

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Filmes de poliuretana híbridos biobaseados a partir de  
quitosana e óleo de mamona**

**Jordanna Fernandes Assis\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para  
a obtenção do título de DOUTORA EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-  
QUÍMICA

**Orientador:** Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

**\* Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**

**São Carlos – SP**

**2025**



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Jordanna Fernandes Assis, realizada em 18/12/2025.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo (UFSCar)

Profa. Dra. Maria José Alves de Oliveira (IPEN)

Prof. Dr. Luiz Fernando Gorup (FURG)

Profa. Dra. Elisabete Frollini (USP)

Profa. Dra. Tatiana Santana Ribeiro (UFSCar)

*Ain't about how fast I get there  
Ain't about what's waiting on the other  
side  
It's the climb*

*Miley Cyrus*

## DEDICATÓRIA

*A Deus*

*Aos meus sobrinhos Alice, Cecília, Antony e Augusto, que foram os meus maiores presentes ao longo da trajetória acadêmica e são o meu maior combustível e fonte de inspiração. Que, de alguma forma, esta conquista também possa inspirá-los no futuro.*

*À minha querida avó e primeira professora da vida, Heidh Fernandes e Silva.*

*Aos meus pais, irmãos, amigos e familiares, que sempre acreditaram em mim.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pela orientação durante toda a minha jornada na pós-graduação. Desde o mestrado, sua dedicação, compreensão e humanidade foram fundamentais em todo esse processo. Obrigado por todos os ensinamentos.

Ao meu grupo de pesquisa LabERC, sob coordenação do Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, por todo o apoio nesse período, especialmente às amigas que fiz nesse grupo, Fiama e Renata. E aos meus colegas Arthur, Pedro e Guilherme, que estiveram comigo durante esses anos, meu muito obrigado.

À Professora Dra. Elisabete Frollini, pela colaboração no desenvolvimento desse trabalho, por me receber em seu grupo de pesquisa e disponibilizar acesso a toda a infraestrutura do Instituto de Química de São Carlos, na USP. Essa parceria contribuiu significativamente para minha formação. Expresso minha eterna gratidão por todos os seus ensinamentos.

Estendo meus agradecimentos ao Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas - MacromoLignoCell, sob coordenação da Profa. Dr. Elisabete Frollini e também ao Prof. Dr. Sérgio Campana Filho. Agradeço a todos os membros, em especial ao Diego Beltrame Pereira, por sua contribuição desde os experimentos até a discussão dos resultados.

Ao Dr. Luiz Antonio Ramos, por seu trabalho nas análises térmicas e mecânicas e aos demais técnicos do IQSC que também contribuíram com as análises feitas nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Andrei Leitão e à sua aluna Sabrina Botelho pela contribuição com os testes de viabilidade celular.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), onde passei a maior parte do período do doutorado. Agradeço às secretárias, aos técnicos, aos professores e aos colegas.

Meus agradecimentos ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), agradeço às secretárias, técnicos, professores e a todos os colaboradores que fazem tudo isso acontecer. Em especial, agradeço aos professores Sandra Cruz e Elton Sitta, com quem aprendi muito durante essa formação.

Agradeço às amigadas que fiz no PPGQ da UFSCar e na USP e que foram fundamentais em todo esse processo. Em especial ao Antônio, Maciel, Yara e Gleison. Aos meus amigos Rayssa Lopes e Samuel Valentim, com quem estive desde a graduação e em todo esse período em São Carlos.

Agradeço de forma especial ao Leonardo Semensato, meu companheiro, por todo o apoio, especialmente nesse período, e pelas contribuições intelectuais nesse trabalho. Meu muito obrigado.

Não poderia deixar de agradecer à Prof. Dra. Tatiane Moraes Arantes, que me trouxe até aqui; foi minha primeira orientadora e grande inspiração em toda essa caminhada.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa nº 88887.659626/2021-00. Ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por meio do Centro de Pesquisa, Inovação e Difusão em Engenharia Molecular para Materiais Avançados – CEMol (Processo CEPID nº 2024/00989-7) e do Centro de Pesquisa, Tecnologia e Educação em Materiais Funcionais – CDMF (Processo CEPID nº 2013/07296-2).

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

## LISTA DE ABREVIACÕES

PU – Poliuretana  
PUU – Poliuretana-ureia  
CO - Óleo de mamona (*Castor oil*)  
CS - Quitosana (*Chitosan*)  
CS<sub>H</sub> - Quitosana de alta massa molar  
CS<sub>L</sub> - Quitosana de baixa massa molar  
HDI-t-Im-Ox - Hexametileno diisocianato-iminooxadiazinediona  
FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)  
DRX - Difração de raios X  
TGA - Análise termogravimétrica  
DMA - Análise dinâmico-mecânica  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
UV-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível  
T<sub>g</sub> - Temperatura de transição vítrea  
E' - Módulo de armazenamento  
E'' - Módulo de perda  
tan  $\delta$  - Fator de perda  
 $\sigma$ ruptura - Tensão na ruptura  
 $\epsilon$ b - Alongamento na ruptura  
E - Módulo de Young  
 $\zeta$  - Potencial zeta  
pI - Ponto isoelétrico  
 $\overline{GD}$  - Grau médio de desacetilação  
ICr - Índice de cristalinidade

## LISTA DE TABELAS

- TABELA 3.1 - Formulações e acrônimos dos filmes, % CS, razão CS/CO em relação à concentração dos grupos reativos. .... **Erro! Indicador não definido.**
- TABELA 3.2 - Porcentagem em massa dos reagentes usados nas diferentes formulações de PU. .... **Erro! Indicador não definido.**
- TABELA 4.1 - Atribuição das principais bandas de FTIR da quitosana (CS). .... **Erro! Indicador não definido.**
- TABELA 4.2 - Atribuição das bandas características do FTIR do CO. .... **Erro! Indicador não definido.**
- TABELA 4.3 - Principais bandas observadas por FTIR em filmes de PU híbridos a partir de CO, CS e HDI-t-Im-Ox. .... **Erro! Indicador não definido.**
- TABELA 4.4 - Picos de DRX e índice de cristalinidade (ICr%) de filmes de PUU. .... **Erro! Indicador não definido.**
- TABELA 4.5 - Transmitâncias, normalizadas, em 750 nm para os filmes PUU. .... **Erro! Indicador não definido.**
- TABELA 3.6 - Temperaturas dos eventos térmicos, temperatura de início (Tonset) e temperatura com máxima taxa de variação de massa (Tp), perda de massa (%) e de resíduo para os filmes PU. .... **Erro! Indicador não definido.**

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Reação geral de síntese de poliuretana por adição entre um diisocianato e um diol, resultando na formação de ligações uretânicas (–NHCOO–) que originam a estrutura polimérica. DE SOUZA (2021), adaptado .	2
FIGURA 1.2 - Estrutura química do triglicerídeo do ácido ricinoleico, componente majoritário do CO.	3
FIGURA 1.3 - Estrutura química da quitina e da quitosana e exemplos das fontes potenciais.	4
FIGURA 1.4 - Estrutura química do HDI-iminooxadiazinediona (HDI-t-Im-Ox).	5
FIGURA 1.5 - Reação geral de síntese de poliureia por reação entre um diisocianato e uma diamina, resultando na formação de grupos ureia (–NHCONH–) que originam a estrutura polimérica.	6
FIGURA 1.6 - Reações secundárias comuns entre isocianatos e moléculas contendo hidrogênios e os produtos de reação resultantes. DRIEST, 2020, adaptado.	9
FIGURA 1.7 - Exemplos de isocianatos aromáticos e alifáticos amplamente utilizados na indústria incluem: difenilmetano diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametileno diisocianato (HDI) e isoforona diisocianato (IPDI). DRIEST, 2020, adaptado.	10
FIGURA 1.8 - Síntese de PUs via one-shot (a) e pré-polímero (b). PORTO, 2021, adaptado.	11
FIGURA 1.9 - Exemplos de extensores de cadeia (a) e agentes de entrecruzamento (b).	12
FIGURA 1.10 - Exemplos de trímeros de isocianuratos. DECOSTANZI, 2017, adaptado.	13
1.11 - Estruturas químicas: quitosana, celulose e ilunina.	18
FIGURA 1.12 - Estruturas de ressonância do grupo isocianato, DELEBECQ et al. (2013), adaptado.	20
1.13 - Conformação perpendicular e isomerismo conformacional cis/trans do fenil isocianato, DRIEST, 2020, adaptado.	21
FIGURA 1.14 - Reações comuns na química de poliuretanos.	22
FIGURA 1.15 - Mecanismo proposto por Decostanzi et al. (2017) para explicar a maior reatividade do HDI-t-Im-Ox, no qual a função carbamimidato presente no anel pode atuar como catalisador interno na reação entre isocianatos e álcoois, por meio de aumento da intensidade do caráter nucleofílico do grupo OH pela ação do N (-N-R) como base (à esquerda) ou ativação nucleofílica pela reação do N (-N-R) com a carbonila do grupo isocianato, o que confere carga negativa ao N deste grupo, tornando-o um nucleófilo forte (à direita).	23
FIGURA 3.1 - Estrutura química do pullulan.	29
FIGURA 3.2 - Representação esquemática do procedimento de síntese das PUU com formação concomitante de filmes.	31
FIGURA 4.1 - Espectros de FTIR de CS <sub>H</sub> e CS <sub>L</sub> .	40

4.2 - Espectros de $^1\text{H}$ RMN da $\text{CS}_\text{H}$ e $\text{CS}_\text{L}$ .....	42
FIGURA 4.3 - Difratoogramas de $\text{CS}_\text{H}$ e $\text{CS}_\text{L}$ .....	44
FIGURA 4.4 - Cromatogramas SEC de (a) $\text{CS}_\text{H}$ e (b) $\text{CS}_\text{L}$ .....	46
FIGURA 4.5 - Curvas TG e $-\text{dm}/\text{dT}$ da $\text{CS}_\text{L}$ (TGA obtida sob atmosfera de $\text{N}_2$ (vazão de $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , faixa de $25\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	48
FIGURA 4.6 - Espectros FTIR do CO (a) e do HDI-t-Im-Ox (b). .....	49
FIGURA 4.7 - Curvas TG e $-\text{dm}/\text{dT}$ para o CO (a) e HDI-t-Im-Ox (b) (TGA obtida sob atmosfera de $\text{N}_2$ (fluxo de $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ). .....	51
FIGURA 4.8 - Mecanismo da reação de poliuretanas a partir de CS, CO e HDI-t-Im-Ox, na ausência de solvente e catalisador. (a) via amina da CS e (b) via hidroxila da CS.....	53
FIGURA 4.9 - Representação de parte da possível estrutura macromolecular das poliuretanas formadas a partir de CO, CS e HDI-t-Im-Ox. ....	54
FIGURA 4.10 - Espectros FTIR dos filmes PUCO, PU50CS <sub>L</sub> , PU75CS <sub>L</sub> e PU100CS <sub>L</sub> . .....	56
FIGURA 4.11 - Espectros FTIR dos filmes PUCO, PU50CS <sub>L</sub> , PU75CS <sub>L</sub> e PU100CS <sub>L</sub> : aproximação na região característica das ligações ureia.....	58
FIGURA 4.12 - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após a deposição na placa (CO, CS e HDI-t-Im-Ox) e dos filmes formados, na região de $4000$ a $1400 \text{ cm}^{-1}$ .....	59
FIGURA 4.13 - Difratoogramas dos filmes de PU a partir de CO e CS. ....	60
FIGURA 4.14 - Fotografias e espessuras dos filmes PU obtidos simultaneamente à síntese; (a) Espessura média dos filmes (mm) .Nota: Na formação de PU100CS <sub>L</sub> foi usado extensor de $0,25 \text{ mm}$ , e para os demais de $0,5 \text{ mm}$ .....	63
FIGURA 4.15 - Espectros de transmitância no UV-Vis normalizados para os filmes PUU.....	64
FIGURA 4.16 - MEV seção transversal dos filmes PU magnificação de $500\times$ . 67	
FIGURA 4.17 - Curvas TGA (a) e (b) e dTG (c) e (d) dos filmes de PU a partir de CO, CS e HDI-t-Im-Ox em atmosfera de $\text{N}_2$ , vazão de $50 \text{ mL min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Os números 1 e 2 em (c) e (d) correspondem aos eventos térmicos.....	69
FIGURA 4.18 - Curvas TG e dTG filme PU100CS <sub>L</sub> (atmosfera de $\text{N}_2$ , fluxo de $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , e taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ).....	72
FIGURA 4.19 - Curvas $E'$ e $\tan \delta$ em (a) PUCO, (b) PU50CS <sub>L</sub> e PU100CS <sub>L</sub> ....	74
FIGURA 4.20 - Temperatura do pico $\tan \delta$ e $E'$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para os filmes PU.....	75
FIGURA 4.21 - Propriedades de tração dos filmes PU: (a) tensão na ruptura; (b) alongamento na ruptura e (c) módulo de Young.. <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
FIGURA 4.22 - Ângulos iniciais e finais, e fotografias das gotas de água após $1 \text{ s}$ na superfície dos filmes PU.....	80
FIGURA 4.23 - Potenciais $\zeta$ de superfície dos filmes PU em função do pH para (a) controle (PUCO e PU100CS <sub>L</sub> ) e PUCS <sub>H</sub> e (b) controle (PUCO e PU100CS <sub>L</sub> ) e seus respectivos pI.....	82

FIGURA 4.24 - Viabilidade dos filmes PU com diferentes composições frente a linhagem de fibroblastos de camundongo Balb/3T3 clone A31.....	84
--	----

## RESUMO

FILMES DE POLIURETANA HÍBRIDOS BIOBASEADOS A PARTIR DE QUITOSNA E ÓLEO DE MAMONA. O presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de filmes híbridos de poliuretana-ureia (PUU) bio-baseados a partir de óleo de mamona (CO) e quitosana (CS), utilizando o hexametileno diisocianato-iminooxadiazinediona (HDI-t-Im-Ox) em um processo inovador, livre de solventes e catalisadores, com formação concomitante de filmes. Essa abordagem contribui para o avanço de poliuretanas sustentáveis ao explorar a incorporação de precursores naturais como alternativa às PUs convencionais, geralmente associadas a impactos ambientais negativos, ampliando o potencial de aplicação desses materiais em biomateriais, revestimentos funcionais, adesivos e sistemas de embalagem inteligente. A incorporação química da CS foi confirmada por FTIR, evidenciando a formação de ligações uretana e ureia e comprovando sua atuação como poliálcool reativo. A difração de raios X indicou aumento do índice de cristalinidade nas formulações contendo CS. As análises termogravimétricas revelaram estabilidade térmica de todos os filmes até aproximadamente 250 °C, com temperaturas de início de degradação (Tonset) entre 250 e 316 °C. As análises dinâmico-mecânicas mostraram elevação significativa da temperatura de transição vítrea (Tg) e aumento da rigidez mecânica nos filmes contendo CS, evidenciando a maior complexidade estrutural das redes híbridas formadas. O filme controle PUCO apresentou Tg subambiente (-1 °C), enquanto os filmes contendo CS exibiram Tg próximas à temperatura ambiente (28-31 °C), sendo observado valor elevado de Tg (136 °C) para a formulação PU100CS<sub>L</sub>. Os ensaios mecânicos indicaram que PU100CS<sub>L</sub> apresentou os maiores valores de resistência à tração (17,3 MPa) e módulo de Young (446 MPa), associados a baixo alongamento na ruptura (5%), enquanto as demais formulações contendo CS apresentaram aumento moderado de rigidez em relação ao PUCO. As análises de ângulo de contato revelaram variações moderadas de molhabilidade e as medidas de potencial ζ confirmaram estabilidade superficial em diferentes condições de pH. Todos os filmes mostraram biocompatibilidade satisfatória nos ensaios de viabilidade celular. Os resultados demonstram que a quitosana atua efetivamente como poliálcool reativo, promovendo a formação de redes híbridas PUU com propriedades térmicas, mecânicas e superficiais ajustáveis, reforçando o potencial desses filmes bio-baseados para aplicações em biomateriais, revestimentos funcionais e sistemas de liberação controlada.

**Palavras-chave:** poliuretanas bio-baseadas; óleo de mamona; quitosana; HDI-iminooxadiazinediona; filmes híbridos; biocompatibilidade.

## ABSTRACT

FORMATION OF BIO-BASED FILMS DURING THE SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREA FROM CHITOSAN. This study aimed to develop hybrid bio-based polyurethane-urea (PUU) films derived from castor oil (CO) and chitosan (CS), using hexamethylene diisocyanate–iminooxadiazinedione (HDI-t-Im-Ox) in an innovative solvent- and catalyst-free process with concomitant film formation. This approach contributes to the advancement of sustainable polyurethanes by exploring the incorporation of natural precursors as alternatives to conventional PUs, which are generally associated with negative environmental impacts, thereby expanding the potential applications of these materials in biomaterials, functional coatings, adhesives, and smart packaging systems. The chemical incorporation of CS was confirmed by FTIR, evidencing the formation of urethane and urea linkages and proving its role as a reactive polyol. X-ray diffraction indicated an increase in the crystallinity index in CS-containing formulations. Thermogravimetric analyses revealed thermal stability of all films up to approximately 250 °C, with onset degradation temperatures ( $T_{onset}$ ) ranging from 250 to 316 °C. Dynamic mechanical analyses showed a significant increase in the glass transition temperature ( $T_g$ ) and in mechanical stiffness in the CS-containing films, evidencing the higher structural complexity of the formed hybrid networks. The PUCO control film exhibited a sub-ambient  $T_g$  (-1 °C), whereas CS-containing films showed  $T_g$  values close to room temperature (28-31 °C), and a markedly high  $T_g$  of 136 °C was observed for the PU100CS<sub>L</sub> formulation. Mechanical tests indicated that PU100CS<sub>L</sub> presented the highest tensile strength (17.3 MPa) and Young's modulus (446 MPa), accompanied by low elongation at break (5%), while the other CS-containing formulations exhibited a moderate increase in stiffness compared to PUCO. Contact angle analyses revealed moderate variations in wettability, and zeta potential measurements confirmed surface stability over a wide pH range. All films exhibited satisfactory biocompatibility in cell viability assays. These results demonstrate that chitosan effectively acts as a reactive polyol, promoting the formation of hybrid PUU networks with tunable thermal, mechanical, and surface properties, reinforcing the potential of these bio-based films for applications in biomaterials, functional coatings, and controlled release systems.

**Keywords:** bio-based polyurethanes; castor oil; chitosan; HDI-iminooxadiazinedione; hybrid films; biocompatibility.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIACÕES</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>RESUMO</b> .....	xii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiii
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - Aspectos Gerais .....	1
1.2 - Materiais bio-baseados do tipo poliuretanas-ureia .....	7
1.2.1 - Poliuretanas.....	7
1.3 - Poliuretanas bio-baseadas .....	14
1.4 - Polióis .....	16
1.5 - Quitosana .....	18
1.6 - Isocianatos.....	19
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	25
2.1 - Objetivos Específicos .....	25
<b>3 - Materiais e Métodos</b> .....	26
3.1 - Materiais .....	26
3.2 - Purificação da Quitosana .....	26
3.3 - Caracterização da CS, CO e HDI-t-Im-Ox .....	27
3.3.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....	27
3.3.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H (RMN). 28	
3.3.3 - Cromatografia por separação de tamanho (SEC) .....	28
3.3.4 - Difração de raios X (DRX).....	29
3.3.5 - Análise termogravimétrica (TGA).....	30
3.4 - Filmes formados concomitante às sínteses de poliuretanas-ureia bio-baseados.....	30
3.4.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....	34
3.4.2 - Difração de raios X (DRX).....	35
3.4.3 - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	35
3.4.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
3.4.5 - Análise termogravimétrica (TGA).....	36
3.4.6 - Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	36
3.4.7 - Ensaio de tração .....	37

3.4.8 - Ângulo de contato .....	37
3.4.9 - Análise do potencial zeta .....	37
3.4.10 - Viabilidade celular .....	38
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
4.1 - Caracterização das quitosanas purificadas.....	40
4.1.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.1.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H (RMN) ...	41
4.1.3 - Difratomia de raios X (DRX) .....	43
4.1.4 - Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) .....	45
4.1.5 - Análise termogravimétrica (TGA).....	48
4.2 - Caracterizações do CO e do HDI-t-Im-Ox .....	48
4.2.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	49
4.2.2 - Análise termogravimétrica (TGA).....	50
4.3 - Filmes poliuretana-ureia formados simultaneamente às sínteses a partir de CO, CS e HDI-t-Im-Ox .....	51
4.3.1 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	55
4.3.2 - Difratomia de raios X (DRX) .....	60
4.3.3 - Propriedades óticas .....	62
4.3.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
4.3.5 - Análise termogravimétrica (TGA).....	68
4.3.6 - Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	73
4.3.7 - Propriedades de tração .....	76
4.3.8 - Ângulo de contato .....	79
4.3.9 - Análise do potencial zeta ( $\zeta$ ).....	81
4.3.10 - Viabilidade celular.....	83
5 - CONCLUSÃO .....	86
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Aspectos Gerais

O avanço da ciência dos materiais tem conferido centralidade ao desenvolvimento de materiais macromoleculares, incluindo polímeros, sustentáveis, sobretudo aqueles oriundos de fontes renováveis, com foco na redução do impacto ambiental e na promoção de soluções funcionais e seguras para as mais diversas aplicações (POPESCU *et al.*, 2024). Atualmente, o consumo desses materiais é inevitável, visto que se fazem presentes nos mais diversos setores da indústria, como construção, setor automobilístico e, com maior destaque, no setor de embalagens, responsável por cerca de 40% do consumo global devido à sua leveza, durabilidade e eficácia na preservação de alimentos (BEENA UNNI; MURINGAYIL JOSEPH, 2024). Dentre esses polímeros, destacam-se as poliuretanas (PUs), amplamente utilizadas em todos esses setores e posicionadas entre os seis polímeros mais fabricados no mundo (DELAVARDE *et al.*, 2024). O tamanho do mercado global de PUs foi estimado em US\$ 78,07 bilhões em 2023 e projeta-se um crescimento a uma taxa composta anual (CAGR) de 4,5% entre 2024 e 2030 (GRAND VIEW RESEARCH, 2025).

As PUs são caracterizadas pela presença de grupos uretano (-NH-CO-O-) em sua estrutura, que podem ser facilmente sintetizados por meio de uma reação entre grupos hidroxila (OH) de um poliol e grupos -NCO de um isocianato. É necessária uma funcionalidade de pelo menos 2 em ambos os precursores para o preparo da PU. Nessa reação, o grupo nucleofílico -OH do poliol reage com o grupo eletrofílico -NCO do isocianato, formando uma ligação uretânica (-NH-CO-O-), o que possibilita estruturas poliméricas lineares ou reticuladas, dependendo da funcionalidade dos monômeros. (DE SOUZA; KAHOL; GUPTA, 2021; WU *et al.*, 2025). A reação e a fórmula geral do poliuretano são apresentadas na Figura 1.1.

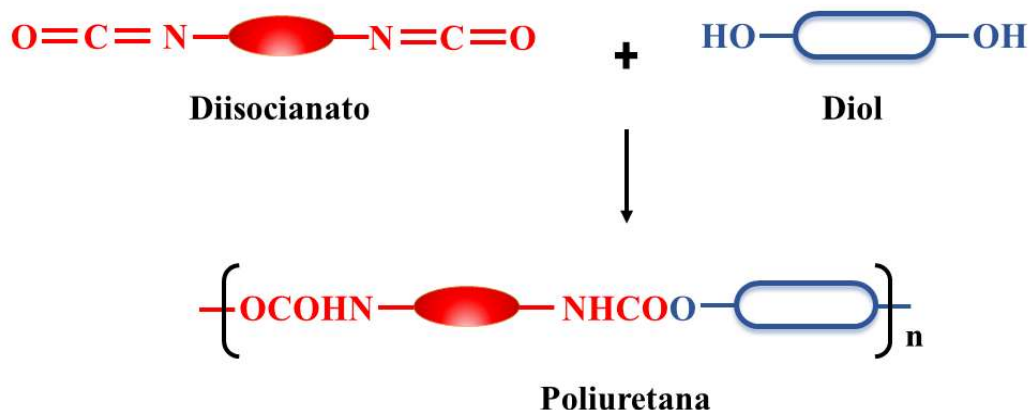


FIGURA 1.1 - Reação geral de síntese de poliuretana por adição entre um diisocianato e um diol, resultando na formação de ligações uretânicas (–NHCOO–) que originam a estrutura polimérica. Fonte: DE SOUZA (2021), adaptado.

Nesse contexto, as PUs sintetizadas a partir de reagentes de origem renovável vêm se destacando pela possibilidade de incorporação de precursores naturais, como óleos vegetais e biopolímeros, com propriedades ajustáveis que permitem aplicações em diversos setores, incluindo biomateriais, revestimentos, adesivos e embalagens inteligentes (WENDELS; AVÉROUS, 2021). Esses materiais oferecem uma alternativa promissora às PUs convencionais, frequentemente associadas a impactos ambientais negativos devido ao uso de solventes tóxicos e catalisadores metálicos em sua síntese (ARSHAD *et al.*, 2023; WU *et al.*, 2025).

O óleo de mamona (*Castor oil*, CO) (*Ricinus communis*) é um dos principais polióis naturais utilizados na síntese de poliuretanas bio-baseadas, e o Brasil figura entre os maiores produtores, especialmente na região Nordeste (WITT *et al.*, 2023). Sua composição, rica em triglicerídeo do ácido ricinoleico (cerca de 90%) (Figura 1.2) (PARASKAR *et al.*, 2021), fornece grupos hidroxila reativos capazes de formar uretanas sem modificação química prévia (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020a). Além disso, em sínteses, pode atuar como dispersante de polímeros como a quitosana (PORTO, D. S. *et al.*, 2023).

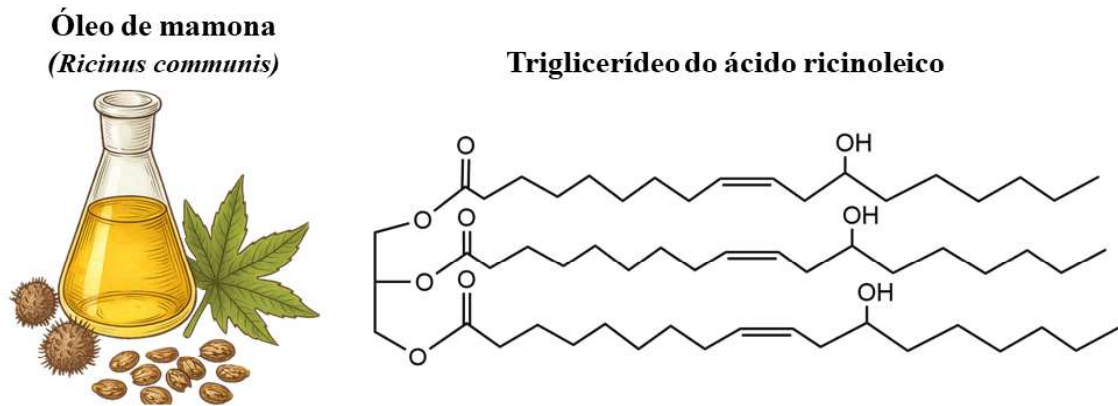


FIGURA 1.2 - Estrutura química do triglicerídeo do ácido ricinoleico, componente majoritário do CO. Fonte: De autoria própria.

A quitosana (*Chitosan*, CS), um polissacarídeo derivado da desacetilação da quitina, é o segundo polímero natural mais abundante do mundo e vem recebendo crescente atenção em aplicações biomédicas, como administração de fármacos, cicatrização de feridas e engenharia de tecidos, devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades antimicrobianas inerentes (HAMDI et al., 2025; YADAV; MALVIYA; KAUSHIK, 2024). Sua estrutura, rica em grupos amino e hidroxila (Figura 1.3), a torna reativa frente à isocianatos, possibilitando sua incorporação na estrutura química de matrizes poliuretânicas (USMAN *et al.*, 2016).

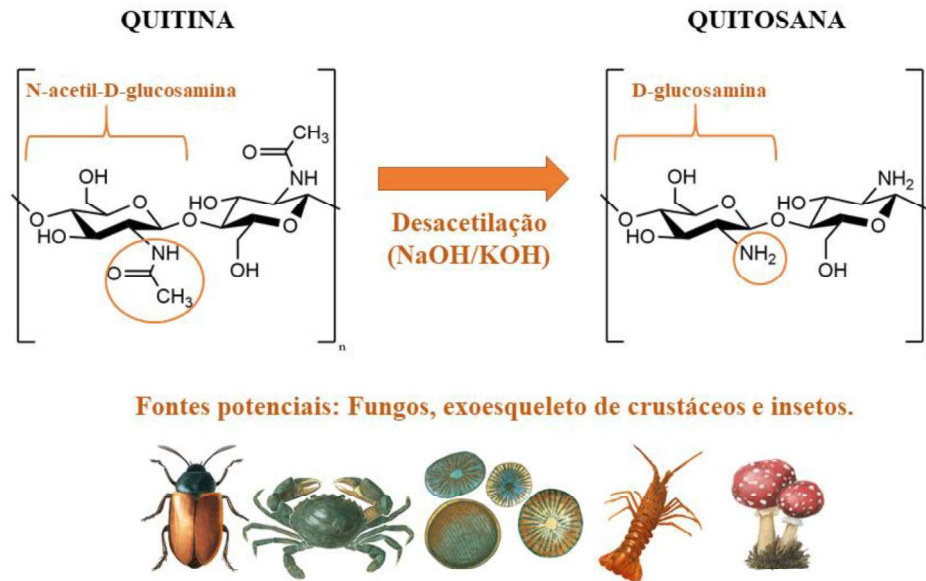


FIGURA 1.3 - Estrutura química da quitina e da quitosana e exemplos das fontes potenciais.  
Fonte: De autoria própria.

Na literatura encontra-se a aplicação de CS como aditivo ou reforço, sem participação ativa na formação da rede polimérica (ARÉVALO *et al.*, 2016; USCÁTEGUI *et al.*, 2019). Um dos desafios recorrentes é sua baixa solubilidade em meios orgânicos e a tendência à agregação, o que dificulta a dispersão e a reatividade com isocianatos homogeneamente distribuída na cadeia. Entretanto, no presente estudo, a combinação da CS com o CO mostrou-se capaz de superar essas limitações, com o óleo atuando simultaneamente como polioli e dispersante, criando um meio favorável à dispersão e à reatividade da quitosana, sem uso de solvente.

Essa tese teve como meta o desenvolvimento de PUs híbridas (poliuretana-ureia) baseadas em óleo de mamona (CO) e quitosana (CS), empregando o hexametileno diisocianato-iminooxadiazinediona (HDI-t-Im-Ox) (Figura 1.4) em um processo livre de solventes e catalisadores com concomitante formação de filmes. A proposta surgiu da necessidade de ampliar o entendimento sobre o papel da quitosana não apenas como aditivo físico, mas como componente funcional ativo, capaz de participar da reação de polimerização e influenciar diretamente a morfologia e o desempenho das poliuretanas bio-baseadas.

HDI-iminoxadiazinediona, HDI-t-Im-Ox

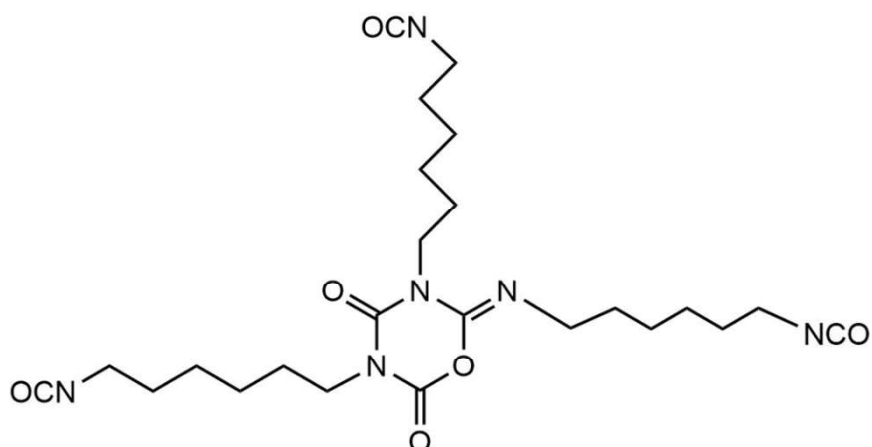


FIGURA 1.4 - Estrutura química do HDI-iminoxadiazinediona (HDI-t-Im-Ox). Fonte: De autoria própria.

Nos sistemas poliuretano-ureia (PUU), além da formação das unidades uretano, ocorre igualmente a geração de grupos ureia ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ), resultantes da reação entre diisocianatos e grupos amina ( $-\text{NH}_2$ ) (Figura 1.5). Uma distinção marcante entre os grupos uretano e ureia reside em seu potencial de estabelecer ligações de hidrogênio: nos grupos ureia, a possibilidade de ambos os hidrogênios participarem simultaneamente dessas interações favorece uma rede de ligações mais intensa, conferindo aos materiais poliuretano-ureia maior rigidez estrutural (SANTAMARIA-ECHART *et al.*, 2021). As PUU podem ser obtidas a partir da CS devido à presença de grupos hidroxila ( $-\text{OH}$ ) e amina primária ( $-\text{NH}_2$ ), que conferem à cadeia polimérica capacidade de reagir com diisocianatos, formando grupos uretano e ureia covalentemente ligados à estrutura final. A incorporação da CS, atuando como extensor de cadeia ou agente de reticulação, configura uma estratégia sintética promissora para o desenvolvimento de biomateriais, especialmente porque esse polissacarídeo contribui para a biocompatibilidade e a não toxicidade dos materiais, além de aprimorar a estabilidade térmica e a resistência à tração (SZLACHTA *et al.*, 2021).

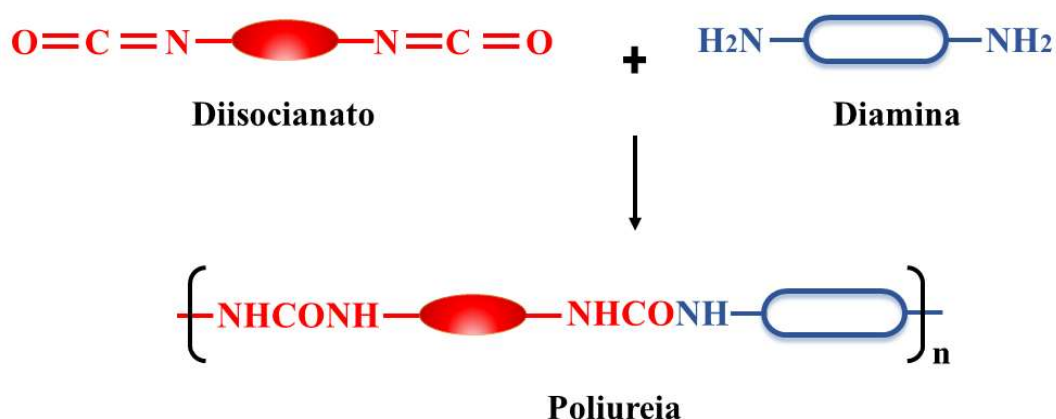


FIGURA 1.5 -Reação geral de síntese de poliureia por reação entre um diisocianato e uma diamina, resultando na formação de grupos ureia (–NHCONH–) que originam a estrutura polimérica. Fonte: DE SOUZA (2021), adaptado.

Portanto, hipotetizou-se que a quitosana atua como um poliol reativo na síntese de poliuretanas bio-baseadas, reagindo com os grupos isocianato do HDI-t-Im-Ox e promovendo a formação de ligações ureia. Essa reatividade possibilita a obtenção direta de filmes poliméricos na superfície de uma placa, por uma rota livre de solventes e catalisadores. A incorporação da quitosana, em conjunto com o óleo de mamona, favorece a formação de estruturas híbridas contendo grupos uretano e ureia, resultando em filmes cujas propriedades podem ser moduladas em função das proporções de CS e CO empregadas, de acordo com a aplicação de interesse.

As macromoléculas sintetizadas, e que geraram os filmes, não têm unidades repetitivas, as quais caracterizam polímeros (os quais são inseridos na classe de macromoléculas). Visando à simplificação da nomenclatura, os produtos gerados foram nomeados como poliuretanas-ureia.

## 1.2 - Materiais bio-baseados do tipo poliuretanas-ureia

### 1.2.1 - Poliuretanas

As poliuretanas (PUs) surgiram em 1937, quando Otto Bayer e sua equipe descobriram o grupo uretana, uma reação que deu origem a uma classe de polímeros de notável versatilidade. Desde então, os PUs se consolidaram como uma das principais classes de polímeros de engenharia, amplamente utilizados em diversos setores industriais devido à possibilidade de ajustar propriedades químicas, mecânicas e térmicas por meio da seleção adequada de monômeros e das condições de síntese. Estima-se que as PUs representem cerca de 7% da produção mundial de plásticos, ocupando posição de destaque no mercado global, avaliado em aproximadamente US\$ 76 bilhões de dólares em 2024, com projeção de US\$ 120 bilhões de dólares em 2030, com uma taxa de crescimento anual composta (*Compound Annual Growth Rate*, CAGR) de 8% até 2030 (GRAND VIEW RESEARCH, 2025; JAYALATH et al., 2025; KARRECH; ZHOU, 2025).

No Brasil, espera-se que o mercado de PUs atinja aproximadamente US\$ 2,5 bilhões até 2030, com CAGR de 8,2% entre 2025 e 2030. O consumo segue a tendência global, com destaque para o uso de espumas rígidas na construção civil e de espumas flexíveis nos setores automotivo e mobiliário. Nos últimos anos, entretanto, observa-se um crescimento expressivo no emprego de PU em forma de filmes, materiais altamente versáteis que se destacam pela elevada resistência mecânica, elasticidade, respirabilidade e durabilidade. Essas características têm ampliado sua aplicação em revestimentos protetores, produtos impermeáveis e respiráveis, curativos médicos e dispositivos que exigem biocompatibilidade (GLOBAL INDUSTRY ANALYSTS, 2025). Embora o setor ainda dependa majoritariamente de matérias-primas de origem fóssil, o desenvolvimento de filmes de PU bio-baseados, obtidos a partir de recursos renováveis, surge como alternativa promissora, mantendo desempenho comparável e reduzindo a pegada ambiental. Assim, a substituição de insumos

petroquímicos por fontes renováveis consolida-se como estratégia-chave para mitigar impactos ambientais e promover inovação tecnológica no mercado de PU (GRAND VIEW HORIZON, 2024; GRAND VIEW RESEARCH, 2024; MISTRY; PRAJAPATI; DHOLAKIYA, 2024).

As PUs apresentam uma estrutura segmentada, usualmente caracterizada pela presença de domínios rígidos e flexíveis, como consequência da estrutura química dos polióis e isocianatos usados (DE SOUZA; KAHOL; GUPTA, 2021; JAYALATH *et al.*, 2025). Os segmentos rígidos, usualmente derivados da estrutura química dos diisocianatos, apresentam mais altas temperaturas de transição vítrea e conferem às PUs melhores propriedades mecânicas e maior cristalinidade, enquanto os segmentos flexíveis, usualmente oriundos dos polióis, apresentam menores temperaturas de transição vítrea e conferem flexibilidade e capacidade de deformação. Reações secundárias entre os grupos isocianato e moléculas contendo hidrogênios ativos podem gerar estruturas ureia, biureto ou alofanato, influenciando a densidade de reticulação e a morfologia do polímero (Figura 1.6) (JUTRZENKA TRZEBIATOWSKA *et al.*, 2018; KUMAR; KENTGENS, 2025; MISTRY; PRAJAPATI; DHOLAKIYA, 2024).

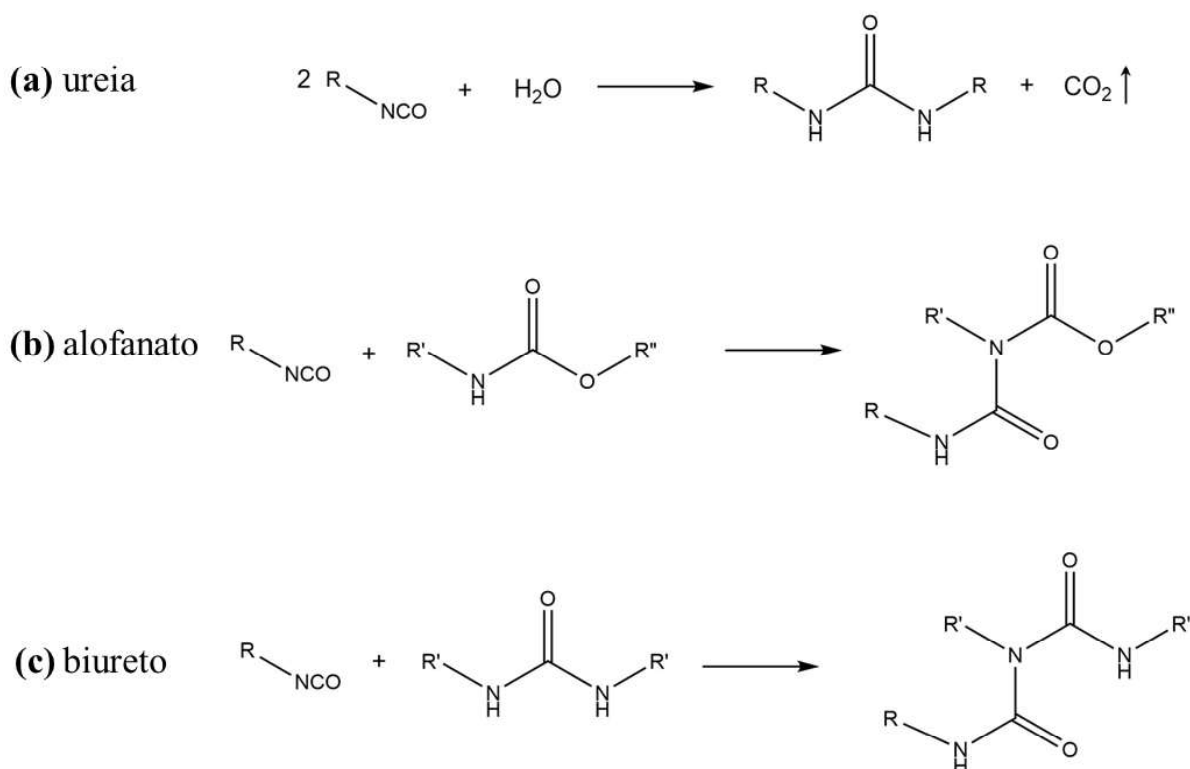


FIGURA 1.6 - Reações secundárias comuns entre isocianatos e moléculas contendo hidrogênios e os produtos de reação resultantes. Fonte: DRIEST, 2020, adaptado.

Polióis de alta funcionalidade e baixo peso molecular produzem redes mais rígidas, enquanto polióis de cadeia longa e baixa funcionalidade originam materiais elastoméricos. Além disso, isocianatos aromáticos, como o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI), conferem maior estabilidade térmica, enquanto os alifáticos, como o hexametileno diisocianato (HDI) e o isoforona diisocianato (IPDI) (Figura 1.7), apresentam melhor resistência à radiação ultravioleta e maior estabilidade fotoquímica (DELAVARDE *et al.*, 2024b; JAYALATH *et al.*, 2025).

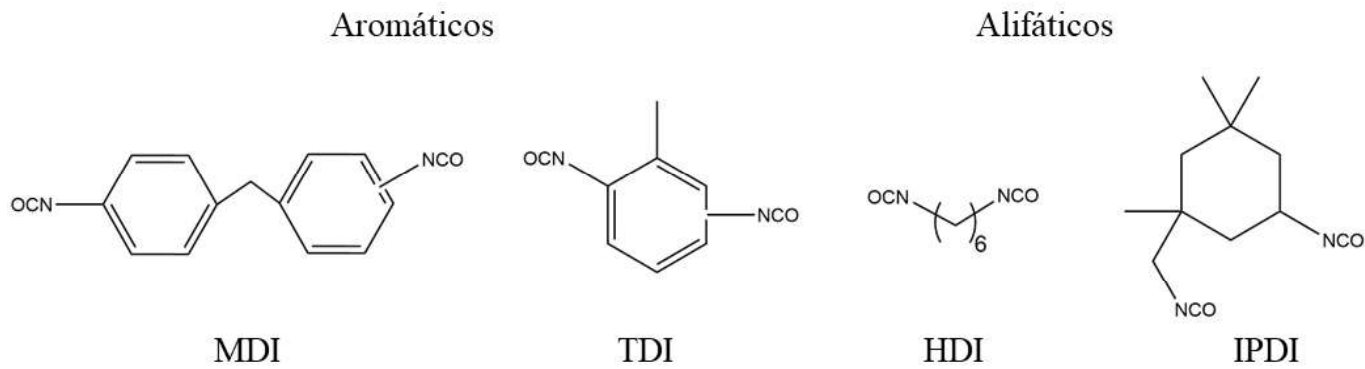


FIGURA 1.7 - Exemplos de isocianatos aromáticos e alifáticos amplamente utilizados na indústria incluem: difenilmetano diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametileno diisocianato (HDI) e isoforona diisocianato (IPDI). Fonte: DRIEST, 2020, adaptado.

Na indústria, predominam duas rotas sintéticas: o método de uma etapa ou *one-shot*, em que todos os reagentes são misturados simultaneamente, e o método do pré-polímero, que envolve a reação prévia do polioliol com excesso de isocianato, seguida pela adição de um extensor de cadeia (LOWINGER *et al.*, 2018; MAURYA; DE SOUZA; GUPTA, 2023). A rota do pré-polímero permite maior controle da microestrutura, resultando em polímeros com propriedades mecânicas e térmicas superiores (Figura 1.8).



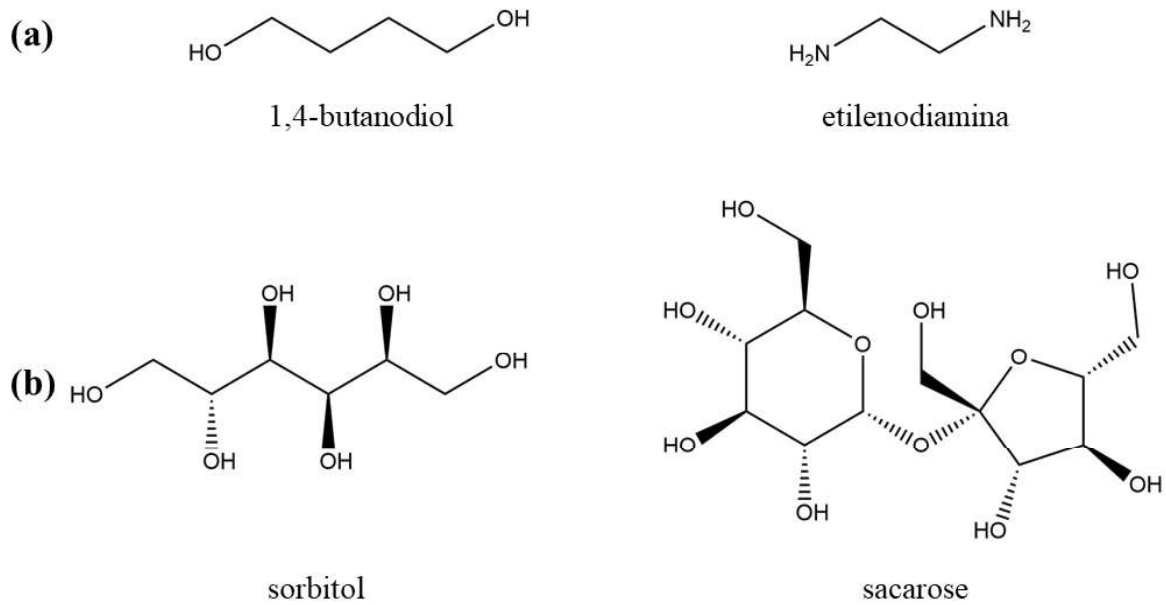


FIGURA 1.9 - Exemplos de extensores de cadeia (a) e agentes de entrecruzamento (b). Fonte: De autoria própria.

A versatilidade das poliuretanas permite a obtenção de diferentes classes de materiais, incluindo espumas flexíveis e rígidas, filmes, elastômeros, adesivos, selantes, revestimentos e dispositivos biomédicos (JAYALATH *et al.*, 2025; NAUREEN *et al.*, 2021). Filmes de poliuretana têm ganhado destaque por sua combinação de flexibilidade, resistência mecânica, permeabilidade controlada e alta estabilidade química, características que os tornam adequados para aplicações avançadas, como curativos, membranas funcionais, revestimentos protetores e componentes de dispositivos eletrônicos flexíveis (DELAVARDE *et al.*, 2024b; WIENEN *et al.*, 2023). No mercado global, as espumas continuam representando o principal segmento, seguidas por revestimentos e elastômeros, enquanto as formulações de maior desempenho vêm se expandindo para aplicações emergentes em engenharia de tecidos, sistemas de liberação controlada e sensores inteligentes. Apesar da ampla aplicabilidade e das excelentes propriedades, os sistemas tradicionais de PUs enfrentam desafios associados à toxicidade dos isocianatos e à dependência de precursores petroquímicos. A produção de isocianatos convencionais envolve o uso de fosgênio, um reagente altamente tóxico, o que motiva o desenvolvimento de rotas alternativas e mais

seguras. Recentemente, a pesquisa tem avançado em duas frentes complementares: a busca por fontes renováveis e o desenvolvimento de alternativas mais seguras ao uso direto de diisocianatos. Embora rotas totalmente livres de isocianatos tenham sido relatadas na literatura, a prática industrial tem priorizado estratégias intermediárias que minimizam a toxicidade por meio do emprego de oligômeros de isocianatos, como os trímeros de isocianurato (Figura 1.10). Esses derivados apresentam menor volatilidade, menor risco de sensibilização e maior facilidade de manuseio, além de exibirem funcionalidades superiores a 2, favorecendo a formação de redes poliméricas mais estáveis e com propriedades mecânicas aprimoradas. (GOMEZ-LOPEZ *et al.*, 2021; NIESIOBĘDZKA; DATTA, 2023). Paralelamente, a substituição de poliois fósseis por alternativas derivadas de biomassa, como óleos vegetais, lignina e polissacarídeos (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020; PORTO, D. S. *et al.*, 2023), tem sido amplamente estudada para viabilizar poliuretanas bio-baseadas (DELAVARDE *et al.*, 2024b; JAYALATH *et al.*, 2025; MALUCELLI; LORENZETTI, 2025).

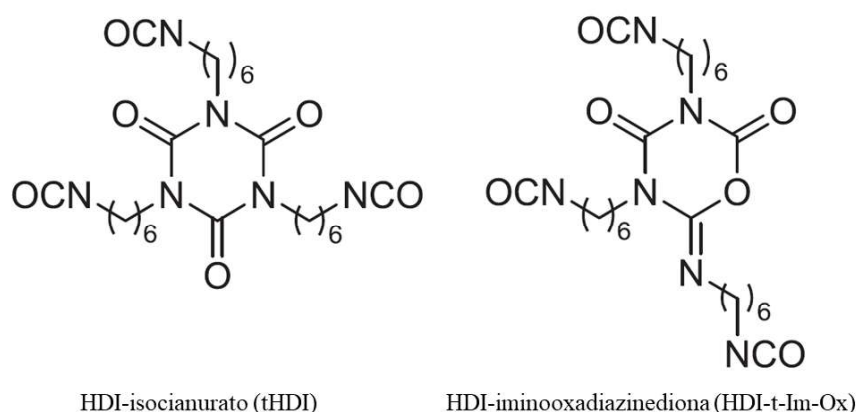


FIGURA 1.10 - Exemplos de trímeros de isocianuratos. Fonte: DECOSTANZI, 2017, adaptado.

O avanço dessas tecnologias reflete o alinhamento do setor às metas globais de sustentabilidade e de economia circular. Estratégias que envolvem o reaproveitamento de resíduos lignocelulósicos, o uso de agentes expansores menos agressivos e a aplicação de catalisadores orgânicos vêm sendo

incorporadas para reduzir emissões e melhorar a biodegradabilidade (MALUCELLI; LORENZETTI, 2025; MISTRY; PRAJAPATI; DHOLAKIYA, 2024). Assim, embora as poliuretanas continuem sendo materiais de grande relevância tecnológica, os desafios ambientais e de toxicidade associados às rotas tradicionais impulsionam uma transição para formulações mais sustentáveis. A substituição de reagentes fósseis e catalisadores metálicos por componentes bioativos e processos mais limpos não apenas reduz a pegada de carbono e os riscos à saúde, como também amplia o potencial de inovação em aplicações de alto valor agregado, em conformidade com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (ODS 9 e 12) (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2025)

### 1.3 - Poliuretanas bio-baseadas

O desenvolvimento de poliuretanas bio-baseadas tem se intensificado nas últimas décadas, impulsionado pela necessidade de reduzir a dependência de recursos fósseis e de atender às exigências ambientais associadas à produção e ao descarte de polímeros convencionais. Essas formulações, obtidas parcial ou totalmente a partir de matérias-primas renováveis, preservam a versatilidade estrutural e o desempenho das poliuretanas tradicionais, ao mesmo tempo em que oferecem menor impacto ambiental e maior potencial de biodegradação (KAUR *et al.*, 2022; NOREEN *et al.*, 2016). Entre os diferentes recursos naturais estudados, os óleos vegetais têm se destacado como precursores para a síntese de polióis reativos, em razão de sua ampla disponibilidade, baixo custo e possibilidade de modificação química controlada. A partir dessas matérias-primas, é possível produzir poliuretanas com propriedades ajustáveis e alto valor tecnológico, adequadas a aplicações que vão desde revestimentos e adesivos até sistemas biomédicos e de liberação controlada (KAUR *et al.*, 2022; WENDELS; AVÉROUS, 2021b).

Os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por triglicerídeos que contêm ácidos graxos insaturados e, portanto, podem ser

funcionalizados para introdução de grupos hidroxila. Modificações como epoxidação seguida de abertura de anel e transesterificação são amplamente utilizadas para gerar polióis com diferentes funcionalidades, pesos moleculares e densidades de reticulação, o que possibilita o controle das propriedades finais das poliuretanas (NOREEN *et al.*, 2016; ZHANG, C.; MADBOULY; KESSLER, 2015). Dentre os óleos disponíveis, o óleo de mamona (*Ricinus communis*) é considerado um dos polióis naturais mais versáteis, pois é composto majoritariamente pelo triglicerídeo do ácido ricinoleico, um ácido graxo com grupo hidroxila que o torna intrinsecamente reativo. Essa característica elimina a necessidade de pré-modificação química, favorecendo a síntese direta de poliuretanas por meio de rotas livres de solventes e catalisadores. Diversos estudos apontam o óleo de mamona como um dos precursores mais promissores para formulações sustentáveis, devido à sua elevada estabilidade térmica, comportamento hidrofóbico e propriedades adesivas e mecânicas equilibradas (CHAUDHARY *et al.*, 2024; ZHANG, C.; MADBOULY; KESSLER, 2015).

A combinação de polióis derivados de óleos vegetais com diisocianatos de menor toxicidade tem permitido o desenvolvimento de poliuretanas de alto desempenho, com propriedades comparáveis às de sistemas sintéticos convencionais. A modificação da razão NCO/OH e o uso de agentes de entrecruzamento adequados são fatores determinantes para o ajuste da morfologia, da resistência térmica e da flexibilidade desses materiais (CHAUDHARY *et al.*, 2024; NOREEN *et al.*, 2016). Nesse contexto, o uso de fontes renováveis consolida-se como uma estratégia eficiente para a obtenção de poliuretanas sustentáveis, que conciliam desempenho técnico, estabilidade e redução do impacto ambiental. Além dos óleos vegetais, outras macromoléculas naturais têm sido investigadas como componentes funcionais em formulações híbridas, abrindo novas possibilidades para a incorporação de biopolímeros e de polióis reativos de origem natural.

## 1.4 - Polióis

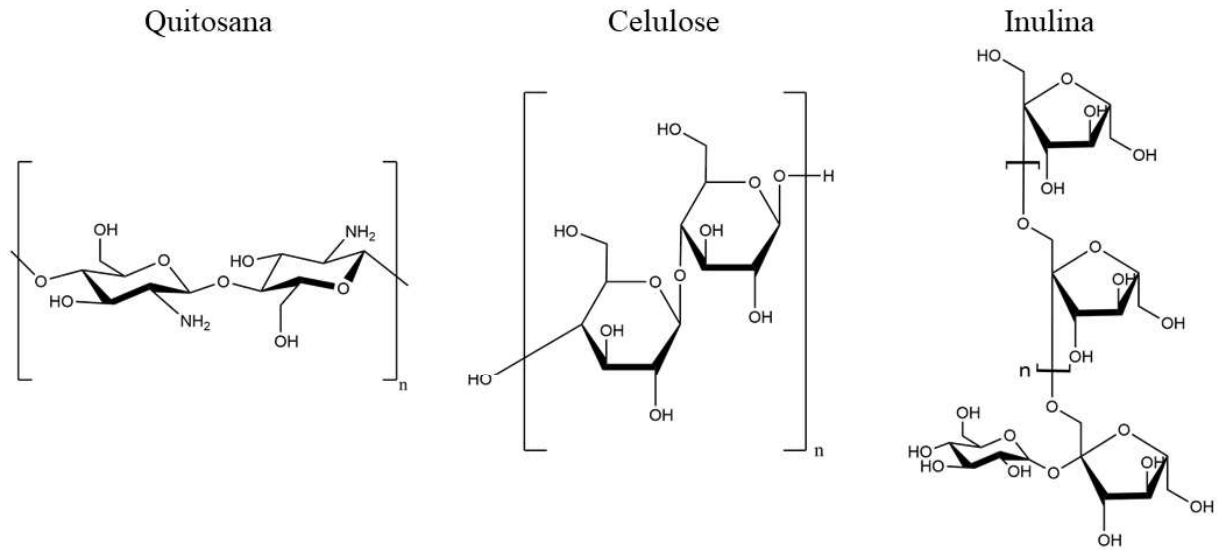
Os polióis são componentes essenciais na produção de poliuretanas, constituindo a principal categoria de materiais de partida utilizados para a obtenção de poliuretanas com diferentes propriedades. Eles atuam como segmentos flexíveis do polímero, influenciando sua flexibilidade e resistência. A estrutura química, o peso molecular e a funcionalidade dos polióis determinam o número de ligações uretano formadas, o que afeta as propriedades mecânicas e térmicas do material. Polióis de cadeia longa e baixa funcionalidade geralmente resultam em elastômeros mais flexíveis, enquanto aqueles com cadeias curtas e alta funcionalidade produzem redes rígidas e altamente reticuladas (DE SOUZA; KAHOL; GUPTA, 2021).

Normalmente, as poliuretanas são produzidas a partir de polióis poliéster ou poliéter derivados de recursos fósseis. No entanto, a busca por rotas sustentáveis tem incentivado o uso de fontes naturais, como lignina, celulose e, especialmente, óleos vegetais (MALANI; MALSHE; THORAT, 2022). Entre esses, o óleo de mamona (*castor oil*, CO) (*Ricinus communis*) destaca-se por apresentar, como componente predominante (cerca de 90%), o triglicerídeo do ácido ricinoleico, que é rico em hidroxilas distribuídas de forma uniforme em sua estrutura (Figura 1.2), o que possibilita sua aplicação direta como polioliol reativo, sem necessidade de etapas de modificação química. Essa característica viabiliza a síntese de poliuretanas livres de solventes e catalisadores, que apresentam boa estabilidade térmica, elevada adesividade e comportamento hidrofóbico (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020; MALANI; MALSHE; THORAT, 2022).

CASSALES et al. (2020) sintetizaram poliuretanas bio-baseadas empregando CO como polioliol principal, reagindo diretamente com pMDI em uma rota livre de solventes e catalisadores, com formação simultânea de filmes. Os autores demonstraram que o alto teor de hidroxilas do triglicerídeo do ácido ricinoleico permite a reação direta com isocianatos à temperatura ambiente,

resultando na formação de uma rede contínua com boa estabilidade térmica mesmo na formulação controle preparada exclusivamente com CO. O estudo ainda mostrou que o CO atua como poliálcool funcional e, simultaneamente, como meio dispersante eficaz para outros poliálcoois naturais sólidos, como a lignina, o que reforça sua relevância em formulações híbridas e sustentáveis. Essas evidências indicam que o CO é um poliálcool amplamente versátil, capaz de atuar como matriz-base para a incorporação de outros componentes renováveis com grupos funcionais reativos, incluindo biopolímeros como a quitosana.

Estudos recentes demonstram que polissacarídeos como inulina, quitosana, celulose microcristalina (Figura 1.11) e diversos derivados de carboidratos podem atuar como poliálcoois estruturais, ajustando o grau de entrecruzamento e conferindo propriedades adicionais, como biocompatibilidade, hidrofobicidade modulável e degradabilidade controlada (MOLINA *et al.*, 2020; PORTO, D. S. *et al.*, 2022; STRZALKA; LUBCZAK, 2023). Essas macromoléculas apresentam múltiplos sítios reativos capazes de estabelecer interações por ligações de hidrogênio e alterar a organização dos domínios rígidos e flexíveis das PUs, o que tem sido explorado em aplicações que vão de materiais biomédicos a polímeros funcionais para embalagens sustentáveis (WENDELS; AVÉROUS, 2021b). Dentro desse panorama, a quitosana se destaca como um biopolímero particularmente promissor, devido à alta densidade de grupos hidroxila e amino ao longo de sua cadeia, que apresentam reatividade potencial frente a grupos isocianato.



1.11 - Estruturas químicas: quitosana, celulose e ilunina. Fonte: De autoria própria.

## 1.5 - Quitosana

A quitosana (CS) é um polissacarídeo obtido pela desacetilação parcial da quitina (Figura 1.3, página 4), principal componente do exoesqueleto de crustáceos, e constitui o segundo biopolímero natural mais abundante do mundo. Sua estrutura linear é formada por unidades de D-glicosamina e N-acetilglicosamina através de ligações  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), apresentando grupos amino e hidroxila livres que conferem alta reatividade e versatilidade química (HAMDI et al., 2025; YADAV; MALVIYA; KAUSHIK, 2024). Essas características explicam o amplo interesse na CS em áreas biomédicas, como liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos e cicatrização de feridas, em razão de sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades antimicrobianas intrínsecas (ARANAZ *et al.*, 2021; RINAUDO, 2006; ZHANG, S. *et al.*, 2018).

A presença simultânea de grupos hidroxila e amino na quitosana permite sua reação com isocianatos, formando ligações uretano (-NH-CO-O-) e ureia (-NH-CO-NH-) em diferentes proporções, dependendo das condições de síntese (GALLEGO *et al.*, 2013). Essa reatividade torna a CS um material versátil para a modificação de PUs, podendo atuar como aditivo, agente de reforço,

extensor de cadeia ou poliols reativos potencial (DA ROSA SCHIO; MALLMANN; DOTTO, 2020; PIOTROWSKA-KIRSCHLING; BRZESKA, 2020). A literatura descreve melhorias relevantes nas propriedades mecânicas, térmicas e biológicas dos PUs contendo CS, como maior resistência à tração, maior estabilidade térmica, melhor biocompatibilidade e atividade antimicrobiana (LEE; KIM; LEE, 2019; MORALES-GONZÁLEZ *et al.*, 2023). Em muitos casos, a CS é incorporada como fase dispersa, sem participar da formação da rede polimérica (USCÁTEGUI *et al.*, 2019). Entretanto, alguns estudos mostram sua atuação como extensor de cadeia, com formação de ligações ureia, confirmada por FTIR e RMN de  $^1\text{H}$  (JAVAID *et al.*, 2018; LEE; KIM; LEE, 2019). Ainda são raras as investigações que exploram a CS como poliols reativos, especialmente em sistemas livres de solventes, o que evidencia o caráter inovador desta tese.

A combinação entre o óleo de mamona e a quitosana apresenta um caminho promissor para a síntese de poliuretanas híbridas bio-baseadas. O CO, rico em grupos hidroxila provenientes do ácido ricinoleico, atua simultaneamente como poliols e meio dispersante, favorecendo a reatividade e a homogeneidade da CS sem necessidade de solventes. A interação química entre os grupos funcionais de ambos os componentes pode resultar na formação de redes híbridas contendo ligações uretano e ureia, combinando a elasticidade e estabilidade térmica do CO com as propriedades biológicas da CS. Essa matriz apresenta potencial para diversas aplicações, como revestimentos antimicrobianos, embalagens ativas e biomateriais destinados à regeneração tecidual, devido à sua biocompatibilidade, capacidade de interação célula-matriz e afinidade com fluidos biológicos.

## 1.6 - Isocianatos

Os isocianatos usados nas sínteses de PUs apresentam uma estrutura formada por pelo menos duas ligações duplas adjacentes ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ). Devido à estrutura química e à natureza dos heteroátomos que compõem esse grupo, os elétrons  $\pi$  não estão totalmente localizados nos orbitais moleculares, como mostram as formas de ressonância da Figura 1.12. Isto torna o carbono do NCO

fortemente eletrofílico e, portanto, altamente suscetível ao ataque de nucleófilos com hidrogênios ativos ligados ao sítio nucleofílico, como álcoois e aminas, originando, respectivamente, ligações uretano e ureia. Essa característica fundamental explica seu amplo emprego na síntese de poliuretanas (DELEBECQ *et al.*, 2013; DRIEST, 2020).

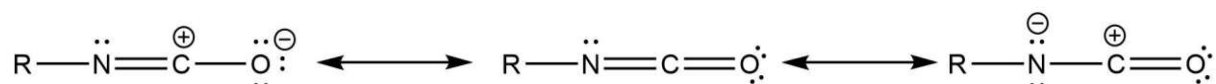
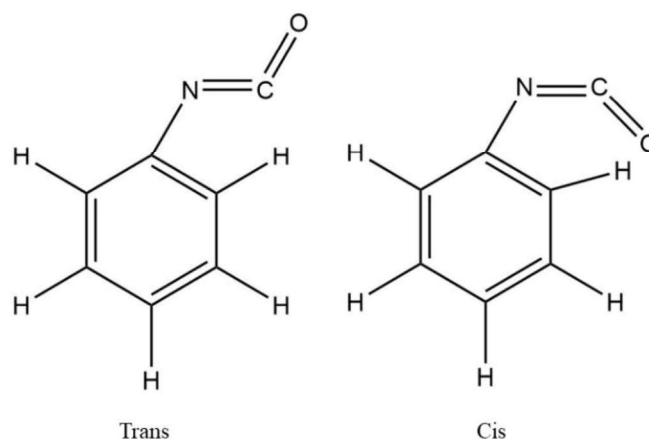


FIGURA 1.12 - Estruturas de ressonância do grupo isocianato. Fonte: DELEBECQ et al. (2013), adaptado.

A geometria do grupo isocianato pode variar conforme o substituinte ao qual está ligado, influenciando o acesso ao carbono eletrofílico e, conseqüentemente, a reatividade do grupo. No fenil isocianato, por exemplo, diferentes conformações já foram relatadas, mostrando que fatores eletrônicos e estéricos afetam o comportamento do grupo NCO (Figura 1.13). De modo geral, isocianatos aromáticos, como o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI), apresentam maior reatividade devido à influência do anel aromático na polarização do grupo isocianato. Já os isocianatos alifáticos, como o hexametileno diisocianato (HDI) e o isoforona diisocianato (IPDI), são menos reativos, porém mais estáveis, sendo preferidos em aplicações que exigem maior resistência à radiação UV e melhor controle cinético (Figura 1.7) (DRIEST, 2020).



1.13 - Conformação perpendicular e isomerismo conformacional cis/trans do fenil isocianato.  
Fonte: DRIEST, 2020, adaptado.

A polarização do grupo isocianato, evidenciada pelas estruturas de ressonância da Figura 1.12, também determina os principais caminhos reacionais observados para essa função. O isocianato reage facilmente com reagentes nucleofílicos, o sítio nucleofílico ataca o carbono eletrofílico do isocianato. A reação com grupos hidroxila de álcoois resulta na formação de uretanos (Figura 1.14-a), enquanto a adição de aminas gera ligações ureia por meio do mesmo mecanismo geral de ataque nucleofílico seguido de transferência de próton (Figura 1.14-b). A presença de água inicialmente leva à formação de um ácido carbâmico instável, que se decompõe espontaneamente em dióxido de carbono e uma amina primária (Figura 1.14-c) que reage prontamente com outro grupo NCO, reforçando a formação de ureias (DELEBECQ *et al.*, 2013).

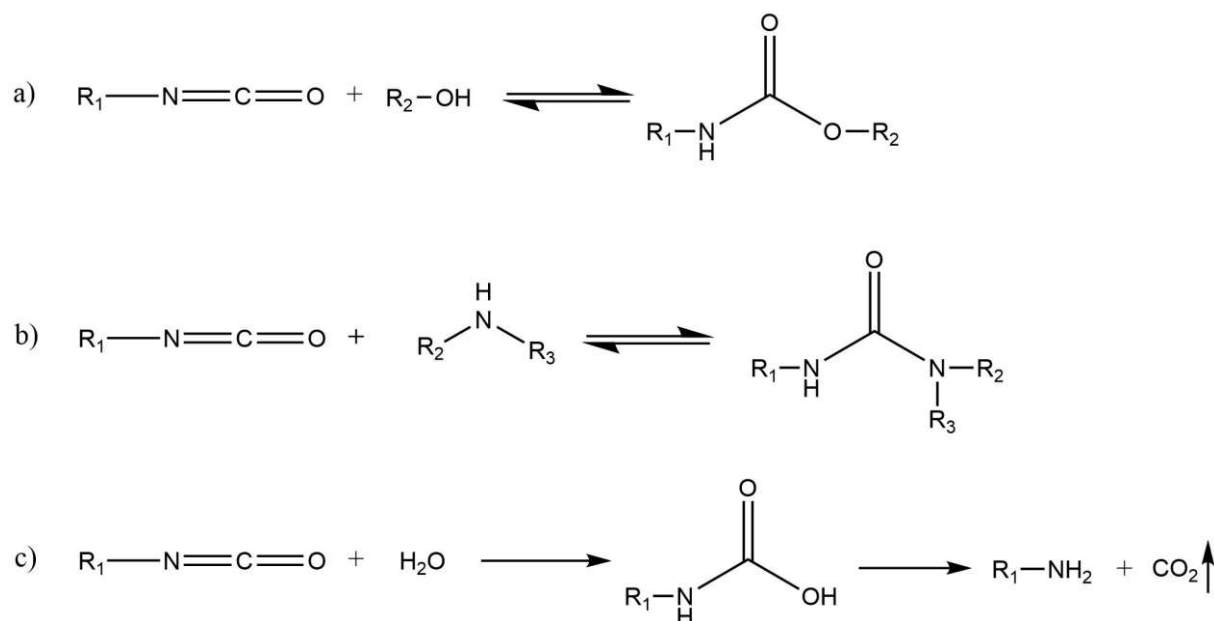


FIGURA 1.14 - Reações comuns na química de poliuretanos. Fonte: De autoria própria.

Além das reações com compostos externos, o grupo NCO também pode participar de reações de autocondensação, originando estruturas como alofanatos, biuretos e ureia, conforme apresentado na Figura 1.6. A formação desses produtos depende da natureza do isocianato, da temperatura e da presença de catalisadores específicos e desempenha papel importante na modificação da funcionalidade, da viscosidade e da densidade de entrecruzamento de pré-polímeros e poliisocianatos. A estrutura e a funcionalidade dos isocianatos determinam a rigidez, a densidade de entrecruzamento e a estabilidade química das poliuretanas resultantes. Tradicionalmente, são empregados diisocianatos aromáticos, como o TDI e o MDI, ou alifáticos, como o HDI e o IPDI, amplamente utilizados pela alta reatividade e pela capacidade de formar redes reticuladas (DELEBECQ *et al.*, 2013). Entretanto, a toxicidade dos monômeros aromáticos e a volatilidade dos alifáticos têm estimulado o desenvolvimento de derivados oligoméricos mais seguros e estáveis.

Entre esses derivados, os trímeros de HDI, conhecidos como isocianuratos (Figura 1.10), têm ganhado destaque por apresentarem menor toxicidade e maior controle no processamento industrial. Dentre eles, o HDI-

iminooxadiazinediona (HDIOD), ou HDI-t-Im-Ox, foi desenvolvido pela Covestro e descrito por DECOSTANZI et al. (2017) como um isocianato de reatividade diferenciada e de cinética acelerada. Esse composto combina características estruturais dos isocianuratos clássicos com a presença de um anel iminooxadiazinediona que incorpora uma função carbamimidato. Conforme observado por Decostanzi et al. (2017), essa função pode atuar como *catalisador interno* na reação com álcoois, contribuindo para a maior reatividade do HDI-t-Im-Ox em relação ao tHDI. Essa hipótese é ilustrada no mecanismo proposto na Figura 1.15, no qual a função carbamimidato participa ativamente da ativação do grupo isocianato. Tal função confere ao HDI-t-Im-Ox maior velocidade de formação das ligações uretano e ureia em comparação ao HDI-isocianurato convencional, sem comprometer a estabilidade térmica dos polímeros obtidos.

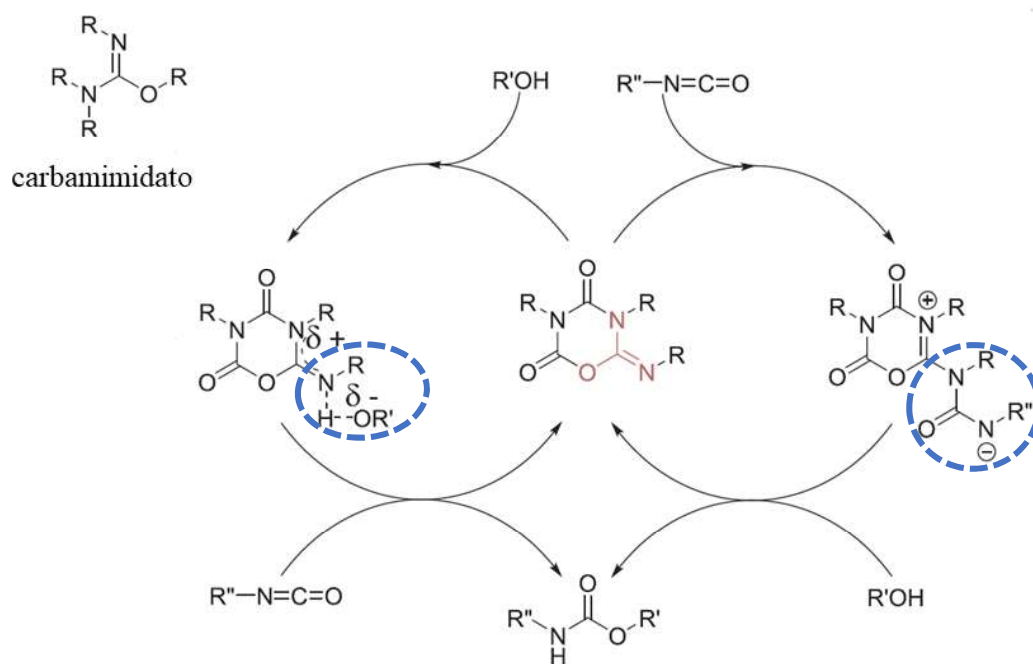


FIGURA 1.15 - Mecanismo proposto por Decostanzi et al. (2017) para explicar a maior reatividade do HDI-t-Im-Ox, no qual a função carbamimidato presente no anel pode atuar como catalisador interno na reação entre isocianatos e álcoois, por meio de aumento da intensidade do caráter nucleofílico do grupo OH pela ação do N (-N-R) como base (à esquerda) ou ativação nucleofílica pela reação do N (-N-R) com a carbonila do grupo isocianato, o que confere carga negativa ao N deste grupo, tornando-o um nucleófilo forte (à direita).

Os resultados cinéticos apresentados por DECOSTANZI et al., 2017 demonstraram que o HDI-t-Im-Ox reage mais rapidamente com polióis primários e secundários, atingindo tempos de gel e cura até 40% menores em relação ao HDI-isocianurato (Figura 1.10). Essa propriedade é especialmente relevante para sistemas baseados em polióis de origem vegetal, como o CO, ricos em hidroxilas secundárias de menor reatividade. Dessa forma, o uso do HDI-iminooxadiazinediona em formulações bio-baseadas representa uma alternativa promissora para a síntese de poliuretanas livres de solventes e catalisadores, promovendo reações mais eficientes e ambientalmente seguras. Apesar de ainda pouco explorado na literatura, o potencial desse isocianato para a produção de poliuretanas híbridas abre novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais sustentáveis e de alto desempenho.

## 2 - OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi investigar a síntese de poliuretanas-ureia, formação simultânea de filmes, caracterização dos mesmos, e propriedades das PUU obtidas a partir da combinação de CO e CS, visando compreender a contribuição da CS na formação da rede macromolecular e nas propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e biológicas dos filmes formados.

### 2.1 - Objetivos Específicos

Especificamente, buscou-se:

- Purificar e caracterizar quitosanas com diferentes massas molares visando avaliar a influência deste parâmetro nas propriedades dos filmes formados,
- Avaliar a influência de sua incorporação nas propriedades dos filmes
- Analisar a biocompatibilidade dos filmes obtidos, visando a potencial aplicação em materiais biomédicos e embalagens ativas.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Materiais

As diferentes quitosanas (*Chitosan*, CS) de alta e baixa massa molar média (*High molecular weight*, CS<sub>H</sub> and *low molecular weight*, CS<sub>L</sub>) utilizadas na síntese das poliuretanas-ureia foram adquiridas da Sigma-Aldrich. O óleo de mamona (*Castor oil*, CO) (índice de hidroxila = 155 mg KOH/g e massa molar numérica média, Mn, de 980 g/mol) foi adquirido da empresa Azevedo Indústria e Comércio de Óleos LTDA (Itupeva-SP). O hexametileno diisocianato-iminooxadiazinediona (HDI-t-Im-Ox), Desmodur® N 3900, foi gentilmente cedido pela Indústria Covestro (São Paulo-SP).

#### 3.2 - Purificação da Quitosana

As quitosanas comerciais (Sigma-Aldrich) de alta e baixa massa molar (CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub>) foram purificadas de acordo com Signini & Campana Filho, 1998 adaptado. Para obtenção da amostra purificada na forma neutralizada foi adicionado, vagorosamente, 1,0 g de CS em 300 mL de ácido acético (3%) e a agitação foi mantida constante por cerca de 18 h. Após, a solução obtida foi sequencialmente filtrada duas vezes em funil de disco sinterizado com o auxílio de uma bomba à vácuo (Edwards, modelo RV12). À solução filtrada foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH, 3M) para a precipitação da forma neutralizada de quitosana. O precipitado filtrado e lavado com água destilada até pH similar ao da água utilizada. A amostra purificada foi liofilizada por 48 h (Liofilizador, Liotop, modelo 101). O material devidamente seco foi levado a um moinho de bolas (Retsch, MM 400) no qual foi feita a moagem da amostra em frequência de 15 Hz por 5 min. O procedimento foi repetido mais uma vez e, em seguida, o material foi passado em uma peneira automatizada até granulometria de 100 mesh. O pó obtido foi devidamente armazenado para os experimentos e caracterizações posteriores.

### 3.3 - Caracterização da CS, CO e HDI-t-Im-Ox

As amostras de quitosana purificadas (CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub>) foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR), massa molar média por cromatografia de exclusão por tamanho (*Size Exclusion Chromatography*, SEC), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>H RMN), difração de raios X (DRX) e CS<sub>L</sub> por análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*, TGA). CO e HDI-t-Im-Ox foram caracterizados por FTIR e TGA.

#### 3.3.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das amostras em pó de CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub> foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu, modelo IRAffinity-1, com transformada de Fourier, no intervalo de 4000-500 cm<sup>-1</sup> com acúmulo de 64 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram previamente secas em estufa a 120 °C por 12 h e pulverizadas com KBr grau espectroscópico previamente seco em estufa nas mesmas condições na proporção de 1 mg de amostra para 100 mg de KBr. As misturas resultantes foram prensadas em formato de pastilha e analisadas. Os espectros FTIR do CO e do HDI-t-Im-Ox foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho Bruker, modelo Tensor 27, com transformada de Fourier, utilizando o modo de reflexão atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance*, ATR), por deposição de uma gota dos reagentes em contato com o cristal, no intervalo de 4000-600 cm<sup>-1</sup>, com acúmulo de 64 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  foi empregada para a caracterização estrutural das amostras de  $\text{CS}_\text{H}$  e  $\text{CS}_\text{L}$  purificadas. Além disso, os espectros foram utilizados para o cálculo do grau médio de desacetilação ( $\overline{GD}$ ) (Equação 1) das amostras segundo Hirai et al. (HIRAI; ODANI; NAKAJIMA, 1991).

$$\overline{GD}(\%) = \left[ 1 - \left( \frac{A_{\text{CH}_3/3}}{A_{\text{H}_2-\text{H}_6/6}} \right) \right] \times 100\% \quad (1)$$

Cerca de 5 mg da amostra foram solubilizados em 1 mL de solução de HCl 1% (v/v) em  $\text{D}_2\text{O}$ . Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN foram obtidos a 80 °C em um espectrômetro Premium Shielded 400/54 (Agilent Technologies) operando a 400 MHz, com janela espectral de 6,4 kHz, tempo médio de relaxação de 30 s e tempo médio de aquisição de 5 s.

### 3.3.3 - Cromatografia por separação de tamanho (SEC)

A técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) foi empregada para determinar a massa molar média das amostras de  $\text{CS}_\text{H}$  e  $\text{CS}_\text{L}$ . As soluções foram preparadas a uma concentração de  $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  em tampão ácido acético/acetato de sódio (HAc/NaAc), pH 4,5, e mantidas sob agitação por aproximadamente 18 h. Antes da análise, as soluções foram filtradas em membrana de polietersulfona (PES) com poros de  $0,22 \mu\text{m}$ .

As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido HP-SEC (Shimadzu) equipado com bomba LC-20AD, módulo de comunicação CBM-20A, forno CTO-20A e detector de índice de refração RID-10A. Foram utilizadas duas colunas Shodex OHpak SB-803 HQ e Shodex OHpak SB-805 HQ, com o mesmo eluente (tampão HAc/NaAc) operando a um fluxo de  $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e temperatura de 35 °C. A calibração foi realizada utilizando padrões de pullulan (Figura 3.1)

com massas molares ponderais ( $M_w$ ) de 5.900, 11.800, 22.800, 47.300, 112.000, 210.000, 404.000 e 788.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

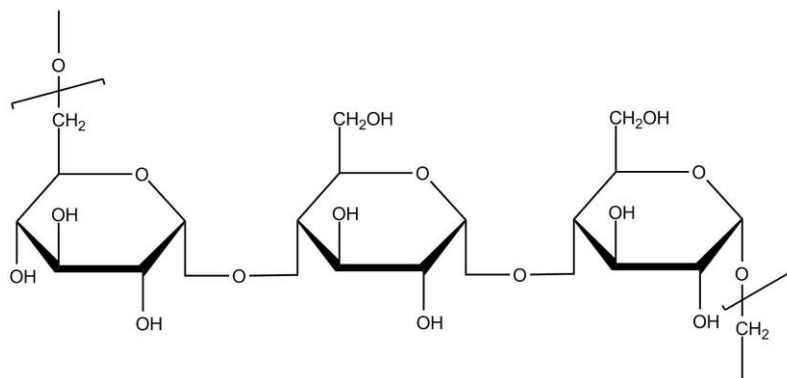


FIGURA 3.1 - Estrutura química do pullulan. Fonte: De autoria própria.

### 3.3.4 - Difração de raios X (DRX)

O índice de cristalinidade ( $ICr$ ) das amostras de quitosana ( $CS_H$  e  $CS_L$ ) foi determinado por difração de raios X (DRX) utilizando o método de área, conforme descrito por Jaworska et al. (2003). Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku-SmartLab SE, empregando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ ). Os espectros foram obtidos a 40 kV e 30 mA, na faixa de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , com uma taxa de varredura de  $5^\circ/\text{min}$ . Os difratogramas obtidos foram processados no software Origin, procedendo-se inicialmente à correção da linha base para eliminar ruídos e flutuações provenientes do fundo instrumental. Em seguida, foi delimitada a região correspondente à fase cristalina, o que permitiu a integração das áreas sob os picos característicos. O índice de cristalinidade foi então calculado a partir da razão entre a área das regiões cristalinas e a área total do padrão de difração (Equação 2):

$$ICr = \frac{\text{Área cristalina}}{\text{Área total}} \times 100 \quad (2)$$

onde *Área cristalina* corresponde à soma das áreas dos picos atribuídos às regiões cristalinas, e *Área total* representa a soma das áreas das regiões cristalinas e amorfas do difratograma corrigido.

Esse procedimento permite quantificar a fração relativa da fase cristalina presente nas amostras.

### 3.3.5 - Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (*Thermogravimetric Analysis*, TGA) foram realizadas em um equipamento NETZSCH TG 209 F3, utilizando aproximadamente 5 mg de cada amostra, acondicionada em um cadinho aberto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (85  $\mu\text{L}$ ). As análises foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de  $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , na faixa de 25 a 800  $^\circ\text{C}$ .

## 3.4 - Filmes formados concomitante às sínteses de poliuretanas-ureia bio-baseados

A metodologia para o preparo dos filmes de poliuretana-ureia seguiu um estudo prévio (PORTO, D. S. et al., 2023), utilizando diferentes proporções de quitosana, de diferentes massas molares médias ( $\text{CS}_\text{H}$  e  $\text{CS}_\text{L}$ ), óleo de mamona (CO), como dispersante e reagente, tendo como fonte de grupos isocianato (NCO) o hexametileno diisocianato-iminooxadiazinediona (HDI-t-Im-Ox). A reação se deu em sistema livre de solventes e catalisadores de acordo com PORTO (2023), adaptado. Diferentes formulações de PUU foram consideradas para avaliar as propriedades dos materiais preparados com diferentes razões CS/CO, entre 50 e 75% de CS, considerando as concentrações dos grupos hidroxila, OH, presentes em ambas as substâncias, e dos grupos amino,  $\text{NH}_2$ , presentes na CS. Dessa forma, para todos os filmes, foi mantida a proporção 1:1 para as reações entre os grupos NCO/grupos reativos (OH e  $\text{NH}_2$ ), tendo como base a concentração ( $\text{mol g}^{-1}$ ) de

OH em CO e CS e de  $\text{NH}_2$  em CS determinados pelo ( $\overline{GD}$ ). O procedimento é apresentado na Figura 3.2.

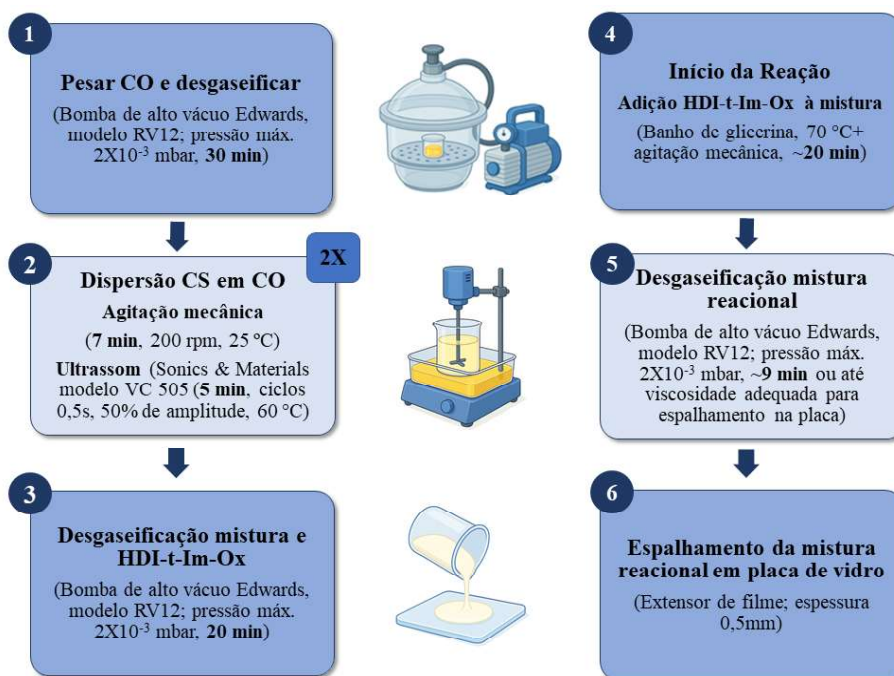


FIGURA 3.2 - Representação esquemática do procedimento de síntese das PUU com formação concomitante de filmes.

A massa final da mistura reacional foi mantida em 17 g para todas as reações, visando a obtenção de filmes com massa e dimensões necessárias para as análises realizadas. As porcentagens de CS foram estabelecidas considerando o índice de grupos reativos, a soma de  $\text{NH}_2$  e OH, chegando ao valor aproximado de  $1,60 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  (grupos reativos) para ambas as amostras e para o CO ( $977,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  $2,75 \times 10^{-3} \text{ mol de OH} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Em cada reação, uma massa inicial de CO foi degaseificada por 30 min, utilizando um dessecador e uma bomba de vácuo EDWARDS RV12. A massa de CS foi pesada e adicionada à CO para dispersão. A mistura foi agitada com o auxílio de um agitador mecânico por 7 min (2 vezes), e dispersada por 5 min (2 vezes) usando o sonicador Sonics Vibra Cell VC 505 (20 kHz, amplitude de 40% e pulsos de 1s), intercalando agitação e dispersão, Figura 3.2.

A massa final da mistura dos polióis (CS/CO) foi transferida para outro béquer e desgaseificada, o mesmo ocorrendo com o HDI-t-Im-Ox, por 20 min. Na sequência, a massa de HDI-t-Im-Ox relativa à concentração de NCO necessária (1:1 NCO/grupos reativos) foi adicionada à dispersão de CS/CO, a mistura reacional foi agitada, em banho de glicerina, a 70 °C por aproximadamente 20 min e levada para desgaseificar por aproximadamente 9 min, até que atingisse viscosidade adequada para espalhamento na placa de vidro. A mistura reacional foi então espalhada em placa de vidro utilizando um extensor com espessura controlada de 0,5 mm, Figura 3.2.

A placa de vidro, em que a mistura reacional foi espalhada, foi acondicionada em uma sala com temperatura de (25±2) °C e umidade controlada (±40%), para que as reações de polimerização da poliuretana-ureia ocorressem em condições adequadas concomitantes à formação dos filmes. Cada filme formado foi destacado da placa após as análises dos espectros de FTIR indicarem consumo total do HDI-t-Im-Ox, e então foi devidamente armazenado para as análises posteriores.

Para avaliar a substituição de parte do CO por CS nas misturas, foram realizadas reações-controle: uma com o CO como poliól e outra com o CS como poliól, seguindo a mesma metodologia. Para a poliuretana PUCO, onde apenas CO foi utilizado como fonte de hidroxila seguiram as etapas da metodologia com exceção da etapa 2 (onde a CS é dispersada) da mesma forma para PU100CS<sub>L</sub>, na qual a CS<sub>L</sub> foi dispersada diretamente no HDI-t-Im-Ox, durante a reação, na etapa 4. Para PU100CS<sub>L</sub> foi usado um extensor de menor espessura, 0,25 mm, devido impossibilidade de usar o de 0,5 mm. A Tabela 3.1 apresenta informações sobre os filmes controle, PUCO e PU100CS<sub>L</sub>, bem como as diferentes formulações com CO/CS.

TABELA 3.1 - Formulações e acrônimos dos filmes, % CS, razão CS/CO em relação à concentração dos grupos reativos.

<b>Filmes</b>	<b>CS (%)</b>	<b>Razão CS/CO</b>
<b>PUCO</b>	--	--
<b>PU50CS<sub>H</sub></b>	50	1
<b>PU65CS<sub>H</sub></b>	65	1,86
<b>PU75CS<sub>H</sub></b>	75	3
<b>PU50CS<sub>L</sub></b>	50	1
<b>PU65CS<sub>L</sub></b>	65	1,86
<b>PU75CS<sub>L</sub></b>	75	3
<b>PU100CS<sub>L</sub></b>	100	--

\*PU = poliuretano; CS = quitosana; CS<sub>H</sub> = quitosana alta massa molar; CS<sub>L</sub> = quitosana baixa massa molar; CO = óleo de mamona

Os valores de porcentagem de CS e de CO (Tabela 3.1) referem-se à concentração de grupos reativos presentes nesses polióis. Como a CS possui um índice superior ao de CO, é necessária uma maior massa de CO em relação à CS. A Tabela 3.2 mostra as porcentagens de massa dos reagentes usados nas diferentes formulações de PUU.

TABELA 3.2 - Porcentagem em massa dos reagentes usados nas diferentes formulações de PUU.

Filme	Massa de CS (%)	Massa de CO (%)	Massa de HDI-t-Im-Ox (%)
<b>PUCO</b>	--	68,4	31,6
<b>PU50CS<sub>H</sub></b>	8,2	47,7	44,1
<b>PU65CS<sub>H</sub></b>	12,9	37,6	49,5
<b>PU75CS<sub>H</sub></b>	15,3	29,4	55,3
<b>PU50CS<sub>L</sub></b>	8,2	47,7	44,1
<b>PU65CS<sub>L</sub></b>	12,9	37,6	49,5
<b>PU75CS<sub>L</sub></b>	15,3	29,4	55,3
<b>PU100CS<sub>L</sub></b>	27,2	--	72,8

As menções às porcentagens dos polióis referem-se sempre ao mencionado na Tabela 3.1, considerando a concentração dos grupos reativos (OH e NH<sub>2</sub>) nos polióis.

### 3.4.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR dos filmes foram obtidos utilizando o modo ATR, conforme descrito no item 3.3.1, posicionando a amostra de filme em contato com o cristal, no intervalo de 4000-600 cm<sup>-1</sup>, com acúmulo de 64 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Além disso, foi feito um acompanhamento da reação por FTIR, para algumas amostras (PUCO, PU50CS<sub>L</sub> e PU75CS<sub>L</sub>), a fim de analisar o efeito da adição de CS no tempo de reação. Para tanto, imediatamente após a deposição da mistura reacional na placa de vidro (etapa 6) foi retirada uma alíquota para análise (0 h), e nos dias seguintes até a formação do filme.

### 3.4.2 - Difração de raios X (DRX)

Os filmes foram caracterizados por DRX conforme descrito no item 3.3.4 e da mesma forma foi determinado o índice de cristalinidade de cada amostra.

### 3.4.3 - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro JASCO, modelo V-630 (Japão), no intervalo de 300 nm até 800 nm. As amostras apresentavam dimensões de aproximadamente 3 cm x 1,2 cm. Para minimizar o efeito da variação de espessura dos filmes (entre 0,25±0,00 mm a 0,44±0,05 mm), os valores de absorbância foram normalizados conforme a equação 3.

$$\text{Absorbância normalizada} = \frac{\text{absorbância}}{\text{espessura}} \quad (3)$$

A transmitância foi calculada a partir dos valores de absorbância normalizada, de acordo com a Equação 4, derivada da lei de Lambert-beer (PORTO, D. DE S., 2021).

$$\text{Transmitância} = 10^{-\text{absorbância normalizada}} * 100 \quad (4)$$

O comprimento de onda em 750 nm foi adotado como referência para comparar a variação da transmitância (%) entre os diferentes filmes analisados (HOLLER et al., 2009; PORTO, D. S. et al., 2023).

### 3.4.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram conduzidas em um equipamento LEO, modelo 440, operando com aceleração de elétrons de 20 kV. Para caracterizar a superfície fraturada (seção transversal) dos

filmes, fragmentos de aproximadamente 3 cm de comprimento e 0,5 cm de largura foram preparados, submetidos à imersão em nitrogênio líquido por alguns segundos e fraturados com o auxílio de pinças metálicas. Todas as amostras foram fixadas sobre fita de carbono, disposta em porta-amostras de alumínio, e recobertas por uma fina película de ouro, utilizando o metalizador BAL-TEC, modelo MED 020.

### 3.4.5 - Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*, TGA) foram realizados em dois equipamentos distintos, em virtude de uma interrupção operacional durante as primeiras análises. As análises iniciais foram conduzidas em um sistema SHIMADZU, modelo TGA-50 (Japão), utilizando aproximadamente 8 mg de cada amostra de filme, acondicionada em suporte de platina. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , na faixa de 25 a 800  $^\circ\text{C}$ . Devido a um problema técnico, as análises subsequentes foram realizadas conforme o item 2.3.5. As curvas obtidas foram posteriormente comparadas qualitativamente, considerando as diferenças instrumentais e experimentais entre os dois equipamentos.

### 3.4.6 - Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (*Dynamic Mechanical Analysis*, DMA) foi executada em um analisador térmico dinâmico DMA Thermal Analyser Q800 (TA Instruments, EUA), equipado com garras no modo de tração para filmes. Os corpos de prova apresentavam dimensões aproximadas de 5,2 mm (distância entre garras)  $\times$  6,3 mm (largura)  $\times$  0,3 mm (espessura), sendo submetidos a uma amplitude de oscilação de 20  $\mu\text{m}$ , pré-carga de 0,01 N, frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de -100  $^\circ\text{C}$  a 150  $^\circ\text{C}$ . Para cada tipo de filme, pelo menos três amostras foram analisadas.

### 3.4.7 - Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram conduzidos em temperatura ambiente (25 °C) utilizando um analisador dinâmico-mecânico (DMA) modelo Q800 (TA Instruments, EUA), operando no modo de tensão para filmes. As amostras apresentavam dimensões médias de 5,2 mm × 1,15 mm × 0,3 mm (distância entre garras × largura × espessura). O teste foi realizado com taxa de variação de força de 1 N min<sup>-1</sup> até o limite de 18 N, aplicando-se uma pré-carga inicial de 0,001 N. Antes da análise, os filmes foram acondicionados em ambiente com umidade relativa de 30 ± 5% e temperatura de 25 ± 2 °C. Para cada formulação, foram testadas pelo menos três amostras, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados.

### 3.4.8 - Ângulo de contato

Os ângulos de contato foram medidos de forma dinâmica entre a superfície dos filmes e gotas de água deionizada a 25 °C (Porto et al., 2023). As análises foram realizadas em um tensiômetro Attension, equipado com câmera e sistema de registro. Gotas de água deionizada (4µL) foram depositadas sobre a superfície dos filmes de PU (1 cm x 1 cm), e os ângulos de contato foram registrados 300 vezes, a uma taxa de 1 frame s<sup>-1</sup>, em três repetições por amostra.

Os valores do ângulo foram calculados de forma automatizada pelo *software* do equipamento, considerando a tangente ajustada ao contorno da gota no ponto de contato entre o filme e o líquido. Para cada filme, foram analisadas pelo menos três amostras independentes.

### 3.4.9 - Análise do potencial zeta

Os potenciais zeta de superfície dos filmes foram determinados utilizando o equipamento SurPASS™ 3 (Anton Paar, Áustria). As amostras foram cortadas em dimensões de 2 cm × 1 cm e fixadas nas células de medição com fita adesiva dupla face. O espaçamento entre as superfícies das amostras foi ajustado

manualmente para  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ , mantendo-se a pressão em aproximadamente 300 mbar. Como eletrólito, utilizou-se uma solução aquosa de KCl  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 5,5). Os potenciais zeta foram avaliados em diferentes faixas de pH: 2,0–5,5 e 5,5–10,0, sendo os valores ajustados com soluções de HCl e NaOH  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

O potencial zeta superficial ( $\zeta$ ) foi calculado conforme a Equação 5:

$$\zeta = \frac{dU_{str}}{d\Delta t} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \kappa_b \quad (5)$$

em que  $\frac{dU_{str}}{d\Delta t}$  representa o coeficiente de acoplamento do fluxo potencial;

$\eta$  é a viscosidade da água e  $\varepsilon$  o coeficiente dielétrico;  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo e  $\kappa_b$  a condutividade elétrica da solução (PORTO, D. S. *et al.*, 2023a).

### 3.4.10 - Viabilidade celular

A viabilidade celular dos filmes de poliuretano foi avaliada com o objetivo de investigar a biocompatibilidade dos materiais desenvolvidos, de acordo com os princípios estabelecidos pela norma ISSO 10993-5 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2009)

Os filmes foram previamente esterilizados em álcool 70% (v/v) por 12 h, seguidos de três lavagens com solução tampão PBS (pH 7,4) e três lavagens subsequentes com meio de cultura. O látex, utilizado como controle positivo, foi mantido em álcool 70% por apenas 10 min, e posteriormente lavado nas mesmas condições.

As análises foram conduzidas com a linhagem Balb/3T3 clone A31 (fibroblastos de camundongo). Após a remoção das células do frasco de cultivo com uso de tripsina e contagem em câmara de Neubauer, utilizando azul de tripan 0,4% (v/v). A concentração foi ajustada para  $1.10^5$  células/mL e 500  $\mu\text{L}$  foram pipetados em cada poço da placa de 24 poços. Após 24 h de incubação, em

condições controladas (37 °C, 5% de CO<sub>2</sub> e umidade saturada) para adesão celular, aplicaram-se os materiais de interesse previamente esterilizados. O PUCO foi utilizado como controle negativo, e o látex, como controle positivo. As amostras foram mantidas nas mesmas condições de incubação e avaliadas após 24 e 48 h de exposição.

Ao final de cada período, os materiais foram removidos, e adicionou-se uma solução de MTT (1 mg·mL<sup>-1</sup>), permanecendo em incubação por 3 h a 37 °C. Após a formação dos cristais de formazan, o sobrenadante foi removido e foram adicionados 500 µL de DMSO para solubilização. A leitura de absorbância foi realizada a 570 nm, em espectrofotômetro UV-Vis. Pelo menos três amostras de cada filme foram analisadas.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Caracterização das quitosanas purificadas

CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub> foram purificadas para remoção de impurezas, e homogeneizada no processo de moagem e ajuste da granulometria do material para posteriormente serem utilizadas na síntese de PUs com simultânea formação de filmes. Esse procedimento foi fundamental para garantir a completa dispersão da CS na mistura reacional com conseqüente melhoria da reatividade. Após essa etapa, as amostras de CS foram devidamente caracterizadas.

#### 4.1.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR de CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub> estão apresentados na Figura 4.1.

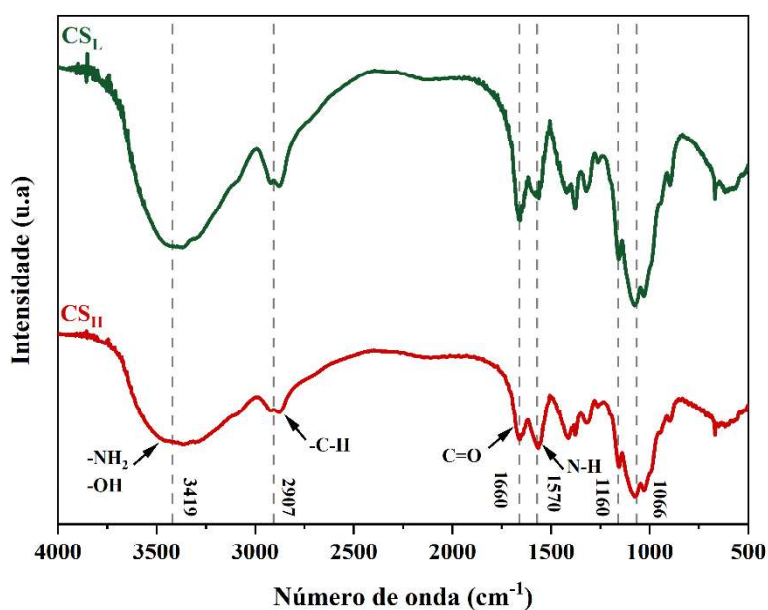


FIGURA 4.1 - Espectros de FTIR de CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub>.

Os dois espectros revelaram as típicas bandas para CS, como a banda larga e intensa em aproximadamente 3419 cm<sup>-1</sup> que é atribuída à vibração de estiramento dos grupos -NH<sub>2</sub> e -OH, em ligação de hidrogênio intermolecular ou

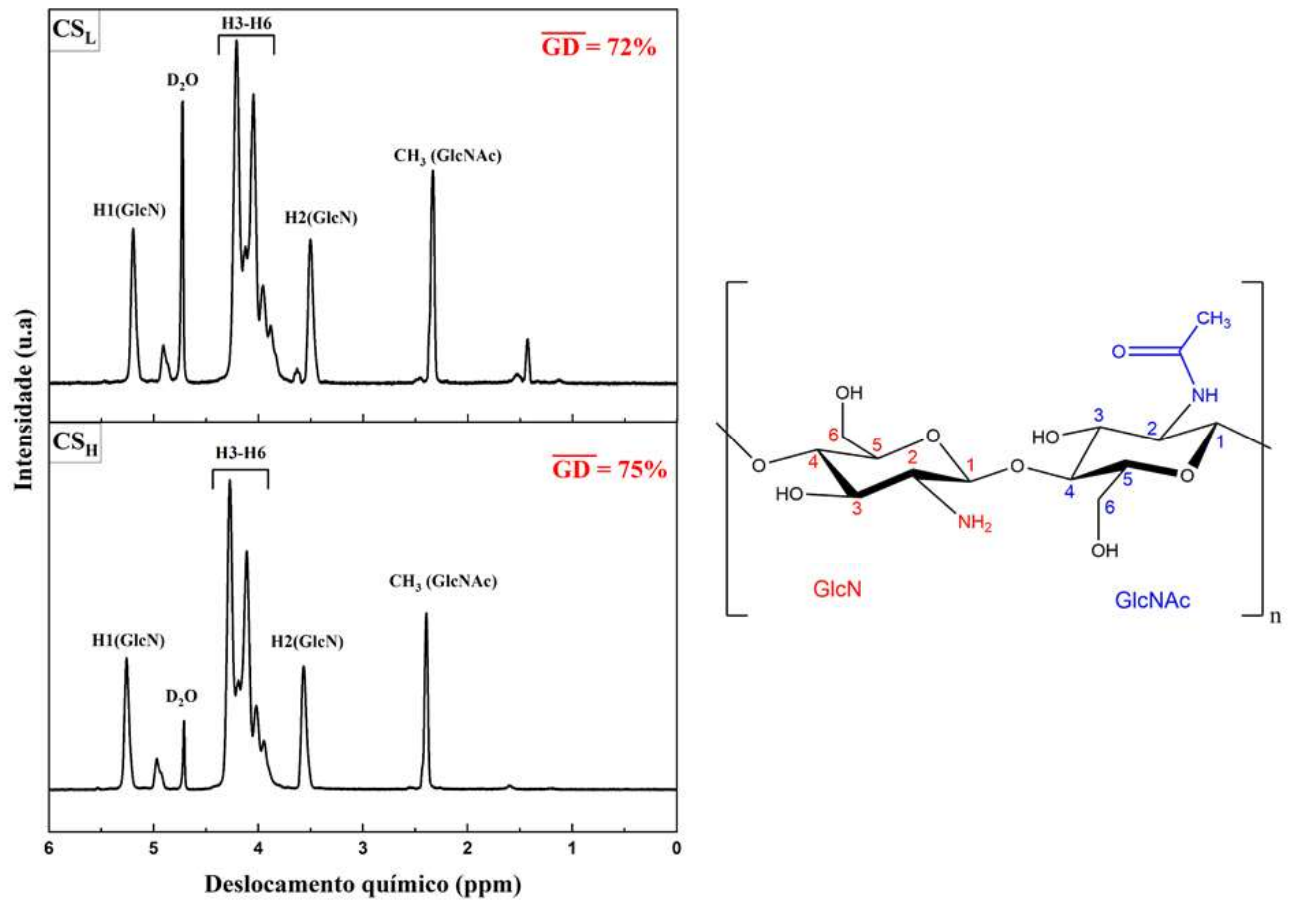
não. Outra banda comum em ambos os espectros, referente ao estiramento das ligações C-H, é observada em aproximadamente  $2907\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1660\text{ cm}^{-1}$ , a banda que corresponde à deformação axial da ligação C=O (banda de Amida I) e em  $1570\text{ cm}^{-1}$ , a banda da ligação N-H (banda de Amida II). As bandas nas regiões de  $1160$  e  $1066\text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação angular das ligações C-O e O-H, respectivamente (DAHMANE *et al.*, 2014; PEARSON; MARCHESSAULT; LIANG, 1960). Na Tabela 4.1 estão apresentadas as principais bandas observadas nos espectros de FTIR para quitosana.

TABELA 4.1 - Atribuição das principais bandas de FTIR da quitosana (CS).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição das bandas
3419	larga/intensa de estiramento $\nu$ ( $-\text{NH}_2$ ) e $\nu$ ( $-\text{OH}$ ); ligações de hidrogênio intermoleculares
2907	Estiramento $\nu$ (C–H)
1660	Amida I: deformação axial/estiramento $\nu$ (C=O)
1570	Amida II: deformação angular $\delta$ (N–H)
1160	Deformação angular $\delta$ (C–O)
1066	Deformação angular $\delta$ (O–H)

#### 4.1.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ (RMN)

Para determinar o grau médio de desacetilação ( $\overline{GD}$ ) das amostras de CS purificadas utilizadas neste estudo, foi realizada uma análise por ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN). A Figura 4.2 apresenta os espectros de  $^1\text{H}$  RMN da  $\text{CS}_\text{H}$  e  $\text{CS}_\text{L}$ .



4.2 - Espectros de <sup>1</sup>H RMN da CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub>, em solvente D<sub>2</sub>O.

Ambos os espectros apresentam o singlete característico próximo a 2,5 ppm, atribuído aos hidrogênios metílicos das unidades acetiladas 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcNAc). O conjunto de sinais entre 3,6 e 4,3 ppm corresponde aos hidrogênios ligados aos carbonos C3 a C6 das unidades GlcNAc e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcN) (FERNANDEZ-MEGIA et al., 2005; SÁNCHEZ-MACHADO et al., 2024). A partir dos espectros de RMN, foi calculado o grau médio de desacetilação ( $\overline{GD}$ ) das amostras de quitosana, aplicando a Equação 6 em conjunto com os espectros observados para cada amostra

$$\overline{GD}(\%) = \left[ 1 - \left( \frac{A_{CH_3/3}}{A_{H_2-H_6/6}} \right) \right] \times 100\% \quad (6)$$

$A_{CH_3}$  é relativo ao sinal dos hidrogênios metílicos da unidade GlcNAc (2,5 ppm) e  $A_{H_2-H_6}$  é relativo aos sinais dos hidrogênios ligados aos carbonos C2 a C6 do anel glicosídico (HIRAI; ODANI; NAKAJIMA, 1991).

Os resultados indicaram que a quitosana de baixa massa molar ( $CS_L$ ) apresentou um  $\overline{GD}$  de  $72 \pm 0,4\%$ , enquanto a quitosana de alta massa molar ( $CS_H$ ) apresentou um  $\overline{GD}$  de  $75 \pm 0,5\%$ . Os resultados se aproximam do esperado, já que o fabricante indica um valor médio maior ou igual a 75%.

A desacetilação da quitina para formar quitosana consiste na remoção dos grupos acetila das unidades N-acetilglicosamina (GlcNAc), gerando unidades de glicosamina (GlcN) com grupos amino livres. Sendo assim, o  $\overline{GD}$  é um parâmetro fundamental para definição da quitosana, embora não haja um consenso absoluto quanto ao limite exato, muitos estudos reportados consideram que quitosanas com  $\overline{GD} \geq 50\%$  exibem propriedades típicas desse polímero, tais como solubilidade em meio aquoso ácido, atividade biológica e reatividade dos grupos amino (ARANAZ *et al.*, 2021; RINAUDO, 2006). Recentemente, SÁNCHEZ-MACHADO *et al.* (2024) avaliaram quitosanas comerciais por UV, FTIR e  $^1H$  RMN, confirmando que o  $^1H$  RMN continua sendo um dos métodos mais precisos para determinação do  $\overline{GD}$ . Os resultados obtidos no presente estudo ( $\overline{GD} \approx 72\%$  ou  $75\%$ ) indicaram que as amostras possuem grau de desacetilação adequado para assegurar a reatividade dos grupos amino nos processos propostos.

#### 4.1.3 - Difratomia de raios X (DRX)

O índice de cristalinidade (ICr) das de  $CS_H$  e  $CS_L$  foi determinado por difratometria de raios X (DRX), empregando-se o método de integração das áreas dos picos, conforme descrito por JAWORSKA (2003). A Figura 4.3 apresenta os difratogramas das amostras, nos quais se observam picos característicos em  $2\theta = 10,2^\circ$  e  $20,2^\circ$ , correspondentes aos planos (020) e (110) da rede cristalina da quitosana. Tais posições estão de acordo com os valores descritos na literatura, que variam entre  $10-10,5^\circ$  e  $20-20,5^\circ$  para quitosanas

comerciais (*Sigma-Aldrich*) (IOELOVICH, 2014; PODGORBUNSKIKH et al., 2022; RINAUDO, 2006). Esses picos refletem regiões de empacotamento ordenado dos segmentos das cadeias poliméricas, intercaladas por domínios não cristalinos.

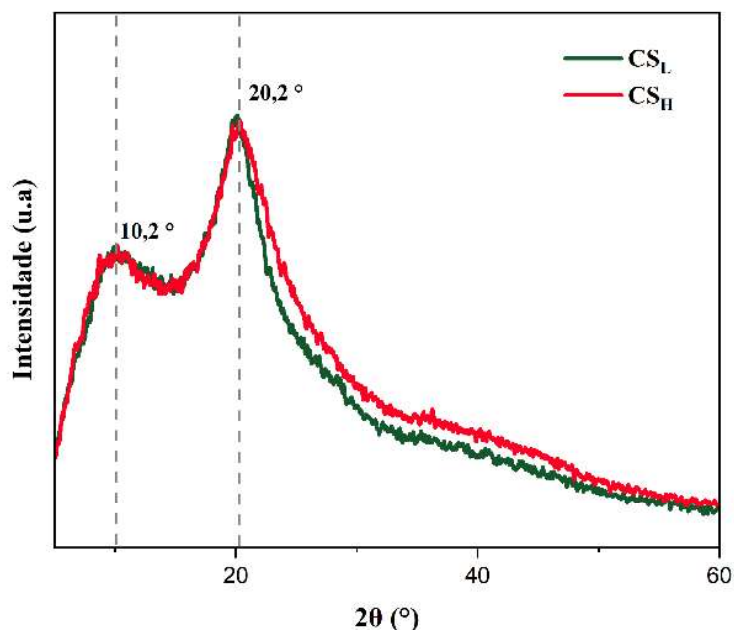


FIGURA 4.3 - Difratogramas de CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub>.

O ICr obtido para ambas as amostras foi de aproximadamente 0,28, valor que indica uma estrutura majoritariamente não cristalino e coerente com o comportamento relatado por JAWORSKA (2003) para quitosanas com grau de desacetilação ( $\overline{GD}$ ) em torno de 75%. Para fins comparativos, o cálculo realizado pelo método de intensidade de pico, também conhecido como método de Focher (FOCHER *et al.*, 1990), resultou em valor superior, próximo de 0,37. Diferenças semelhantes foram relatadas por IOELOVICH (2014) e PODGORBUNSKIKH (2022), que demonstraram que o método baseado na altura dos picos tende a superestimar a fração cristalina, enquanto o método de integração das áreas, por considerar a intensidade total das regiões cristalinas e não cristalinas, pode fornecer uma estimativa mais precisa do ICr. IOELOVICH (2014) destaca, ainda, que amostras essencialmente não cristalinas podem apresentar valores residuais

de ICr quando avaliadas pelo método de Focher, o que evidencia a limitação dessa abordagem simplificada.

A cristalinidade da quitosana é diretamente influenciada pelo grau de desacetilação  $\overline{GD}$ . Durante a conversão da quitina em quitosana, a remoção dos grupos acetila promove a desestruturação parcial dos domínios cristalinos, tornando a estrutura menos ordenada em relação à quitina. Esse efeito resulta da reorganização das ligações de hidrogênio, uma vez que os grupos amino e hidroxila livres aumentam a flexibilidade das cadeias poliméricas e favorecem a formação de regiões não cristalinas (JAWORSKA *et al.*, 2003; KUMIRSKA *et al.*, 2010; RINAUDO, 2006). Entretanto, ao comparar quitosanas com diferentes graus de desacetilação, observa-se tendência oposta: o aumento do  $\overline{GD}$  está associado ao incremento do ICr, pois segmentos de cadeias mais desacetiladas apresentam menor número de grupos acetila volumosos e maior capacidade de empacotamento ordenado (ODE AHMAD *et al.*, 2015).

#### 4.1.4 - Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foi utilizada para avaliar a distribuição de massas molares das amostras de quitosana purificadas ( $CS_H$  e  $CS_L$ ) por meio de uma curva de calibração, na faixa de massas moleculares entre 5,9 e 788 kDa, tendo como padrão o pullulan. A partir da curva de calibração, foi possível analisar as amostras de CS, estimando seus parâmetros de massa molar ponderal média ( $M_w$ ), massa molar numérica média ( $M_n$ ), massa molar média Z ( $M_z$ ) e o índice de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ). Os respectivos cromatogramas são apresentados na Figura 4.4.

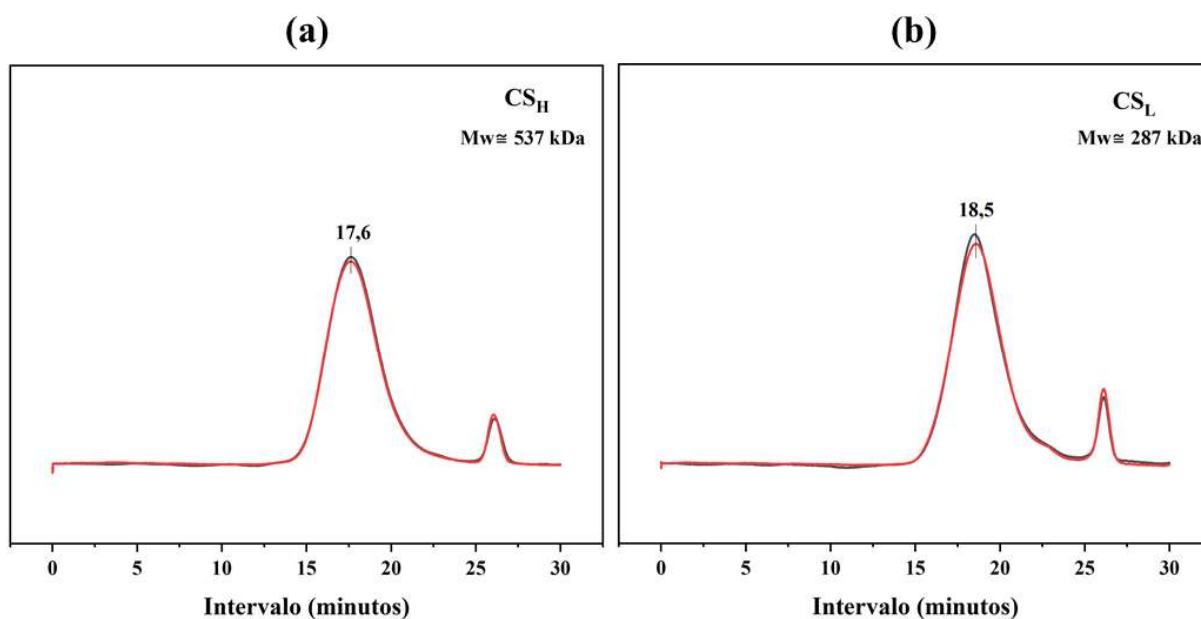


FIGURA 4.4 - Cromatogramas SEC de (a)  $CS_H$  e (b)  $CS_L$ .

As análises SEC permitiram determinar a distribuição de massa molecular das amostras de quitosana purificadas. Para a amostra de alta massa molecular ( $CS_H$ ), os valores observados foram de  $M_n \approx 133$  kDa,  $M_w \approx 537$  kDa ( $M_w/M_n=4,0$ ), enquanto a amostra de baixa massa molar ( $CS_L$ ) apresentou  $M_n \approx 71$  kDa,  $M_w \approx 287$  kDa ( $M_w/M_n=4,0$ ). Esses resultados evidenciam diferenças significativas entre as amostras, refletindo a variação de tamanhos de cadeias presentes no material e confirmando o caráter polidisperso típico da quitosana. A curva de calibração foi construída com padrões de pullulan (5,9 a 788 kDa), apresentando excelente ajuste ( $R^2 = 0,999$ ), o que assegura a consistência dos dados obtidos.

Segundo NGUYEN (2009) e YANAGISAWA (2006), SEC aplicada à quitosana revela distribuições amplas de massa molar, decorrentes tanto do processo de obtenção quanto da tendência intrínseca do polímero à agregação em solução aquosa. Os valores do índice de polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) observados foram próximos de 4 para  $CS_H$  e  $CS_L$ . SÁNCHEZ et al. (2021), em uma análise SEC de quitosana comercial (Sigma-Aldrich), relatam ( $M_w/M_n$ ) ainda mais

elevado (7,2), evidenciando a alta polidispersividade desse polissacarídeo. Essa ampla dispersão influencia diretamente as propriedades físico-químicas e reológicas, pois cadeias de maior massa molar aumentam a viscosidade e o emaranhamento das cadeias poliméricas, enquanto cadeias mais curtas, com menor capacidade de emaranhamento, podem contribuir para maior mobilidade molecular, o que pode favorecer a solubilidade e, em muitos casos, está associado a menor resistência mecânica.

Contudo, como ressaltado por GONZÁLEZ-ESPINOSA (2019) e RINAUDO (1993), os valores de massa molar obtidos quando a SEC é calibrada com padrões, como os de pullulan, devem ser considerados relativos. Isso ocorre porque pullulan (Figura 3.1), um polissacarídeo neutro e flexível, possui comportamento hidrodinâmico distinto da quitosana, que em solução ácida é um polieletrólito catiônico sujeito a interações eletrostáticas. Assim, a calibração com pullulan pode levar a desvios, geralmente superestimando ou subestimando os valores absolutos. Estudos que utilizam detecção por espalhamento de luz (MALS) confirmam essas diferenças, reforçando que a SEC com padrões convencionais é apropriada para comparações relativas entre amostras de quitosana, mas não para a determinação absoluta de massa molar (NGUYEN; WINNIK; BUSCHMANN, 2009; YANAGISAWA et al., 2006).

Além do mencionado, deve-se considerar que o processo de purificação empregado, que envolve solubilização em meio ácido, precipitação alcalina, lavagens sucessivas e liofilização, pode influenciar a distribuição de massas molares da quitosana. Estudos clássicos apontam que etapas de dissolução e reprecipitação favorecem a eliminação de oligômeros solúveis de baixa massa molar, resultando em aumento relativo de  $M_n$  (ANTHONSEN; VÅRUM; SMIDSRØD, 1993; ROBERTS; DOMSZY, 1982). Por outro lado, condições de acidez mais severas podem induzir clivagem parcial das cadeias, diminuindo  $M_w$  e ampliando a polidispersidade (RINAUDO, 2006). No presente estudo, a purificação foi conduzida em condições controladas, de modo a remover

impurezas e frações de baixa massa sem indícios de degradação, preservando as diferenças intrínsecas entre as amostras de alta ( $CS_H$ ) e de baixa massa molar ( $CS_L$ ).

#### 4.1.5 - Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas TG e  $-dm/dT$  para a  $CS_L$  são apresentadas na Figura 4.5.

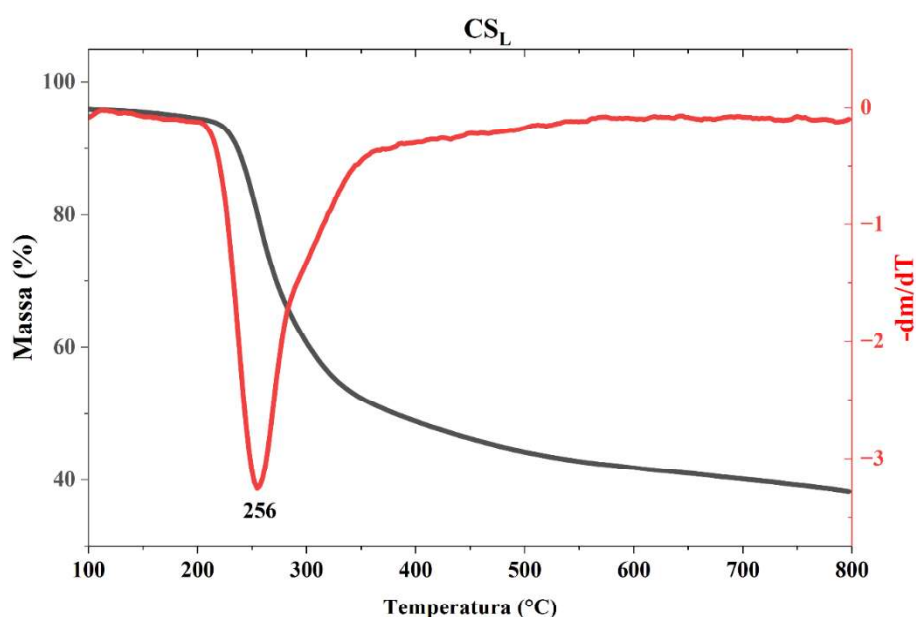


FIGURA 4.5 - Curvas TG e  $-dm/dT$  da  $CS_L$  (TGA obtida sob atmosfera de  $N_2$  (vazão de  $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), com taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , faixa de  $25\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Como pode ser observado na curva  $-dm/dT$ , a  $CS_L$  exibe apenas um evento principal de perda de massa que ocorre entre  $220$  e  $335 \text{ }^\circ\text{C}$ , com a temperatura de pico ( $T_p$ ) em  $256 \text{ }^\circ\text{C}$  e uma perda de  $56\%$ , correspondente à despolimerização do polissacarídeo (ALAMRI *et al.*, 2025). Porém, também foi observada uma perda de umidade de cerca de  $4\%$  com uma  $T_p$  de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  e ao final é observada uma massa residual de cerca de  $38\%$  em  $799 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2 - Caracterizações do CO e do HDI-t-Im-Ox

Os precursores CO e HDI-t-Im-Ox foram caracterizados por FTIR e TGA.

## 4.2.1 - Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho do CO e do HDI-t-Im-Ox são apresentados na Figura 4.6.

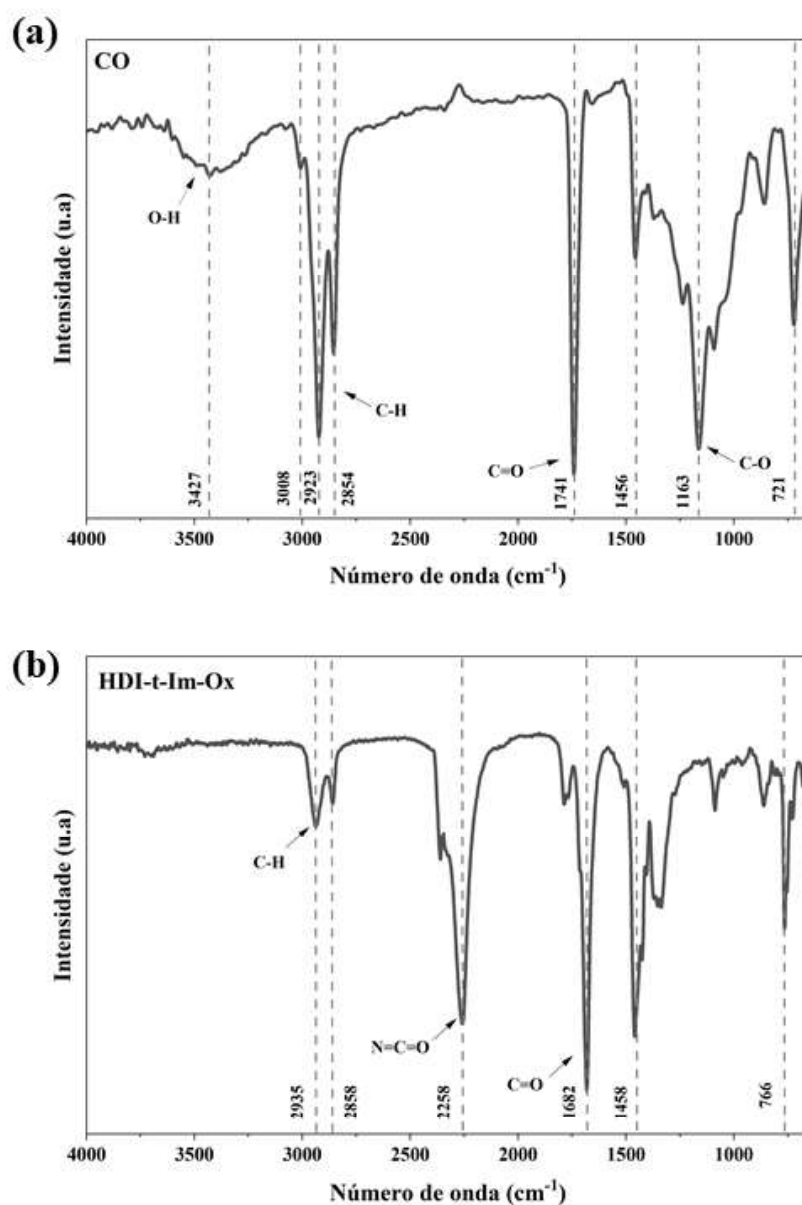


FIGURA 4.6 - Espectros FTIR do CO (a) e do HDI-t-Im-Ox (b).

No espectro FTIR do CO, apresentado na Figura 4.6a, são observadas as bandas características da estrutura de seu componente principal, o triglicerídeo do ácido ricinoleico (Figura 1.2), Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Atribuição das bandas características do FTIR do CO.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das bandas
3427	Estiramento da ligação O-H
3008	Estiramento (=C-H) em dupla ligação
2923	Estiramento da ligação C-H (C-H <sub>2</sub> ) assimétrica
2854	Estiramento da ligação (C-H <sub>2</sub> ) simétrica
1741	Estiramento dos grupos carbonila (C=O) de éster
1456	Deformação angular C-H (C-H <sub>2</sub> )
1163	Deformação axial da ligação C-O de éster
721	Deformação angular fora do plano C-H

O espectro FTIR do HDI-t-Im-Ox exibe uma banda intensa em 2258 cm<sup>-1</sup> relacionada ao grupo isocianato (-N=C=O) e as absorbâncias adicionais dos grupos metileno em 2858 cm<sup>-1</sup> e em 2935 cm<sup>-1</sup>, devido ao estiramento simétrico e assimétrico do CH<sub>2</sub>, e em torno de 1450 cm<sup>-1</sup> devido às vibrações de flexão do CH (STERN, 2020). Em 1682 cm<sup>-1</sup>, a banda referente a ligação C=O, similar ao observado por PORTO (2021) para o trímero do HDI (tHDI) de estrutura próxima do HDI-t-Im-Ox.

#### 4.2.2 - Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas TG e -dm/dt para o CO e HDI-t-Im-Ox são exibidas na Figura 4.7.

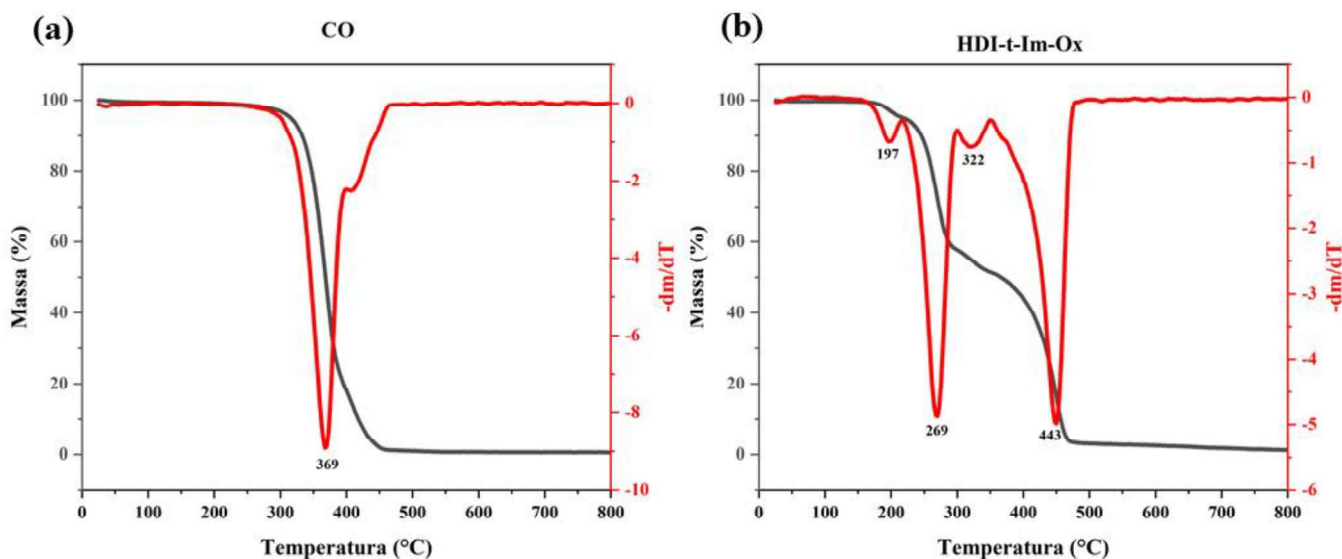


FIGURA 4.7 - Curvas TG e  $-dm/dT$  para o CO (a) e HDI-t-Im-Ox (b) (TGA obtida sob atmosfera de  $N_2$  (fluxo de  $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

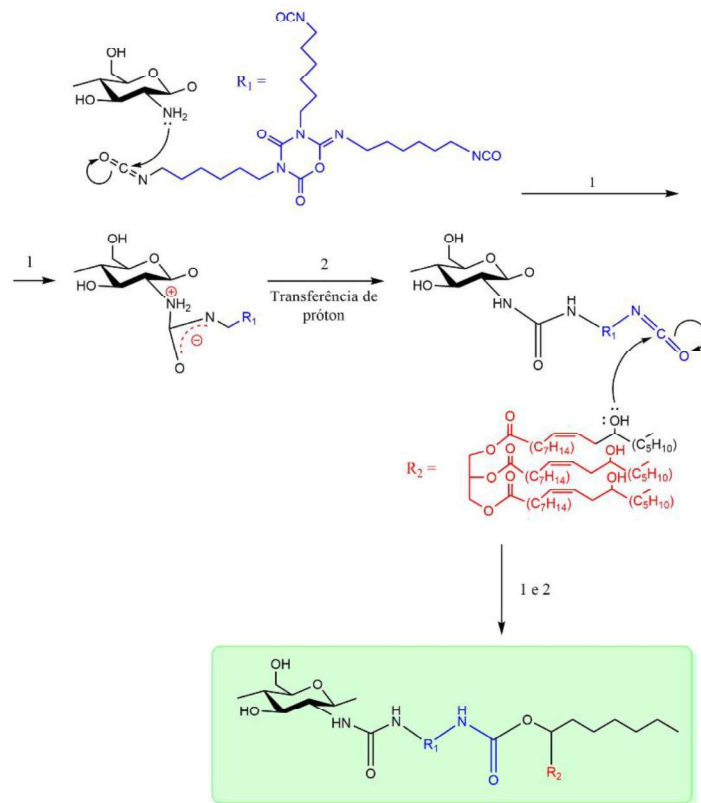
A Figura 4.7a mostra que o CO apresenta um evento principal de perda de massa (entre 345 e 389 °C), cuja temperatura de pico ( $T_p$ ) se encontra em 369 °C, referente à decomposição térmica da cadeia do triglicerídeo do ácido ricinoleico, próximo ao encontrado na literatura ( $\sim 390 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (RABELO APARÍCIO *et al.*, 2024). Já a curva  $-dm/dT$  do HDI-t-Im-Ox, Figura 3.7-b, exibiu 4 regiões de perda de massa, sendo os dois principais com a máxima em 269 °C e 443 °C e podem ser atribuídos à formação do grupo carbamimidato (Figura 1.13) e à sua respectiva decomposição, similar ao observado para o grupo cabodiimida presente no tHDI (PORTO, 2021), cuja estrutura é próxima do HDI-t-Im-Ox (Figura 1.10). Tais estruturas são alifáticas e, portanto, a maior perda de massa ocorre em temperaturas inferiores às estruturas de isocianatos aromáticos.

### 4.3 - Filmes poliuretana-ureia formados simultaneamente às sínteses a partir de CO, CS e HDI-t-Im-Ox

Após testes preliminares e a padronização do processo de purificação da CS, foi possível obter filmes formados concomitante às sínteses de poliuretana-ureia, formados *in situ* sem o uso de solventes ou catalisadores, à temperatura

ambiente. As reações foram conduzidas em razão molar NCO/OH de 1:1, considerando também a reatividade dos grupos  $-NH_2$  da CS, substituindo 50, 65 e 75% do CO por CS, com o HDI-t-Im-Ox como fonte de grupos isocianato. A temperatura ambiente foi escolhida visando redução do gasto em energia, porém, temperaturas mais elevadas poderão ser usadas em estudos futuros.

A reação entre CS, CO e HDI-t-Im-Ox pode levar a diferentes vias de formação, representadas na Figura 4.8. Em (a), o mecanismo ocorre pela reação dos grupos amino ( $-NH_2$ ) da CS com o grupo isocianato, enquanto em (b) a reação envolve os grupos hidroxila ( $-OH$ ) da CS. Apesar de CO e CS apresentarem cadeias lineares, a reação do isocianato HDI-t-Im-Ox com triglicerídeo do ácido ricinoleico (CO) e com as funcionalidades reativas da CS deve originar estruturas ramificadas, capazes de gerar tanto entrecruzamentos físicos quanto ligações químicas covalentes.

(a) Via -NH<sub>2</sub>

## (b) Via -OH

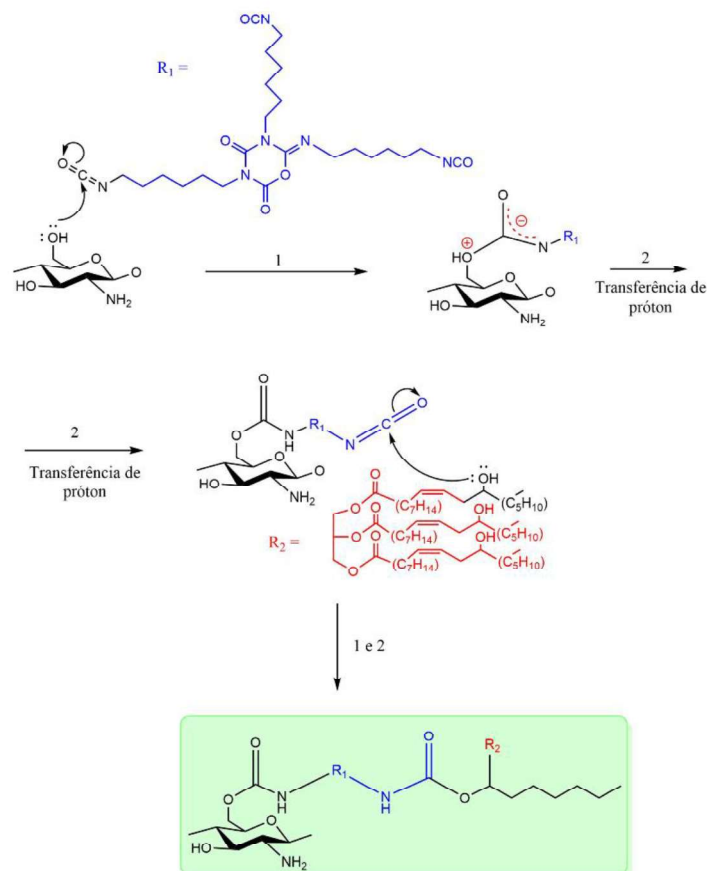


FIGURA 4.8 - Mecanismo da reação de poliuretanas a partir de CS, CO e HDI-t-Im-Ox, na ausência de solvente e catalisador. (a) via amina da CS e (b) via hidroxila da CS.

O mecanismo proposto baseia-se no ataque nucleofílico dos grupos funcionais da CS ( $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{OH}$ ) ao carbono eletrofílico do isocianato ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ). Em (a), após o ataque da amina, ocorre transferência de próton do nitrogênio protonado ( $\text{H}-\text{N}^+$ ) para outro átomo de nitrogênio, formando o grupo ureia ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ). Já em (b), o ataque via hidroxila resulta em transferência de próton do oxigênio protonado ( $\text{H}-\text{O}^+$ ) para o nitrogênio, gerando o grupo carbamato/uretano ( $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ ).

Embora os grupos amino apresentem caráter nucleofílico mais intenso que os grupos hidroxila frente aos isocianatos, no meio reacional predominam as hidroxilas disponíveis, tanto na própria CS quanto no triglicerídeo do ácido ricinoleico, favorecendo a formação de uretanas. Ainda assim, reações envolvendo diferentes grupos funcionais livres ( $-\text{NCO}$ ,  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ ) podem ocorrer simultaneamente, conduzindo à formação de uma rede polimérica complexa e heterogênea, como ilustrado na Figura 4.9.

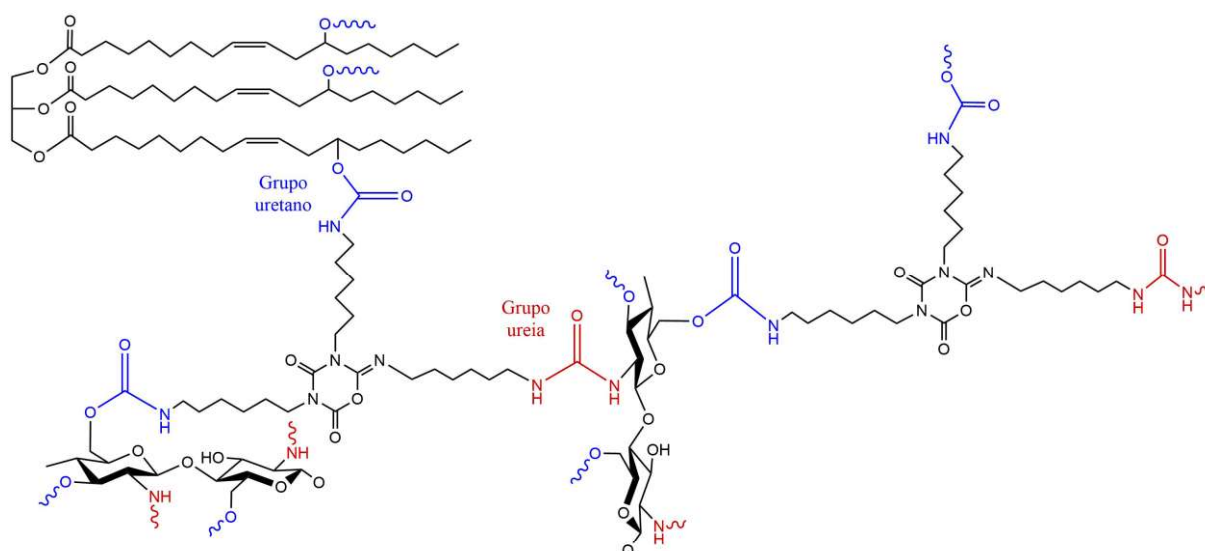


FIGURA 4.9 - Representação de parte da possível estrutura macromolecular das poliuretanas formadas a partir de CO, CS e HDI-t-Im-Ox.

As propriedades dos filmes foram avaliadas por FTIR, DRX, UV-Vis, MEV, TGA, DMA, Ensaio de Tração, Ângulo de contato e potencial zeta de superfície. Por fim, a viabilidade celular dos materiais foi avaliada por ensaios MTT.

#### 4.3.1 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises por espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no modo ATR. Os filmes PUU obtidos a partir das diferentes proporções de CS ( $CS_H$  e  $CS_L$ ) e CO com HDI-t-Im-Ox foram formados concomitantemente à síntese, conforme confirmado pelos espectros (Figura 4.10), que indicaram o consumo completo dos grupos isocianato (NCO). A ausência da banda intensa, característica dos isocianatos, na região de  $2200\text{ cm}^{-1}$  evidencia esse consumo (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020b; PORTO, D. S. *et al.*, 2023b). A região do infravermelho apresentada vai de  $4000$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , região dos espectros em que se encontram as principais bandas características das PUs conforme apresentado na Tabela 4.3. Os espectros FTIR das diferentes amostras de quitosana ( $CS_H$  e  $CS_L$ ) apresentaram muita similaridade, dessa forma, estão resumidos pela apresentação dos extremos das composições estudadas (PU50 $CS_L$ , PU75 $CS_L$ ). Também são apresentados os espectros dos filmes controle PUCO, onde apenas CO foi utilizado como fonte de grupos hidroxila, e PU100 $CS_L$ , contendo apenas a CS como fonte de hidroxila e, no caso, também de grupos amino, e o isocianato.

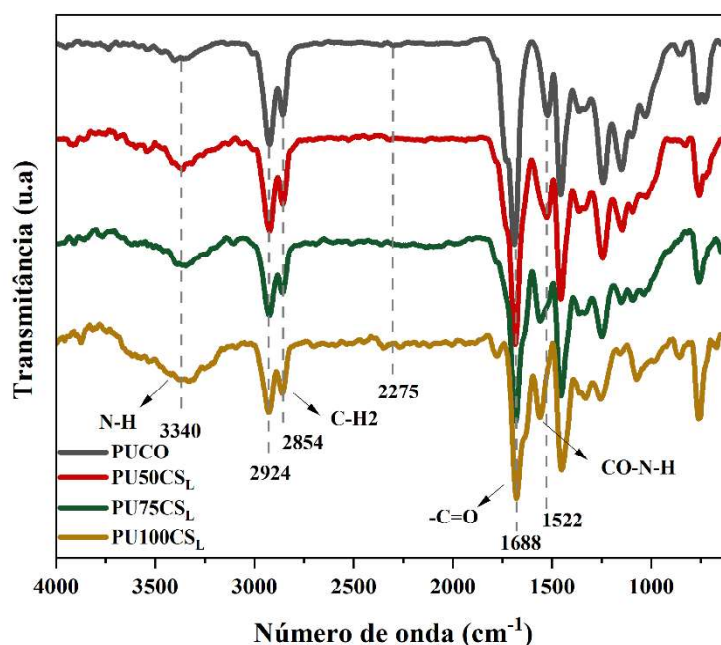


FIGURA 4.10 - Espectros FTIR dos filmes PUCO, PU50CSL, PU75CSL e PU100CSL.

TABELA 4.3 - Principais bandas observadas por FTIR em filmes de PU híbridos a partir de CO, CS e HDI-t-Im-Ox.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Possível atribuição	Referências
3340	Estiramento (ligação de hidrogênio) N-H (uretano/ureia)	Rezaei Hosseinabadi et al., 2020; Špírková et al., 2020
2924 / 2854	Estiramento assimétrico/simétrico C-H (-CH <sub>2</sub> )	Rezaei Hosseinabadi et al., 2020; Ristić et al., 2012
2275	Estiramento -N=C=O (NCO livre)	Rezaei Hosseinabadi et al., 2020; Ristić et al., 2012
1688	Estiramento C=O (uretano)	Taher et al., 2024
1630	Estiramento C=O (ureia)	Špírková et al., 2020
1560-1522	Deformação N-H (Amida II)	Ristić et al., 2012

Por meio da análise FTIR foi possível observar que a substituição de parte do CO por CS na formulação das PUU resultou na formação de estruturas contendo ligações do tipo uretano e ureia, conforme a hipótese de que a quitosana

atua como um poliol reativo nessa síntese. Os resultados indicam que a reação de incorporação da CS ocorre tanto por meio dos grupos hidroxila quanto pelos grupos amino disponíveis.

A presença de grupos ureia em materiais do tipo poliuretana-ureia (PUU) é amplamente associada às carbonilas de ureia fortemente ligadas por ligação hidrogênio, cuja absorção é observada na faixa de 1623–1630  $\text{cm}^{-1}$ , característica de ureia ordenada (HERNÁNDEZ-CÓRDOVA *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2011; ŠPÍRKOVÁ *et al.*, 2020). Essa mesma região é relatada em estudos de copolimerização de poliuretanas com quitosana. SILVA (2003) atribuiu a formação de grupos ureia ( $-\text{NHCONH}-$ ) à reação entre os grupos  $-\text{NH}_2$  da quitosana e os terminais  $-\text{NCO}$  do pré-polímero de poliuretana. As principais bandas características desses grupos foram observadas em 1700–1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, estiramento axial) e 1580–1490  $\text{cm}^{-1}$  (N–H, deformação angular). Para evidenciar essa ligação, os autores acompanharam o aumento da absorbância das bandas de C=O (1655  $\text{cm}^{-1}$ ) e N–H (1560  $\text{cm}^{-1}$ ), utilizando a banda de O–H como referência interna.

Na Figura 4.11, são apresentados os espectros FTIR na faixa de 2000–1400  $\text{cm}^{-1}$ , destacando-se as variações associadas aos grupos ureia. A comparação entre o espectro do filme controle (PUCO) e aqueles contendo CS revela a ocorrência de um ombro em 1630  $\text{cm}^{-1}$  e o deslocamento da banda N-H de 1520  $\text{cm}^{-1}$  para 1560  $\text{cm}^{-1}$ , cuja intensidade aumenta proporcionalmente ao teor de CS, atingindo o máximo em PU100CS<sub>L</sub>. Esse comportamento confirma a formação progressiva de grupos ureia na matriz polimérica, reforçando a participação da quitosana na estrutura da rede de poliuretana.

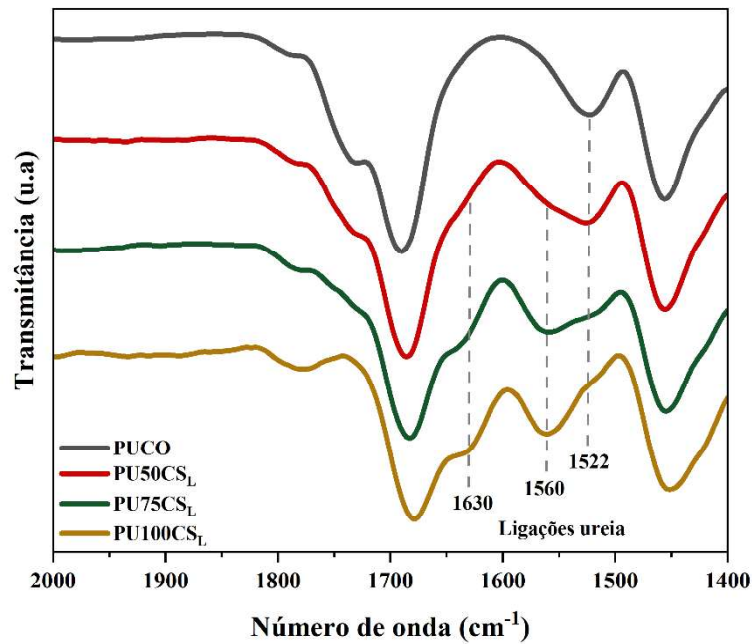


FIGURA 4.11 - Espectros FTIR dos filmes PUCO, PU50CS<sub>L</sub>, PU75CS<sub>L</sub> e PU100CS<sub>L</sub>: aproximação na região característica das ligações ureia.

Adicionalmente, foi realizado um estudo de acompanhamento da reação para algumas formulações (o controle PUCO e duas formulações com quitosana PU50CS<sub>L</sub> e PU75CS<sub>L</sub>) realizado por FTIR. A Figura 4.12 mostra os espectros FTIR das misturas reacionais (CO, CS e HDI-t-Im-Ox) imediatamente após a deposição na placa e dos filmes formados, na região de 4000 a 1400 cm<sup>-1</sup>.

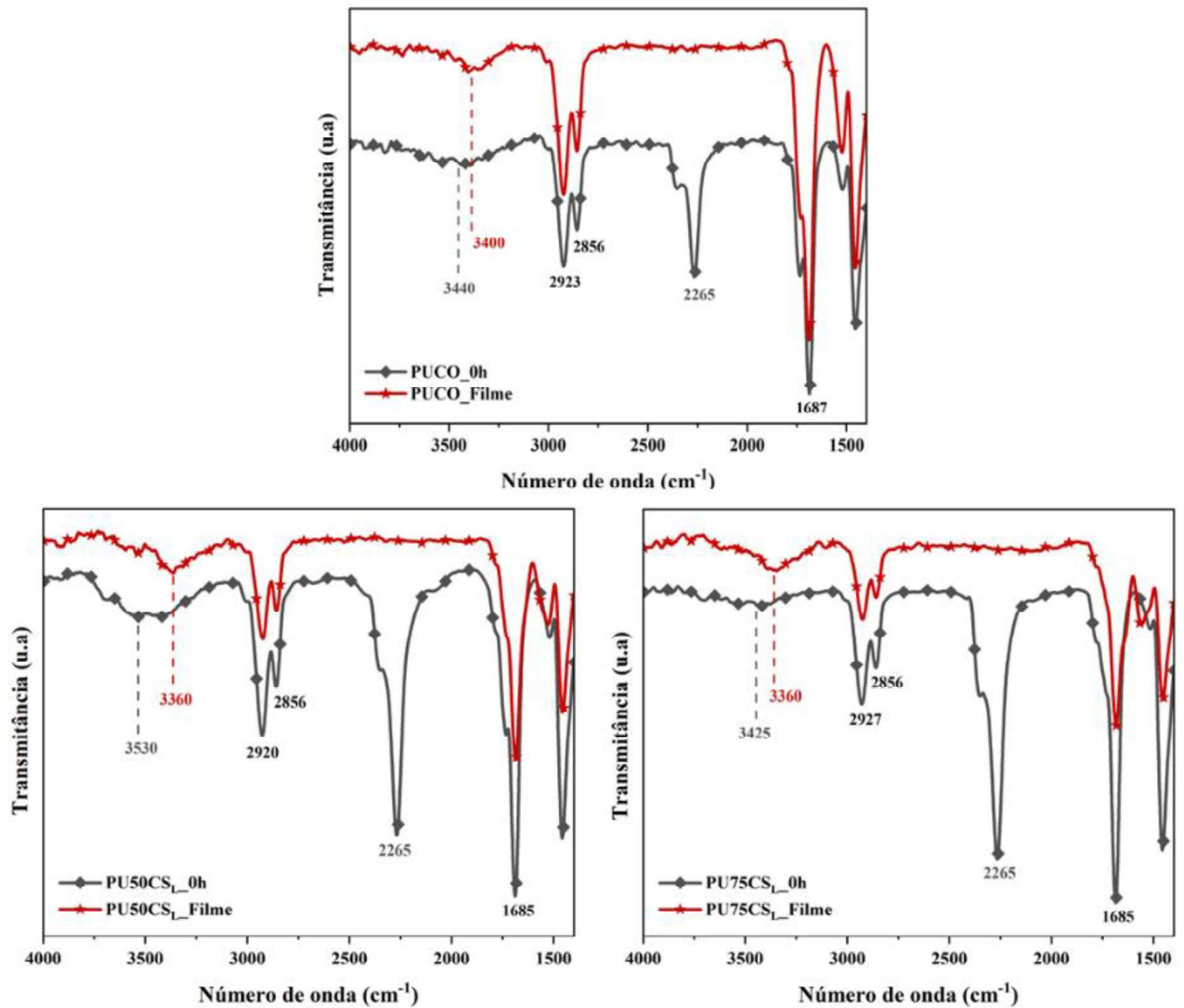


FIGURA 4.12 - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após a deposição na placa (CO, CS e HDI-t-Im-Ox) e dos filmes formados, na região de 4000 a 1400 cm<sup>-1</sup>.

A partir dos espectros apresentados na Figura 4.12 é possível observar que, no tempo 0 h, assim que a mistura reacional foi depositada na placa, a banda referente ao grupo isocianato (NCO) do HDI-t-Im-Ox em 2265 cm<sup>-1</sup> apresenta grande intensidade para todas as formulações. O acompanhamento da reação seguiu até o desaparecimento dessa banda, indicando o consumo total do isocianato presente na reação, como pode ser observado no espectro dos filmes (Figura 4.12).

Dessa forma, foi observado um aumento no tempo de reação entre a formulação controle PUCO e as formulações com quitosana PU50CS<sub>L</sub> e PU75CS<sub>L</sub>, uma vez que a formulação controle (PUCO) levou cerca de 7 dias para reação completa e ambas as formulações com CS levaram aproximadamente 10 dias. Esse aumento no tempo de reação pode ser associado ao aumento da complexidade do sistema.

#### 4.3.2 - Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 4.13 apresenta os difratogramas de raio X (DRX) dos filmes de PUU obtidos a partir das diferentes proporções de CS (CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub>) e CO, o filme controle em que apenas CO foi utilizado como poliols (PUCO) e o filme contendo somente CS (PU100CS<sub>L</sub>).

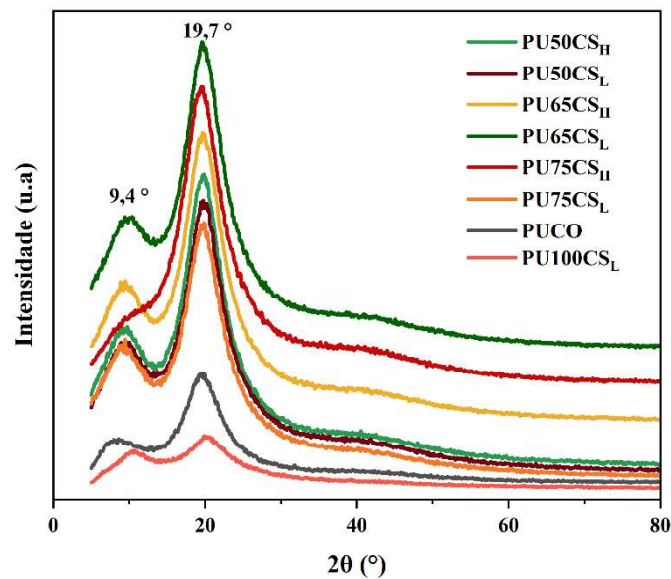


FIGURA 4.13 - Difratomogramas dos filmes de PUU a partir de CO e CS.

\***Siglas:** PUCO = Filme com CO e HDI-t-Im-Ox; PUXCS<sub>x</sub> = Filme com CO, CS de alta e baixa massa molar (CS<sub>H</sub> e CS<sub>L</sub>) e HDI-t-Im-Ox; PU100CS<sub>L</sub> = Filme com CS<sub>L</sub> e HDI-t-Im-Ox.

Em todos os filmes foi observado um pico bem definido em  $2\theta = 19,7^\circ$ , que está relacionado à cristalinidade das amostras de poliuretano, resultante de regiões ordenadas atribuídas aos segmentos rígidos do HDI-t-Im-Ox e ao maior

empacotamento dos segmentos de cadeias poliméricas nos filmes produzidos (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020b; MEDEIROS *et al.*, 2025). Uma comparação dos difratogramas revela o pico em  $2\theta = 9,4^\circ$  bem pronunciado nas amostras com CS na composição com exceção a amostra PU75CS<sub>H</sub> que não apresentou uma definição. Como observado na amostra de PU100CS<sub>L</sub> este pico se desloca para maiores valores, similar ao difratograma das amostras de CS (item 4.1.4) já no PUCO esse pico está deslocado para valores menores. O índice de cristalinidade (ICr) foi calculado pelo método de integração da área dos picos e os valores relativos de ICr % para as amostras dos filmes são relacionados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 - Picos de DRX e índice de cristalinidade (ICr%) de filmes de PUU.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulos <math>2\theta</math> (<math>^\circ</math>)</b>		<b>ICr%</b>
<b>PUCO</b>	8,6	19,6	46
<b>PU50CS<sub>H</sub></b>	9,4	19,9	57
<b>PU65CS<sub>H</sub></b>	9,4	19,7	72
<b>PU75CS<sub>H</sub></b>	9,4	19,5	61
<b>PU50CS<sub>L</sub></b>	9,4	19,7	74
<b>PU65CS<sub>L</sub></b>	9,4	19,6	60
<b>PU75CS<sub>L</sub></b>	9,4	19,8	57
<b>PU100CS<sub>L</sub></b>	10,6	19,9	30

De modo geral, os filmes PUU com CS e CO como polióis apresentaram uma maior intensidade e definição do pico associado às regiões cristalinas, em comparação ao PUCO, o que se refletiu em valores mais elevados de ICr. Essa combinação de polióis favoreceu um maior ordenamento das cadeias poliméricas, embora o comportamento observado não tenha seguido uma tendência linear em função da proporção de CS ou da variação da massa molar. Já no filme em que somente CS foi usada como reagente frente ao HDI-t-Im-Ox

(PU100CS<sub>L</sub>) foi observado um padrão de difração similar ao da CS pura e conseqüentemente o ICr foi similar, sendo de 28% para as amostras de CS e 30% para o filme PU100CS<sub>L</sub>, indicando que a estrutura do PU100CS<sub>L</sub> manteve a organização típica da quitosana.

ZIA et al. (2008) estudaram poliuretanos elastoméricos preparados a partir de diferentes diisocianatos, incluindo o hexametileno diisocianato (HDI), e utilizando diferentes extensores de cadeia. Por meio das análises de DRX, os autores demonstraram que a cristalinidade do poliuretano depende fortemente da estrutura do diisocianato e do extensor de cadeia. O pico de difração em  $2\theta = 21,5^\circ$  apresentou maior intensidade e definição para as formulações que empregaram HDI como isocianato e quitina como extensor de cadeia, indicando maior grau de cristalinidade frente às formulações obtidas com outros diisocianatos e extensor de cadeia. Além disso, a cristalinidade no PU diminuiu considerando reagentes isocianatos de caracteres alifáticos para aromáticos. Portanto, concluíram que a presença da quitina, como extensor de cadeia e o HDI como diisocianato favorecem a formação de uma estrutura mais ordenada. Esses resultados são coerentes com os observados no presente estudo, sugerindo que tanto o HDI-t-Im-Ox quanto a quitosana contribuem para o desenvolvimento de domínios cristalinos e para o aumento do ordenamento estrutural nos filmes de poliuretano obtidos.

### 4.3.3 - Propriedades óticas

As fotografias e espessuras dos diferentes filmes de PUU obtidos simultaneamente à síntese são apresentadas na Figura 4.14.

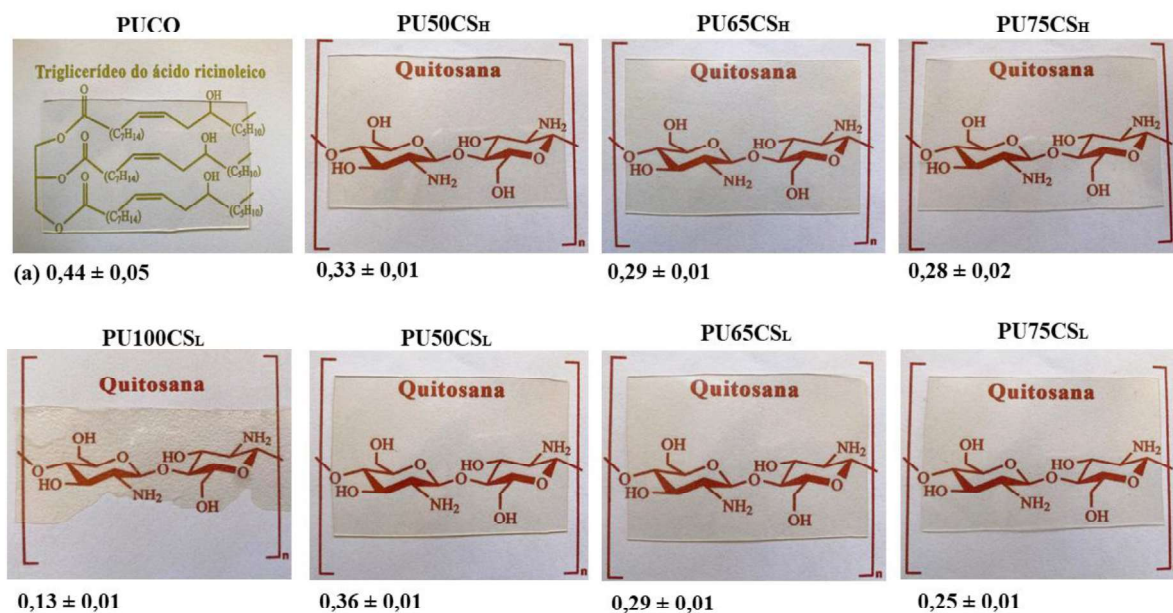


FIGURA 4.14 - Fotografias e espessuras dos filmes PUU obtidos simultaneamente à síntese; (a) Espessura média dos filmes (mm). Nota: Na formação de PU100CS<sub>L</sub> foi usado extensor de 0,25 mm, e para os demais de 0,5 mm.

Como se pode observar na Figura 4.14, todos os filmes PUU apresentaram transparência, mesmo com a incorporação da CS. Contudo, de modo geral, a presença da CS nas formulações conferiu aos filmes um aspecto translúcido, semelhante ao de um vidro fosco, embora não tenha sido possível registrar, adequadamente, essa diferença visual pelas fotografias. O filme sintetizado a partir da CS e do isocianato, PU100CS<sub>L</sub>, apresentou uma superfície rugosa e elevada rigidez. Essa morfologia é atribuída à ausência do CO, uma vez que a CS foi dispersa diretamente no HDI-t-Im-Ox sem a presença do triglicerídeo do ácido ricinoleico, do CO. Este, além de atuar como dispersante, também funciona como segmento flexível do polímero. Assim, a mistura não resultou em um filme homogêneo e maleável, mas sim em um material com superfície heterogênea, e rígido.

A transparência óptica dos filmes foi avaliada por espectroscopia UV-Vis, cujos espectros de transmitância, normalizados pela espessura dos respectivos filmes, estão apresentados na Figura 4.15.

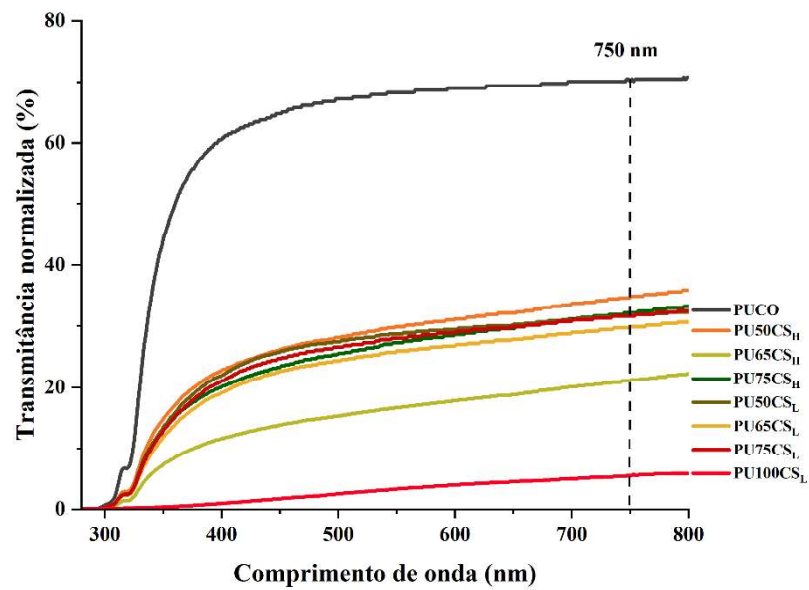


FIGURA 4.15 - Espectros de transmitância no UV-Vis normalizados para os filmes PUU.

A Tabela 4.5 mostra as transmitâncias normalizadas, em 750 nm, para todos os filmes.

TABELA 4.5 - Transmitâncias, normalizadas, em 750 nm para os filmes PUU.

Filme	Transmitância (%)
PUCO	70
PU50CS <sub>H</sub>	35
PU65CS <sub>H</sub>	21
PU75CS <sub>H</sub>	32
PU50CS <sub>L</sub>	32
PU65CS <sub>L</sub>	30
PU75CS <sub>L</sub>	32
PU100CS <sub>L</sub>	6

A transparência óptica dos filmes PUU é uma característica importante para aplicações que exigem uma maior clareza visual e resistência à

fotodegradação. Essa característica é fortemente dependente da estrutura química do isocianato empregado, uma vez que esse componente define tanto a densidade de grupos cromóforos quanto a organização morfológica da matriz polimérica. De modo geral, isocianatos aromáticos, como o difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) e o tolueno-2,4-diisocianato (TDI), tendem a originar polímeros que apresentam coloração amarelada e menor transmitância na região do visível, em virtude da presença de anéis aromáticos conjugados capazes de absorver radiação na faixa do ultravioleta (WANG *et al.*, 2024; XIE *et al.*, 2019). Em contraste, diisocianatos alifáticos e cicloalifáticos, como o hexametileno diisocianato (HDI), o HDI-iminooxadiazinedione (HDI-t-Im-Ox), o isoforona diisocianato (IPDI) e o 4,4'-metileno-bis(ciclohexil isocianato) (HMDI), não possuem sistemas  $\pi$ -conjugados e, portanto, formam redes poliméricas incolores e mais estáveis sob radiação UV, apresentando transmitâncias superiores a 85% na faixa de 400–700 nm e ausência de amarelecimento mesmo após exposição prolongada (GOMEZ *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2024; XIE *et al.*, 2019).

Além da natureza química do isocianato, a morfologia e o grau de cristalinidade do poliuretano também exercem influência significativa sobre sua transparência. A variação na transmitância observada entre diferentes formulações está intimamente associada à cristalinidade e ao tamanho dos domínios cristalinos formados durante a organização das fases rígida e flexível. Quando o tamanho dos cristalitos excede o comprimento de onda da luz incidente, a birrefringência dos cristais e a diferença de índice de refração entre as regiões cristalinas e não cristalinas provocam refração e espalhamento da luz, reduzindo a transparência global do material. No entanto, quando os cristalitos são muito menores do que o comprimento de onda da radiação visível, a presença de cristalinidade não necessariamente compromete a transparência óptica (GOMEZ *et al.*, 2017; PORTO, D. S. *et al.*, 2023a; WANG *et al.*, 2024).

Como pode ser observado pelos espectros de transmitância dos filmes (Figura 4.15) e a Tabela 4.5, na qual são apresentados os valores de

transmitância em % para os filmes, o filme controle PUCO apresentou uma transmitância, em 750 nm, significativamente superior aos filmes PUU. PUCO apresentou cerca de 70% de transmitância, enquanto as diferentes formulações de PUU apresentaram cerca de 30%, com exceção da formulação controle PU100CS<sub>L</sub> que apresentou transmitância cerca de 6%. Conforme discutido anteriormente, os materiais com adição de CS apresentavam menor transparência, embora a figura abaixo do filme seja perfeitamente visível (Figura 4.14), e era esperado essa diminuição na passagem da luz, além disso essas formulações apresentaram uma maior cristalinidade frente a PUCO, exceto PU100CS<sub>L</sub>. Essa redução da transmitância pode ser atribuída ao aumento da complexidade estrutural e da cristalinidade das formulações contendo CS, o que favorece a dispersão e o espalhamento da luz incidente. Para o caso de PU100CS<sub>L</sub>, a superfície rugosa pode ter contribuído para o espalhamento da luz, levando a um baixo valor de transmitância em 750 nm (Tabela 4.5).

Os resultados se aproximam dos observados por PORTO et al. (2023) que verificaram uma diminuição progressiva da transmitância em filmes PU com o uso de celulose microcristalina (MCC) como fonte de hidroxilas para formar filmes do tipo PU. Os autores atribuíram esse resultado ao aumento da complexidade estrutural do PU, levando a redução da capacidade de passagem da luz através dos filmes de PU preparados. Esses resultados sugerem que a incorporação de biopolímeros como a CS, atuando como reagentes, pode ser uma estratégia para modular as propriedades ópticas e de barreira de filmes de PUU, tornando-os potenciais candidatos para aplicações que demandam materiais com transparência intermediária, ou translúcidos. Não foram observadas diferenças na propriedade ótica dos filmes do tipo PUCS<sub>L</sub> e PUCS<sub>H</sub>.

#### 4.3.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das superfícies fraturadas criogenicamente, seção transversal, dos filmes PUU são apresentadas na Figura 4.16.

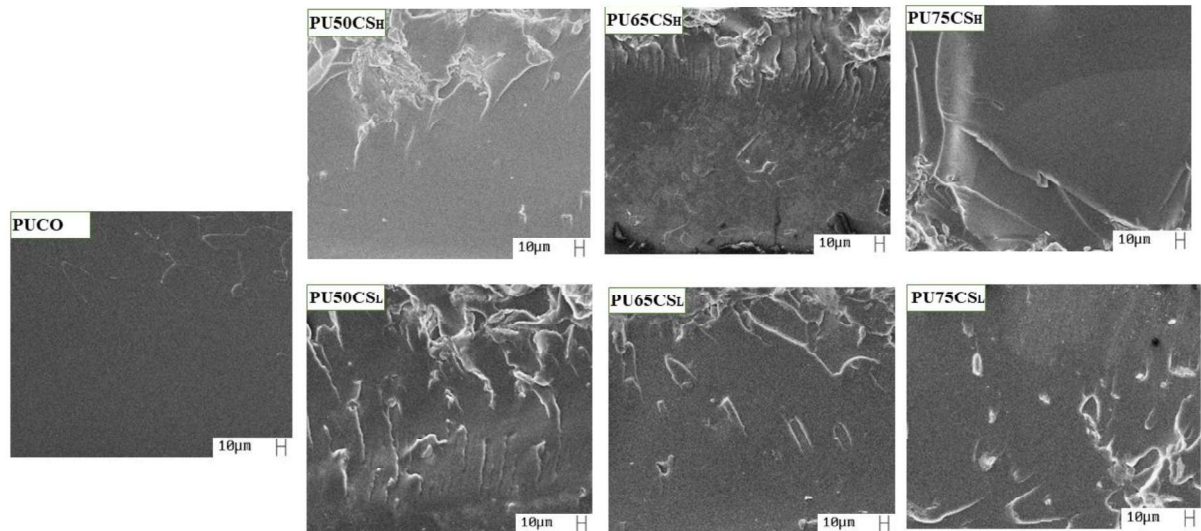


FIGURA 4.16 - MEV seção transversal dos filmes PUU magnificação de 500 $\times$ .

Para o filme controle (PUCO), observou-se uma superfície de fratura mais lisa e homogênea em comparação às superfícies de fratura com a presença da CS na formulação que gerou os filmes PUU, os quais, de modo geral, apresentaram uma morfologia da superfície de fratura mais rugosa, as fraturas ocorreram imediatamente após a imersão dos filmes em nitrogênio líquido, ou seja, após serem submetidos a temperatura bem abaixo das respectivas transições vítreas ( $T_g$ , avaliadas em 4.3.6), ou seja, todos os materiais foram fraturados no estado vítreo, na forma frágil. Nesta condição, pode-se considerar que a superfície fraturada apresenta detalhes inerentes à estrutura interna do material.

Cabe destacar que a análise morfológica não foi realizada para a formulação PU100CS<sub>L</sub>, uma vez que essa amostra foi sintetizada após a etapa de obtenção das imagens de MEV. O uso de triglicerídio do ácido ricinoleico (óleo de mamona), Figura 1.2, como única fonte de grupos hidroxila introduziu segmentos flexíveis na poliuretana que compõe o respectivo filme, o qual também tem menor cristalinidade (Tabela 4.4). Estes aspectos podem ter levado a uma estrutura interna mais homogênea, e a fratura a ter ocorrido de forma uniforme, resultando numa superfície de fratura lisa (Figura 4.16). O uso também de CS como fonte de hidroxila para gerar os grupos uretana, além de grupos ureia devido

reação de grupos amina (Figura 4.8) introduziu segmentos rígidos, ligações hidrogênio envolvendo grupos -OH e -NH<sub>2</sub> não reagidos, além de maior cristalinidade (Tabela 3.4). Estes aspectos podem ter gerado microestruturas não presentes ou presentes em menor extensão quando somente CO foi usado. Durante a fratura criogênica, a propagação da trinca pode ter requisitado contornar as microestruturas geradas pelos segmentos oriundos de CS, dissipando energia e resultando em uma superfície de fratura mais irregular. Quanto maior o teor de CS usado na reação, e maior a extensão da cadeia da mesma (CS<sub>H</sub>) mais intenso seria o efeito, podendo levar a estruturas em camadas, como observado para PU75CS<sub>H</sub>. (YUWAWECH *et al.*, 2017).

As micrografias da seção transversal dos filmes não revelaram partículas aparentes de CS não reagida, sugerindo que o biopolímero foi efetivamente incorporado à estrutura química durante a reação com os grupos isocianato, conforme também indicado pelos resultados de FTIR (Figura 4.10). Em contraste, ARÉVALO-ALQUICHIRE *et al.* (2018) observaram, nas análises de MEV de filmes de poliuretana obtidos a partir de CO com adição de CS — incorporada com o objetivo de atuar como material biodegradável e hidrofílico, avaliando seu efeito sobre a morfologia, degradação e comportamento biológico das formulações — a presença de partículas do biopolímero dispersas na superfície fraturada e a intensificação da separação de fases com o aumento de sua concentração. Os autores verificaram, por FTIR, a ausência da banda de ureia (1660 cm<sup>-1</sup>), indicando que não houve reação entre os grupos amina da quitosana e o isocianato, concluindo que a quitosana atuou apenas como carga física na matriz de poliuretana.

#### 4.3.5 - Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar a estabilidade e decomposição térmica dos filmes de poliuretana obtidos a partir de CO e CS, utilizados como polióis reativos. As curvas TGA e dTG dos filmes PUU

obtidos a partir das diferentes proporções de CS ( $CS_H$  e  $CS_L$ ) e de CO e do filme controle (PUCO) são apresentadas na Figura 4.17.

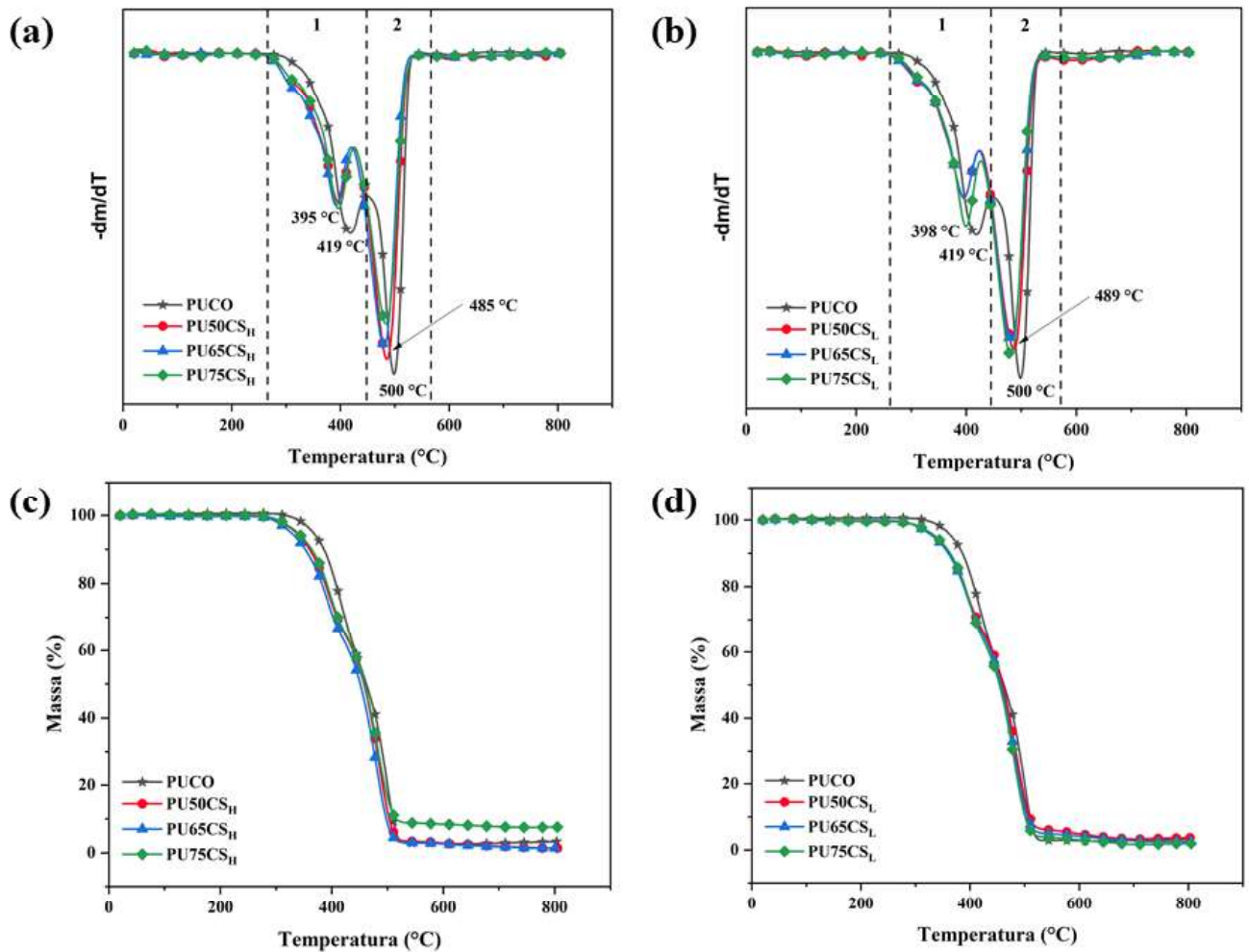


FIGURA 4.17 - Curvas TGA (a) e (b) e dTG (c) e (d) dos filmes de PUU a partir de CO, CS e HDI-t-Im-Ox em atmosfera de N<sub>2</sub>, vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10  $^{\circ}C$  min<sup>-1</sup>. Os números 1 e 2 em (c) e (d) correspondem aos eventos térmicos.

Os filmes apresentaram perfis de decomposição térmica similares, conforme pode ser observado nas curvas dTG que indicam a ocorrência de dois principais eventos térmicos de decomposição, comportamento característico de poliuretanas segmentadas e similar ao observado por PORTO et al., 2023 para filmes de PU baseados em CO e no trímico do hexametileno diisocianato (tHDI). O primeiro evento, na região entre 250 e 448  $^{\circ}C$  ( $T_p$ , a temperatura em que a taxa

de variação de massa é máxima, varia entre 395 e 419 °C), pode estar relacionado à quebra de ligações uretano e ureia e à decomposição dos segmentos flexíveis derivados do triglicerídeo do ácido ricinoleico, que é o componente majoritário do CO. Como pode ser observado nas curvas dTG dos precursores, Figura 4.7, o CO apresentou uma  $T_p$  em 369 °C e o HDI-t-Im-Ox exibe um primeiro evento com perda de massa máxima em 269°C.

O segundo evento, com  $T_p$  entre 480 e 500 °C, pode ser atribuído à decomposição das estruturas típicas do HDI-t-Im-Ox, que se aproximam da estrutura do tHDI com o anel isocianurato de 6 membros. Também é associada à decomposição dos fragmentos produzidos após a primeira etapa de decomposição (HABLOT et al., 2008). O segundo evento térmico referente ao HDI-t-Im-Ox, apresentado na Figura 4.7, ocorre entre 350 e 490 °C. A Tabela 3.5 apresenta os dados referentes à TGA para o conjunto de filmes formados.

TABELA 4.6 - Temperaturas dos eventos térmicos, temperatura de início ( $T_{onset}$ ) e temperatura com máxima taxa de variação de massa ( $T_p$ ), perda de massa (%) e de resíduo para os filmes PU.

	$T_{onset}$ (°C)	Evento 1		Evento 2		Massa Residual 800 °C (%)
		$T_p$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_p$ (°C)	Perda de massa (%)	
<b>PUCO</b>	316	419	44	500	54	0,3
<b>PU50CS<sub>H</sub></b>	260	395	35	485	61	1,3
<b>PU65CS<sub>H</sub></b>	252	396	36	484	60	1,4
<b>PU75CS<sub>H</sub></b>	254	396	35	484	56	7,6
<b>PU50CS<sub>L</sub></b>	250	398	33	489	60	3,7
<b>PU65CS<sub>L</sub></b>	252	397	35	482	60	2,6
<b>PU75CS<sub>L</sub></b>	255	399	36	480	59	1,9

Todos os filmes foram termicamente estáveis até aproximadamente 250 °C. O filme controle (PUCO), sintetizado usando apenas óleo de mamona como fonte de grupos hidroxila, apresentou maior temperatura inicial de decomposição ( $T_{\text{onset}} = 316$  °C), indicando uma maior estabilidade térmica. A incorporação de quitosana, tanto de alta ( $CS_H$ ) quanto de baixa massa molar ( $CS_L$ ), promoveu uma antecipação dos eventos de decomposição térmica que resultou em uma  $T_{\text{onset}}$  entre 250 e 260 °C, similar ao observado por ARÉVALO-ALQUICHIRE et al., 2018. A redução da  $T_{\text{onset}}$  e na  $T_p$  do primeiro evento pode ter ocorrido pela decomposição dos grupos uretano e ureia ligados à estrutura da CS, que poderiam se decompor em uma temperatura ligeiramente menor que para o PUCO.

O uso da CS como polioliol também promoveu alterações nas perdas de massa dos eventos térmicos. Pode ser observada uma diminuição da perda de massa do primeiro evento e um aumento da perda de massa do segundo evento (Tabela 4.6), um indício de que as estruturas complexas geradas a partir da CS sofrem decomposição térmica acima de 400 °C. Além disso, a maior quantidade de isocianato utilizada nessas formulações, devido ao alto teor de grupos reativos na CS, também pode ter contribuído para o aumento de perda de massa observado no segundo evento.

A maior fração de resíduo a 800 °C nas formulações contendo CS, especialmente nas com maior proporção de  $CS_H$  (até 7,6 %), sugere a formação de estruturas carbonáceas estáveis, decorrentes da decomposição do polissacarídeo. Esse comportamento se aproxima do perfil térmico típico da CS, cuja decomposição principal ocorre entre 250 °C e 400 °C, gerando produtos que permanecem como resíduo em temperaturas elevadas (GEORGIEVA; ZVEZDOVA; VLAEV, 2012). Na Figura 4.5, observa-se nas curvas TG e dTG que a CS se decompôs entre 220 e 335 °C, porém manteve uma alta porcentagem de resíduo carbonáceo a 799 °C, cerca de 38%. Tendência semelhante foi observada por ARÉVALO-ALQUICHIRE et al., 2018 que observaram um

aumento progressivo do resíduo em filmes de PU baseados em CO com adição de CS. ZHANG et al. (2018) relataram que compósitos de poliuretana contendo derivados de CS exibiram maior teor de resíduo a 800 °C e formação de uma camada protetora carbonosa, associada à carbonização do polissacarídeo e ao aumento da reticulação da matriz. Resultados análogos foram reportados por GUPTA & KIM (2019) em biocompósitos de PU contendo CS, utilizada como reforço para aumentar os pontos de entrecruzamento. O aumento do resíduo foi atribuído à carbonização da CS e ao maior entrecruzamento da rede.

A Figura 4.18 apresenta as curvas TG e dTG para o filme em que apenas CS foi utilizada como polioli (PU100CS<sub>L</sub>).

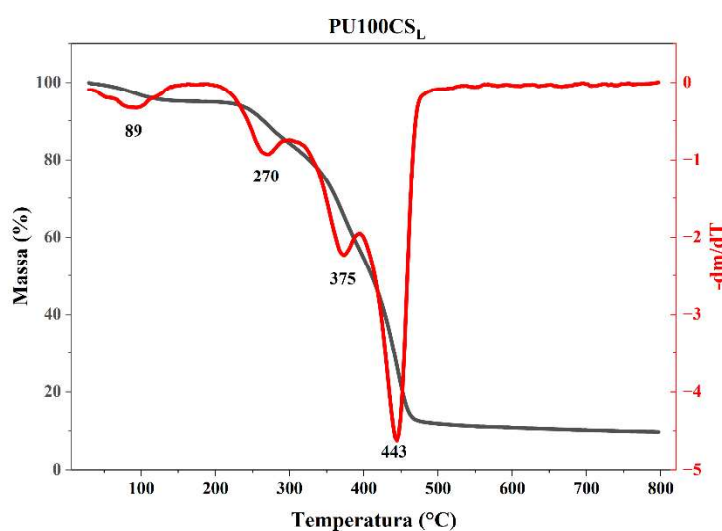


FIGURA 4.18 - Curvas TG e dTG filme PU100CS<sub>L</sub> (atmosfera de N<sub>2</sub>, fluxo de 250 mL·min<sup>-1</sup>, e taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>).

Como a análise desse material foi feita posteriormente às mencionadas, com equipamento e condições distintos, não foi possível estabelecer uma relação direta com os demais. Pode-se observar na Figura 4.18 que o PU100CS<sub>L</sub>, diferente das demais formulações, exibe 4 eventos de perda de massa, sendo o primeiro com  $T_p = 89$  °C relacionado à perda de umidade na amostra (5%). O segundo e terceiro eventos com  $T_p$  em 270 e 375 °C (12 e 27% de perda de massa), respectivamente, se aproximam do perfil de decomposição

térmica observados para a CS e o primeiro evento de perda de massa do HDI-t-Im-Ox (Figuras 4.5 e 4.7), um indício de que primeiramente ocorreu a decomposição das ligações uretano e ureia formadas entre a CS e o isocianato. Já no quarto evento com  $T_p$  de 443 °C, pode ser atribuída à decomposição das estruturas típicas do HDI-t-Im-Ox, como do anel isocianurato. Essa  $T_p$  foi a mesma observada para o isocianato (Figura 4.7). Uma vez que essas análises dos pré-ercursos e do filme PU100CS<sub>L</sub> foram feitas no mesmo equipamento e em condições, pode-se comparar diretamente os resultados. No caso das análises apresentadas anteriormente, pode-se ter um deslocamento das curvas devido às diferentes condições da análise. Porém, de maneira geral, os materiais exibiram comportamentos térmicos similares, e o filme PU100CS<sub>L</sub> difere por não ter CO na composição e, no final, essa formulação apresentou um maior resíduo carbonáceo, como esperado, de cerca de 10%.

#### 4.3.6 - Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma das técnicas mais eficazes para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (NGUYEN DANG *et al.*, 2016). Essa técnica permite avaliar a capacidade do material de armazenar e dissipar energia mecânica. O módulo de armazenamento ( $E'$ ) representa a energia armazenada elasticamente durante a deformação, fornecendo informações sobre a rigidez do material, enquanto o módulo de perda ( $E''$ ) corresponde à energia dissipada na forma de calor durante o processo de deformação. Os picos observados nas curvas de  $\tan \delta$ , definido como a razão entre  $E''$  e  $E'$  ( $\tan \delta = E''/E'$ ), pode ser relacionado à mobilidade dos segmentos das macromoléculas sendo amplamente utilizado para identificar a  $T_g$ , pois indica a temperatura na qual ocorre o máximo de mobilidade dos segmentos (KASPRZYK; SADOWSKA; DATTA, 2019; NGUYEN DANG *et al.*, 2016). A variação de  $E'$  e de  $\tan \delta$  em função da temperatura para os filmes PUCO, PU50CS<sub>L</sub> e PU100CS<sub>L</sub> é apresentada na Figura 4.19. Os demais filmes apresentaram curvas similares às mostradas.

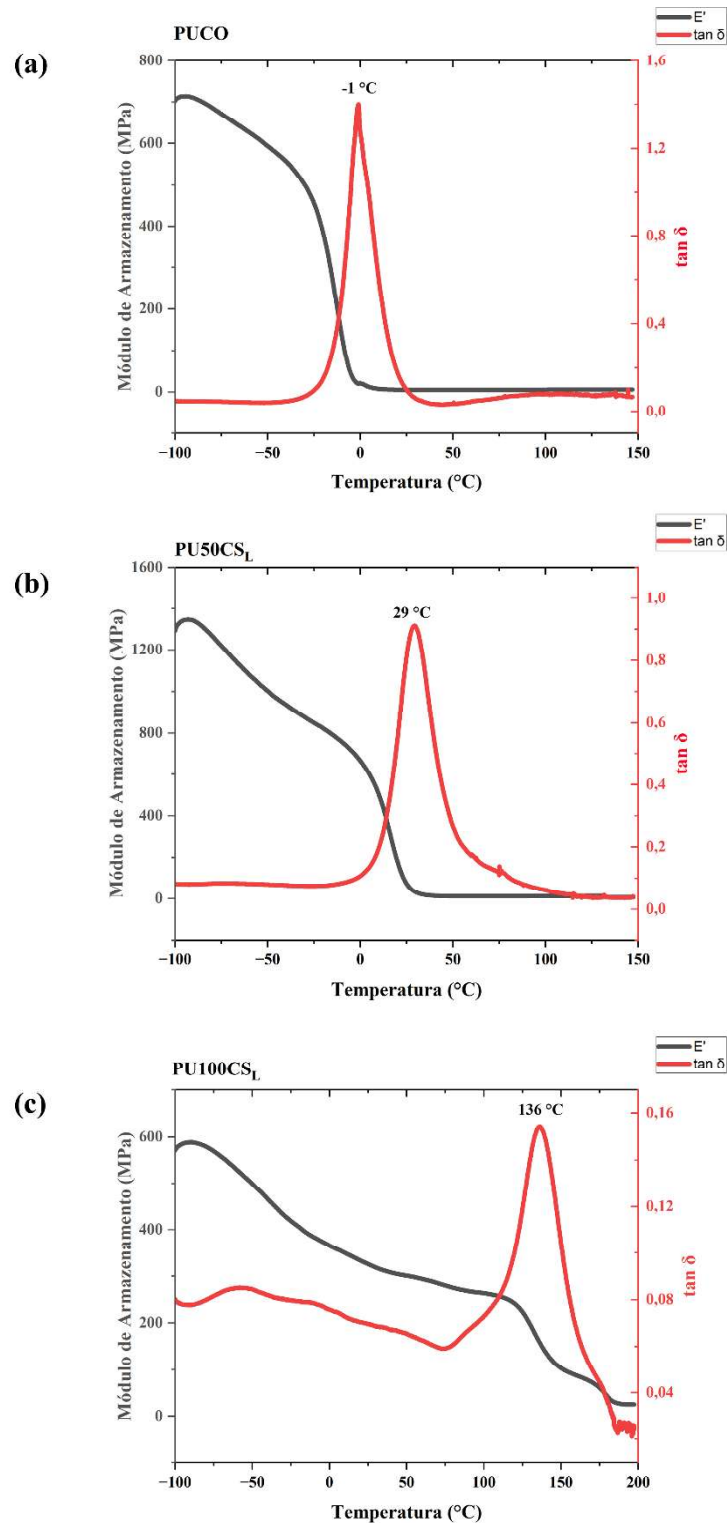


FIGURA 4.19 - Curvas  $E'$  e  $\tan \delta$  em (a) PUCO, (b) PU50CS<sub>L</sub> e PU100CS<sub>L</sub>.

Foi possível identificar o pico  $\tan \delta$  de todos os filmes na faixa de temperatura avaliada, O filme controle PUCO (Figura 4.19- a) apresentou uma Tg

(temperatura do pico  $\tan \delta$ ) subambiente em  $-1^{\circ}\text{C}$ , indicando que os segmentos flexíveis, oriundos da cadeia do triglicerídeo do ácido ricinoleico (Figura 1.2), presente no CO, necessitaram de baixa energia para o movimento promovido por rotações em torno de ligações simples sequenciais, com isso, o módulo de armazenamento do filme ( $E'$ ) entre  $-100$  e  $-50^{\circ}\text{C}$  é menor que o de  $\text{PU50CS}_L$ . Os filmes com as diferentes formulações de CS estão representados na Figura 4.19-b por  $\text{PU50CS}_L$ , uma vez que suas curvas foram muito similares e a  $T_g$  ficou próxima da temperatura ambiente para esses materiais, entre  $28$  e  $31^{\circ}\text{C}$ , Figura 4.20 que apresenta a temperatura do pico  $\tan \delta$  para todas amostras.

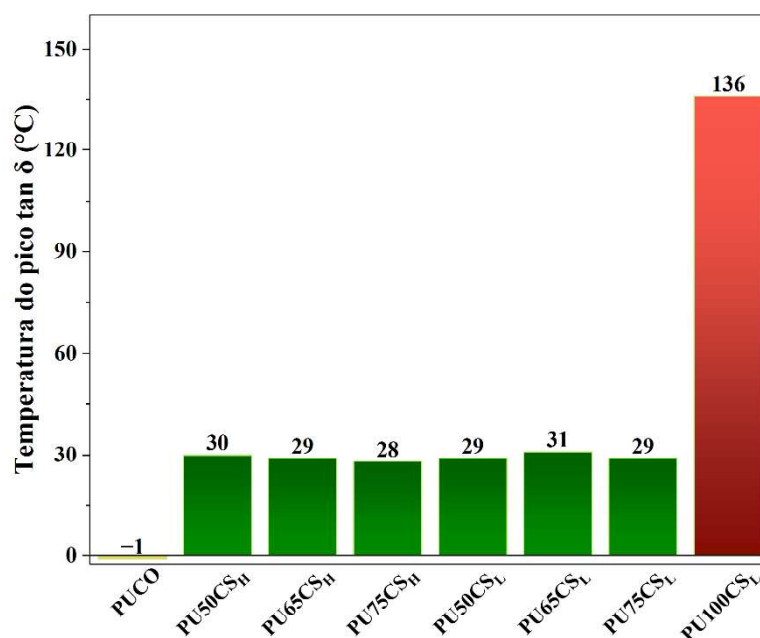


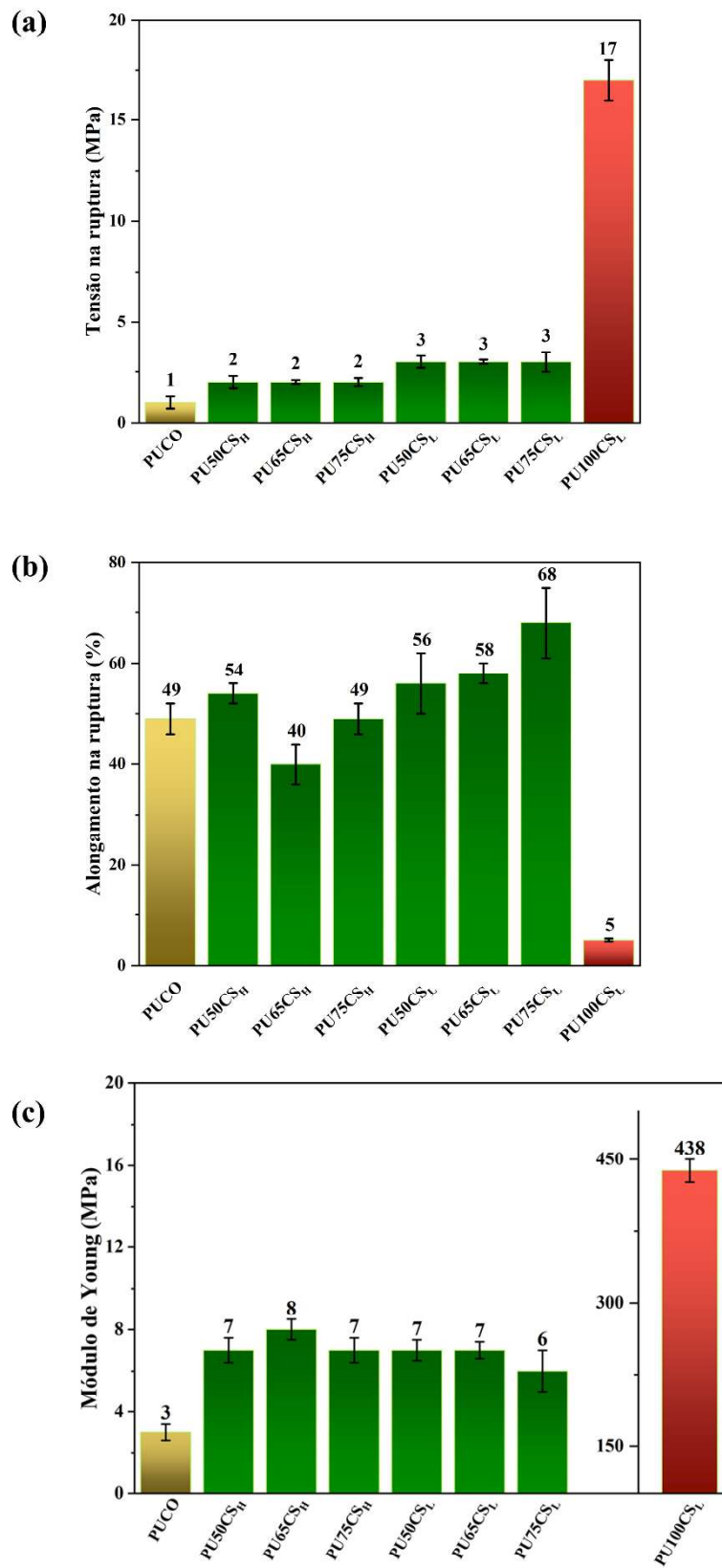
FIGURA 4.20 - Temperatura do pico  $\tan \delta$  para os filmes PU.

Embora todos os filmes formados a partir de CS, com exceção de  $\text{PU100CS}_L$ , apresentem segmentos flexíveis e rígidos nas macromoléculas que os compõem, não foi observada separação das fases flexíveis e rígidas em tal extensão que resultasse em dois picos nas curvas  $\tan \delta$ . A presença dos anéis nas estruturas típicas das CSs, os fatos de que, além de grupos uretana se tem também grupos ureia, e grupos hidroxila e amino não reagidos poderem participar de

ligações hidrogênio, leva a segmentos com estruturas mais complexas e mais rígidas ( Figura 4.9), restringindo a mobilidade de segmentos, conseqüentemente levando a valores de Tg superiores a de PUCO . No filme PU100CS<sub>L</sub> a Tg atinge 136 °C (Figura 4.19-c), uma vez que essa estrutura é composta apenas pelos segmentos rígidos do HDI-t-Im-Ox e da CS, cujos segmentos apresentam pouca mobilidade, resultando em uma alta Tg comparada às demais e uma alta rigidez nesse filme.

#### 4.3.7 - Propriedades de tração

Os resultados dos ensaios de tração realizados nos filmes PUU são apresentados na Figura 4.21. Foram avaliadas as propriedades de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young.



4.21 - Propriedades de tração dos filmes PUU: (a) tensão na ruptura; (b) alongamento na ruptura; e (c) módulo de Young.

As propriedades de tração foram avaliadas à temperatura ambiente (em torno de 25 °C), ou seja, acima da T<sub>g</sub> de PUCO, e no intervalo de temperatura que abrange as T<sub>g</sub>s dos filmes PUCS, com exceção de PU100CS<sub>L</sub>, Figura 4.20. Portanto, as propriedades de tração foram avaliadas em temperatura em que os segmentos apresentavam mobilidade, o que pode favorecer deslizamentos das estruturas quando sob tensão, levando à deformação plástica antes da ruptura. Isto se traduz em baixos módulos e resistência à tração na ruptura, e usualmente valores altos de alongamento, como observado na Figura 4.21, de forma mais intensa para PUCO, que tem T<sub>g</sub> abaixo da temperatura ambiente. Não foram observadas diferenças entre filmes do tipo PUCS<sub>H</sub> e PUCS<sub>L</sub>, indicando que a extensão do segmento oriundo de CS não impactou as propriedades de tração.

O filme PU100CS<sub>L</sub>, apresentou uma elevada rigidez frente as outras formulações com mais altos valores de resistência à tração na ruptura e módulo, 17,3 MPa e 446 MPa, respectivamente. Também apresentou um valor consideravelmente inferior de alongamento (5%), o que já era esperado devido à sua alta rigidez em comparação aos outros materiais.

O aumento das propriedades de tração dos filmes PUU comparados à PUCO pode ser atribuído, em parte, à formação de ligações de hidrogênio. SAMI et al. (2014) observaram que a presença de grupos ureia confere aos poliuretanos uma maior densidade de ligações de hidrogênio em comparação aos grupos uretano, resultando em interações intermoleculares mais fortes e maior resistência à tração. De maneira semelhante, WANG et al. (2024) observaram que sistemas com maior número de ligações de hidrogênio na fase rígida apresentaram resistências à tração e módulo de elasticidade mais altos, devido à formação de pontos de reticulação física e ao aumento da cristalinidade induzido por essas interações.

CHOI et al. (2022) verificaram um aumento simultâneo da resistência e do módulo elástico em filmes de PU baseados em CO com adição de

CS – a qual foi utilizada como reforço e extensor de cadeia para elevar a rigidez e a densidade de interações intermoleculares – seguido de uma redução significativa no alongamento em formulações com maior teor do biopolímero. Segundo os autores, esse comportamento resulta da conversão gradual de um material elastomérico em um sistema mais rígido, promovida pelas interações por ligações de hidrogênio e pela complexação entre as cadeias de PU e CS. No presente estudo, a redução do alongamento na formulação com maior conteúdo de CS, PU100CS<sub>L</sub>, está diretamente associada ao aumento das interações intermoleculares e à formação de domínios rígidos que atuam como pontos de ancoragem, conferindo rigidez, mas limitando a capacidade de deformação elástica do material.

#### 4.3.8 - Ângulo de contato

O ângulo de contato é um parâmetro amplamente utilizado para avaliar a *molhabilidade* de uma superfície, sendo influenciado principalmente pela energia superficial do material. As PUs estão presentes em diversas aplicações, que vão desde revestimentos impermeáveis até pele artificial, e as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas de suas superfícies impactam significativamente seu desempenho nessas aplicações (WANG *et al.*, 2024). A Figura 4.22 apresenta os resultados de ângulo de contato dos filmes — ângulo inicial, ângulo final, e as fotografias das gotas de água após 1 s.

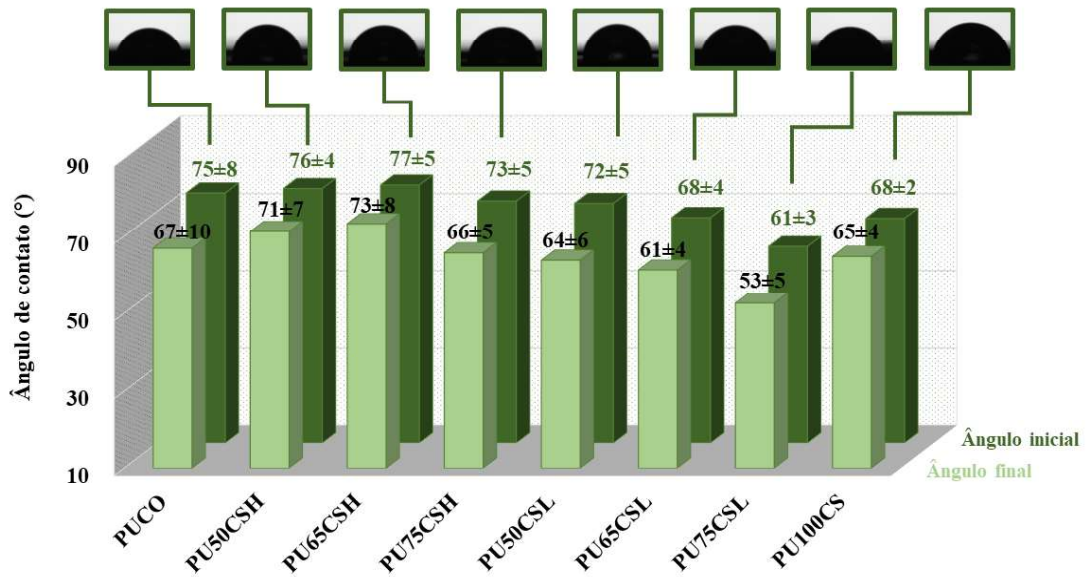


FIGURA 4.22 - Ângulos iniciais e finais, e fotografias das gotas de água após 1 s na superfície dos filmes PUU.

A Figura 4.22 mostra uma tendência de diminuição do ângulo final em relação ao inicial, embora, para a maioria dos filmes, os erros aproximem os valores de ambos. Diferenças acentuadas nesses ângulos podem indicar rugosidade na superfície. Conforme pode ser observado na Figura 4.22, todos os filmes apresentaram um comportamento próximo, com uma superfície que apresenta um equilíbrio hidrofílico/hidrofóbico, uma vez que os materiais cuja superfície é considerada muito hidrofóbica atingem ângulo de contato com valores  $> 90^\circ$  e as superfícies consideradas extremamente hidrofílicas têm ângulo  $< 40^\circ$ . De acordo com MENZIES & JONES (2010), a resposta celular ótima ocorre em superfícies com *molhabilidade* intermediária, já que a hidrofobicidade excessiva pode provocar adsorção desordenada de proteínas e respostas inflamatórias, enquanto superfícies altamente hidrofílicas dificultam interações célula-célula e célula-matriz, essenciais à engenharia tecidual. Essa observação reforça a importância de ajustar a formulação dos materiais para que o ângulo de contato alcance o equilíbrio adequado entre compatibilidade e funcionalidade, quando a resposta celular for de interesse.

As histereses nos filmes PUU, ou diferenças entre os ângulos de contato inicial e de equilíbrio (em 300 s), variaram de 3 a 8°, indicando boa homogeneidade das superfícies dos filmes (Figura 4.22). Não foram observadas diferenças significativas entre os filmes do tipo PUCS<sub>H</sub> e PUCS<sub>L</sub>.

#### 4.3.9 - Análise do potencial zeta ( $\zeta$ )

As propriedades de superfície de biomateriais implantados, como rugosidade, carga elétrica e *molhabilidade*, são amplamente estudadas por influenciarem diretamente sua resposta biológica. Dentre essas técnicas a análise do potencial zeta ( $\zeta$ ) de superfície descreve o comportamento de carregamento superficial em contato com eletrólitos aquosos e fornece informações sobre o ponto isoelétrico, a variação da carga superficial em função do pH e, de forma indireta, sobre os grupos funcionais expostos na interface sólido-líquido, a reatividade da superfície na solução de teste e os processos de adsorção. Em sistemas sólido-líquido, a interface pode desenvolver cargas elétricas, resultantes da dissociação de grupos funcionais ácidos, da organização química das camadas superficiais ou da adsorção seletiva de íons presentes no meio. Nos PUs, a presença de grupos uretano, ureia, hidroxilas e aminos não reagidos, contribui para o desenvolvimento de cargas superficiais que influenciam diretamente processos de adsorção de proteínas e bioatividade. Assim, a determinação do potencial  $\zeta$  por meio da técnica de potencial de escoamento (*streaming potential*), adequada para filmes, permite identificar alterações químicas e estruturais na superfície, auxiliando na compreensão das relações entre composição, modificação superficial e desempenho biológico (FERRARIS et al., 2018; PORTO et al., 2023).

Os potenciais  $\zeta$  dos filmes PU foram analisados utilizando solução de KCl, com ajuste de pH por soluções de HCl e NaOH. Inicialmente, a superfície dos filmes era neutra. A presença de íons na solução ocorre a partir da dissociação do sal, do ácido, e da base no meio aquoso. Conforme descrito por PORTO et al. (2023), em meio ácido, o átomo de oxigênio carbonílico do grupo uretano ( $-O-$

CO–NH–), ou ureia (-NH-CO-NH) é protonado predominantemente em relação ao átomo de nitrogênio (que é uma base fraca, pois o par de elétrons não ligados do átomo de nitrogênio está conjugado com o grupo carbonila), gerando assim uma carga positiva. A Figura 4.23 mostra o potencial  $\zeta$  da superfície dos filmes plotado em função do pH e os respectivos pontos isoelétricos (pI) de cada amostra.

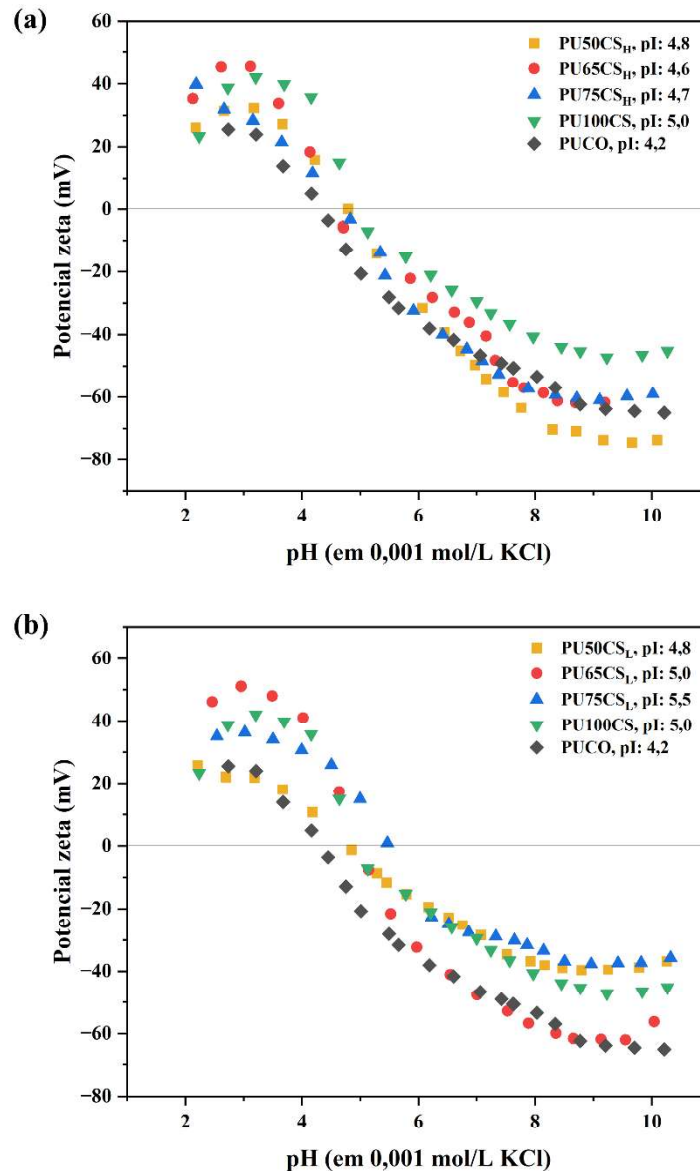


FIGURA 4.23 - Potenciais  $\zeta$  de superfície dos filmes PU em função do pH para (a) controle (PUCO e PU100CS<sub>L</sub>) e PUCS<sub>H</sub> e (b) controle (PUCO e PU100CS<sub>L</sub>) e seus respectivos pI.

Como pode ser observado na Figura 4.23, todos os filmes apresentaram carga positiva em meio ácido, tornando-se negativos com o aumento

do pH. Embora as estruturas químicas das macromoléculas que compõem os filmes não tenham grupos ionizáveis, os grupos uretano e ureia são polares, e podem atrair os ânions  $\text{OH}^-$  (NaOH) e  $\text{Cl}^-$  (KCl) presentes no meio; a adsorção dos ânions na superfície dos filmes leva ao potencial zeta negativo.

O ponto isoelétrico (pI) variou de 4,2 para a amostra controle (PUCO) até 5,5 para a amostra PU75CS<sub>L</sub>. O deslocamento do pI para valores mais altos nas formulações contendo CS indica uma modificação que pode ser associada ao aumento da densidade de grupos uretano e ureia na superfície desses filmes. Esses grupos, embora neutros em condições intermediárias de pH, podem sofrer protonação parcial em meio ácido e participar intensamente de interações intermoleculares via ligações de hidrogênio, o que contribui para a manutenção de cargas positivas na superfície em pH baixos. A maior exposição desses grupos polares também favorece a afinidade da superfície com a água, assim, o deslocamento do pI indica superfícies mais ricas em grupos uretano e ureia, o que pode influenciar positivamente a interação com íons e biomoléculas em meio fisiológico.

#### 4.3.10 - Viabilidade celular

A viabilidade celular dos filmes PU foi avaliada por meio de ensaios MTT com fibroblastos de camundongo da linhagem Balb/3T3 clone A31 após 24 e 48 horas de exposição (Figura 3.24). Todas as formulações de PUU apresentaram valores de viabilidade superiores a 80% em ambos os períodos analisados, indicando ausência de citotoxicidade significativa conforme os critérios estabelecidos pela norma ISO 10993-5.

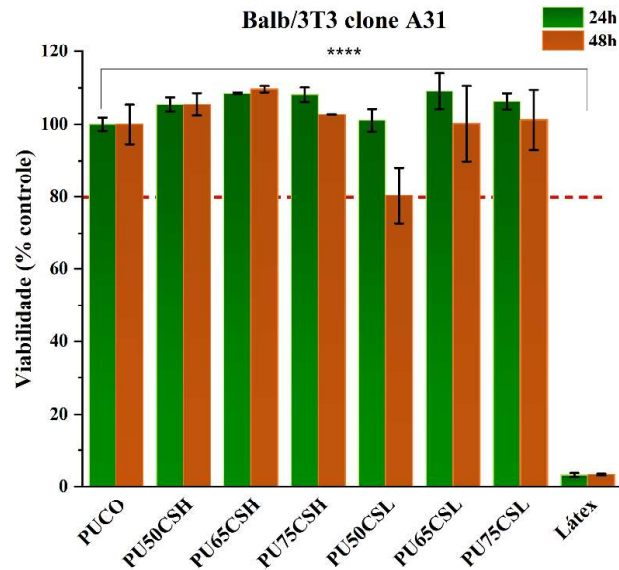


FIGURA 4.24 - Viabilidade dos filmes PUU com diferentes composições frente a linhagem de fibroblastos de camundongo Balb/3T3 clone A31.

De modo geral, foi observada uma pequena variação entre 24h e 48h, sem diferença estatisticamente significativa entre as formulações, com exceção de PU50CS<sub>L</sub> (48h), sugerindo boa estabilidade da resposta celular ao longo do tempo. Os filmes do tipo PUCS<sub>H</sub> apresentaram comportamento próximo ao controle (PUCO), com viabilidade próxima a 100%. Já os filmes do tipo PUCS<sub>L</sub> apresentaram ligeira redução na viabilidade após 48 h, especialmente para PU50CS<sub>L</sub>, embora os valores médios ainda se mantivessem acima de 80%.

O grupo controle positivo (látex), por outro lado, apresentou viabilidade inferior a 10%, confirmando a eficiência e a sensibilidade do ensaio. A análise estatística revelou diferença altamente significativa (\*\*\*\*,  $p < 0,0001$ ) entre o látex e todos os filmes, reforçando que os materiais produzidos não induzem resposta citotóxica frente aos fibroblastos da linhagem Balb/3T3 clone A31.

Esses resultados demonstram que todas as formulações de poliuretano estudadas são biocompatíveis, mantendo elevada viabilidade celular tanto em 24h quanto em 48h de exposição. MORALES-GONZÁLEZ et al. (2023) avaliaram a viabilidade celular de filmes de poliuretano sintetizados a partir de CO, com e sem incorporação de CS – a qual foi adicionada com o objetivo de

melhorar a biocompatibilidade e, especialmente, a hemocompatibilidade das formulações – utilizando o ensaio de MTT frente às linhagens de fibroblastos murinos L929 e fibroblastos dérmicos humanos (HDFa). Os autores observaram que todas as formulações apresentaram viabilidade celular superior a 80%, indicando ausência de citotoxicidade significativa. Além disso, não foram verificadas diferenças estatisticamente relevantes ( $p < 0,05$ ) entre as formulações contendo polioliol modificado ou não por transesterificação, nem pela adição de CS, demonstrando que a modificação do polioliol e a presença desse biopolímero não afetaram a resposta celular. De acordo com os critérios estabelecidos pela norma ISO 10993-5, as poliuretanas desenvolvidas foram classificadas como não citotóxicas, uma vez que a redução da viabilidade observada foi inferior a 30%.

## 5 - CONCLUSÃO

Nesta tese, foram desenvolvidas e caracterizadas poliuretanas-ureia (PUU) bio-baseadas obtidas pela combinação de óleo de mamona (CO) e quitosana (CS), empregando-se o hexametileno diisocianato-iminooxadiazinediona (HDI-t-Im-Ox) em uma rota livre de solventes e catalisadores, com formação simultânea de filmes. Os resultados obtidos ao longo do estudo confirmam que a quitosana atuou de forma efetiva como poliol reativo, participando diretamente da formação de ligações uretano e ureia e validando a hipótese inicialmente proposta.

As análises por FTIR evidenciaram o consumo completo dos grupos isocianato, bem como a presença de bandas características de ureia e uretano, indicando a incorporação química da CS na rede polimérica. A difração de raios X revelou que a adição de CS aumentou o grau de ordenamento estrutural dos filmes, resultando em maior cristalinidade. As análises termogravimétricas demonstraram boa estabilidade térmica até aproximadamente 250 °C, com formação de resíduos carbonáceos atribuídos à carbonização parcial do biopolímero.

A complexidade e a rigidez dessas estruturas foram evidenciadas pela elevação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e pelo aumento da rigidez mecânica nos filmes contendo CS, conforme os resultados de DMA e de tração, efeito associado ao aumento de entrecruzamentos físicos e à formação de grupos ureia, que intensificam as interações intermoleculares. As análises de ângulo de contato, potencial zeta e viabilidade celular confirmaram que os filmes mantiveram características de hidrofobicidade moderada, apresentaram superfícies estáveis em diferentes condições de pH e demonstraram excelente biocompatibilidade, com viabilidade celular sempre superior ao limite estabelecido pela ISO 10993-5.

De forma abrangente, os resultados demonstram que a integração de quitosana e óleo de mamona por meio do HDI-t-Im-Ox representa uma rota

promissora para a obtenção de poliuretanas híbridas sustentáveis, reativas e de alto desempenho. Esses materiais apresentam potencial para aplicações em áreas como biomateriais, embalagens funcionais e sistemas de liberação controlada, abrindo caminho para o desenvolvimento de plataformas poliméricas bioativas baseadas exclusivamente em precursores renováveis.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAMRI, A. A. *et al.* Synthesis of Schiff bases based on Chitosan, thermal stability and evaluation of antimicrobial and antitumor activities. *Scientific Reports*, v. 15, n. 1, p. 892, 6 jan. 2025.

ANTHONSEN, M. W.; VÅRUM, K. M.; SMIDSRØD, O. Solution properties of chitosans: conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation. *Carbohydrate Polymers*, v. 22, n. 3, p. 193–201, jan. 1993.

ARANAZ, I. *et al.* Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications. *Polymers*, v. 13, n. 19, p. 3256, 24 set. 2021.

ARÉVALO, F. *et al.* 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. *Journal of Biomaterials Applications*, v. 31, n. 5, p. 708–720, 26 nov. 2016.

ARÉVALO-ALQUICHIRE, S. *et al.* Polyurethanes from modified castor oil and chitosan. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 50, n. 5, p. 419–434, 6 ago. 2018.

ARSHAD, N. *et al.* Development of biocompatible aqueous polyurethane dispersions using chitosan and curcumin to improve physicochemical properties of textile surfaces. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 251, p. 126196, nov. 2023.

BEENA UNNI, A.; MURINGAYIL JOSEPH, T. Enhancing Polymer Sustainability: Eco-Conscious Strategies. *Polymers*, v. 16, n. 13, p. 1769, 22 jun. 2024.

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

CHAUDHARY, M. L. *et al.* Castor oil-based polyurethane adhesives: Effect of cross-linker on the bond strength. *Materials Today Communications*, v. 39, p. 109172, jun. 2024.

CHOI, S.-M.; LEE, S.; SHIN, E.-J. Synthesis and Characterization of Biopolyol-Based Waterborne Polyurethane Modified through Complexation with Chitosan. *Nanomaterials*, v. 12, n. 7, p. 1143, 29 mar. 2022.

DA ROSA SCHIO, R.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. Chitin and chitosan-based polyurethanes. *Handbook of Chitin and Chitosan*. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 229–245.

DAHMANE, E. M. *et al.* Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from *Parapenaeus longirostris* from Moroccan Local Sources. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, v. 19, n. 4, p. 342–351, 19 maio 2014.

DE SOUZA, F. M.; KAHOL, P. K.; GUPTA, R. K. Introduction to Polyurethane Chemistry. [S.l.: s.n.], 2021. p. 1–24.

DECOSTANZI, M. *et al.* Reactivity and kinetics of HDI-iminooxadiazinedione: Application to polyurethane synthesis. *European Polymer Journal*, v. 96, p. 443–451, nov. 2017.

DELAVARDE, A. *et al.* Sustainable polyurethanes: toward new cutting-edge opportunities. *Progress in Polymer Science*, v. 151, p. 101805, abr. 2024a.

DELEBECQ, E. *et al.* On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 1, p. 80–118, 9 jan. 2013.

DRIEST, P. *Poly(urethane-isocyanurate) Networks Synthesis, Properties and Applications Poly(urethane-isocyanurate) Networks*. . [S.l.: s.n.], 2020.

FERNANDEZ-MEGIA, E. *et al.* Optimal routine conditions for the determination of the degree of acetylation of chitosan by <sup>1</sup>H-NMR. *Carbohydrate Polymers*, v. 61, n. 2, p. 155–161, ago. 2005.

FERRARIS, S. *et al.* Zeta Potential Measurements on Solid Surfaces for in Vitro Biomaterials Testing: Surface Charge, Reactivity Upon Contact With Fluids and Protein Absorption. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 6, 9 maio 2018.

FOCHER, B. *et al.* Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. Reaction kinetics and structure modifications. *Carbohydrate Polymers*, v. 12, n. 4, p. 405–418, jan. 1990.

GALLEGO, R. *et al.* Isocyanate-Functionalized Chitin and Chitosan as Gelling Agents of Castor Oil. *Molecules*, v. 18, n. 6, p. 6532–6549, 3 jun. 2013.

GEORGIEVA, V.; ZVEZDOVA, D.; VLAEV, L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. *Chemistry Central Journal*, v. 6, n. 1, p. 81, 2 dez. 2012.

GOMEZ, C. M. *et al.* Transparent thermoplastic polyurethanes based on aliphatic diisocyanates and polycarbonate diol. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 49, n. 1, p. 77–95, 27 fev. 2017.

GOMEZ-LOPEZ, A. *et al.* Poly(hydroxyurethane) Adhesives and Coatings: State-of-the-Art and Future Directions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 9, n. 29, p. 9541–9562, 26 jul. 2021.

GONZÁLEZ-ESPINOSA, Y. *et al.* Characterisation of chitosan molecular weight distribution by multi-detection asymmetric flow-field flow fractionation (AF4) and SEC. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 136, p. 911–919, set. 2019.

GRAND VIEW HORIZON. *Brazil Polyurethane Market Size & Outlook, 2030*. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/horizon/outlook/polyurethane-market/brazil>>. Acesso em: 2 nov. 2025.

GRAND VIEW RESEARCH. *Brazil Rigid Polyurethane Foam Market | Industry Report 2030*. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/brazil-rigid-polyurethane-pu-foam-market>>. Acesso em: 2 nov. 2025.

GRAND VIEW RESEARCH. *Polyurethane Market Size, Share & Growth Report, 2030*. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>>. Acesso em: 30 nov. 2025a.

GUPTA, A.; KIM, B. S. Shape Memory Polyurethane Biocomposites Based on Toughened Polycaprolactone Promoted by Nano-Chitosan. *Nanomaterials*, v. 9, n. 2, p. 225, 7 fev. 2019.

HABLOT, E. *et al.* Polyurethanes Based on Castor Oil: Kinetics, Chemical, Mechanical and Thermal Properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 293, n. 11, p. 922–929, 12 nov. 2008.

HAMDI, M. *et al.* Chitosan and its derivatives as potential biomaterials for biomedical and pharmaceutical applications: A comprehensive review on green extraction approaches, recent progresses, and perspectives. *European Polymer Journal*, v. 229, p. 113882, abr. 2025a.

HERNÁNDEZ-CÓRDOVA, R. *et al.* Indirect three-dimensional printing: A method for fabricating polyurethane-urea based cardiac scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 104, n. 8, p. 1912–1921, 4 ago. 2016.

HIRAI, A.; ODANI, H.; NAKAJIMA, A. Determination of degree of deacetylation of chitosan by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Polymer Bulletin*, v. 26, n. 1, p. 87–94, 1991.

HOLLER, F. JAMES. *et al.* *Princípios de análise instrumental*. [S.l.]: Bookman, 2009.

HUANG, G. *et al.* Colorless, Transparent, and High-Performance Polyurethane with Intrinsic Ultraviolet Resistance and Its Anti-UV Mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 15, n. 14, p. 18300–18310, 12 abr. 2023.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Biological Evaluation of Medical Devices. *ISO 10993-5: Biological Evaluation of Medical Devices*. [S.l: s.n.], 2009. p. 1–34.

IOELOVICH, M.; IOELOVICH, M. *Crystallinity and Hydrophilicity of Chitin and Chitosan. Research and Reviews: Journal of Chemistry*. [S.l: s.n.], 2014. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/306440667>>.

JAVAID, M. A. *et al.* Synthesis and characterization of chitosan modified polyurethane bio-nanocomposites with biomedical potential. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 115, p. 375–384, ago. 2018.

JAWORSKA, M. *et al.* Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. *Polymer International*, v. 52, n. 2, p. 198–205, fev. 2003.

JAYALATH, P. *et al.* Bio-Based Polyurethane Materials: Technical, Environmental, and Economic Insights. *Processes*, v. 13, n. 5, p. 1591, 20 maio 2025.

JUTRZENKA TRZEBIATOWSKA, P. *et al.* The changes of crosslink density of polyurethanes synthesised with using recycled component. Chemical structure and mechanical properties investigations. *Progress in Organic Coatings*, v. 115, p. 41–48, fev. 2018.

KARRECH, A.; ZHOU, H. A systematic review on the recycling of polyurethane products from offshore applications. *Circular Economy*, v. 4, n. 1, p. 100129, mar. 2025.

KASPRZYK, P.; SADOWSKA, E.; DATTA, J. Investigation of Thermoplastic Polyurethanes Synthesized via Two Different Prepolymers. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 27, n. 11, p. 2588–2599, 26 nov. 2019.

KAUR, R. *et al.* Assessment of Bio-Based Polyurethanes: Perspective on Applications and Bio-Degradation. *Macromol*, v. 2, n. 3, p. 284–314, 4 jul. 2022.

KUMAR, A.; KENTGENS, A. P. M. Unravelling crosslinking and molecular structure in complex polyurethanes via advanced multinuclear solid-state NMR. *Polymer*, v. 325, p. 128245, abr. 2025.

KUMIRSKA, J. *et al.* Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Marine Drugs*, v. 8, n. 5, p. 1567–1636, 29 abr. 2010.

LEE, D.-I.; KIM, S.-H.; LEE, D.-S. Synthesis of Self-Healing Waterborne Polyurethane Systems Chain Extended with Chitosan. *Polymers*, v. 11, n. 3, p. 503, 15 mar. 2019.

LOWINGER, M. B. *et al.* Sustained Release Drug Delivery Applications of Polyurethanes. *Pharmaceutics*, v. 10, n. 2, p. 55, 9 maio 2018.

MA, Z. *et al.* Biodegradable Polyurethane Ureas with Variable Polyester or Polycarbonate Soft Segments: Effects of Crystallinity, Molecular Weight, and Composition on Mechanical Properties. *Biomacromolecules*, v. 12, n. 9, p. 3265–3274, 12 set. 2011.

MALANI, R. S.; MALSHE, V. C.; THORAT, B. N. Polyols and polyurethanes from renewable sources: past, present and future—part 1: vegetable oils and lignocellulosic biomass. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 19, n. 1, p. 201–222, 15 jan. 2022.

MALUCELLI, G.; LORENZETTI, A. Sustainability in polyurethanes: old hat or new strategy for future developments? *npj Materials Sustainability*, v. 3, n. 1, p. 20, 25 jun. 2025.

MAURYA, A. K.; DE SOUZA, F. M.; GUPTA, R. K. Polyurethane and Its Composites: Synthesis to Application. [S.l: s.n.], 2023. p. 1–20.

MEDEIROS, R. DOS S. *et al.* Synthesis, Characterization, and Biological Studies of Biopolyurethane-Chitosan Composites Based on Diphenylmethane Diisocyanate and Polyol Derived from Castor Oil for the Development of Biomaterials for Topical Use. *ACS Omega*, v. 10, n. 21, p. 22036–22051, 3 jun. 2025.

MENZIES, K. L.; JONES, L. The Impact of Contact Angle on the Biocompatibility of Biomaterials. *Optometry and Vision Science*, v. 87, n. 6, p. 387–399, jun. 2010.

MISTRY, M.; PRAJAPATI, V.; DHOLAKIYA, B. Z. Redefining Construction: An In-Depth Review of Sustainable Polyurethane Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 32, n. 8, p. 3448–3489, 21 ago. 2024.

MOLINA, G. A. *et al.* Synthesis and characterization of inulin-based responsive polyurethanes for breast cancer applications. *Polymers*, v. 12, n. 4, 1 abr. 2020.

MORALES-GONZÁLEZ, M. *et al.* Incorporation of Chitosan in Polyurethanes Based on Modified Castor Oil for Cardiovascular Applications. *Polymers*, v. 15, n. 18, p. 3733, 11 set. 2023.

NGUYEN DANG, L. *et al.* Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties. *European Polymer Journal*, v. 81, p. 129–137, ago. 2016.

NGUYEN, S.; WINNIK, F. M.; BUSCHMANN, M. D. Improved reproducibility in the determination of the molecular weight of chitosan by analytical size exclusion chromatography. *Carbohydrate Polymers*, v. 75, n. 3, p. 528–533, fev. 2009.

NIESIOBĘDZKA, J.; DATTA, J. Challenges and recent advances in bio-based isocyanate production. *Green Chemistry*, v. 25, n. 7, p. 2482–2504, 2023.

NOREEN, A. *et al.* Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Progress in Organic Coatings*, v. 91, p. 25–32, fev. 2016.

*Objetivos de Desenvolvimento Sustentável | As Nações Unidas no Brasil.* Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 10 ago. 2025.

ODE AHMAD, L. *et al.* Improved Chitosan Production from Tiger Shrimp Shell Waste (*Penaeus monodon*) by Multistage Deacetylation Method and Effect of Bleaching. [S.l.: s.n.], 2015. Disponível em: <<http://www.uho.ac.id>>.

PARASKAR, P. M. *et al.* Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. *Progress in Organic Coatings*, v. 156, p. 106267, jul. 2021.

PEARSON, F. G.; MARCHESSAULT, R. H.; LIANG, C. Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. *Journal of Polymer Science*, v. 43, n. 141, p. 101–116, 10 mar. 1960.

PODGORBUNSKIKH, E. *et al.* Mechanical Amorphization of Chitosan with Different Molecular Weights. *Polymers*, v. 14, n. 20, p. 4438, 20 out. 2022.

POPESCU, C. *et al.* Eco Breakthroughs: Sustainable Materials Transforming the Future of Our Planet. *Sustainability*, v. 16, n. 23, p. 10790, 9 dez. 2024.

PORTO, D. DE S. *Filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos: celulose microcristalina e óleo de mamona como polióis*. 2021. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

PORTO, D. S. *et al.* Cellulose as a polyol in the synthesis of bio-based polyurethanes with simultaneous film formation. *Cellulose*, v. 29, n. 11, p. 6301–6322, 11 jul. 2022.

PORTO, D. S. *et al.* Polyurethane films formation from microcrystalline cellulose as a polyol and cellulose nanocrystals as additive: Reactions favored by the low viscosity of the source of isocyanate groups used. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 236, p. 124035, maio 2023a.

RABELO APARÍCIO, R. *et al.* Performance of castor oil polyurethane resin in composite with the piassava fibers residue from the Amazon. *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, p. 6679, 20 mar. 2024.

REZAEI HOSSEINABADI, S. *et al.* Wound dressing application of castor oil- and CAPA-based polyurethane membranes. *Polymer Bulletin*, v. 77, n. 6, p. 2945–2964, 1 jun. 2020.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 603–632, jul. 2006.

RINAUDO, M.; MILAS, M.; DUNG, P. LE. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 15, n. 5, p. 281–285, out. 1993.

RISTIĆ, I. S. *et al.* The properties of polyurethane hybrid materials based on castor oil. *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, n. 1, p. 74–81, jan. 2012.

ROBERTS, G. A. F.; DOMSZY, J. G. Determination of the viscometric constants for chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 4, n. 6, p. 374–377, out. 1982.

SAMI, S. *et al.* Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: Computational and experimental study. *Polymer*, v. 55, n. 18, p. 4563–4576, set. 2014.

SÁNCHEZ, L.-F. *et al.* A Simple Approach to Produce Tailor-Made Chitosans with Specific Degrees of Acetylation and Molecular Weights. *Polymers*, v. 13, n. 15, p. 2415, 22 jul. 2021.

SÁNCHEZ-MACHADO, D. I. *et al.* Measurement of the degree of deacetylation in chitosan films by FTIR, <sup>1</sup>H NMR and UV spectrophotometry. *MethodsX*, v. 12, p. 102583, jun. 2024.

SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Purificação e caracterização de quitosana comercial. *Polímeros*, v. 8, n. 4, p. 63–68, dez. 1998.

SILVA, S. S.; MENEZES, S. M. C.; GARCIA, R. B. Synthesis and characterization of polyurethane-g-chitosan. *European Polymer Journal*, v. 39, n. 7, p. 1515–1519, jul. 2003.

ŠPÍRKOVÁ, M. *et al.* The Influence of Nanofiller Shape and Nature on the Functional Properties of Waterborne Poly(urethane-urea) Nanocomposite Films. *Polymers*, v. 12, n. 9, p. 2001, 2 set. 2020.

STERN, T. Side-reactions in diisocyanate-derived bulk polyurea synthesis. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 35, 15 set. 2020.

STRZAŁKA, A. M.; LUBCZAK, J. Polyols and Polyurethane Foams Based on Water-Soluble Chitosan. *Polymers*, v. 15, n. 6, p. 1488, 16 mar. 2023.

TAHER, M. A. *et al.* Castor oil-derived polyurethane networks multiple recyclability based on reversible dynamic acetal bond. *Materials Advances*, v. 5, n. 1, p. 199–208, 2024.

USCÁTEGUI, Y. L. *et al.* Candidate Polyurethanes Based on Castor Oil (*Ricinus communis*), with Polycaprolactone Diol and Chitosan Additions, for Use in Biomedical Applications. *Molecules*, v. 24, n. 2, p. 237, 10 jan. 2019.

- USMAN, A. *et al.* Chitin and chitosan based polyurethanes: A review of recent advances and prospective biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 86, p. 630–645, maio 2016.
- WANG, H. *et al.* Effects of Isocyanate Structure on the Properties of Polyurethane: Synthesis, Performance, and Self-Healing Characteristics. *Polymers*, v. 16, n. 21, p. 3045, 29 out. 2024.
- WENDELS, S.; AVÉROUS, L. Biobased polyurethanes for biomedical applications. *Bioactive Materials*, v. 6, n. 4, p. 1083–1106, abr. 2021a.
- WITT, T. W. *et al.* A site suitability analysis for castor (*Ricinus communis* L.) production during Brazil's second harvest incorporating disease prediction. *Heliyon*, v. 9, n. 8, p. e18981, ago. 2023.
- WU, S. *et al.* A comprehensive review of polyurethane: Properties, applications and future perspectives. *Polymer*, v. 327, p. 128361, maio 2025.
- XIE, F. *et al.* Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science*, v. 90, p. 211–268, mar. 2019.
- YADAV, H.; MALVIYA, R.; KAUSHIK, N. Chitosan in biomedicine: A comprehensive review of recent developments. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, v. 8, p. 100551, dez. 2024a.
- YANAGISAWA, M. *et al.* SEC-MALS study on aggregates of chitosan molecules in aqueous solvents: Influence of residual N-acetyl groups. *Carbohydrate Polymers*, v. 66, n. 2, p. 192–198, out. 2006.
- YUWAWECH, K. *et al.* Polyurethane/esterified cellulose nanocrystal composites as a transparent moisture barrier coating for encapsulation of dye sensitized solar cells. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n. 45, 5 dez. 2017.
- ZHANG, C.; MADBOULY, S. A.; KESSLER, M. R. Biobased Polyurethanes Prepared from Different Vegetable Oils. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 2, p. 1226–1233, 21 jan. 2015.
- ZHANG, S. *et al.* The novel application of chitosan: Effects of cross-linked chitosan on the fire performance of thermoplastic polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, v. 189, p. 313–321, jun. 2018.
- ZIA, K. M. *et al.* XRD studies of chitin-based polyurethane elastomers. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 43, n. 2, p. 136–141, ago. 2008.