nov. 2019.
- ¹⁰⁶PATRULEA, V.; OSTAFE, V.; BORCHARD, G.; JORDAN, O. Chitosan as a starting material for wound healing applications. **Eur. J. Pharm. Biopharm.**, Amsterdam, v 97, p 417–426, 2015.
- ¹⁰⁷OLIVEIRA, R. D. **Síntese e caracterização de membranas de poliuretano modificadas por reticulação e por incorporação de nanopartículas de sílica**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- ¹⁰⁸SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Purification and characterization of commercial chitosan. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, p. 63–68, 1998.
- ¹⁰⁹SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Características e propriedades de quitosanas purificadas nas formas neutra, acetato e cloridrato. **Polímeros**, São Carlos, v. 11, p. 58–64, 2001.
- ¹¹⁰BARBOSA, H. F. G. **Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de bases de Schiff biopoliméricas, preparadas a partir de quitosanas e salicilaldeídos e seus complexos de Zn (II), Pd (II) e Pt (II)**. 2018 Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- ¹¹¹AOSC. **AOSC Official Method Cd 3d-63 Acid value**. Urbana: AOSC, 2009. p 1–3, 2009.
- ¹¹²ASTM. **ASTM D-427408**: standard test methods for testing polyurethane raw materials: determination of hydroxyl numbers of polyols. West Conshohocken: ASTM, 2010. p 1–9.
- ¹¹³ASTM. **ASTM D5155**: standard test methods for polyurethane raw materials: determination of the isocyanate content of aromatic isocyanates. West Conshohocken: ASTM, 2016. p 1–6.
- ¹¹⁴ALEXANDER, L. **X-ray diffraction methods in polymer science**. New York. Wiley Interscience, 1969. p 165-172.
- ¹¹⁵LIU, X.; YANG, X.; WANG, S.; WANG, S.; WANG, Z.; LIU, S. ET AL. Fully bio-based polyhydroxyurethanes with a dynamic network from a terpene derivative and cyclic carbonate functional soybean oil. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, Washington, v. 9, p. 4175–4184, 2021.

- ¹¹⁶DONG, J.; LIU, B.; DING, H.; SHI, J.; LIU, N.; DAI, B. KIM, I. Bio-based healable non-isocyanate polyurethanes driven by the cooperation of disulfide and hydrogen bonds. **Polym. Chem.**, Cambridge, v. 11, p. 7524–7532, 2020.
- ¹¹⁷ASTM. **ASTM D 570 – 98**: standard test method for water absorption of plastics. West Conshohocken: ASTM, 2000. p. 1–3.
- ¹¹⁸ISO. **ISO 10993-1**: new evaluation and testing within a risk management process. Geneva: ISO, 2009.
- ¹¹⁹DE SOUZA, W. **Influência de nanopartículas de dióxido de titânio na biogênese de exossomos de osteoblastos e sua influência nas vias de inflamação e regeneração**. 2021. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Duque de Caxias, 2021.
- ¹²⁰PEREIRA, F. S. **Estudo e transformação química de biopolímeros a base de quitina e quitosana para preparação de materiais com diversas propriedades**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Presidente Prudente, 2012.
- ¹²¹CARDOSO, O. R. **Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietamolamina**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- ¹²²LAURENTINO, L. S. **Síntese de monômeros derivados do óleo de mamona e copolimerização em meio heterogêneo via radicais livres**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- ¹²³PÉRES, E. U. X. **Síntese de poliésteres a partir do óleo de mamona e sua utilização como matriz polimérica para nanocompósitos magnéticos e estudos sobre reticulação com glicerol**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- ¹²⁴RODRIGUES, J. D. O. **Síntese e caracterização de polímeros obtidos a partir do óleo de mamona (Ricinus communis L .)**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- ¹²⁵DELIDES, C.; PETHRICK, R. A.; CUNLIFFE, A.V.; KLEIN, P. G. Characterization of polyurethane elastomers by ¹³C n.m.r. spectroscopy. **Polymer**, London, v. 22, n. 9, p. 1205-1210, 1981.
- ¹²⁶WANG, Y. Z.; HSU, Y. C.; WU, R. R.; KAO, H. M. Synthesis and structure properties of polyurethane based conducting copolymer I. ¹³C NMR analysis, **Synth. Met.**, Lausanne, v. 132, n. 2, p. 151-160, 2003.
- ¹²⁷ISHIDA, M.; YOSHINAGA, K.; HORII, F. Solid-state ¹³C NMR analyses of the microphase-separated structure of polyurethane elastomer. **Macromolecules**, v. 29, n. 27, p. 8824-8829, 1996.
- ¹²⁸MEDEIROS, R.S.; FERREIRA, A.P.G.; VENÂNCIO, T.; CAVALHEIRO, É.T.G.

Preparation, characterization and study of the dissociation of naproxen from its chitosan salt. **Molecules**, Basel, v. 27, p. 5801, 2022.

- ¹²⁹TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; NETO, S. C.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **J. Appl. Polym. Sci**, Hoboken, v. 115, p. 263-268, 2010.
- ¹³⁰LGC. Common solvents used in organic chemistry: table of properties. [S. l.]: LGC, 2023. Disponível em: <http://organicchemistrydata.org/solvents/>. Acesso em: 20 out. 2023.
- ¹³¹NICOLET. **EPA vapor phase and polymer additives database**. OMINIC. Software. Madison: Thermoscientific, [20--].
- ¹³²UNITED STATES. National Institute of Standards and Technology. Department of Commerce. **Chemistry WebBook**. Gaithersburg: NIST, 2018.
- ¹³³BARBOSA, H.F.G.; FRANCISCO, D.S.; FERREIRA, A.P.G.; CAVALHEIRO, E.T.G. A new look towards the thermal decomposition of chitins and chitosans with different degrees of deacetylation by coupled TG-FTIR. **Carbohydr. Polym.**, Oxford, v. 225, p. 115232, 2019.
- ¹³⁴HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Surface tension and contact angle: application to pure substances. In: HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of colloid and surface chemistry**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- ¹³⁵DRELICH, J.; BOINOVICH, L.; CHIBOWSKI, E.; VOLPE, C. D.; HOŁYSZ, L.; MARMUR, A.; SIBONI, S. Contact angles: history of over 200 years of open questions. **Surf. Innov.**, London, v. 8, p. 3–27, 2020.
- ¹³⁶YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting - properties surface science techniques. **Springer Ser. Surf. Sci.**, New York, v. 51, p. 1–33, 2013.
- ¹³⁷AMORIM, F. V. **Biocompósitos de poliuretano a base de óleo de mamona (Ricinus communis) contendo resíduos agroindustriais para adsorção de compostos orgânicos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.
- ¹³⁸ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B.; IKEDA, T. I.; CRUZ, Á. S. Teste in vitro de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias. **Mater. Res.**, São Carlos, v. 6, p. 317–320, 2003.
- ¹³⁹CRUZ, A. S.; FIGUEIREDO, C. A.; IKEDA, T. I.; VASCONCELOS, A. C. E.; CARDOSO, J. B.; SALLES-GOMES, L. F. Comparação de métodos para testar a citotoxicidade "in vitro" de materiais biocompatíveis. **Rev. Saude Publica**, São Paulo, v. 32, p. 153–159, 1998.
- ¹⁴⁰OSORIO, R. M.; HEFTI, A.; VERTUCCI, F. J.; SHAWLEY, A. L. Cytotoxicity of endodontic materials. **J. Endod.**, Philadelphia, v. 24, p. 91–96, 1998.
- ¹⁴¹ARACELI BIOSCIENCES. **Introduction to live and dead assays**. Tigard: Araceli Biosciences. Disponível em: <https://www.aracelibio.com/articles/introduction-to-live-and-dead-assays/#:~:text=Live%2FDead%20assay,one%20that%20stain%20dead%20populations>. Acesso em: 21 out. 2023.

- ¹⁴²SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. [S. l.]: Wiley, 2005.
- ¹⁴³MOURA NETO, F. N.; FIALHO, A. C. V.; MOURA, W. L. DE .; ROSA, A. G. F.; MATOS, J. M. E. DE ; REIS, F. DA S.; MENDES, M. T. DE A.; SALES, E. S. D. Castor polyurethane used as osteosynthesis plates: microstructural and thermal analysis. **Polímeros**, São Carlos, v. 29, n. 2, p. e2019029, 2019.
- ¹⁴⁴ARUNKUMAR, T.; RAMACHANDRAN, S. Surface coating and characterisation of polyurea for liquid storage. **Int. J. Ambient Energy**, Oxfordshire, v. 38, p. 781–787, 2017.
- ¹⁴⁵JIANG, L.; REN, Z.; ZHAO, W.; LIU, W.; LIU, H. ZHU, C. Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments. **R. Soc. Open Sci.**, London, v. 5, p. 180536, 2018.
- ¹⁴⁶BARISON, A.; DA SILVA, C. W.; CAMPOS, F. R.; SIMONELLI, F.; LENZ, C. A.; FERREIRA, A. G. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. **Magn. Reson. Chem.**, New York, 48 (8), p. 642-50, 2010.
- ¹⁴⁷ASTM. **ASTM D-5554**: Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils. West Conshohocken: ASTM, 2006. p 1–3

ANEXO 1

ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO DE PROJETO PARALELO À TESE

- STUDY OF THE THERMAL BEHAVIOR OF NON-STEROIDAL ANTI-INFLAMMATORIES MEFENAMIC ACID AND SODIUM MECLOFENAMATE
- PREPARATION OF CHITOSAN MATRIX LOADED WITH SILVER NANOPARTICLES

ARTIGOS EM DESENVOLVIMENTO PARA SUBMISSÃO

Medeiros, R,S, Ferreira, A,P,G, & Cavalheiro, E,T,G, Study of the thermal behavior of non-steroidal anti-inflammatories mefenamic acid and sodium meclorfenamate, 2023

R,S, Medeiros¹, A,P,G, Ferreira¹, R,L,S, Otero¹, W,L, Polito¹, T, Venâncio², E,T,G, Cavalheiro^{1*}, Preparation and characterization bio-polyurethanes derivated from castor oil, 2024.

R,S, Medeiros¹, A,P,G, Ferreira¹, W,L, Polito¹, T, Venâncio², K, Pini³, M, Chorilli³, C,K, Sanz⁴, S, G, Perpini⁴, E,T,G, Cavalheiro¹, Preparation and Characterization of Bio-Polyurethanes derivated from Castor Oil and Chitosan Composites and Biological Assay, (2024)

Ricardo dos S, Medeiros; Ana P,G, Ferreira; Wagner L, Polito; Éder T, G, Cavalheiro*, Synthesis and characterization of polyurethanes derived from castor oil with diphenyl diisocyanate (MDI) and hexamethylene diisocyanate (HDI), (2024)

R,S, Medeiros¹, A,P,G, Ferreira¹, R,L,S, Otero¹, W,L, Polito¹, T, Venâncio², E,T,G, Cavalheiro^{1*}, Synthesis e characterization of foam bio-polyurethanes derivate of castor oil and chitosan, (2024)

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

Medeiros, R,S,; Ferreira, A,P,G,; Venâncio, T,; Cavalheiro, É,T,G, Preparation, Characterization and Study of the Dissociation of Naproxen from Its Chitosan Salt, *Molecules* 2022, 27, 5801, <https://doi.org/10.3390/molecules27185801> PUBLICADO: 7 DE SETEMBRO DE 2022;

de Jesus, J,H,F,, Medeiros, R,S,, Ellena, J,A, et al, Tert-butylhydroquinone: structural elucidation of a new polymorphic form, *J Therm Anal Calorim* 148, 133–140 (2023), <https://doi.org/10,1007/s10973-022-11627-7> PUBLICADO: 03 DE OUTUBRO DE 2022;

Medeiros, R,S, Ferreira, A,P,G, & Cavalheiro, E,T,G, Chitosan and naproxen salts: preparation and characterization, *J Therm Anal Calorim* 148, 177–190 (2023), <https://doi.org/10,1007/s10973-022-11626-8> PUBLICADO: 1 DE OUTUBRO DE 2022;

Medeiros, R,S,, Ferreira, A,P,G, & Cavalheiro, E,T,G, Revisiting the thermal behavior of dipyrone, *J Therm Anal Calorim* 147, 6287–6299 (2022), <https://doi.org/10,1007/s10973-021-10984-z>

Medeiros, R,S,, Ferreira, A,P,G, & Cavalheiro, E,T,G, Thermal behavior of naproxen and ketoprofen nonsteroidal anti-inflammatory drugs, *J Therm Anal Calorim* 142, 849–859 (2020), <https://doi.org/10,1007/s10973-020-09389-1>

PARTICIPAÇÃO E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

❖ EVENTOS

XSiAt, Simpósio de Análise Térmica - Ricardo dos Santos Medeiros; Ana Paula Garcia Ferreira; Wagner Luiz Polito; Éder Tadeu Gomes Cavalheiro* Síntese e caracterização de poliuretanas derivadas de óleo de mamona com difenil diisocianato (MDI) e hexametileno diisocianato (HDI), junho 2023 Apresentação de trabalho,

46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química –SBQ46 -Ricardo dos S, Medeiros (PG)*, Ana P,G, Ferreira (PQ), Éder T,G, Cavalheiro (PQ), Preparation and Characterization of Polyurethane derivated from Castor Oil and Chitosan Composites, (maio/junho) 2023 Apresentação de trabalho

13th European Symposium for Thermal Analysis and Calorimetry, , R, S, Medeiros, A, P, G, Ferreira, É, T, G, Cavalheiro, Thermal behavior and structural studies of non-steroidal anti-inflammatories mefenamic acid and sodium meclufenate, Setembro de 2022, (Simpósio), Apresentação de trabalho,

II Workshop de Quitina e Quitosana, R, S, Medeiros, A, P, G, Ferreira, É, T, G, Cavalheiro, Preparation of chitosan matrix loaded with silver nanoparcitles, 2022, Apresentação de trabalho

45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química –SBQ45, MEDEIROS, R, S,; FERREIRA, A, P, G, ; OTERO, R, L, S, ; POLITO, W, L, ; CAVALHEIRO, E, T, G, , Preparation and Characterization of Polyurethanes derivated from Castor Oil and MDI, 2022, (Apresentação de Trabalho/Congresso),

XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria & V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, MEDEIROS, R, S,; FERREIRA, A, P, G, ; CAVALHEIRO, E, T, G, , Estudo do comportamento térmico de sais de quitosana e naproxeno, 2021, (Apresentação de Trabalho/Congresso),

II Encontro de Polímeros Naturais - EPNAT, MEDEIROS, R, S,; FERREIRA, A, P, G, ; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes , PREPARATION, CHARACTERIZATION AND DISSOCIATION STUDY OF A SALT FROM NAPROXEN AND CHITOSAN, 2020, (Apresentação de Trabalho/Congresso),

❖ PRÊMIAÇÃO

Prêmio de melhor trabalho “TA Instruments” apresentado durante X Simpósio de Análise Térmica que ocorreu em Campo Grande –MS, entre os dias 28-30 de junho de 2023, Ricardo dos Santos Medeiros; Ana Paula Garcia Ferreira;Wagner Luiz Polito; Éder Tadeu Gomes Cavalheiro* Síntese e caracterização de poliuretanas derivadas de óleo de mamona com difenil diisocianato (MDI) e hexametileno diisocianato (HDI), O mesmo trabalho se destacou na categoria de trabalhado bem avaliado,

ATIVIDADES COMPLEMENTARES

- Estágio de aperfeiçoamento de ensino (PAE), 2023, Utilização de mapas conceituais como ferramenta auxiliar aplicada à disciplina de Química de Macromoléculas – 7500082
- Qualificação do doutorado em setembro de 2022,
- Apresentação do seminário Uma introdução a química do poliuretano: conceitos e aplicações no IQSC-USP em julho/2022,
- Estágio de aperfeiçoamento de ensino (PAE), 2022, Aprendizagem Baseada em Problemas aplicada na disciplina Laboratório de Química Orgânica ? SLC0671
- Estágio de aperfeiçoamento de ensino (PAE), 2022, Aprendizagem Baseada em Problemas aplicada na disciplina Análises Quantitativas:

Teoria ? 7500033

- Cromatografia - Conceitos básicos, (Carga horária: 20h),
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa, EMBRAPA, Brasil, 2021
- Fundamentos e Aplicações de TG, DTA e DSC, (Carga horária: 4h),
XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria & V Congresso Pa,
CBRATEC, Brasil, 2021
- Cinética em Análise Térmica, (Carga horária: 4h),
XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria & V Congresso Pa,
CBRATEC, Brasil, 2021
- Biodiesel - Contexto e Métodos, (Carga horária: 20h),
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa, EMBRAPA, Brasil, 2020
- Curso online de TGA (Thermogravimetric Analysis), (Carga horária: 4h),
TA Instruments, TA, Brasil, 2020
- Estágio de aperfeiçoamento de ensino (PAE), 2020, Aprendizagem significativa
(David Ausebel) na abordagem investigativa na disciplina Análises Quantitativas:
Prática - SQM0411
- Estágio de aperfeiçoamento de ensino (PAE), 2020, Aprendizagem significativa
aplicada no ensino da disciplina Laboratório de Química Analítica Qualitativa ?
SQM0408
- Avaliador do 27º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da
USP – SIICUSP, Outubro de 2019.

ANEXO 2

ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

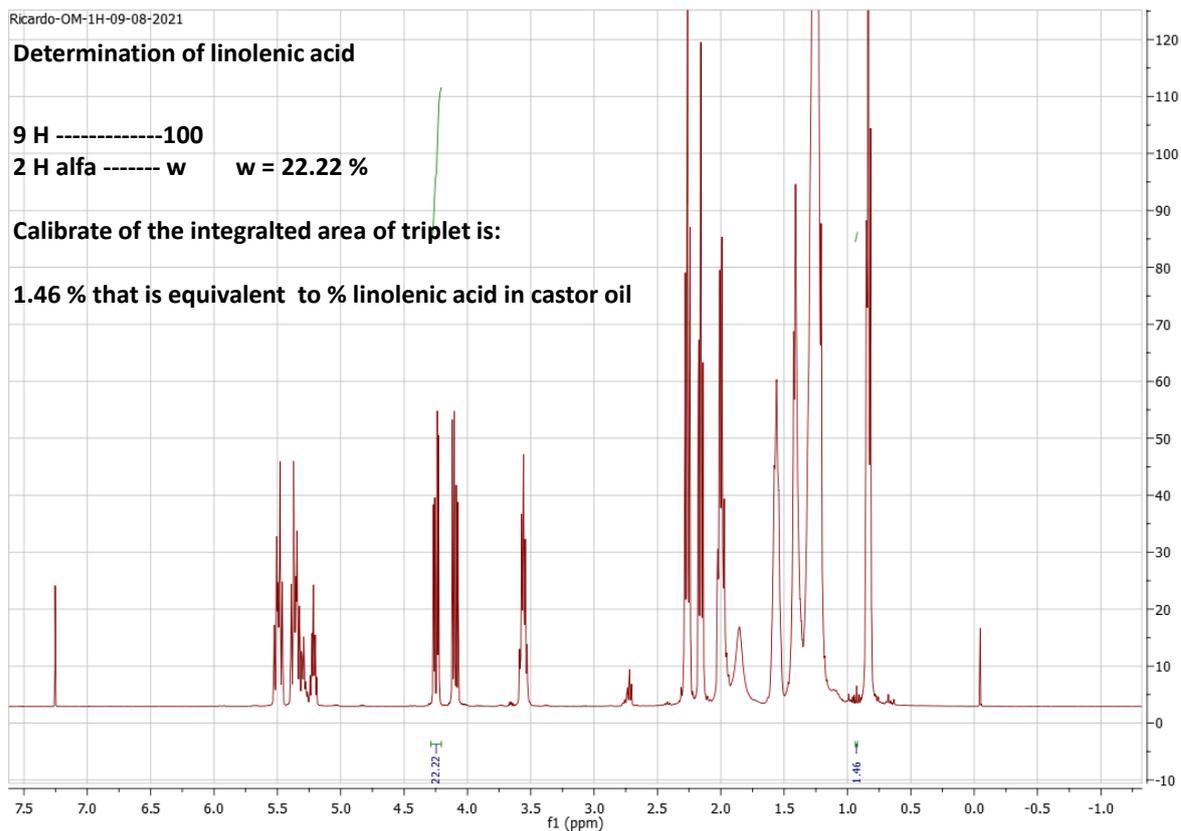


Figura 1A. Espectro de RMN de 1H do óleo de mamona utilizado para calcular a % de ácido linolênico.

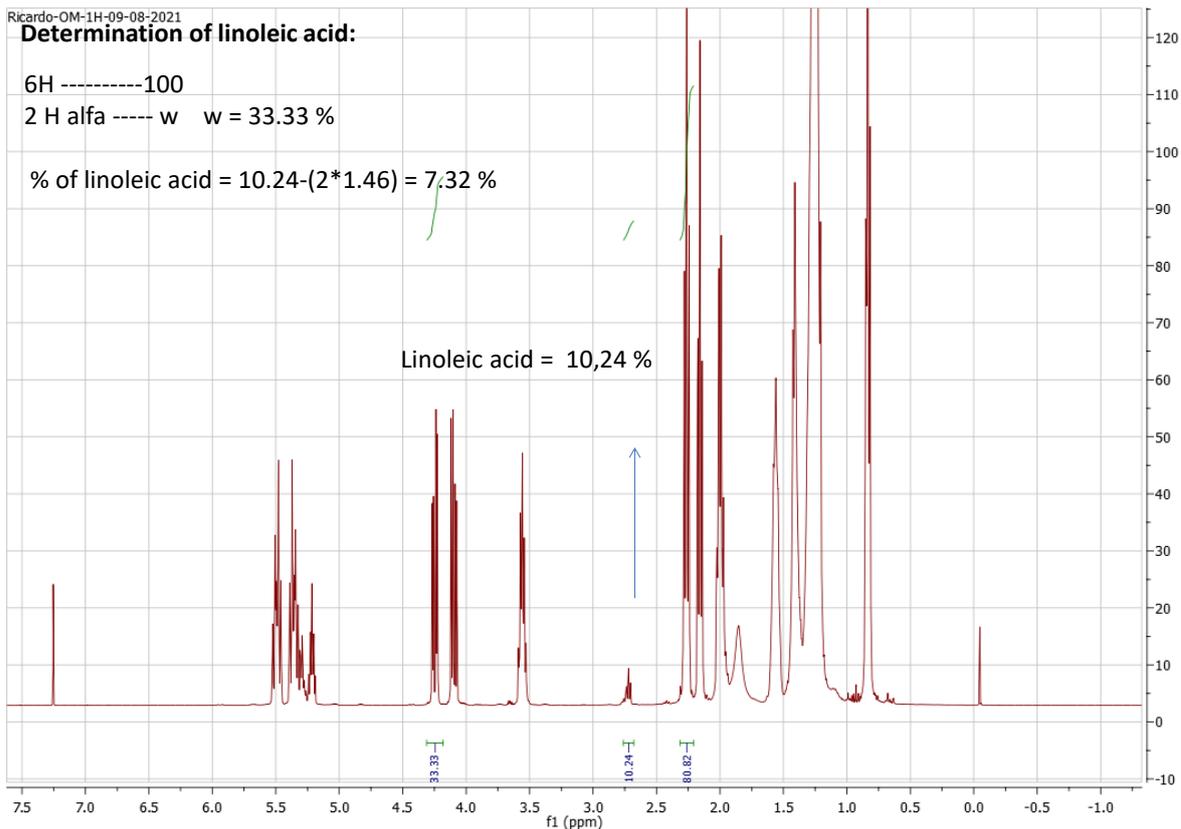


Figura 2A. Espectro de RMN de ^1H do óleo de mamona utilizado para calcular a % de ácido linoléico.

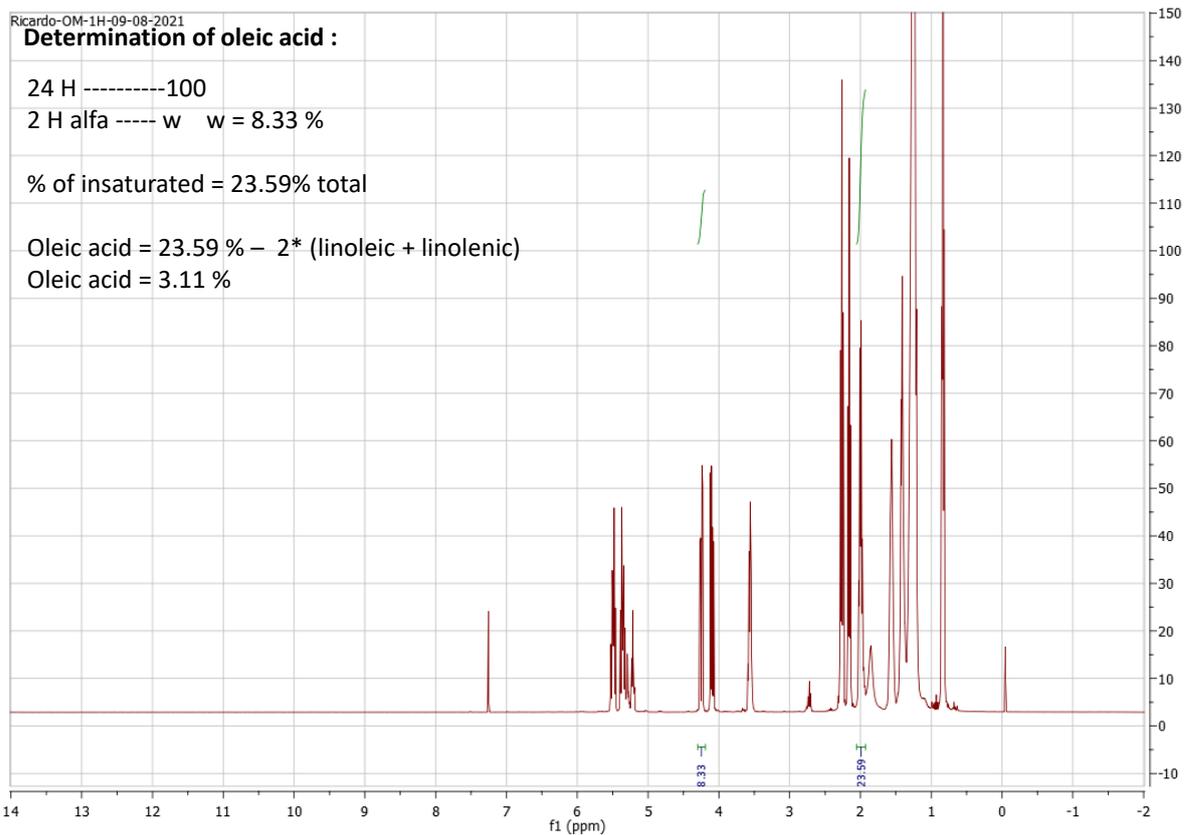


Figura 3A. Espectro de RMN de ^1H do óleo de mamona utilizado para calcular a % de ácido oleico.

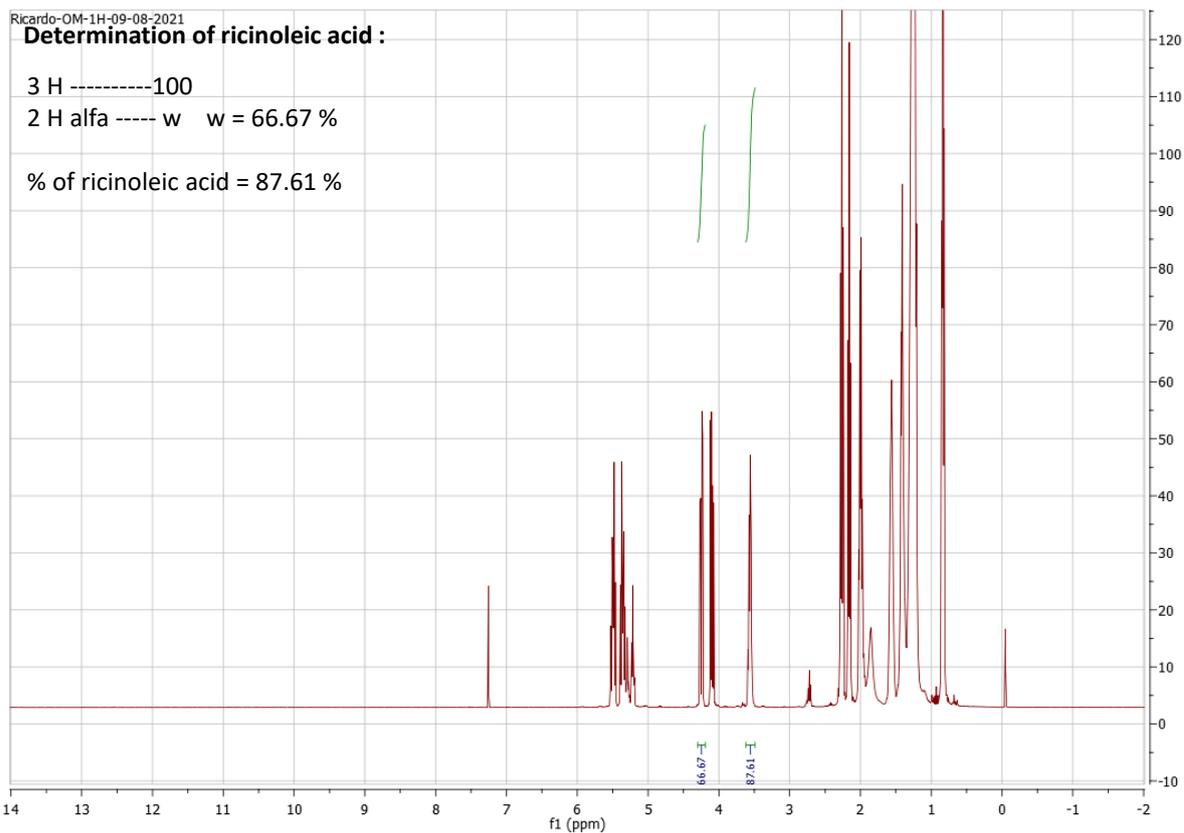


Figura 4A. Espectro de RMN de ^1H do óleo de mamona utilizado para calcular a % de ácido ricinolêico.