

UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KAMILLA BARRETO SILVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MORINGA (*Moringa oleifera*) COM ATIVIDADE ANTIBIOFILME

Juazeiro - BA 2024

KAMILLA BARRETO SILVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MORINGA (*Moringa oleifera*) COM ATIVIDADE ANTIBIOFILME

Tese apresentada ao Colegiado de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, Campus Juazeiro - BA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Douglas de Britto. Coorientadora: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

Silveira, Kamilla Barreto

S587s Síntese e Caracterização de Poliuretano à Base de Óleo de Moringa (*Moringa Oleifera*) com Atividade Antibiofilme / Kamilla Barreto Silveira. – Juazeiro - BA, 2024. xvii, 104: il.; 29 cm.

Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2024.

Orientador: Prof. Dr. Douglas de Britto.

Inclui referências.

1. Poliuretano. 2. Óleo vegetal. 3. Antibiofilme - Candida albicans. I. Título. II. Britto, Douglas de. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

CDD 620.19

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF Bibliotecário: Márcio Pataro. CRB - 5 / 1369.

KAMILLA BARRETO SILVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MORINGA (Moringa oleifera) COM ATIVIDADE **ANTIBIOFILME**

Aprovada (x)

Reprovada ()

Data: 26 de abril de 2024



Prof. Dr. Douglas de Britto (Embrapa Semiárido) - Orientador



NAGILA MARIA PONTES SILVA RICARDO Data: 25/07/2024 16:18:53-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Nágila M. P. S. Ricardo (UFC) - Coorientadora

Documento assinado digitalmente MATEUS MATIUZZI DA COSTA Data: 14/08/2024 17:03:45-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Mateus Matiuzzi da Costa (UNIVASF) - Avaliador Interno

Documento assinado digitalmente Data: 29/07/2024 08:03:04-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira (UNIVASF) - Avaliador Interno



Documento assinado digitalmente CESAR LIBERATO PETZHOLD Data: 29/07/2024 09:48:24-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Cesar Petzhold (UFRGS) - Avaliador Externo

Juazeiro - BA 2024

À Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à DEUS a quem devo tudo e por mais essa conquista.

Agradeço ao Prof. Dr. Douglas de Britto por ter aceitado ser meu orientador, quem tem minha grande estima e respeito, um profissional brilhante, sem ego e vaidade.

Agradeço à Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo que abriu as portas para eu desenvolver a pesquisa no Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais – LABPIM.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM que oportunizou o doutorado na região, especialmente a secretária do programa, a servidora e amiga Denise Miranda Ferreira, a quem agradeço todos os préstimos e atenção.

Ao Laboratório de Bioprospecção de Moléculas Antimicrobianas – LABMAN pela parceria com as análises microbiológicas, especialmente ao Prof. Hélio Vitoriano Nobre Júnior e aos queridos Vitória Pessoa de Farias Cabral e Daniel Sampaio Rodrigues.

À banca de avaliação desse trabalho: Prof. Dr. Cesar Petzhold, Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira e Prof. Dr. Mateus Matiuzzi da Costa.

Agradeço ao meu amigo, Prof. Dr. Marcos dos Santos Lima, que me informou da abertura das inscrições para o ingresso no doutorado e à minha amiga Danielle Juliana Silva Martins por toda a torcida durante o processo de ingresso.

Agradeço imensamente as minhas amigas Debora Hellen Almeida de Britto e Denise Moreira por toda companhia, ajuda e força e aos queridos Gabriel Érik Patricío de Almeida e Francisco Marlon Fontenele Lemos por toda ajuda de bancada.

Ao meu amigo Alexandre Carreira da Cruz Sousa por toda ajuda com o artigo e à minha amiga Louhana Moreira Rebouças por toda ajuda com a patente.

Ao amigo Adriano Lincoln Albuquerque Mattos por toda ajuda com as análises térmicas.

Aos meus amigos que estiveram perto: Alessandro Marinho, David Alves, David Tomas, Deyse Maia, Elano Nery, Flavia Uchoa, Marlon Erick, Pedro Oríbio, Sarah Brenda, Stefano Arrais e Tatiana Paiva.

Agradeço aos meus amigos da coordenação do curso Licenciatura em Química, do IFSertãoPE. Agradeço imensamente a minha família por tudo, especialmente ao meu filho que esteve comigo diariamente nessa jornada e ao meu marido pela compreensão quando estive ausente.

RESUMO

Os polímeros de base biológica têm atraído muita atenção devido à demanda atual por materiais que são econômica e ambientalmente viáveis, com características que permitem substituir os polímeros de base petroquímica existentes. A principal conquista a esse respeito é devido à síntese de poliol a partir de óleos vegetais. Com aproximadamente 70% de suas cadeias de ácidos graxos sendo ácido oleico, a estrutura química do óleo de sementes de Moringa oleifera apresenta potencial para polimerização através da preparação preliminar de polióis e sua subsequente reação com diisocianatos para a síntese de poliuretanos de base biológica. Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de polióis de óleo das sementes da planta M. oleifera, para preparação de poliuretanos (PUs) com atividade antifúngica. Foram extraídos dois óleos de M. oleifera, um de sementes da cidade de Fortaleza - CE (OMF1) e outro de sementes da cidade de Petrolina - PE (OMF2). O rendimento da extração foi de 45,21 % e 40,32 %, com índice de acidez de $28,70 \pm 1,00$ mg KOH/g de óleo e $26,00 \pm 1,6$ mg KOH/g de óleo, respectivamente. A composição de ácidos graxos dos óleos obtidos foi analisada por cromatografia gasosa (GC), mostrando que o ácido oleico é o ácido graxo majoritário nas duas composições, com percentual de 78,32 % e 60,55 %, respectivamente. A estrutura dos óleos foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H), e a propriedade térmica foi analisada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Os polióis foram sintetizados utilizando o método do ácido perfórmico gerado in situ, na proporção de duplas ligações: ácido fórmico: peróxido de hidrogênio, de 1:3:1,5. A estrutura química e as propriedades dos polióis sintetizados (POMF1 e POMF2) foram caracterizados por RMN de ¹H, FTIR e cromatografia de permeação em gel (GPC), que apontou uma presença maior de oligômeros no POMF2, em relação ao POMF1. Foram preparados PUs utilizando dois tipos de isocianatos, primeiramente o diisocianato de tolueno - TDI, com razão [NCO]/[OH] variando de 0,4 a 1,0 para o POMF1 (PU-POMF1-0,4; PU-POMF1-0,6; PU-POMF1-0,8; PU-POMF1-1,0) e para o POMF2, a razão [NCO]/[OH] foi de 1,0 e 1,2 (PU-POMF2-1,0 e PU-POMF2-1,2). Posteriormente foram produzidos PUs com 4,4'-diisocianato de difenilmetileno - 4,4'-MDI, utilizando o POMF2, razão [NCO]/[OH] = 1,0 (PU-SCO); e este com 4%, em relação a massa de poliol, da carga de preenchimento, casca de ovo de galinha (Gallus gallus) (PU-CCO), e também com o fármaco Anfotericina B (Anfo B) nas concentrações 4 µg/mL (PU-SCO 4 e PU-CCO 4), 32 µg/mL (PU-SCO 32 e PU-CCO 32) e 256 µg/mL (PU-SCO 256 e PU-CCO 256). Os PUs foram caracterizados por FTIR, que confirmou a presença do grupo isocianato nas estruturas, a TG em atmosfera de nitrogênio permitiu identificar os estágios de decomposição dos segmentos rígidos e flexíveis dos materiais e a resistência mecânica foi avaliada por ensaio de tração, que ainda mostrou uma característica de material frágil. O resultado da avaliação da formação de biofilme de Candida albicans foi, sem a carga de preenchimento: 83,8% de crescimento em PU-SCO 4; 63,4% de crescimento em PU-SCO 32; e 52,4% de crescimento em PU-SCO 256. Com a carga de preenchimento: 42,9% de crescimento em PU-CCO 4; 29,1% de crescimento em PU-CCO 32 e 0,99% de crescimento em PU-CCO 256. Assim, todas as amostras apresentaram atividade antibiofilme, contudo, o PU-CCO 256 exibiu inibição de quase 100% em relação ao controle. Conclui-se com esse trabalho que é possível a produção de PUs a base de poliol de óleo de sementes da planta M. oleifera, com potencial de proteção para a formação de biofilme do fungo Candida albicans.

Palavras-chave: Poliuretano. Moringa oleifera. Antibiofilme. Candida albicans.

ABSTRACT

Bio-based polymers have attracted a lot of attention due to the current demand for materials that are economically and environmentally viable, with characteristics that allow them to replace existing petrochemical-based polymers. The main achievement in this regard is devoted to the property of polyol from vegetable oils. With approximately 70% of its fatty acid chains being oleic acid, the chemical structure of Moringa oleifera seed oil presents potential for polymerization through the preliminary preparation of polyols and their subsequent consequence with diisocyanates for the synthesis of bio-based polyurethanes. This work aimed to develop oil polyols from the seeds of the M. oleifera plant, for the preparation of polyurethanes (PUs) with antifungal activity. Two M. oleifera oils were extracted, one from seeds from the city of Fortaleza - CE (OMF1) and the other from seeds from the city of Petrolina - PE (OMF2). The extraction yield was 45.21% and 40.32%, with an acid value of 28.70 ± 1.00 mg KOH/g of oil and 26.00 ± 1.6 mg KOH/g of oil, respectively. The fatty acid composition of the oils obtained was confirmed by gas chromatography (GC), showing that oleic acid is the majority fatty acid in both compositions, with percentages of 78.32% and 60.55%, respectively. The structure of the oils was identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR), and the thermal property was demonstrated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). The polyols were synthesized using the performic acid method generated in situ, in the ratio of double bonds:formic acid:hydrogen peroxide, 1:3:1.5. The chemical structure and properties of the synthesized polyols (POMF1 and POMF2) were characterized by ¹H NMR, FTIR and gel permeation chromatography (GPC), which indicated a greater presence of oligomers in POMF2, in relation to POMF1. PUs were prepared using two types of isocyanates, firstly toluene diisocyanate - TDI, with [NCO]/[OH] ratio varying from 0.4 to 1.0 for POMF1 (PU-POMF1-0.4; PU-POMF1-0.6; PU-POMF1-0.8; PU-POMF1-1.0) and for POMF2, the [NCO]/[OH] ratio was 1.0 and 1.2 (PU-POMF2-1 ,0 and PU-POMF2-1,2). Subsequently, PUs were produced with 4,4'-diphenylmethylene diisocyanate - 4,4'-MDI, using POMF2, ratio [NCO]/[OH] = 1.0 (PU-SCO); and this with 4%, in relation to the polyol mass, of the chicken eggshell (Gallus gallus) fill charge (PU-CCO), and also with the drug Amphotericin B (Anfo B) at concentrations of 4 µg/mL (PU-SCO 4 and PU-CCO 4), 32 µg/mL (PU-SCO 32 and PU-CCO 32) and 256 µg/mL (PU-SCO 256 and PU-CCO 256). The PUs were characterized by FTIR, which confirmed the presence of the isocyanate group in the structures, TG in a controlled concentration atmosphere identified the participation projects of the rigid and flexible segments of the materials and the mechanical resistance was evaluated by tensile test, which also showed a characteristic of brittle material. The result of the evaluation of Candida albicans biofilm formation was, without the bioburden: 83.8% growth in PU-SCO 4; 63.4% growth in PU-SCO 32; and 52.4% growth in PU-SCO 256. With bioburden: 42.9% growth in PU-CCO 4; 29.1% growth in PU-CCO 32 and 0.99% growth in PU-CCO 256. Thus, all samples showed antibiofilm activity, however, PU-CCO 256 exhibited almost 100% inhibition in relation to the control. It is concluded from this work that it is possible to produce PUs based on seed oil polyol from the M. oleifera plant, with potential protection against the formation of biofilm from the fungus Candida albicans.

Keywords: Polyurethane. Moringa oleifera. Antibiofilm. Candida albicans.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	04
2.1	POLIURETANOS	04
2.2	ÓLEOS VEGETAIS	05
2.3	ÓLEO DE MORINGA	06
2.4	POLIÓIS OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS	09
2.5	SÍNTESE DE POLIURETANOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS	12
2.6	ISOCIANATOS AROMÁTICOS	13
2.7	CASCA DE OVO DE GALINHA	15
2.8	ANFOTERICINA B	16
2.9	BIOFILME DE CANDIDA ALBICANS EM CATETERES	17
3	OBJETIVOS	20
3.1	OBJETIVO GERAL	20
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1.	MATERIAIS	21
4.2.	MÉTODOS	21
4.2.1.	Extração do óleo de <i>Moringa oleifera</i>	21
4.2.2.	Síntese dos polióis	22
4.2.3.	Síntese dos poliuretanos com TDI	22
4.2.4	Síntese dos poliuretanos com 4,4'-MDI	23
4.2.4.1	Preparação da casca de ovo em pó	24
4.2.4.2	Avaliação da formação de biofilme de <i>Candida albicans</i>	24
4.2.4.3	Visualização das estruturas microscopias de <i>Candida albicans</i> por MEV	25
4.2.5	Teste de estabilidade hidrolítica	25
4.2.6	Teste de liberação da Anfotericina B	26
4.3.	CARACTERIZAÇÕES	26
4.3.1.	Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (GC/MS)	26
4.3.2.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	26
4.3.3.	Índice de Hidroxilas	27
4.3.4.	Índice de Acidez	27

4.3.5.	Índice de Iodo	28
4.3.6.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹ H	28
4.3.7	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	
	(FTIR)	29
4.3.8	Termogravimetria (TGA)	29
4.3.9	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
4.3.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.3.11	Ensaio Mecânico de Tração	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1.	OBTENÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA	31
5.2.	OBTENÇÃO DO POLIOL	34
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E POLIÓIS	35
5.4.	SÍNTESE DOS POLIURETANOS COM TDI	49
5.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS POLIURETANOS COM TDI	50
5.6.	CARACTERIZAÇÃO DOS POLIURETANOS COM 4,4'-MDI	60
6	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICES	102

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 -	Artigos publicados de 2015 a 2024, contendo os termos da pesquisa Po-	03
	liuretanos, Poliuretanos de óleo vegetal e Poliuretanos com atividade an- tibiofilme.	
Figura 2 -	Estrutura de triacilglicerol dos óleos vegetais, contendo três cadeias dife-	05
Figura 3 -	Principais componentes em diferentes óleos vegetais.	07
Figura 4 -	M. oleifera: (a) sementes, (b) grãos de sementes e (c) óleo.	08
Figura 5 -	Estrutura do ácido oleico.	08
Figura 6 -	Quatro principais sítios reativos de triglicerídeos insaturados.	09
Figura 7 -	Proposta mecanística para a reação de hidroxilação de um triglicerídeo usando o método do ácido perfórmico gerado in situ.	11
Figura 8 -	Representação esquemática da obtenção de poliuretano pela mistura de poliol e diisocianato.	12
Figura 9 -	Estruturas de ressonância do grupo isocianato.	13
Figura 10 -	Alguns dos importantes isocianatos usados na síntese de poliuretanos.	14
Figura 11 -	Estrutura química do fármaco Anfo B.	17
Figura 12 -	Revestimento antimicrobiano para cateteres (a) liberação e (b) morte por contato.	19
Figura 13 -	Diagrama esquemático da extração do óleo de <i>M. oleifera</i> via Soxhlet.	22
Figura 14 -	Esquema do processo de preparação dos poliuretanos.	23
Figura 15 -	Moldes de politetrafluoroetileno (a) formato de canudo e (b) formato cir- cular.	24
Figura 16 -	Esquema da amostra de poliuretano na forma de haltere.	30
Figura 17 -	Aspecto visual dos óleos de <i>M. oleifera</i> obtidos (a) OMF1, (b) OMF2 e (c) mudança de cor do OMF1.	31
Figura 18 -	Estrutura química de um fosfolipídio exemplificado por 1-palmitoil-ole- oil-sn-glicero-3-fosfocolina e possibilidade de diferentes grupos polares	32

	como fosfatidiletanolamina (FE), fosfatidilglicerol (FG), fosfatidilserina (FS) e fosfatidilinositol (FI)	
Figura 19 -	Polióis obtidos dos óleos de <i>M. oleifera</i> (a) POMF1 e (b) POMF2.	34
Figura 20 -	Espectros de FTIR (a) OMF1 (b) POMF1.	35
Figura 21 -	Espectros de FTIR (a) OMF2 (b) POMF2.	37
Figura 22 -	Espectros de FTIR dos polióis, POMF1 e POMF2.	38
Figura 23 -	Cromatogramas de GPC dos polióis obtidos (a) POMF1 e (b) POMF2.	39
Figura 24 -	Possíveis reações colaterais produzindo oligômeros durante a reação de abertura do anel epóxido de um triglicerídeo, utilizando ácidos.	40
Figura 25 -	Espectro de RMN de ¹ H do OMF1.	40
Figura 26 -	Espectro de RMN de ¹ H do OMF2.	41
Figura 27 -	Espectro de RMN de ¹ H do POMF1.	42
Figura 28 -	Espectro de RMN de ¹ H do POMF2.	42
Figura 29 -	Curvas (a) TGA e (b) DTG dos óleos de <i>M. oleifera</i> obtidos.	44
Figura 30 -	Curvas (a) TGA e (b) DTG dos polióis de <i>M. oleifera</i> obtidos.	45
Figura 31 -	Curvas de (a) DTG OMF1 - POMF1 (b) DTG OMF2 - POMF2.	47
Figura 32 -	Termogramas de DSC dos óleos e polióis obtidos.	47
Figura 33 -	Aspecto visual dos poliuretanos pós cura (a) PU-POMF1-0,6, (b) PU-POMF1-0,8, (c) PU-POMF1-1,0, (d) PU-POMF2-1,0 e (e) PU-POMF2-1,2.	50
Figura 34 -	Amostra do poliuretano PU-POMF1-4,0 após 24 h sob aquecimento.	50
Figura 35 -	Espectros FTIR (a) PU-OMF1-0,4 e (b) PU-OMF1-1,0.	51
Figura 36 -	Espectros FTIR dos poliuretanos obtidos do POMF2.	52
Figura 37 -	Curvas (a) TGA e (b) DTG dos poliuretanos obtidos do POMF1.	53
Figura 38 -	Curvas (a) TGA e (b) DTG dos poliuretanos obtidos do POMF2.	54
Figura 39 -	Termogramas de DSC dos poliuretanos obtidos do POMF1.	55
Figura 40 -	Termogramas de DSC dos poliuretanos obtidos do POMF2.	57

Figura 41 -	Imagens de MEV dos poliuretanos obtidos do POMF1: (a-c) superfície do	58
	PU-POMF1-0,6; (d-f) superfície do PU-POMF1-0,8; (g-i) superfície do	
	PU-POMF1-1,0.	
Figura 42 -	Imagens de MEV dos poliuretanos obtidos do POMF2: (a,b) superfície do	59
	PU-POMF2-1,0; (c) lateral do PU-POMF2-1,0; (d,e) superfície do PU-	
	POMF2-1,2; (f) lateral do PU-POMF2-1,2.	
Figura 43 -	Curvas tensão-deformação dos poliuretanos, PU-POMF1 e PU-POMF2.	59
Figura 44 -	Espectro de FTIR do 4,4'-MDI.	61
Figura 45 -	Espectro de FTIR da casca de ovo de galinha.	62
Figura 46 -	Espectro de FTIR da Anfo B.	63
Figura 47 -	Espectro de FTIR da CO, PU-CCO e PU-SCO.	64
Figura 48 -	Espectro de FTIR de PU-SCO com Anfo B.	66
Figura 49 -	Espectro de FTIR de PU-CCO com Anfo B.	67
Figura 50 -	Curvas TGA e DTG do 4,4'-MDI.	68
Figura 51 -	Curvas TGA e DTG da casca de ovo de galinha.	69
Figura 52 -	Curvas TGA e DTG de Anfo B.	70
Figura 53 -	Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-	71
	MDI.	
Figura 54 -	Curvas de TG dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI e Anfo B (a)	74
	PU-SCO e (b) PU-CCO.	
Figura 55 -	Curvas de DSC dos precursores Anfo B, CO e 4,4'-MDI.	75
Figura 56 -	Curvas de DSC dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI.	76
Figura 57 -	Curvas de DSC de (a) PU-SCO com Anfo B e (b) PU-CCO com Anfo B.	77
Figura 58 -	Placa contendo os materiais em contato com a C. albicnas, após 24 h de	78
	incubação.	
Figura 59 -	Contagem de colônias dos PUs com carga contendo Anfo B na composi-	79
Figure 60	yau. MEV dos DUs submatidos a formação da biofilma da <i>Calhiagua</i>	<u>80</u>
1 igura 00 -	ivil v dos ros submendos a formação de biofilme de C. <i>albicans</i> .	00

- Figura 61(a) Curva padrão da Anfo B e (b) gráfico de absorbância obtido em 40682nm. MEV dos PUs submetidos a formação de biofilme de *C. albicans*.
- Figura 62 Espectro de absorção do tampão MOPS (pH 7,4) após 24h de contato com 82 as peças de PU-CCO.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 -	Espécies da família Moringaceae.	07
Tabela 2 -	Composição de ácidos graxos (%) dos óleos de <i>M. oleifera</i> obtidos, OMF1 e OMF2.	33
Tabela 3 -	Resultados de GPC dos polióis obtidos, POMF e POMF2.	38
Tabela 4 -	Valores da TGA e DTG dos óleos de <i>M. oleifera</i> obtidos.	44
Tabela 5 -	Valores da TGA e DTG dos polióis de <i>M. oleifera</i> obtidos.	46
Tabela 6 -	Dados dos termogramas de DSC dos óleos e polióis obtidos.	48
Tabela 7 -	Valores da TGA e DTG dos poliuretanos do POMF1.	53
Tabela 8 -	Valores da TGA e DTG dos poliuretanos do POMF2.	54
Tabela 9 -	Temperaturas iniciais de degradação dos poliuretanos, POMF1 e POMF2.	55
Tabela 10 -	Propriedades mecânicas dos poliuretanos, PU-POMF1 e PU-POMF2.	60
Tabela 11 -	Parâmetros térmicos para o 4,4'-MDI, de acordo com as curvas de TGA e DTG.	68
Tabela 12 -	Parâmetros térmicos da curva TG dos poliuretanos sintetizados com 4,4'- MDI.	72
Tabela 13 -	Dados da TGA dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI.	73
Tabela 14 -	Propriedades mecânicas dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI.	77
Tabela 15 -	Avaliação do crescimento de C. albicans em PU com Anfo B na composição.	79
Tabela 16 -	Taxas de absorção dos PUs em condição hidrolítica.	81

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

4,4'-MDI	4,4' - Diisocianato de Difenilmetileno
Anfo B	Anfotericina B
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GC	Cromatografia Gasosa
GC/MS	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMF1	Óleo de Moringa – Fonte 1
OMF2	Óleo de Moringa – Fonte 2
POMF1	Poliol do Óleo de Moringa – Fonte 1
POMF2	Poliol do Óleo de Moringa – Fonte 2
PU	Poliuretano
PU CCO	Poliuretano com Casca de Ovo
PU CCO 4	Poliuretano com Casca de Ovo e Anfotericina B - concentração 4 μ g/mL
PU CCO 32	Poliuretano com Casca de Ovo e Anfotericina B - concentração 32 μ g/mL
PU CCO 256	Poliuretano com Casca de Ovo e Anfotericina B - concentração 256
	μg/mL
PU SCO	Poliuretano sem Casca de Ovo
PU SCO 4	Poliuretano sem Casca de Ovo e Anfotericina B - concentração 4 $\mu g/mL$
PU SCO 32	Poliuretano sem Casca de Ovo e Anfotericina B - concentração 32 μ g/mL
PU SCO 256	Poliuretano sem Casca de Ovo e Anfotericina B - concentração 256 µg/mL
PU-POMF1	Poliuretano do Poliol do Óleo de Moringa – Fonte 1

- PU-POMF1 0,4 Poliuretano do Poliol do Óleo de Moringa Fonte 1, razão NCO/OH = 0,4
- PU-POMF1 0,6 Poliuretano do Poliol do Óleo de Moringa Fonte 1, razão NCO/OH = 0,6
- PU-POMF1 0,8 Poliuretano do Poliol do Óleo de Moringa Fonte 1, razão NCO/OH = 0,8
- PU-POMF1 1,0 Poliuretano do Poliol do Óleo de Moringa Fonte 1, razão NCO/OH = 1,0
- PU-POMF2 Poliuretano do Poliol do Óleo de Moringa Fonte 2
- PU-POMF2 1,0 Poliuretano do Poliol do Óleo de Moringa Fonte 1, razão NCO/OH = 1,0
- PU-POMF2 1,2 Poliuretano do Poliol do Óleo de Moringa Fonte 1, razão NCO/OH = 1,2
- PUs Poliuretanos
- RMN de ¹H Ressonância magnética nuclear de prótons
- TDI Diisocianato de Tolueno
- TG Termogravimetria
- TGA Análise Termogravimétrica

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros de base biológica têm atraído muita atenção nas últimas décadas, devido à demanda atual por materiais verdes que são econômica e ambientalmente viáveis e com características que permitem substituir os polímeros convencionais de base petroquímica existentes (RAYUNGA et al., 2019). A principal conquista a esse respeito se deve à síntese de poliol a partir de óleos vegetais (SHIRKE; DHOLAKIYA; KUPERKAR, 2019).

Com aproximadamente 70% de suas cadeias de ácidos graxos sendo ácido oleico (C18:1), a estrutura química do óleo de *Moringa oleifera* apresenta potencial para polimerização através da preparação preliminar de polióis e sua subsequente policondensação com diisocianatos para a síntese de PUs de base biológica, dado que a polimerização de óleos insaturados pode ser alcançada aproveitando as vantagens das ligações duplas carbono-carbono na estrutura química dos óleos por meio de vários processos (QUIRINO et al., 2015; WILTSHIRE et al., 2022).

Diferentes métodos para produção de PUs a partir de polióis à base de óleo vegetal já foram relatados; a produção baseia-se no princípio da reação de polimerização do poliol (grupo –OH) com isocianato (grupo –NCO) (UPRETY et al., 2017). Na obtenção de polióis pela técnica de abertura do anel de oxirano para a hidroxilação, o ácido graxo de desempenho é sintetizado usando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido fórmico (HCOOH). No decorrer da reação, o óleo sofre processo de epoxidação intermediário, onde o grupo epóxido altamente instável, em condições fortemente ácidas, sofre a abertura do anel *in situ* e leva à formação do grupo hidroxila (SHIRKE; DHOLAKIYA; KUPERKAR et al., 2019).

Este método clássico de reação permite obter PUs com uma ampla gama de propriedades que correspondem a uma extensa variedade de aplicações como adesivo, revestimento, materiais de construção, armazenamento de energia ou absorção sonora (BORRERO-LÓPEZ; VALENCIA; FRANCO, 2020). Teoricamente, quantidades iguais de grupos funcionais, isto é, poliol (–OH) e isocianato (–NCO) são necessárias para a reação de polimerização completa. Porém, na prática, o isocianato é sempre usado em excesso para compensar a quantidade de umidade geralmente presente nos polióis, no entanto, para a produção de PUs, a razão NCO/OH entre 1 e 1,1 é mais recomendado (UPRETY et al., 2017). As propriedades dos PUs podem ser ajustadas alterando o tipo ou as razões molares dessas duas matérias-primas, de modo que maior conteúdo de NCO aumenta a rigidez dos PUs pois aumenta a densidade de reticulação (SHEN, et al., 2019). A versatilidade na gama de propriedades dos PUs pode ser alcançada através da seleção de polióis e diisocianatos apropriados (RAYCHURA et al., 2018).

Os isocianatos mais importantes, cobrindo a maioria das aplicações de PU, são os isocianatos aromáticos: TDI e 4,4'-MDI. Devido à facilidade de manuseio, estrutura simétrica e alta reatividade, o MDI é o diisocianato mais usado. PUs de grau médico comercial, como Biomer, ElasthaneTM e ChronoFlex AR, são tipicamente sintetizados a partir de 4,4'-MDI (GUELCHER et al., 2005; GUNATILLAKE; MEIJS, 2001; PIVEC et al., 2017). Para uso em cateteres, o PU está entre os materiais mais comumente usados em cateteres urinários e devido à sua compatibilidade com a maioria dos medicamentos e baixas taxas de infecção, é o material preferido para os cateteres vasculares (ZHANG; KEOGH; RICKARD, 2013).

Contudo, espécies de *Candida* estão comumente associadas à formação de biofilme em cateteres urinários e cateteres venosos, formando biofilmes diferencialmente aderentes na superfície luminal dos cateteres, com potencial de se espalhar e causar infecções sistêmicas, que geralmente resultam em taxas de mortalidade clínica altas. Assim, a estrutura do biofilme faz com que a *C. albicans* tenha uma forte resistência a drogas antifúngicas, o que dificulta o tratamento clínico (DELANEY et al., 2023; GULATI; NOBILE, 2016; NICOLLE, 2014; NEOH et al., 2017; LIN et al., 2023).

Anfotericina B (Anfo B) é atualmente a droga preferida para o tratamento clínico da infecção fúngica. Raramente desenvolve resistência, sendo esta sua maior vantagem no uso clínico. No entanto, a Anfo B apresenta toxicidade renal grave, resultando em grande limitação de sua dosagem clínica, o que afeta a cura efetiva da doença (WANG et al., 2023).

Estratégias antimicrobianas são utilizadas na tentativa de erradicar uma infecção já estabelecida, mas estratégias para prevenir o desenvolvimento de biofilme em cateteres devem ser consideradas primeiro (RICARDO et al., 2020). Para tanto, esse trabalho visa uma alternativa frente as metodologias baseadas em cateteres com revestimentos antimicrobianos, com o objetivo de produção de PU a partir do óleo vegetal de *M. oleifera*, com atividade antibiofilme, contendo Anfo B em sua composição.

A fim de verificar o estado da arte referente a composição e aplicação de PUs, de acordo com os interesses desse estudo, utilizou-se a ferramenta de pesquisa de artigos fornecidos pelo Portal de Periódicos da CAPES, na Base *Web of Science*.

A Figura 1 mostra o gráfico com os dados da estatística referente à publicação entre os anos de 2015 e 2024. Foram buscados inicialmente artigos contemplando o termo *polyure-thane*, obtendo-se 36.082 resultados. Ao analisar estes resultados, observou-se que de 2015 a

2022 tem-se uma ascensão no número de publicações, com uma leve queda em 2023. Ao pesquisar o termo *vegetable oil polyurethane*, foi constatado 666 artigos, com ascensão de 2015 a 2018 e uma alternância de queda e ascensão não muito significativa, até o ano de 2023. Por último, em menor escala estão os artigos *polyurethane with antibiofilm activity*, apenas 46 artigos, com ascensão nos anos de 2019 e 2022.

Figura 1 – Artigos publicados de 2015 a 2024 contendo os termos da pesquisa Poliuretanos, Poliuretanos de óleo vegetal e Poliuretanos com atividade antibiofilme.



Fonte: Adaptado de Base de Dados Web of Science (2024).

Com isto, verifica-se que não existem muitos trabalhos sobre a síntese de PUs à base poliol vegetal e que PUs com atividade antibiofilme é um tema pouco explorado nas pesquisas dos últimos dez anos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. POLIURETANOS

Os poliuretanos pertencem a uma das principais famílias de polímeros sintéticos utilizados no mundo. Esses materiais são aplicados como revestimentos, adesivos, espumas etc. Esta grande possibilidade de aplicação pode ser explicada devido às boas propriedades mecânicas e térmicas, incluindo resistência à abrasão, alta tenacidade e resistência química. Atualmente, os materiais de poliuretanos são preparados a partir de recursos fósseis principalmente a partir de petróleo. No entanto, a pesquisa científica está orientada para substituí-los por abundantes matérias-primas renováveis (MOKHTARI et al., 2021).

De fato, os poliuretanos têm passado por uma mudança expressiva da matéria-prima convencional à base de petróleo, para várias alternativas renováveis, como óleos vegetais, ácidos graxos, carboidratos, proteínas, amido, celulose, polissacarídeos e muitos outros produtos e subprodutos agrícolas. Dentre o amplo espectro de pesquisas em matéria-prima renovável, o óleo vegetal é indiscutivelmente a alternativa mais vantajosa e promissora aos recursos petroquímicos (JIN et al., 2021).

Os poliuretanos derivados de óleo vegetal com propriedades físico-químicas ajustáveis encontraram amplas aplicações em diferentes áreas, incluindo o setor biomédico (GHO-LAMI, YEGANEH, 2020). Dependendo das propriedades químicas das matérias-primas, diferentes aditivos e tecnologia de produção, um material poliuretano pode ser obtido com propriedades versáteis e aplicações projetadas que vão desde revestimentos, adesivos, elastômeros até espumas flexíveis e isolamento térmico de espuma rígida e materiais estruturais (KIRPLUKS et al., 2018). Os polímeros poliuretanos variam de termoplásticos a materiais termofixos, e possuem um amplo espectro de aplicações, que são produzidos para atender as diversas necessidades, desde a indústria automotiva, construção civil, eletrodomésticos, móveis, marinha e medicina (ALAGI; CHOI; HONG, 2016; FRIDRIHSONE et al., 2020).

Materiais de poliuretanos são obtidos pela reação entre um componente contendo grupos isocianatos (–N=C=O) e um componente contendo grupos hidroxilas (–OH), (KIR-PLUKS, et al., 2018), formando assim, os grupos uretanos (–NH–(C=O)–O–) (TRAN, et al., 2018).

A estrutura dos poliuretanos obtidos consiste em uma porção flexível, que é uma característica do segmento poliol e um uma porção rígida que é uma característica do segmento

isocianato e extensores de cadeia, e suas aplicações dependem de sua relação estrutura-propriedade (DHAWAN; JINDAL, 2021). Além das ligações uretano, a principal cadeia polimérica de poliuretanos também pode conter outros grupos funcionais, como éster, éter, ureia e amida (LOPES et al., 2013). A versatilidade na gama de propriedades dos poliuretanos pode ser alcançada através da seleção de polióis e diisocianatos apropriados (RAYCHURA et al., 2018).

2.2. ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais fazem parte de uma grande família de compostos químicos conhecidos como lipídios. Seus principais constituintes são moléculas de triglicerídeos (ou triacilglicerol). Conforme mostra a Figura 2, o triglicerídeo é um triéster de glicerol no qual três ácidos graxos estão ligados através de uma ligação éster a três hidroxilas de glicerol. Os ácidos graxos podem ser todos diferentes, dois podem ser diferentes ou podem ser todos iguais (LO-PES et al., 2013; BASHIRI et al., 2021).



Figura 2 - Estrutura de triacilglicerol dos óleos vegetais, contendo três cadeias diferentes de ácido graxo.

Fonte: KIRPLUKS et al., 2018.

Dependendo do grau de saturação dos ácidos graxos, os triglicerídeos são classificados em ácidos graxos saturados, monosaturados e poliinsaturados (Figura 3) (LAMMARI et al., 2021). As cadeias de ácidos graxos podem conter de 8 a 24 carbonos com ligações duplas carbono-carbono variando de 0 a 5, a maioria das quais são de configuração cis, não conjugadas (PARASKAR et al., 2021). Os seis ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais são palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2), linolênico (C18:3) e ricinoleico (C18:10H). Nesta notação, o primeiro e o segundo número representam a quantidade de átomos de carbono e de ligações duplas C=C, respectivamente, e OH representa grupo hidroxila em ácidos graxos (VENKATESH; JAISANKAR, 2019). As principais características que determinam as propriedades físico-químicas desses óleos são a estereoquímica das ligações duplas, o grau de insaturação e o comprimento das cadeias de ácidos graxos (YARA-VARÓN et al., 2017).

Polissacarídeos (celulose, hemicelulose e amido), açúcares, proteínas, madeira e óleos vegetais são apenas alguns exemplos de matérias-primas renováveis às quais pesquisadores acadêmicos e industriais vêm dedicando cada vez mais atenção. Dentre as matérias primas renováveis, os óleos vegetais são os mais utilizados nas indústrias química e de polímeros e são ainda considerados como uma das matérias-primas mais promissoras para outros fins, devido às suas excelentes credenciais ambientais, que incluem pronta disponibilidade, baixo preço, biodegradabilidade inerente, baixa toxicidade e suas muitas aplicações versáteis. Na indústria química os óleos vegetais são utilizados como ingrediente ou componente em muitos produtos manufaturados, como surfactantes (sabões), lubrificantes, plastificantes, produtos cosméticos, monômeros (por exemplo, ácidos diméricos e polióis) e agroquímicos. Além disso, eles são usados há décadas em formulações de tintas, como materiais de piso e para revestimentos e aplicações de resina (LOPES et al., 2013).

2.3.ÓLEO DE MORINGA

A *Moringa oleifera* é uma árvore indiana, hoje amplamente cultivada em muitos países da Ásia, América do Sul e África (ZHONG et al., 2018). É um sobreiro de rápido crescimento, tem boa tolerância a solos áridos e é facilmente adaptável a diferentes climas do Brasil. Atualmente, sua distribuição é cosmopolita, ocorrendo principalmente em regiões tropicais e subtropicais. No Brasil, sua disseminação ocorre principalmente na região Nordeste devido à sua adaptação aos climas áridos e semiáridos e está disponível em todas as épocas do ano (SA-LAMA et al., 2020a; WILTSHIRE et al., 2022).

M. oleifera Lamarck pertence a um único gênero da família Moringaceae (Ordem: Brassicales), que possui 13 espécies (ABDEL-HAMEED, 2015; JAJA-CHIMEDZA et al., 2017). *Moringa oleifera* (MO) e *Moringa peregrina* (MP) são as espécies (Tabela 1) mais comuns da família *Moringaceae*. As sementes secas são de forma redonda ou triangular e cercadas por uma casca lenhosa clara com três asas de papel (Figura 4.a).



Figura 3 - Principais componentes em diferentes óleos vegetais.

Fonte: Adaptação de LAMMARI et al., 2021.

Tabela 1 – Espécies	la família <i>Moringaceae</i> .
---------------------	---------------------------------

	M. drouhardii
Grupo clado de árvore-garrafa	M. hildebrandtii
Seção Donaldsonia	M. ovalifolia
	M. stenopetala
	M. arborea
	M. borziana
Grupo clado de árvore tuberosa	M. longituba
Seção Dysmoringa	M. pygmaea
	M. rivae
	M. ruspoliana
Grupo clado de árvore esbelta	M. concanensis
Seção Moringa	M. oleifera
	M. peregrina

Fonte: ABDEL-HAMEED, 2015.

Os grãos das sementes (Figura 4.b) de *M. oleifera* contêm 35% a 40% de óleo (Figura 4.c), sendo o ácido oleico o principal ácido graxo (ZHONG et al., 2018; SALAMA et al., 2020b). A composição de ácidos graxos do óleo de semente de *M. oleifera* é semelhante ao azeite. É um óleo de alto teor oleico, cerca de 70%, e uma pequena quantidade de ácidos graxos essenciais como ácido linolênico (0,2%) e ácido linoleico (0,77%). Curiosamente, o óleo de *M. oleifera* tem um teor de ácido linoleico menor (< 4,2%) do que os óleos vegetais comuns (como óleos de soja, palma e canola) (ZHONG et al., 2018; FU, et al., 2021).

Figura 4 – M. oleifera: (a) sementes, (b) grãos de sementes e (c) óleo.



Fonte: Autora, 2022.

O ácido oleico (Figura 5) é um ácido graxo monoinsaturado encontrado naturalmente em muitas fontes vegetais e animais. É um ácido graxo composto por dezoito carbonos (C18), contendo uma ligação dupla carbono-carbono na nona posição (LLIGADAS et al., 2010; YAAKOB et al., 2010).





Fonte: PIETRO; MANNU; MELE, 2020; PATIL et al., 2021.

Os métodos de extração do óleo de semente de *M. oleifera* incluem principalmente o método de extrusão e o método de solvente orgânico (FU et al., 2021). Entre os métodos, a extração por solvente é convencional para extração de óleos vegetais. A técnica de Soxhlet, é comumente usada em extração por solvente e amplamente utilizada para extrair óleo de sementes de *M. oleifera* para caracterizar as propriedades físico-químicas da mesma (ZHONG et al., 2018). Vários fatores podem afetar a qualidade e a quantidade de óleos de origem vegetal e influenciar o rendimento e a composição química. Variáveis genéticas, climáticas, sazonais e/ou agronômicas podem influenciar as características do óleo. No entanto, mais estudos são necessários para determinar os fatores que afetam as sementes de moringa e consequentemente o rendimento e composição química do óleo (WILTSHIRE et al., 2022).

2.4. POLIÓIS OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

O óleo vegetal prova ser um substituto valioso para obtenção de produtos advindos de recursos petroquímicos. É renovável, ecologicamente correto e tem baixa toxicidade, além de possuir diversos sítios ativos (Figura 6) como insaturação, ligações éster, grupos α-metileno e grupos hidroxila. Esses sítios ativos podem ser manipulados por várias rotas para produzir diferentes tipos de oleoquímicos. Cada um tem seu próprio conjunto de propriedades físicas e químicas, dependendo da rota de síntese escolhida (PARASKAR, PRABHUDESAI, KULKA-RNI, 2020).



Figura 6 – Quatro principais sítios reativos de triglicerídeos insaturados.

Com exceção do óleo de mamona, com grupos funcionais hidroxila inerentes, outros óleos vegetais devem ser quimicamente modificados para ter grupos hidroxila para uso como poliol para a preparação de poliuretanos (GHOLAMI, YEGANEH, 2020). Atualmente, os métodos para funcionalização de óleos vegetais para sintetizar polióis incluem abertura do anel epóxi, hidroformilação, transesterificação, amidação, acoplamento tiol-eno e assim por diante (DAI et al., 2020).

Na maioria das vezes, a introdução de porções reativas nas cadeias alifáticas insaturadas dos triglicerídeos não pode ser realizada diretamente devido à baixa reatividade das duplas ligações C=C e, portanto, uma plataforma adequada deve ser escolhida antes da reação

Fonte: GANDINI; LACERDA, 2021.

de funcionalização. Uma das rotas mais populares e eficazes para alcançá-lo é através da epoxidação. Devido à alta reatividade do anel oxirano, os epóxidos de triglicerídeos são intermediários úteis e fornecem caminhos abreviados para vários derivados funcionais que não seriam facilmente acessíveis de outra forma. De todas as rotas ao oxirano, o procedimento menos perigoso e mais econômico é a reação de Prilezhaev, que consiste na epoxidação de alcenos com perácidos gerados *in situ* (LOPES et al., 2013.)

A Figura 7 apresenta uma proposta mecanística da reação de hidroxilação de um triglicerídeo por meio do ácido perfórmico, gerado *in situ*, a partir de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o ácido fórmico (metanóico).

Primeiramente, as ligações duplas são epoxidadas com ácido perfórmico ou peracético, gerado *in situ* a partir de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ácido correspondente (reação de Prilezhaev), na presença de um catalisador ácido, seja ácidos inorgânicos fortes ou resinas de troca iônica ácidas. Na segunda etapa, ocorre a reação de abertura do anel epóxido e os anéis oxiranos são abertos para grupos hidroxila. Entre as vantagens deste método está o fato de que não são necessários solventes, e toda a rota de síntese pode ser considerada atóxica (LOPES et al., 2013; AGUILERA et al., 2020).

Uma característica interessante desse sistema de reação é a coexistência de duas fases líquidas, uma fase aquosa, onde ocorre a peridrólise, e a fase orgânica, onde ocorre a epoxidação. A etapa lenta do processo ocorre na fase aquosa, enquanto os grupos epóxi dese-jáveis formados na fase orgânica são altamente sensíveis à abertura do anel com o aumento da temperatura (AGUILERA et al., 2020).

Na epoxidação do ácido oleico, de acordo com o princípio de Prilezhaev, o peróxido de hidrogênio e o ácido reagem para formar perácido e água. O perácido, que é distribuído entre as duas fases líquidas, reage com o ácido oleico para formar ácido oleico epoxidado e regenera o ácido. As etapas da reação são as seguintes:

$$\dot{A}cido_{(aq)} + H_2O_2 \leftrightarrow Per\acute{a}cido_{(aq)} + H_2O$$
 (1)

$$Perácido(aq) \leftrightarrow Perácido(óleo)$$
(2)

 $\acute{A}cido_{(\acute{o}leo)} \leftrightarrow \acute{A}cido_{(aq)} \tag{4}$



Figura 7 - Proposta mecanística para a reação de hidroxilação de um triglicerídeo usando o método do ácido perfórmico gerado *in situ*.

O produto epoxidado é muito sensível à abertura do anel, pois o grupo oxirano é altamente tensionado e é facilmente protonado em condições ácidas. Se o anel oxirano for protonado, forma-se um carbocátion, que pode reagir ainda mais com as espécies nucleofílicas

Fonte: LOPES et al., 2013.

presentes na fase oleosa ou na interfase aquosa-óleo. As espécies reagentes possíveis são o peróxido de hidrogênio, água, ácido e perácido. As prováveis reações de abertura do anel são as seguintes:

$$Epóxido_{(\delta leo)} + H_2O \leftrightarrow PAA_1$$
(5)

$$Epóxido(óleo) + Acido(óleo) \leftrightarrow PAA_2$$
(6)

$$Epóxido_{(óleo)} + Perácido_{(óleo)} \leftrightarrow PAA_3$$
(7)

$$Epóxido_{(\delta leo)} + H_2O_2 \leftrightarrow PAA_4 \tag{8}$$

Onde PAA é o produto de abertura do anel. A peridrólise passo (1) é relativamente lento retardando a taxa global do processo, ocorre espontaneamente, mas é consideravelmente aumentada por catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos que possuem sítios ácidos de Brønsted (AGUILERA et al. 2021).

2.5. SÍNTESE DE POLIURETANOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

O procedimento de síntese de poliuretano mais utilizado é a polimerização de polióis derivados de petroquímicos com diferentes isocianatos (PARASKAR, PRABHUDESAI, KULKARNI, 2020). Esses polímeros são obtidos pela reação de adição de um diisocianato (ou poliisocianato) e um poliol oligomérico (polímero de baixo peso molecular com grupos hidroxila terminais), resultando na formação de polímeros lineares, ramificados ou reticulados (SAWPAN, 2018). A reação esquemática entre um diisocianato e um diol é mostrada na Figura 8.



Fonte: SAWPAN, 2018.

A alta reatividade do grupo isocianato pode contribuir para a carga positiva do átomo de carbono no sistema de ligação dupla acumulada de seu grupo –N=C=O, conforme mostrado na Figura 9, pelas estruturas de ressonância de um isocianato aromático (SAWPAN, 2018).

Assim, a deficiência de elétrons no carbono explica a reatividade dos isocianatos para ataque nucleofílico, e por isso, a maioria das reações ocorrem através da ligação C=N como mostrado na Figura 9 (I). A estrutura na Figura 9 (III) torna-se importante quando R é aromático, caso em que a carga negativa do nitrogênio será distribuída por todo o anel benzênico, reduzindo ainda mais a mudança eletrônica no carbono central do isocianato. Esta é também a razão pela qual isocianatos aromáticos como 4,4'-diisocianato de difenilmetileno - (4,4'-MDI) e diisocianato de tolueno (TDI) são mais reativos do que isocianatos alifáticos como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) e diisocianato de 4,4'-hexametileno (HMDI) (Figura 10) (SAWPAN, 2018).



Fonte: Adaptado de SAWPAN (2018).

Como um esboço geral, qualquer grupo retirador de elétrons ligado a R aumentará a carga positiva no carbono, aumentando assim a reatividade do grupo isocianato ao ataque nucleofílico. Por outro lado, os grupos doadores de elétrons diminuirão a reação dos grupos isocianato (SAWPAN, 2018).

2.6. ISOCIANATOS AROMÁTICOS

Os isocianatos mais importantes, cobrindo a maioria das aplicações de poliuretano, são os isocianatos aromáticos: TDI e 4,4'-MDI. O TDI é comercializado usando uma mistura de isômeros 2,4 e 2,6 TDI ou como isômeros puros 2,4 TDI (Figura 10). Os isômeros diferem marcadamente no que diz respeito à sua estrutura, bem como à reatividade. O isômero 2,6-TDI é simétrico em comparação com o isômero 2,4-TDI e, portanto, espera-se que forme estrutura mais cristalina (PIVEC et al., 2017).

A reatividade da posição "orto" no isômero 2,4-TDI é conhecida por ser aproximadamente 12% da reatividade do grupo isocianato na posição "para", devido ao impedimento estérico causado pelo grupo metila. No entanto, quando a temperatura da reação se aproxima 100 °C, os efeitos de impedimento estérico são superados e ambas as posições reagem quase na mesma taxa. Em comparação, os grupos isocianatos no isômero 2,6-TDI, têm reatividades iguais quando ambos os grupos não reagiram. Contudo, após a reação de um dos grupos isocianato, a reatividade do segundo grupo cai por um fator de cerca de três (PIVEC, et al., 2017).

Devido à facilidade de manuseio, estrutura simétrica e alta reatividade, o MDI é o diisocianato mais usado (GUNATILLAKE; MEIJS, 2001). Poliuretanos segmentados de grau médico comercial, como Biomer, ElasthaneTM e ChronoFlex AR, são tipicamente sintetizados a partir de 4,4'-MDI (Figura 10). Diaminas aromáticas cancerígenas e mutagênicas foram relatadas como produtos de degradação de poliuretanos incorporando diisocianatos aromáticos; no entanto, a questão de saber se as concentrações desses produtos de degradação nocivos atingem níveis fisiologicamente relevantes é atualmente não resolvida e fortemente debatida. Embora os poliuretanos preparados a partir de diisocianato de 1,4-butano (BDI) e diisocianato de lisina (LDI) mitiguem o risco associado a produtos de degradação tóxica de poliuretanos MDI, os segmentos duros de poliuretanos preparados a partir desses diisocianatos alifáticos carecem de algumas características estruturais importantes associadas aos segmentos duros baseados em MDI, como anéis aromáticos na cadeia (GUELCHER et al., 2005).



Figura 10 – Alguns dos importantes isocianatos usados na síntese de poliuretanos.

Fonte: PIVEC et al., 2017; PATIL et al., 2021.

2.7. CASCA DE OVO DE GALINHA

A casca de ovo é um exemplo importante de resíduo específico da indústria de processamento de alimentos, que ainda abriga partes utilizáveis quando descartados como resíduos. Como esses resíduos são considerados inúteis, a maioria é descartada em aterros sanitários sem qualquer pensamento de utilização dos resíduos como um material valioso. A gestão desses resíduos apresenta estresses ambientais e econômicos diretos, pois leva ao aumento dos custos de descarte, ao risco de propagação de patógenos, além de odores desagradáveis. A casca de ovo descartada é um incômodo ambiental que gera 8 milhões de toneladas de resíduos por ano em todo o mundo (HEMBRICK-HOLLOMANA et al., 2020).

Apesar das quantidades crescentes de cascas de ovos de galinha descartadas que agravam a poluição do solo, a casca de ovo de galinha pode ser adicionada como material de enchimento em compósitos para melhorar as propriedades mecânicas. É reportado que é constituída de cerca de 95% de carbonato de cálcio na configuração de calcita e 5% de materiais orgânicos como o colágeno tipo X, polissacarídeos sulfatados e outras proteínas orgânicas (MUHAMMAD et al., 2022). Os outros elementos presentes na casca do ovo são MgO (0,83%), SO₃ (0,66%), P₂O₅ (0,43%), Al₂O₃ (0,15%), K₂O (0,08%), SiO₂ (0,07%), Cl₂O₃ (0,06%) e SrO (0,04%) (KAMATH; CHANDRAPPA, 2020).

A carga inorgânica mais comumente usada hoje em dia na fabricação de compósitos é o carbonato de cálcio por ser repelente à água. A fonte mais fácil disponível para o carbonato de cálcio é a casca do ovo de galinha, que é produzida em abundância todos os anos como resíduo. As cascas de ovos, por serem baratas e leves, encontram sua aplicação em materiais de suporte de carga, como a indústria automotiva e outras aplicações estruturais. Assim, vários pesquisadores tem explorado a utilização da casca de ovo de galinha residual como reforço em vários compósitos, para que a resistência dos compósitos seja melhorada e, assim, encontre o caminho para seu descarte (KAMATH; CHANDRAPPA, 2020).

A carga obtida da casca do ovo como fonte de carbonato de cálcio pode ser utilizada com sucesso para modificar materiais poliméricos. A fascinante e desenvolvida estrutura nanoporosa da casca do ovo pode levar a uma complexa interação da casca do ovo moída com matrizes poliméricas. Mais e mais relatórios científicos mostram os resultados do uso de enchimento de ovo biogênico para modificar polímeros. Como resultado, costumam produzir novos materiais biomédicos; sendo possível obter preenchedores para ossos e implantes ou implantes biologicamente neutros quando utilizados (SKÓRCZEWSKA et al., 2022).

2.8. ANFOTERICINA B

A Anfotericina B (Anfo B) é um fármaco poliênico anfifílico, e é atualmente a droga preferida para o tratamento clínico da infecção fúngica. Raramente desenvolve resistência, sendo esta sua maior vantagem no uso clínico. No entanto, a Anfo B apresenta toxicidade renal grave, resultando em grande limitação de sua dosagem clínica, o que afeta a cura efetiva da doença. A toxicidade da Anfo B decorre de sua interação com as membranas celulares de mamíferos. Nas membranas celulares de mamíferos, o colesterol é o principal componente esterol, representando cerca de 30% das moléculas lipídicas totais. Estudos demonstraram que a Anfo B pode facilmente destruir a estrutura da membrana rica em colesterol e afetar a função fisiológica normal da biomembrana. No entanto, o mecanismo de interação entre Anfo B e domínios de membrana ricos em colesterol ainda não está claro, o que é influenciado pelo ambiente da membrana, como pressões de superfície, tipo de íon e sua concentração (WANG et al., 2023).

A Anfo B é o fármaco padrão-ouro atualmente utilizado no tratamento de infecções pulmonares fúngicas e leishmanioses devido ao seu amplo espectro de atividade e baixa resistência. Seu mecanismo de ação baseia-se na ligação seletiva ao ergosterol presente nas membranas plasmáticas das células de fungos e alguns parasitas, como a *Leishmania*. A Anfo B se auto-organiza na membrana, formando poros que levam à perda de pequenos cátions, principalmente K⁺, causando a morte celular. Apesar de sua seletividade para o ergosterol, a Anfo B também pode se ligar ao colesterol presente em células de mamíferos causando toxicidade, em particular nefrotoxicidade, uma vez que as membranas das células renais são ricas em colesterol. A formulação de anfotericina B é desafiadora devido ao seu grande peso molecular (924 KDa), baixa solubilidade aquosa em pH fisiológico (<1mg/L), baixa permeabilidade de membrana (log = 0,95) e sua natureza zwitteriônica e anfifílica associada a uma distribuição assimétrica de seus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos (Figura 11) (SERRANO et al., 2015). Além disso, a estrutura química do Anfo B (C₄₇H₇₃NO₁₇) contém sete ligações duplas conjugadas, portanto atua como um cromóforo forte e pode ser facilmente detectado por espectroscopia UV-Vis (NAYAK; BHATTACHARJEE; CHAUDHARY, 2011; SOTO et al., 2022).

A Anfo B é produzida naturalmente pelo actinomiceto *Streptomyces nodosus*, um excelente antibiótico, isolado em laboratório em 1955 e fabricado pela *Bristol-Myers Squibb* em 1958, sendo aprovado dez anos depois (1965) pela *Food and Drug Administration* (FDA) dos Estados Unidos da América (EUA) como o primeiro agente antifúngico descrito. Quanto à

sua ação antifúngica, a Anfo B causa lise na membrana plasmática do fungo (sítio ativo), causando sua morte devido à interação com o ergosterol formando canais transmembrana, que promovem o efluxo de íons. As propriedades farmacológicas descritas da Anfo B são extensas, entre elas um agente antimicótico e antiparasitário de amplo espectro. É uma das principais drogas prescritas como tratamento de segunda escolha para leishmaniose cutânea, além da Anfo B desoxicolato (formulação convencional) ser a droga de primeira escolha no tratamento contra leishmaniose mucosa (MENESES et al., 2023).



Figura 11 - Estrutura química do fármaco Anfotericina B.

A Anfo B é um pó amarelo, fotossensível e termossensível, com baixa solubilidade em água, solúvel em dimetil sulfóxido e metanol e solubilidade dependente do pH. Atualmente, é comercializada apenas como um pó liofilizado para reconstituição extemporânea antes da administração intravenosa. Devido as limitações apresentadas em seu uso devido à nefrotoxicidade grave com risco de causar insuficiência renal, diversos estudos envolvendo o desenvolvimento de formulações seguras têm sido realizados, com o objetivo de propor uma alternativa menos invasiva (MENESES et al., 2023; PABLO et al., 2023).

2.9. BIOFILME DE CANDIDA ALBICANS EM CATETERES

Os biofilmes são comunidades compactadas de microrganismos, mais frequentemente bactérias, mas também fungos, com resistência aumentada aos mecanismos de defesa imune e agentes antimicrobianos, causando destruição tecidual e disseminação de infecção

Fonte: DAS; DEVARAJAN, 2020.

(PERCIVAL; SULEMAN; DONELLI, 2015). Os microrganismos mais comumente associados à formação de biofilme em cateteres urinários são *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus epidermidis* e *Proteus mirabilis*, enquanto as infecções por cateter venoso são principalmente causadas por *Staphylococci coagulase negativa*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneu moniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis* e espécies de *Candida* (NICOLLE, 2014; NEOH et al., 2017).

O fungo Candida albicans é um patógeno oportunista comum em humanos; sendo o agente causador mais comum de infecção de mucosa e sistêmica, responsável por cerca de 70% das infecções fúngicas em todo o mundo (HU et al., 2023; TALAPKO et al., 2021). Esse fungo é tipicamente caracterizado por sua capacidade de formar biofilmes diferencialmente aderentes na superfície luminal dos cateteres, facilitando assim a entrada na corrente sanguínea (DELANEY et al., 2023). Um biofilme de C. albicans formado em um dispositivo médico atua como um reservatório de células patogênicas e é altamente resistente a drogas e ao sistema imunológico do hospedeiro. O patógeno tem o potencial de se espalhar e causar infecções sistêmicas, que geralmente resultam em taxas de mortalidade clínica mais altas (aproximadamente 30-40%) e são um grande desafio para o diagnóstico e tratamento clínico (GULATI; NOBILE, 2016). O biofilme formado por C. albicans é um sistema de rede densa com estrutura tridimensional complexa, que é composto por um grande número de matriz extracelular, células de levedura, pseudo-hifas e hifas. A estrutura do biofilme pode fazer com que C. albicans tenha uma resistência mais forte a drogas antifúngicas e ao sistema imunológico do hospedeiro do que as células planctônicas. É relatado que a resistência às drogas das células no biofilme é mais de 1000 vezes maior do que a das células planctônicas, o que dificulta o tratamento clínico (LIN et al., 2023).

Enquanto algumas das estratégias antimicrobianas atuais concentram-se na tentativa de erradicar uma infecção já estabelecida, estratégias para prevenir o desenvolvimento de biofilme em cateteres devem ser consideradas primeiro. Assim, as metodologias podem ser categorizadas de acordo o mecanismo de ação: (a) estratégias passivas, compreendendo superfícies anti-incrustantes que repelem microrganismos por meio de modificações físicas/químicas, aumentando a hidrofilicidade da superfície ou introduzindo grupos carregados negativamente; e (b) abordagens ativas que usam revestimentos antimicrobianos capazes de interferir nas vias biológicas. Modificando a fisiologia dos patógenos ou interrompendo sua integridade estrutural, é possível matar os microrganismos nas áreas circundantes e destruir a complexa organização de seus biofilmes. Os revestimentos antimicrobianos também podem ser divididos em revestimentos à base de liberação e à base de contato, conforme ilustrado na Figura 12 (RICARDO et al., 2020).



Figura 12 - Revestimento antimicrobiano para cateteres (a) liberação e (b) morte por contato.

Fonte: Adaptado de RICARDO et al., 2020.

Existe uma abordagem sobre a caracterização das metodologias baseadas em contato e baseadas em liberação, contudo, um dispositivo médico ideal deve desempenhar sua função sem causar efeitos adversos, garantindo a biocompatibilidade e a segurança do usuário. A biocompatibilidade depende das propriedades físicas e propriedades químicas dos cateteres, que são influenciadas pelo material de que são feitos. Os materiais de cateter urinário mais comumente usados incluem borracha de látex, silicone, poli(cloreto de vinila) (PVC), politetrafluoretileno (Teflon) e poliuretano (PU). Devido à sua compatibilidade com a maioria dos medicamentos e baixas taxas de infecção, o poliuretano é o material preferido para cateteres vasculares (ZHANG; KEOGH; RICKARD, 2013).
3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Produção de poliuretano a partir do biopoliol de *Moringa oleifera*, com atividade antifúngica.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair e caracterizar o óleo de sementes de M. oleifera;

- Sintetizar polióis pelo método do ácido perfórmico gerado *in situ*, a partir do óleo de sementes de *M. oleifera*;

- Caracterizar a estrutura química dos polióis utilizando Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de ¹H;

- Sintetizar poliuretanos a partir dos polióis de *M. oleifera*, utilizando os isocianatos TDI e 4,4'-MDI;

- Sintetizar poliuretanos a partir dos polióis de *M. oleifera*, com 4,4'-MDI e a carga de preenchimento casca de ovo de galinha;

- Sintetizar poliuretanos a partir dos polióis de *M. oleifera*, com 4,4'-MDI, carga de preenchimento casca de ovo de galinha e o fármaco Anfotericina B;

- Caracterizar a estrutura química dos poliuretanos;

- Avaliar as propriedades térmicas dos poliuretanos por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);

- Realizar ensaio mecânico de tração dos poliuretanos;

- Avaliar a formação de biofilme de *C. albicans* nos poliuretanos sintetizados a partir dos polióis de *M. oleifera*, com 4,4'-MDI e carga de preenchimento casca de ovo de galinha;

- Avaliar a formação de biofilme de *C. albicans* nos poliuretanos sintetizados a partir dos polióis de *M. oleífera*, com 4,4'-MDI, carga de preenchimento casca de ovo de galinha e o fármaco Anfotericina B;

 Avaliar a morfologia dos poliuretanos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o efeito do fármaco Anfotericina B nas estruturas microscópicas dos biofilmes de *C*. *albicans*;

- Propor um mecanismo de ação do fármaco Anfotericina B nos poliuretanos sintetizados com o fármaco Anfotericina B.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Sementes de *M. oleifera* fonte 1 foram coletadas de plantas cultivadas no campus universitário (Campus do Pici) localizado na cidade de Fortaleza, Ceará/Brasil (3°44'21,4"S 38°34'29,3"L) e sementes de *M. oleifera* fonte 2, da cidade de Petrolina, Pernambuco/Brasil (9°22'47,6"S 40°31'37,4"L). Os respectivos óleos foram nomeados de OMF1 e OMF2. n-hexano, Peróxido de Hidrogênio (39%) e Tolueno (Toluol) PA-ACS 100% marca *Synth*. Diisocianato de tolueno (80% de isômero 2,4-TDI, 99% de pureza), Diisocianato de 4,4'-difenilmetano e Ácido Fórmico \geq 98%, adquiridos da Sigma-Aldrich. Fármaco Anfotericina B, pó liófilo, marca Cristália. Cepa clínica de *C. albicans* resistente ao fluconazol, pertencente à micoteca do Laboratório de Bioprospecção de Moléculas Antimicrobianas (LABIMAN/UFC). Meios RPMI 1640 (Roswell Park Memorial Institute 1640) da Sigma-Aldrich e YND - Extrato de levedura nitrogênio e dextrose, marca Becton Dickinson. Ácido 3-(N-morfolino) propanossulfônico, MOPS, da Sigma- Aldrich). Cascas brancas de ovos de galinha (*Gallus propanos sulfônico domesticus*) obtidas do comércio local da cidade de Fortaleza-CE. Tampão fosfato (pH 7,4) da marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Extração do óleo de Moringa oleifera

As sementes foram coletadas, separadas manualmente da casca e trituradas em liquidificador (Mondial, Power 2i, 400 W). O material triturado foi separado em uma série de peneiras Tyler (20), e utilizada a fração com granulometria próxima de 0,850 mm (ZHONG et al., 2018). Em seguida, aproximadamente 150 g da amostra foram adicionados em um Soxhlet extrator de 2 L (Unividros, Tubarão, SC, Brasil), ligado a um banho de refrigeração em sistema de refluxo a 60 °C por 6 h após a primeira extração, usando n-hexano, proporção líquido : sólido 10 : 1 (ZHONG et al. 2018) (Figura 13). O solvente foi então separado do óleo por evaporação a vácuo. Após evaporação, o OMF2 foi deixado em estufa, à 100 °C, por 2 h (OMONHINMIN et al., 2020).



Figura 13 – Diagrama esquemático da extração do óleo de M. oleifera via Soxhlet.

Fonte: Adaptado de Mofijur et al. (2020).

4.2.2. Síntese dos polióis

O óleo de *M. oleifera* foi pesado em um balão tritubulado de 500 mL, e adicionado o ácido fórmico, lentamente (razão molar de ligações duplas para ácido fórmico 1 : 3), sob vigorosa agitação. Em seguida, peróxido de hidrogênio (29 %, razão molar de ligações duplas para peróxido de hidrogênio de 1:1,5) foi adicionado lentamente usando um funil de adição durante um período de 1 h. Após a adição do peróxido a mistura foi aquecida entre 65 °C e 70 °C durante 4 h. Em seguida, 100 mL de solução de bissulfito de sódio (10 %) foi adicionado para garantir que o processo de hidroxilação fosse interrompido pelo consumo do peróxido. A mistura resultou em duas camadas, que foram separadas e na sequência a porção orgânica foi lavada com água destilada (3 x) e solução de cloreto de sódio saturada (2 x). A água remanescente foi removida por um evaporador rotativo (MONTEAVARO et al., 2005; SHIRKE; DHO-LAKIYA; KUPERKAR, 2019; VENKATESH; JAISANKAR, 2019). Os polióis dos óleos OMF1 e OMF2, foram nomeados de POMF1 e POMF2, respectivamente.

4.2.3. Síntese dos poliuretanos com TDI

Os PUs foram preparados (Figura 14) em recipientes de vidro apropriados, misturando-se o poliol com TDI, razão molar [NCO]/[OH] = 0,4; 0,6; 0,8; 1,0, com o POMF1, e razão molar [NCO]/[OH] = 1,0 e 1,2, com o POMF2. Após adição do TDI ao poliol, as misturas foram agitadas sob aproximadamente 3.000 rpm durante 1 min, em seguida despejadas em moldes de politetrafluoroetileno e deixados em estufa por 24 h, a 60 °C (MONTEAVARO et al.,

2005). Os PUs do POMF1 foram nomeados de PU-POMF1 e os PUs de POMF2 foram nomeados de PU-POMF2.



Figura 14 – Esquema do processo de preparação dos poliuretanos sintetizados com TDI.

Fonte: Adaptado de BARBARA; DOURGES; DELEUZE (2017); JIANG et al. (2020).

4.2.4. Síntese dos poliuretanos com 4,4'-MDI

O MDI foi mantido em freezer até o uso, quando foi deixado em temperatura ambiente em condições secas. A síntese envolveu a mistura do POMF2 com o 4,4'-MDI, préfundidos, razão molar [NCO]/[OH] = 1,0; a uma temperatura relativamente baixa (~ 90 °C). Os componentes foram misturados manualmente, sob aquecimento, chegando à ~ 150 °C, juntamente com 0,5 mL de toluol. Depois a mistura foi despejada em molde de politetrafluoroetileno, projetado para obtenção do material seco na forma de um canudo (simulando o formato de um cateter - Figura 15.a), ou circular (para a avaliação da formação de biofilme - Figura 15.b). A secagem foi em estufa a 60 °C, até peso constante. Para os materiais contendo a carga de preenchimento pó de casca de ovo, o pó foi pesado junto com o poliol, na proporção de 4% em relação a massa do poliol e para os poliuretanos com Anfo B, o fármaco foi misturado ao toluol previamente, em quantidade suficiente para obtenção das concentrações 4 μ g/mL, 32 μ g/mL e 256 μ g/mL (SONNENSCHEIN et al., 2013).



Figura 15 – Moldes de politetrafluoroetileno (a) formato de canudo e (b) formato circular.

Fonte: Autora, 2023.

4.2.4.1. Preparação de casca de ovo em pó

Primeiro as cascas dos ovos cruas foram lavadas com água destilada para remover vestígios de impurezas, e embebidas em água destilada por 24 horas. Após esse período a membrana foi retirada manualmente da casca do ovo e as cascas foram secas em estufa convencional a 105 °C por 18 horas. Um liquidificador doméstico (lâminas de ralar) foi então usado para pulverizar as cascas de ovos secas e o pó resultante foi peneirado (149 μ m, 100 mesh) para obter partículas em pó finamente divididas. O material assim preparado foi utilizado como prenchimento dos PUs (SKÓRCZEWSKA et al., 2022; MAAMOUN et al., 2023).

4.2.4.2. Avaliação da formação de biofilme de Candida albicans

A cepa foi inicialmente semeada em ágar batata (meio sólido) + cloranfenicol e incubada a 35 °C por 24h. Em estágio exponencial de crescimento, esta foi suspensa em meio YND (meio caldo) e incubada por 24 h a 35°C. Depois as células foram centrifugadas (2500 rpm, 5 min) e lavadas três vezes com solução salina (0,85% NaCl), ressuspensas em meio caldo RPMI 1640 (pH 7,0) tamponado com MOPS 0,165 M até que se atingisse turbidez equivalente a 0,5 McFarland (\pm 1,5 x 10⁶ UFC/mL). Alíquotas de 1500 µL do inóculo foram transferidas para uma placa de 24 poços contendo os materiais em cada poço (PU-SCO e PU-CCO; PU-SCO 4, PU-SCO 32, PU-SCO 256 e PU-CCO 4, PU-CCO 32, PU-CCO 256). Poços foram destinados ao controle positivo de crescimento microbiano (material sem Anfo B em contato com cepa + RPMI 1640), e outros para controle negativo de esterilidade do meio de cultura e das peças (material sem Anfo B em contato com RPMI 1640). Previamente ao teste, a esterilidade do material sem Anfo B foi avaliada em meio RPMI 1640. As placas foram incubadas a 35°C durante 24 h e depois foi realizada lavagem dos materiais com solução salina (0,85%)

para a retirada de células não aderidas, e os materiais transferidos para tubos de ensaio contendo 1 mL de solução salina, submetidos a agitação constante durante 1 minuto e 30 segundos, e uma alíquota de 10 μ L semeada em ágar batata com cloranfenicol (COBRADO et al., 2017; RUBINI, HARI, NITHYANAND, 2021). As placas foram incubadas durante 24 h a 35 °C, e as colônias contadas (IWATA et al., 2021). O potencial de inibição da Anfo B na formação de biofilme foi avaliado a partir da comparação do número de colônias dos testes com o controle positivo, e o resultado dado em porcentagem. Os testes foram realizados em 4 replicatas diferentes. Significância estatística dos ensaios analisada através do programa *GraphPad Prism* (versão 6 para *Windows, GraphPad Software*, La Jolla, CA, EUA) por análise de variância unidirecional (ANOVA) e teste de *tukey* (p < 0,05).

4.2.4.3. Visualização das estruturas microscópicas de Candida albicans por MEV

Primeiramente o microrganismo foi suspenso e incubado em caldo YND por 24 h a 35°C, depois as células foram centrifugadas (2500 rpm, 5 min) e lavadas com solução salina três vezes. Depois as células foram resuspensas (0,5 McFarland) em meio caldo RPMI 1640 tamponado com MOPS, e adicionadas a uma placa de 12 poços contendo os PUs produzidos (PU-CCO, PU-CCO 4, PU-CCO 32, PU-CCO 256 e PU-SCO, PU-SCO 4, PU-SCO 32, PU-SCO 256), que foi incubada por 24 h a 35 °C para a formação do biofilme na superfície do material e observação do efeito da Anfo B em biofilme em formação.

As amostras foram fixadas por solução de glutaraldeído 2,5% adicionada de tampão cacodilato de sódio 0,15 M e azul alcian (0,01%) e incubadas durante a noite a 4 °C. Em seguida, foi realizada a desidratação alcoólica (30, 50, 70, 80, 90, 95 e 100% de etanol). Por fim, as amostras foram submetidas à solução de hexametildisilazano para a secagem completa e revestidas com 20 nm de ouro e o biofilme fúngico foi observado utilizando o MEV (RODRIGUES et al., 2023).

4.2.5. Teste de estabilidade hidrolítica

A capacidade de intumescimento dos PUs, PU-SCO 256 e PU-CCO 256 em água e tampão fosfato (pH 7,4) foi estimada pela imersão das amostras por um período total de uma semana em condições ambientes. A taxa de intumescimento das amostras foi examinada imediatamente após as amostras terem sido removidas do meio, usando a seguinte equação:

Intumescimento (%) =
$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} x \, 100$$
 Equação (1)

25

Onde:

Wo = peso inicial do PU; Wt = peso do PU após imersão.

4.2.6. Teste de liberação da Anfotericina B

Para entender se a sensibilidade a *C. albicans* se deu por liberação ou contato, foi realizado um experimento de liberação típico, onde as peças produzidas com o fármaco Anfo B, PU-SCO 256 e PU-CCO 256, foram adicionados ao tampão MOPS (pH 7,4) como meio de liberação, à temperatura ambiente por 24h, conforme o procedimento do teste antibiofilme. Após o período o meio de liberação foi submetido à análise por espectrofotômetro UV-Visível para determinar as quantidades de liberação do medicamento. A concentração do fármaco libertado foi medida a partir dos dados de absorbância a 406 nm utilizando uma curva de calibração derivada da concentração conhecida do fármaco por espectroscopia UV-vis (NAYAK; BHATTACHARJEE; CHAUDHARY, 2011).

4.3.CARACTERIZAÇÕES

4.3.1. Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (GC/MS)

Os óleos extraídos foram analisados por GC/MS SHIMADZU QP-2010 ULTRA, equipado com uma coluna capilar (5%-fenil)-metilpolissiloxano (DB-5) (30 m × 0,25 mm), usando hélio como gás de arraste (em fluxo taxa de 0,6 mL/min) em modo *splitless* (volume de injeção 1 μ L, de soluções de 1 mg/mL com acetato de etila). A temperatura do forno foi inicialmente ajustada em 120 °C e programada em 10 °C/min até 300 °C, depois mantida por 10 min. As temperaturas do injetor e do detector foram, respectivamente, 250 °C e 300 °C. O analisador quadrupolo foi ajustado para ionização eletrônica (EI) e escaneado em uma faixa entre 50 a 450 m/z.

4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar média ponderada (Mw) e a massa molar média numérica (Mn) dos polióis foi determinada usando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC, marca Varian), com detector de índice de refração RID-10A, utilizando pré-coluna e duas colunas em série Phenomenex-GPC/SEC linear 7,8 x 300 mm, 5 μ m, fase móvel de THF a 40 °C, fluxo de 1 mL.min⁻¹, tempo de fluxo de 25 min. As amostras foram preparadas em tetrahidrofurano (THF) na concentração de 1 mg.mL⁻¹, solubilizadas sob agitação constante por 60 min e depois

filtradas em membrana Milipore® 0,45 µm. O volume de amostra injetada foi de 20 µL e a curva padrão foi de poliestireno com Mw conhecido (de $1,22 \times 10^3$ a $6,25 \times 10^5$ g.mol⁻¹).

4.3.3. Índice de Hidroxilas

O Índice de Hidroxilas (IH) dos polióis foi determinado por titulação de acordo com a norma ASTM D1957-86. Utilizando um erlenmeyer de boca sinterizada dissolveu-se 2,0 g de poliol em 5 mL de solução previamente preparada de piridina mais anidrido acético (3:1). Para fazer o branco foi utilizado apenas 5 mL da solução. Em outro erlenmeyer, foi pesado aproximadamente 1,1 g dos polióis para determinação do Índice de Acidez (IA), seguido da adição de 10 mL de piridina. Os erlenemyers foram conectados a condensadores e refluxados em banho a 100°C durante 60 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 mL de água destilada em cada um dos frascos e mantidos sob aquecimento por mais 10 minutos. Os tubos foram retirados do banho e resfriados à temperatura ambiente. Foram adicionados 25 mL de álcool n-butílico e 1 mL de solução etanólica de fenolftaleína em cada um dos tubos. Finalmente todas as amostras foram tituladas com solução alcoólica de KOH 0,5 mol.L⁻¹, até o surgimento de uma cor rosa. O índice de hidroxila das amostras foi calculado a partir da Equação (2):

Índice de OH =
$$\frac{B + \left(\frac{S \times A}{c}\right) - V}{S} \times N \times 56,1$$
 Equação (2)

Onde:

B = volume de solução de KOH utilizado para titulação do branco (mL);

S = peso da amostra utilizada na análise de IH (g);

A = volume de solução de KOH utilizado para verificação do IA (mL);

C = peso da amostra utilizada na análise de IA (g);

N =concentração molar da solução KOH utilizada para titulação (mol.L⁻¹).

4.3.4. Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez seguiu a norma AOCS *Official Methods* Cd 3a-63, onde em um frasco de erlenmeyer de 125 mL foram medidos aproximadamente 0,2 gramas de amostra. Neste recipiente, foi adicionada uma gota de solução etanólica do indicador fenolftaleína 1% (m/v) e 2,5 mL da mistura dos solventes: éter etílico e etanol (2:1). Depois, cada amostra foi titulada com a solução padronizada de KOH padronizada (~ 0,1M), até aparecimento da coloração rosa. Todas as amostras e o branco foram analisadas em triplicata. Para calcular o índice de acidez (IA) utilizou-se a equação 3:

Índice de acidez =
$$\frac{(V_A - V_B)}{m_a}$$
 x N x 56,1 Equação (3)

Onde:

VA = volume de solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL); VB = volume de solução de KOH gasto na titulação do branco (mL); N = concentração da solução padronizada de KOH (mol.L⁻¹).

m = é a massa de amostra em gramas (g).

4.3.5. Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo do OMF e POMF2 foi realizada pelo método da (AOCS, 1995) AOCS Cd 1-25. Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionadas massas aproximadas de 0,25 g de amostra (OMF2). Em seguida, foi adicionado 20 mL de ciclohexano. A esta mistura, foram adicionados 25 mL da solução de *Wijs* e, imediatamente após a adição, o recipiente foi tampado e armazenado em ambiente escuro por 30 minutos. Decorrido o tempo, foram adicionados 20 mL de solução aquosa de KI 15% (m/v) e 100 mL de água destilada recém fervida e fria. A mistura obtida foi titulada com uma solução de Na₂S₂O₃ 0,1 mol.L⁻¹, previamente padronizada, adicionando o titulante gradualmente sob agitação magnética, até o desaparecimento da cor amarela. Neste momento, foi adicionado 1-2 mL de solução de amido 5 g.L⁻¹ e a titulação continuou até o desaparecimento da cor azul. Foi conduzida, simultaneamente, a determinação do branco. As amostras foram analisadas em triplicata. O índice de iodo das amostras foi calculado a partir da seguinte equação:

Índice de Iodo =
$$\frac{(B-S) \times N \times 12,69}{P}$$
 Equação (4)

Onde:

B = volume de titulante utilizado para o branco (mL);

S = volume de titulante utilizado para a amostra (mL);

N = normalidade da solução de Na₂S₂O₃ (mol.L⁻¹);

P = massa da amostra (g).

4.3.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H

Os óleos e polióis obtidos foram submetidos a análise de RMN de ¹H (8 transientes) em um Espectrômetro Avance DRX 500 MHz (Bruker). 20 mg da amostra foi dissolvida em 0,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl₃) e os espectros foram analisados usando o software MestReNova.

4.3.7. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras de óleo, polióis, e PUs não curados, foram obtidos em espectrômetro 620-IR (Varian) no modo de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de seleneto. A varredura foi realizada no intervalo de 4000 a 600 cm⁻¹.

Para as amostras de PUs curados, os espectros de infravermelho FTIR foram realizados em espectrômetro Modelo 16 PC (Perkin Elmer) em pastilhas de KBr, no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.3.8. Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica das amostras de óleo, poliol e PUs foi analisada utilizando equipamento de análise termogravimétrica/térmica Shimadzu® DTG - 60H diferencial operando em atmosfera inerte de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, vazão de 40 mL.min⁻¹, com faixa de aquecimento de 25 - 1000 °C. Aproximadamente 4,52 \pm 0,32 mg de óleo, 6,54 \pm 0,85 mg de poliol e 7,46 \pm 0,32 mg de PU foram usados em um suporte de alumina como uma amostra de porta.

4.3.9. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC das amostras de óleo, poliol e PUs foram realizadas em equipamento modelo DSC Q20 (TA Instruments) na Embrapa Agroindústria Tropical de Fortaleza. As curvas de DSC para os PUs sintetizados com TDI foram obtidas na faixa de temperatura de - 90 a 250 °C, sob atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A faixa utilizada para os PUs sintetizados com 4,4'-MDI e a carga de preenchimento casca de ovo foi o resfriamento até - 80 °C e, posteriormente, aquecimento até 200 °C. Após isoterma de 2 minutos, resfriamento até - 80 °C e novamente aquecimento até 200 °C. Analisouse também o 4,4'-MDI e o fármaco Anfotericina B, com resfriamento até -50 °C e depois aquecimento a uma velocidade constante de 10 °C.min⁻¹, até 90 °C. Após isoterma de 2 minutos, resfriamento até -80 °C e novamente aquecidas até 90 °C.

4.3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas da superfície dos poliuretanos obtidos foram realizadas utilizando um Quanta-450 FEG (FEI) a 10 kV em *stubs* sobre adesivo de carbono, na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. As amostras foram metalizadas em um equipamento Q150T ES (Quorum) com aplicação de uma camada de ouro (20 nm). As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico em 100x, 200x, 1.000x e 10.000x.

4.3.11. Ensaio Mecânico de tração

O ensaio de tração dos poliuretanos obtidos foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaios, marca EMIC, modelo DL3000. A velocidade de ensaio utilizada foi de 10 mm/min e as células de carga utilizadas foram de 500 N. Os corpos de prova foram cortados em forma de haltere (Figura 16) com um comprimento de 15 mm e uma largura de seção estreita de 2 mm.





Fonte: Adaptado de SUN; DI; LIU (2021).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. OBTENÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA

O aspecto visual dos óleos de sementes de *M. oleifera* fonte 1 (OMF1) e fonte 2 (OMF2) estão apresentados na Figura 17. Conforme Ghazali; Mohammed (2011) o óleo extraído da semente de *M. oleifera* é líquido à temperatura ambiente e de cor amarelo pálido. Contudo, o OMF2 apresentou uma cor mais escura, que segundo Zhong et al. (2018), um óleo mais laranja pode ser devido à reação de Maillard ocorrida durante o aquecimento. De fato, o OMF2 obtido após evaporação do hexano, foi deixado secar em um forno a 100 °C por aproximadamente 2 h e resfriado em dessecador antes de uso posterior (OMONHINMIN et al., 2020). Esse procedimento foi adotado porque o OMF1 não mostrou estabilidade em função do tempo de armazenamento, vindo a apresentar opalescência e formação de precipitado.

Figura 17 – Aspecto visual dos óleos de *M. oleifera* obtidos (a) OMF1, (b) OMF2 e (c) mudança de cor do OMF1.



Fonte: Autora, 2022.

Os fosfolipídios consistem em uma estrutura de glicerol, com dois ácidos graxos e um grupo fosfato polar, que por sua vez pode estar associado a outros compostos contendo grupos amino, hidroxilas e aminoácido (colina, etanolamina, serina) ou um açúcar (inositol) conforme apresentado na Figura 18. Estes lipídios polares estão presentes nas membranas das células vegetais, que são coextraídos juntamente com triglicerídeos neutros durante a extração de sementes usando hexano (YARA-VARÓN et al., 2017). Os fosfolipídios são solúveis em óleo, mas se tornam insolúveis na presença de água, assim, os fosfolipídios podem funcionar como antioxidantes naturais em óleos brutos, mas podem sedimentar durante o armazenamento, devido a formação de agregados coloidais e precipitados (LEHTINEN et al., 2017).

Figura 18 – Estrutura química de um fosfolipídio exemplificado por 1-palmitoil-oleoil-sn-glicero-3-fosfocolina e possibilidade de diferentes grupos polares como fosfatidiletanolamina (FE), fosfatidilglicerol (FG), fosfatidilserina (FS) e fosfatidilinositol (FI).



Fonte: DRESCHER; HOOGEVEST, 2020.

Os rendimentos médios dos óleos foram de $45,21 \pm 0,68$ % para o OMF1 e $40,32 \pm 0,50$ % para o OMF2. Wiltshire et al. (2022) mostraram que o rendimento médio do óleo da estação seca foi menor ($34,68 \pm 0,19$ %), enquanto o óleo da estação chuvosa apresentou um aumento no rendimento (para $38,00 \pm 0,22$ %). Petrolina-PE está localizada em uma vegetação de floresta seca (Caatinga), no semiárido brasileiro (BSAR), que é caracterizado pela escassez hídrica e alto índice de evapotranspiração real (Etr) na maior parte de sua área, embora também existam locais com abundância de água superficial, como a região agrícola irrigada (LIMA et al., 2021). Essa pode ser a explicação para menor valor no rendimento, em relação ao OMF1 obtida da cidade de Fortaleza - CE, localizada na costa atlântica, na região Nordeste, com um total anual de precipitação de 1200 - 1400 mm, com média de aproximadamente 200 mm/mês durante a estação chuvosa (janeiro-julho) (SOUSA et al., 2015).

O rendimento do OMF2 foi mais próximo dos valores encontrados na literatura (38 %), para extração de óleo de sementes de *M. oleifera* utilizando o solvente n-hexano, em sistema do tipo Soxhlet (SAUCEDO-POMPA et al., 2018; OMONHINMIN et al., 2020). Esse resultado inferior pode ser devido ao aquecimento que o OMF2 foi submetido após extração, para garantir maior eficiência da retirada de água, evitando assim a precipitação dos fosfolipídios hidratáveis, insolúveis em óleo (que podem ser removidos por centrifugação) (CHEW; TAN; NYAM, 2017). Tendo em vista a ocorrência do OMF1 e sabendo-se que a composição do óleo de *M. oleifera* é rica em fosfolipídios (BELO et al., 2019).

A acidez do OMF1 foi de 28,70 mg KOH/g de óleo e a acidez do OMF2 foi de 26,00 mg KOH/g de óleo. O índice de acidez mede a presença de ácidos graxos livres gerados

por hidrólise ou por oxidação. O aumento do valor da acidez nos óleos da estação chuvosa é provavelmente devido às reações de hidrólise que podem ser aceleradas pelo alto teor de umidade na semente (MOREIRA et al., 2020; WILTSHIRE et al., 2022).

A Tabela 2 apresenta a composição de ácidos graxos dos óleos, OMF1 e OMF2 obtidos, determinada por GC-MS. Conforme Wiltshire et al. (2022) a fração de ácidos graxos insaturados foi maior que a da saturada para os dois óleos, OMF1 e OMF2, sendo o ácido oleico o principal ácido graxo. Os ácidos graxos predominantes para Zhong et al. (2018) também foram o ácido oleico (66,28% - 68,36%), seguido pelos ácidos palmítico (6,36% - 6,68%) e behênico (5,89% - 6,32%). Contudo, para o OMF1 e OMF2, o segundo ácido graxo mais abundante foi o ácido behênico, de acordo com Moreira et al., (2020) e Owon et al. (2021). O alto teor de ácido behênico é a razão pela qual o óleo é conhecido comercialmente como óleo "Ben" ou "Behen" (LEONE et al., 2016).

		OME1	OME?	Leone et al.,	Zhong et al.,	Omonhinmin et al.,
		UNIF I	OMF 2	2016	2018	2020
Ácidos gravos	Símbolo	Composição	Composição			
Actuos graxos	SIIIDOIO	(% em peso)	(% em peso)			
Mirístico	C14:0	-	-	0,11	-	0,5
Palmítico	C16:0	5,12	8,35	6,41	6,42	7,9
Palmitoleico	C16:1	Traço	1,94	1,41	1,57	2,5
Esteárico	C18:0	5,38	7,48	5,03	5,78	4,5
Oleico	C18:1(9)	78,32	60,55	73,56	68,36	67,3
Linoleico	C18:2	-	-	0,83	0,94	-
Linolênico	C18:3	-	-	0,36	-	1,1
Araquídico	C20:0	3,22	-	3,32	6,29	5,5
Gadoleico	C20:1	1,55	5,39	1,79	1,68	-
Beênico	C22:0	6,40	9,85	6,04	6,29	4,1
Lignocérico	C24:0	Traço	1,81	0,54	-	-
\sum Saturado	-	20,12	32,88	22,88	27,45	28,0
\sum Insaturado	-	79,87	67,11	76,76	72,55	70,9
\sum Poliinsaturado	-	-	-	0,36	-	1,1

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos (%) dos óleos de *M. oleifera* obtidos, OMF1 e OMF2.

Fonte: Autora, 2022.

As características agroclimáticas da área de cultivo e da variedade *M. oleifera* cultivada podem ser a causa de algumas diferenças na composição de ácidos graxos do óleo. No entanto, a presente composição de ácidos graxos mostra que os óleos de semente de *M. oleifera* obtidos, se enquadram na categoria de óleos de alto teor oleico e contém uma alta proporção de ácidos graxos monoinsaturados em relação aos saturados (AGM/AGS) (LEONE et al., 2016).

5.2. OBTENÇÃO DO POLIOL

Os polióis obtidos dos óleos, OMF1 e OMF2, foram nomeados de POMF1 e POMF2, respectivamente (Figura 19). Enquanto o POMF1 se apresentou como líquido claro e bastante viscoso, o POMF2 foi sólido ceroso branco à temperatura ambiente (LI; LUO; HU, 2015).



Figura 19 – Polióis obtidos dos óleos de *M. oleifera* (a) POMF1 e (b) POMF2.

Fonte: Autora, 2022.

Os polióis são geralmente altamente viscosos (quando poliméricos) a sólidos (quando de baixo peso molecular) à temperatura ambiente, devido às ligações de hidrogênio. Conforme Pan; Webster (2012), a conversão dos grupos epóxi em grupos hidroxila aumenta a viscosidade devido ao aumento das ligações de hidrogênio, no entanto, a oligomerização pode levar a um aumento significativo na viscosidade dos polióis.

Além disso, Kong et al. (2013) explica que maiores graus de hidrólise resultam em um produto com maior teor de hidroxila e menor viscosidade, enquanto a oligomerização resulta em menor teor de hidroxila e maior viscosidade. Desse modo, acredita-se que a viscosidade mais baixa do POMF1 se deva a maior grau de hidrólise e menor grau de oligomerização.

A fim de comparação e cálculos da razão molar [NCO]/[OH] utilizadas nas reações de polimerização, foi realizada a verificação do índice de hidroxila dos polióis precursores: POMF1 171,06 mg KOH/g de amostra e POMF2 176,97 mg KOH/g de amostra. O resultado de índice de acidez dos respectivos polióis foi: 1,82 mg KOH/g de poliol e 0,47 mg KOH/g de poliol. O POMF2 apresentou resultado de índice de iodo 1,29 g de I₂/100 g de poliol (e do seu respectivo óleo 69,72 g de I₂/100 g óleo).

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E POLIÓIS

5.3.1. Espectroscopia no Infravermelho dos óleos e polióis obtidos

A técnica ATR-FTIR foi empregada para confirmar qualitativamente a conversão bem-sucedida dos óleos de *M. oleifera* fonte 1 e fonte 2 (OMF1 e OMF2) em seus respectivos polióis (POMF1 e POMF2). Para o espectro do OMF1 (Figura 20.a), as principais bandas dos grupos funcionais de triglicerídeos puderam ser claramente observadas. As bandas em 2923 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C–H assimétrico e simétrico e a deformação angular C–H dos grupos –CH₂–, respectivamente. O sinal forte em 1743 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C=O dos grupos éster do triglicerídeo. A banda de absorção fraca (um ombro) em 3008 cm^{-1} correspondeu ao alongamento C–H de C=C–H alifático, enquanto a banda muito pequena em 1656 cm^{-1} foi atribuída à vibração de alongamento C=C em conformação cis. Além disso, o estiramento C–O de grupos éster pode ser observado em 1161 cm^{-1} (EKKAPHAN et al., 2016).



Figura 20 – Espectros de FTIR (a) OMF1 (b) POMF1.

Fonte: Autora, 2022.

Na figura 20.b é apresentado o espectro de FTIR do POMF1 preparado, onde a presença das bandas em 3451 cm⁻¹ e 1726 cm⁻¹ da vibração de estiramento do grupo hidroxila e estiramento carbonila do grupo éster, respectivamente, confirmaram a formação de polióis de poliéster (ENDERUS; TAHIR, 2017).

A presença de hidroxila no poliol foi também refletida pelas bandas de transmitância em números de onda de 1101 cm⁻¹, devido ao estiramento de hidroxila de álcool secundário. O estiramento da carbonila em 1743 cm⁻¹ atribuído à presença da ligação éster do óleo de moringa foi ligeiramente deslocado para 1726 cm⁻¹ no espectro do poliol (CONTRERAS et al., 2020; JAYAVANI et al., 2017). As bandas de absorção em 2852cm⁻¹ e 2922 cm⁻¹ estão associadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de ligações C–H em grupos metileno presentes em cadeias alifáticas e grupos terminais de metila (HEJNA et al., 2016; NACAS; CHINELLATO; DOS SANTOS, 2019). Em 1377 cm⁻¹ é apresentada uma banda de absorção característica para deformação angular no plano de CH₂ e ligação C–H dos grupos –CH₃ e 1464 cm⁻¹ às ligações C–H nos grupos –CH₂– e C–OH. Na faixa de 1050-1170 cm⁻¹, podem ser observadas várias bandas de absorção características para vibrações C–O–C de grupos éter e éster, que está relacionado à estrutura do poliol preparado (BOROWICZ; PACIOREK-SA-DOWSKA; ISBRANDT, 2020; HEJNA et al., 2016). A formação do poliol é também verificada pelo desaparecimento dos sinais em 1656 cm⁻¹ e 3008 cm⁻¹, que estão relacionados à insaturações das cadeias de ácidos graxos (QUIRINO et al., 2015). O desaparecimento de ligações duplas em 3008 cm⁻¹ indicou a conclusão da reação (CVETKOVIĆ et al., 2008).

O espectro de FTIR do OMF2 (Figura 21.a) exibiu as características moleculares comuns do óleo de *M. oleifera*: bandas extensas em 2922 cm⁻¹ e 2952 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos de C–H (CH₂); uma banda entre 1743 cm⁻¹ e 1710 cm⁻¹, referente à vibração de estiramento do grupo éster de carbonila (C = O); e uma banda em 1463 cm⁻¹ em relação à ligação C = C. A banda em 1160 cm⁻¹ é atribuída aos ésteres e representa trechos assimétricos das ligações C–C(=O), –O e O–C–O. A banda em 721 cm⁻¹ é devido à deformação assimétrica do grupo CH₂ (WILTSHIRE et al., 2022).

Moreira et al. (2020) explica que devido à acidez relativamente alta do óleo de M. oleifera (28,7 mg KOH/g), é possível verificar a pequena banda em 1710 cm⁻¹ referente à vibração de estiramento de carbonila do ácido carboxílico. Contudo, no OMF1 essa banda é nitidamente mais intensa em relação ao OMF2. Wiltshire et al. (2022) mostra que a presença de água nos extratos de estação chuvosa promoveu aumento de ácidos graxos livres devido à reação de hidrólise. A água (um nucleófilo fraco) ataca a ligação éster dos triacilgliceróis gerando mono-diacilgliceróis, além do glicerol e dos ácidos graxos livres.





Fonte: Autora, 2022.

O sinal distinto em 3004 cm⁻¹ é causado pelo estiramento C–H das ligações cisolefínicas (–HC = CH–). Uma banda pouco intensa ocorreu em 1656 cm⁻¹ devido ao estiramento C=C das cis-olefinas. Além disso, as bandas sobrepostas na faixa de 1463-1377 cm⁻¹ são devidas à combinação dos modos de deformação dos grupos metila e metileno. Bandas de absorção de deformação angular fora do plano C–H de CH₂ em 1238 cm⁻¹ e 1160 cm⁻¹. A banda mais intensa na extremidade inferior do espectro em 721 cm⁻¹ foi atribuída à combinação de vibração angular e a deformação fora do plano do metileno em olefinas (FU et al., 2021).

O espectro de FTIR (Figura 21.b) mostrou que o POMF2 foi formado. O desaparecimento das duplas ligações (3004 cm⁻¹) indicando o sucesso da reação, e o aparecimento da banda do grupo hidroxila (3435 cm⁻¹) é evidente no espectro. As vibrações de estiramento e absorção de vibrações de flexão do anel oxirano C–O–C não foram identificadas em 823 cm⁻¹ e 856 cm⁻¹, bem como no POMF1 (Figura 17.b) (DANOVA; TARIGAN; -, E., 2016; KIR-PLUKS et al., 2018; BAGNI; GRANADOS; REBOREDO, 2019; COMAN et al., 2021). A banda de estiramento C=O dos grupos ésteres, bastante intenso em 1741 cm⁻¹ evidencia o alto teor de estruturas de éster de triglicerídeos (KIRPLUKS et al., 2018), a presença deste sinal antes e depois da epoxidação confirma que a estrutura dos triglicerídeos foi estável e não foi afetada durante esta reação (KURAŃSKA et al., 2019).

A figura 22 apresenta a sobreposição dos espectros de FTIR dos dois polióis (POMF1 e POMF2), onde é evidente o sinal de hidroxila maior no POMF2. Kirpluks et al. (2018) explica que o aumento na intensidade desta banda correlaciona-se com o aumento do valor de OH do poliol obtido. Além disso, a banda de estiramento C–O dos grupos éter em 1070 cm⁻¹ também foi mais perceptível no espectro de FTIR do POMF2, assim como em

1100 cm⁻¹ da reação de abertura do anel epóxi, mesmo os sinais estando sobrepostos e não podendo serem separados sem mais deconvolução da banda (CVETKOVIĆ et al., 2008; KIR-PLUKS et al., 2018; COMAN et al., 2021).



Figura 22 – Espectros de FTIR dos polióis POMF1 e POMF2.

5.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os pesos moleculares do POMF1 e POMF2 foram determinados como peso molecular médio numérico (Mn) e como peso molecular médio ponderal (Mw) em relação aos padrões de poliestireno e o índice de polidispersidade (PDI) foi calculado de acordo com PDI = Mw/Mn (LAUBE et al., 2017) (Tabela 3).

Amostra	Tempo de Migração (min)	Mn (Dalton)	Mw (Dalton)	Área (%)	PDI
POMF1					
Fração 01	15,894	3677	3735	2,9853	1,01587
Fração 02	16,730	1599	1671	26,5932	1,04491
Fração 03	18,193	460	470	8,0665	1,02243
Fração 04	19,665	137	143	21,1918	1,04151
Fração 05	20,601	60	61	41,1633	1,01372
POMF2					
Fração 01	16,706	1797	1820	3,9743	1,01257
Fração 02	17,247	1067	1078	2,9294	1,01001
Fração 03	18,201	477	486	8,6346	1,01794
Fração 04	19,683	136	138	4,4653	1,01409
Fração 05	20,776	51	54	79,9964	1,03966

Tabela 3 – Resultados de GPC dos polióis obtidos, POMF1 e POMF2.

Fonte: Autora, 2022.

Fonte: Autora, 2022.

Os cromatogramas GPC de ambos os polióis foram multimodais (Figura 23). Ao comparar os cromatogramas verificou-se que a quantidade relativa de oligômeros de ordem superior (no tempo de retenção inferior) é maior no POMF1 (Figura 23.b) em relação ao POMF2 (Figura 23.a), determinada pela porcentagem de área do cronograma de GPC obtido para as amostras (KONG et al., 2013).



Kong et al. (2013) mostra que a oligomerização é uma reação colateral comum da hidroxilação de óleos epoxidados que resulta em polióis com baixa funcionalidade e alta viscosidade. Os possíveis mecanismos para a formação de oligômeros são complexos, em geral, podem ser um bi-produto, de reações de transesterificação (Figura 24.a), e devido à polimerização por abertura de anel do grupo epóxido (Figura 24.b), onde grupos hidroxila secundários recémformados também podem reagir com epóxidos, como mostram Pan; Webster (2012) e Caillol et al. (2012).

No presente estudo, o fato de que a maior quantidade de oligômeros foi observada no POMF1, sugere que a polimerização do grupo epóxido foi a reação secundária predominante.



Figura 24 – Possíveis reações colaterais produzindo oligômeros durante a reação de abertura do anel epóxido de um triglicerídeo, utilizando ácidos.

Fonte: CAILLOL et al. (2012).

5.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear dos óleos e polióis obtidos

A Figura 25 mostra o espectro de RMN de ¹H do OMF1. Este espectro contém os sinais típicos dos espectros de óleos vegetais, desenhados de **a** à **h** que representam diferentes tipos de hidrogênio e seus sinais correspondentes (LOPES et al., 2010).





Fonte: Autora, 2022.

O sinal **h** entre 0,86 e 0,89 ppm resulta da sobreposição dos tripletos do hidrogênio metil terminal (CH₃) dos ácidos oleicos.

O sinal **g** ocorreu por sobreposição dos sinais do hidrogênio metilênico (CH₂)n. Os deslocamentos químicos desses átomos de hidrogênio estão localizados entre 1,22 e 1,42 ppm.

Os sinais **d** e **f**, como multipletos, estão relacionados ao hidrogênio metilênico nas posições α (–OCO–CH₂; 2,33-2,38 ppm) e β (–OCO–CH₂–CH₂; 1,52–1,70 ppm), respectivamente, em relação ao grupo acil.

O sinal **e**, como multipleto, entre 1,94 e 2,14 ppm situa-se o hidrogênio alílico em relação à ligação dupla (-CH₂-CH=CH).

O sinal **c**, como dois dupletos dupletos, situados entre 4,10 e 4,32 ppm, é atribuído a átomos de hidrogênio nos átomos de carbono 1 e 3 da fração glicerol ($-CH_2OCOR$), enquanto o sinal **b**, como multipleto em 5,20-5,26 ppm, refere-se ao átomo de hidrogênio do carbono metínico no mesmo grupo (CHOCOR).

O último sinal se sobrepõe ligeiramente com um multipleto correspondente ao sinal **a** (5,26-5,40 ppm), que é atribuído ao hidrogênio olefínico (–CH=CH–).

A Figura 26 mostra o espectro de RMN de ¹H do OMF2. Este espectro contém os mesmos sinais típicos apresentados no espectro do OMF1 (Figura 25), com sinais correspondentes.



Figura 26 – Espectro de RMN de 1 H do OMF2.

Fonte: Autora, 2022.

A hidroxilação dos óleos, OMF1 e OMF2, pelo método do ácido perfórmico gerado *in situ*, para obtenção dos respectivos polióis, POMF1 e POMF2, foi verificada pela técnica de RMN de ¹H e os espectros são apresentados nas figuras 27 e 28.



Figura 27 – Espectro de RMN de ¹H do POMF1.

Fonte: Autora, 2022.



Figura 28 – Espectro de RMN de ¹H do POMF2.

Fonte: Autora, 2022.

Nestes espectros (Figuras 27 e 28), observou-se que o sinal referente a região de insaturação entre 5,26 e 5,40 ppm desapareceu, relacionado a absorção de hidrogênio de olefina do material de partida e o sinal correspondente ao hidrogênio metínico da fração glicerol entre 5,20 e 5,26 ppm (ROOCH₂)₂CH(OOR) permaneceu (MONTEAVARO et al., 2005; LOPES et al., 2010; CHAN et al., 2021).

Os picos típicos para o grupo epóxi são geralmente encontrados na faixa de 2,8 a 3,2 ppm, assim, espera-se que após a abertura do anel do óleo epoxidado, os picos em torno de 2,9 ppm desapareçam e surja um singleto em torno de 3,1 ppm devido ao próton ligado ao grupo hidroxila (UPRETY et al., 2017). Esse resultado se apresentou mais evidente para o POMF2, conforme apresentado na Figura 25, confirmando uma melhor conversão do óleo em poliol para o POMF2, em relação ao POMF1.

Além disso, outras principais mudanças observadas foram o aparecimento de sinais de hidrogênio atribuídos ao grupo formiato (HCOO–, 8,15 ppm) e prótons metínicos ligados aos grupos hidroxila (–CH(OH)), e formiato (–CH(OCOH)), entre 3,8-4,2 ppm) e a ausência do sinal atribuído ao hidrogênio bis-alílico (1,94-2,14) (MONTEAVARO et al., 2005; LOPES et al., 2010; JAYAVANI et al., 2017).

5.3.4. Termogravimetria dos óleos e polióis obtidos

A análise termogravimétrica dos óleos de *M. oleifera* extraídos (OMF1 e OMF2), foi realizada para caracterizar os estágios de decomposição e estabilidade térmica. A curva termogravimétrica (TGA) (Figura 29.a) e sua derivada (DTG) (Figura 29.b), mostram a decomposição em quatro estágios térmicos (MOREIRA et al., 2020).

Para o OMF1, o primeiro evento térmico inicia-se em aproximadamente 30 °C, terminando em 113 °C, onde uma perda de massa de 0,48 % observada, está associada à volatilização da água contida no óleo. Para o OMF2 esse evento ocorre na faixa de 66 °C e 130 °C, com perda de massa de 0,70 %. Barbosa et al. (2020) também descreve uma segunda etapa de degradação entre 181 °C e 405 °C com perda de massa igual a 93,03 %. Aproximadamente nessa faixa, ocorreram dois eventos para o OMF1 e OMF2, que somam uma perda de massa de 91,21 % e 93,00 %, respectivamente.



Figura 29 – Curvas (a) TGA e (b) DTG dos óleos de M. oleifera obtidos.

Fonte: Autora, 2022.

Bhutada et al. (2016) descreve duas etapas para essa faixa de maior decomposição, uma entre 130 °C e 300 °C, devido à decomposição da matéria orgânica, provavelmente os componentes proteicos, presentes no óleo de *M. oleifera*; e na outra, o restante de perda de massa ocorre entre 300 °C e 428 °C, com decomposição da maior parte dos componentes do óleo, que provavelmente incluem ácidos graxos, por exemplo o ácido oleico, que tem ponto de ebulição de 360 °C. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos para o OMF1 e OMF2, contudo, com percentuais de perda de massa diferentes, resumidos na Tabela 4.

		OMF1	OMF2
1º avanta	Faixa* (°C) / Tpeak (°C)	32 - 113 / 67,67	66 - 130 / 77,75
1 evento -	Perda de massa (%)	0,48	0,70
2º overto	Faixa* $(^{\circ}C) / T_{peak} (^{\circ}C)$	113 - 290 / 247,62	130 - 319 / 249,90
2 evento -	Perda de massa (%)	25,39	23,84
3º ovonto	Faixa* $(^{\circ}C) / T_{peak} (^{\circ}C)$	290 - 380 / 351,25	319 - 489 / 375,02
5 evento	Perda de massa (%)	30,56	69,15
1º overte	Faixa* $(^{\circ}C) / T_{peak} (^{\circ}C)$	380 - 483 / 430,06	489 - 612 / 489,25
4 evento	Perda de massa (%)	35,26	5,50
5° overto	Faixa* $(^{\circ}C) / T_{peak} (^{\circ}C)$	483 - 590 / 532,81	-
5 evento -	Perda de massa (%)	8,63	-

Tabela 4 – Valores da TGA e DTG dos óleos de M. oleifera obtidos.

*Faixa de temperatura do evento.

Fonte: Autora, 2022.

O terceiro estágio, Barbosa et al. (2020) explica que está associado à decomposição das impurezas existentes nos constituintes do óleo, apresentando perda de massa de 6,54% em temperaturas entre 405 °C e 500 °C. Esse percentual aproximado de perda de massa, vai ocorrer

num quinto evento apresentado para o OMF1 (8,63 %) e no quarto evento apresentado para o OMF2 (5,50 %).

Maciel et al. (2020) avaliou o comportamento dos óleos de *M. oleifera* obtidos, baseando-se na presença de dois eventos de degradação de massa observados nas curvas DTG. A primeira etapa, entre 30 °C e 170 °C, é atribuída à umidade, considerando que essa perda pode ser atribuída também à descarboxilação de ácidos e à volatilização de hidrocarbonetos de baixo peso molecular. O segundo evento, entre 170 °C e 430 °C, foi caracterizado pela maior degradação de massa dos óleos. Esta etapa está associada à perda de ácidos, hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos de diferentes classes químicas de alta massa molar presentes nos óleos, conforme visto para o OMF1 e OMF2.

As diferenças entre as curvas termogravimétricas do OMF1 e OMF2 verificam a heterogeneidade das amostras, uma vez que os intermediários formados são uma mistura de vários componentes (BHUTADA et al., 2016), especialmente pela diferença na quantidade de ácidos carboxílicos de peso molecular maior, que se degradam em temperaturas mais elevadas (MACIEL et al., 2020). Além disso, Garcia et al. (2007) explica que os resultados de estabilidade térmica podem estar relacionados ao grau de insaturação dos ácidos graxos que constituem os óleos. Normalmente, quanto maior a quantidade de insaturação, menor é a estabilidade térmica, devido o menor ponto de ebulição dos ácidos graxos insaturados em comparação com seus equivalentes saturados, e por isso supõe-se que as maiores quantidades de ácidos graxos saturados no OMF2 (Tabela 2) podem aumentar a estabilidade térmica desse óleo e deslocar o processo de perda de massa para temperaturas mais altas.

As análises térmicas dos polióis, POMF1 e POMF2, também foram realizadas. As perdas de massa com suas respectivas curvas derivadas estão presentes na Figura 30.



Figura 30 – Curvas (a) TGA e (b) DTG dos polióis de M. oleifera obtidos.

Fonte: Autora, 2022.

As curvas mostram praticamente as mesmas etapas de decomposição térmica, mas as perdas de massa ocorrem em diferentes faixas de temperatura (CONTRERAS et al., 2020). É visto que as decomposições do POMF1 e do POMF2 ocorrem em quatro etapas, consecutivas e simultâneas, em diferentes faixas de temperatura (CONTRERAS et al., 2020). De acordo com Contreras et al. (2020), os processos de decomposição dos polióis ocorrem numa faixa de até 600 °C, contudo, a DTG do POMF2 apresenta um possível quinto e sexto evento, chamado por Contreras et al. (2020) de feição, que pode ocorrer em temperatura mais elevada, associada a um estágio de degradação dos grupos hidroxila presentes no poliol (Figura 29.b). ABRIL-MI-LÁN et al. (2018) corrobora com essa explicação, sugerindo que esse resultado pode ser devido à maior presença de grupos hidroxila no POMF2 em relação ao POMF1. Os dados da DTG para essa feição presente no POMF2, entre 495 °C e 579 °C, revelam uma perda de massa de 5,22% (Tabela 5). A perda de peso total para ambos os polióis foi de cerca de 98%, enquanto os óleos se degradaram completamente (ABRIL-MILÁN et al., 2018).

As primeiras etapas são atribuídas aos resíduos da síntese de poliol e a principal decomposição ocorre em torno de 380 °C com uma perda de massa associada de 83% (CON-TRERAS et al., 2020). O mesmo acontece para o POMF1 e o POMF2, contudo essa perda é menor, de 73,07 % e 60,16 %, tendo em vista a diferença dos óleos de origem.

		POMF1	POMF2
1º avanta	Faixa* (°C) / Tpeak (°C)	48 - 120 / 89,62	27 - 106 / 65,77
1 evento	Perda de massa (%)	1,08	1,36
2º avanta	Faixa* (°C) / Tpeak (°C)	169 - 297 / 249,88	106 - 199 / 157,87
	Perda de massa (%)	19,19	2,98
3º avanta	Faixa* (°C) / Tpeak (°C)	297 - 481 / 374,67	199 - 318 / 282,87
5 evento	Perda de massa (%)	73,07	28,69
1º avanta	Faixa* (°C) / T _{peak (°C)}	481 - 614 / 538,72	318 - 495 / 411,11
4 evento	Perda de massa (%)	5,48	60,16
5° avanta	Faixa* (°C) / Tpeak (°C)	-	495 - 579 / 515,01
5 Evento	Perda de massa (%)	-	5,22

Tabela 5 - Valores da TGA e DTG dos polióis de M. oleifera obtidos.

*Faixa de temperatura do evento.

Fonte: Autora, 2022.

O mecanismo de degradação do segundo e terceiro estágio provavelmente pode estar relacionado a um processo de decomposição semelhante ao esqueleto dos respectivos óleos (Figura 31). Além disso, pode haver estágios de degradação associados a uma decomposição térmica secundária sobreposta à reação principal, perceptíveis para os dois polióis (CONTRE-RAS et al., 2020).



Figura 31 – Curvas de (a) DTG OMF1 - POMF1 (b) DTG OMF2 - POMF2.

Fonte: Autora, 2022.

Conforme Moreira et al. (2020) a T_{onset} é a temperatura em que o evento térmico ocorre e T_{peak} é a temperatura em que a taxa de decomposição é máxima. As tabelas 4 e 5 apresentam os valores T_{onset} e T_{peak} para os óleos e polióis obtidos, respectivamente. Os resultados da análise térmica por TGA, sob atmosfera de nitrogênio, mostram que as amostras de óleo obtidas apresentam significativa estabilidade térmica, e que houve um aumento da estabilidade térmica após a modificação do óleo de *M. oleifera*, conforme os dados para os polióis.

5.3.5. Calorimetria diferencial dos óleos e polióis obtidos

As curvas DSC para os óleos vegetais e polióis obtidos são apresentadas na Figura 32.



Figura 32 – Termogramas de DSC dos óleos e polióis obtidos.

Fonte: Autora, 2022.

Podemos mostrar a evolução dos óleos para os correspondentes polióis e ver que os termogramas de DSC dos polióis, POMF1 e POMF2, diferiram significativamente. As temperaturas primárias de cristalização e fusão dos materiais analisados são apresentadas na Tabela 6.

	OMF1					OMF2				
	a	b	c	d	e	a'	b'	c'	d'	e'
Tonset	-48,69	-20,87	+4,86	+17,36	+192,15	-29,95	-18,03	- 1,19	+162,24	-
T_{peak}	-37,43	-10,04	+10,37	+24,00	+189,59	-28,80	-8,54	+8,90	+177,36	-
T_{offset}	-27,65	-3,46	+13,14	+27,95	+203,56	-18,03	-1,19	+15,64	+178,19	-
	POMF1					POMF2				
	а	b	с	d	е	a'	b'	c'	d'	e'
T_{onset}	-46,00	-24,44	+22,04	+47,00	-	-42,92	+20,01	+42,39	+70,43	+101,37
T_{peak}	-36,82	+12,78	+35,00	+47,41	-	-32,07	+38,71	+53,42	+73,41	+107,40
T_{offset}	-24,44	+22,04	+35,49	+56,92	-	-23,97	+42,39	+60,09	+80,67	+126,63

Tabela 6 – Dados dos termogramas de DSC dos óleos e polióis obtidos.

T_{peak}, temperatura de pico (ABDULKARIM, et al., 2005).

Fonte: Autora, 2022.

OMF1 e OMF2 registraram temperaturas de fusão que aumentaram após modificação. Com relação à temperatura de cristalização, OMF1 atingiu o valor mais alto em torno de – 10 °C (COMAN et al., 2021). Para Zhong et al. (2018), o sinal em cerca – 10 °C nos óleos refere-se aos triacilgliceróis contendo principalmente resíduos de ácidos graxos saturados que foram cristalizados. O evento a cerca de – 30 °C indica a cristalização da maioria dos triacilgliceróis com resíduos de ácidos graxos insaturados. No OMF1 são 79,87 % de ácidos graxos monoinsaturados e no OMF2 67,11 %. Esta mudança na composição, ou seja, menor quantidade de insaturados no OMF2 resulta em valor mais alto para o T_{peak} mais intenso (– 8,54 °C) (SHARMA et al., 2009). Marikkar; Ghazali, (2011) mostram que moléculas triinsaturadas de triacilglicerol, tendem a cristalizar em temperaturas tão baixas quanto – 52,66 °C, isso pode ser considerado como uma provável razão pela qual o óleo de *M. oleifera*, que é rico em moléculas triinsaturadas de triacilglicerol, apresentou uma forte transição de cristalização de DSC abaixo de – 40 °C para OMF1.

Múltiplas transições foram observadas durante o ciclo de resfriamento e aquecimento do experimento, principalmente nos polióis, POMF1 e POMF2. Verificou-se que mais variação nos resultados foi observada no ciclo de resfriamento do que no ciclo de aquecimento. Contudo, Sharma et al. (2009) também explica que em estudo anterior, em um experimento de aquecimento, as curvas DSC foram afetadas, influenciando na forma do sinal e causando mais variações nos resultados. Abdulkarim et al. (2005) mostra que os resultados obtidos com regime de aquecimento e resfriamento com o DSC mostraram pequenas diferenças no comportamento de fusão e cristalização para as amostras de óleo devido a taxa de varredura de temperatura convencional baixa (5 °C/min). No entanto, as diferenças são eliminadas usando uma taxa de varredura mais rápida de 100 °C/min (HyperDSCTM).

Os resultados para o OMF1 e OMF2 contêm o mesmo perfil de aquecimento apresentado por Abdulkarim et al. (2005), usando a taxa de varredura convencional (10 °C/min), com um sinal principal b e b' e dois pequenos de ombro a, c e a', c' para ambas as amostras de óleo, OMF1 e OMF2, respectivamente. Os sinais de ombro a e a' representaram a temperatura de fusão de cristais instáveis do triacilglicerol de baixo ponto de fusão que fundiu prematuramente. Os cristais de triacilglicerol insaturados de baixo ponto de fusão mais estáveis fundiram a uma temperatura mais elevada, mostrados como eventos b e b'. Abdulkarim et al. (2005) explica que a resolução incompleta dos sinais foi devido à recristalização dos cristais instáveis de triacilglicerol de baixo ponto de fusão, pois as taxas de varredura lentas permitem a fusão de cristais instáveis que recristalizam em formas de cristal mais estáveis quando a temperatura é elevada, que de outra forma teriam formado eventos separados.

As temperaturas de início (T_{onset}) e de compensação (T_{offset}), que indicam o início e o fim do processo de fusão, nas duas amostras de óleo analisadas usando a varredura de 10 °C/min variaram, mas as temperaturas de pico (T_{peak}) para os principais eventos nas duas amostras foram semelhantes. A variação na temperatura inicial e de compensação foi provavelmente em função, também, das mudanças que ocorrem na amostra devido à taxa de varredura lenta (ABDULKARIM et al., 2005). Para os polióis, a ocorrência de diferentes temperaturas de cristalização é atribuída a diferentes polimorfos cristalinos, podendo ser devido à presença de oligômeros na composição (COMAN et al., 2021). Ambos os polióis acompanharam o comportamento semelhante aos respectivos óleos, com temperatura de fusão e cristalização maior para o POMF2, apresentada em sinais mais amplos (GU; KONAR; SAIN, 2012).

5.4. SÍNTESE DOS POLIURETANOS COM TDI

As amostras de PU obtidas após a reação de polimerização estão apresentadas na Figura 33. Os três PUs do POMF1 (Figura 33.a-c) apresentaram o mesmo aspecto, transparentes, alterando apenas a cor, mais escura, à medida que a razão [NCO]/[OH] aumentou. Nessa mesma crescente, percebeu-se também que o material foi tornando-se menos flexível.

O PU-POMF1-0,4 (Figura 34) não solidificou, devido a razão molar [NCO]/[OH] ser inferior a necessária para a produção da matriz polimérica (QUIRINO et al., 2015). A cor desse material, embora tenha a razão [NCO]/[OH] menor, ficou mais escura porque após 24 h, à 60 °C, deixamos por mais 24 h à 100 °C, para termos a certeza de que a temperatura estivesse ou não influenciando na polimerização.

Os dois PUs do POMF2 (Figura 33.d,e), apresentaram-se opacos e mais rígidos, em comparação aos PUs do POMF1; e brancos, conforme o poliol precursor, POMF2 (Figura 33.b). Esses PUs foram submetidas a vácuo antes da cura para a possível retirada das bolhas.

Figura 33 – Aspecto visual dos poliuretanos pós cura (a) PU-POMF1-0,6, (b) PU-POMF1-0,8, (c) PU-POMF1-1,0, (d) PU-POMF2-1,0 e (e) PU-POMF2-1,2.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 34 – Amostra do poliuretano PU-POMF1-4,0 após 24 h sob aquecimento.



Fonte: Autora, 2022.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS POLIURETANOS SINTETIZADOS COM TDI

5.5.1. Espectroscopia no Infravermelho dos poliuretanos sintetizados com TDI

A conversão bem-sucedida de POMF1 em PU com proporções molares variáveis de [NCO]/[OH] foi verificada por espectroscopia FTIR. As figuras 34.a e 34.b comparam os espectros dos PUs, PU-OMF1-0,4 e PU-OMF1-1,0 logo após a síntese (linha verde) e depois de 24 h em estufa (linha preta), à 60 °C. Essa comparação foi realizada para verificar se o tempo e a temperatura utilizados para a cura foram suficientes para a polimerização efetiva dos materiais.

O espectro do PU-OMF1-0,4 após 24 h (Figura 35.a), mostrou-se quase que inalterado, em comparação ao respectivo espectro antes da cura. No entanto, Borrero-López;

Valencia; Franco (2020) explicam que a banda larga de absorção em 3429 cm⁻¹ (Figura 35.b), que aparece com o progresso da cura, é atribuída à vibração de estiramento do N–H, que confirma a formação de uretano e uréia. Para Borrero-López; Valencia; Franco (2020), outra banda que também suporta a ocorrência dessas reações é aquela encontrada na faixa de 1745 cm⁻¹ a 1600 cm⁻¹, correspondendo à vibração de estiramento de grupos carbonila em diferentes ambientes e/ou componentes químicos, ou seja, grupos carbonila em triglicerídeos do óleo de moringa e/ou grupos carbonila livres ou ligados em segmentos de uretano e uréia. Acrescenta também que o processo de cura também pode ser monitorado quantitativamente levando em consideração a intensidade da banda de absorção de isocianato livre normalizado com as bandas de absorção de metileno em 2900 cm⁻¹ e 2855 cm⁻¹.





Fonte: Autora, 2022.

Outra observação é que nenhum sinal apareceu em 2274 cm⁻¹ para o grupo de vibração –NCO– aromático e em 3530 cm⁻¹ para o grupo de vibração de estiramento –OH, confirmando a ausência do grupo –NCO– e –OH no PU-POMF1-1,0 (Figura 34.b); mostrando que o poliol poliéster esteve totalmente envolvido na síntese de PU. Portanto, a ausência dessas duas bandas confirma que todos os grupos –OH presentes no poliol modificado foram consumidos com isocianato para formar uma ligação de uretano no PU-POMF1-1,0, mostrando-nos que a razão [NCO]/[OH] maior que 0,4 seja mais apropriada para a obtenção de PU efetivamente polimerizado (SHIRKE; DHOLAKIYA; KUPERKAR, 2019; SUN; DI; LIU, 2021). Os espectros dos PUs, PU-OMF1-0,6 e PU-OMF1-0,8, apresentaram o mesmo perfil do PU-POMF1-1,0.

A Figura 36 apresenta os espectros de PU-POMF2-1,0 e PU-POMF2-1,2 sobrepostos, que conforme as aproximações à descrição de Thakur; Karak (2013): as mais importantes características para PUs são a presença de bandas em 1060-1090 cm⁻¹ (vibrações de estiramento C–N), 1140-1175 cm⁻¹ (vibrações de estiramento C–O), 1557-1580 cm⁻¹ (estiramento C–N e deformação angular N–H), 1601-1635 cm⁻¹ (vibração de estiramento C=C), 1720-1730 cm⁻¹ (vibrações de estiramento C=O do grupo uretano), 2859-2950 cm⁻¹ (vibrações de estiramento de CH₂ simétrico e anti-simétrico) e 3430 cm⁻¹ (O–H livre e vibrações de estiramento N–H do grupo uretano). Para Shirke; Dholakiya; Kuperkar (2019), as bandas próximas a 735 cm⁻¹ e 1610 cm⁻¹ mostram a presença do grupo de flexão aromática –C=C– do TDI. Assim, a formação da ligação de uretano, –NH–C(=O)–O– nos PUs, PU-POMF2, também foi confirmada (THAKUR; KARAK, 2013).



Figura 36 – Espectros FTIR dos poliuretanos obtidos do POMF2.

Fonte: Autora, 2022.

Para os PUs obtidos do POMF1, seguimos com as caracterizações somente dos PUs na razão [NCO]/[OH] = 0,6; 0,8 e 1,0.

5.5.2. Termogravimetria dos poliuretanos sintetizados com TDI

As curvas TGA e DTG para os PUs do POMF1 são apresentadas na Figura 37. Os dados relevantes estão resumidos na Tabela 7. Todas as curvas exibiram um processo de degradação térmica em três estágios (CHAN et al., 2021).



Figura 37 – Curvas (a) TGA e (b) DTG dos poliuretanos obtidos do POMF1.

Tabela 7 - Valores da TGA e DTG dos poliuretanos do POMF1.

	1° evento		2° evento		3° evento		
	Faixa [*] (°C)/T _{peak}	% **	Faixa [*] (°C)/T _{peak}	% **	Faixa [*] (°C)/T _{peak}	% **	% res.
PU-POMF1-0,6	96-303/268	11,19	303-459/378	76,43	459-606/522	11,57	0,81%
PU-POMF1-0,8	170-332/296	18,74	332-509/407	59,74	509-658/585	11,25	10,27%
PU-POMF1-1,0	191-428/291	20,02	428-504/403	58,55	504-666/594	11,01	10,42%

*Faixa de temperatura do evento **Perda de massa **Fonte:** Autora, 2022.

Na primeira etapa de degradação dos PUs, a taxa termogravimétrica diminuiu com a redução do índice de isocianato antes de 350 °C, o que foi atribuído à decomposição de porções uretano de PU, portanto, acompanhada com a liberação de produtos derivados do TDI. Na segunda etapa, a taxa de perda de massa térmica aumentou com a redução do índice de isocianato de 350 °C para 450 °C, aproximadamente, o que foi atribuído principalmente à decomposição das cadeias de hidrocarbonetos do poliol. A decomposição próxima a 470 °C refere-se as reações de reticulação irregulares. A terceira etapa de degradação térmica com perda de massa na faixa de 10 - 12 % refere-se ao material residual. Devido ao aumento do índice de isocianato nos reagentes, o que leva a mais reações de reticulação nos últimos estágios de decomposição térmica, resulta no aumento do resíduo final, portanto, quanto menor o índice de isocianato, menor o percentual residual (% res., Tabela 7) (GAIKWAD, et al., 2015; FENG et al., 2019; PATIL et al., 2020; CHAN et al., 2021).

Em geral, a estabilidade térmica dos PUs depende fortemente dos grupos uretanos por unidade de volume, por isso observou-se um aumento na perda de massa inicial em função do aumento da quantidade de grupos uretanos (VENKATESH; JAISANKAR, 2019). Oitenta por cento de perda de massa ocorreu a 433 °C, 446 °C e 458 °C, para PU-POMF1-0,6; PU-POMF1-0,8 e PU-POMF1-1,0, respectivamente.

As análises de TGA e DTG dos PUs obtidos do POMF2 estão apresentadas na Figura 38 e os dados correspondentes estão resumidos na Tabela 8.



Figura 38 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos poliuretanos obtidos do POMF2.

Os dois PUs também apresentaram três etapas padrão de degradação. Primeiro a degradação das ligações de uretano, em seguida os polióis contribuíram para a degradação em temperaturas mais altas e terceira, posterior degradação dos fragmentos produzidos após a segunda etapa (ZHANG; DING; KESSLER, 2014).

Conforme apresentado na Tabela 8, ambos PUs exibiram perdas de massa aproximadas. Contudo, comparando os PUs que tem a mesma proporção [NCO]/[OH]=1,0, a saber, PU-POMF1-1,0 e PU-POMF2-1,0, a perda de massa no primeiro estágio foi próxima, mas nas outras faixas os dados apontam para uma menor estabilidade térmica do PU-POMF2-1,0. FANG et al. (2016) explica que seria devido a maior termolabilidade do poliol precursor, POMF2, porém, os resultados apontaram para uma maior estabilidade dele em relação ao POMF1.

	1° evento		2° evento		3° evento		
	Faixa(°C) [*] /T _{peak}	%**	Faixa(°C)/Tpeak	%	Faixa(°C)/Tpeak	%	% res.
PU-POMF2-1,0	216-322/274	20,60	322-498/386	63,48	498-644/558	13,94	1,98
PU-POMF2-1,2	217-321/279	20,32	321-505/394	67,96	505-650/585	9,83	1,89

Tabela 8 – Valores obtidos da TGA e DTG para os poliuretanos do POMF2.

*Faixa de temperatura do evento **Perda de massa. **Fonte:** Autora, 2022.

Fonte: Autora, 2022.

Além disso, a temperatura da taxa máxima de decomposição (T_{Peak}), ainda na Tabela 8, segue a mesma tendência, maior para os PUs obtidos do POMF1. Comparando, a amostra PU-POMF1-1,0 (T_{peak} 291°C, 403°C e 594 °C; Tabela 7) é aquela com maior estabilidade térmica, em relação a amostra PU-POMF2-1,0 (T_{peak} 274 °C, 386 °C e 558 °C; Tabela 8), menos estável termicamente, sugerindo que ocorreu um maior grau de reticulação nos PUs advindos do POMF1, conforme explica Contreras et al. (2020).

As temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) dos PUs, do POMF1 e do POMF2, estão apresentadas na Tabela 9, mais altas para PU-POMF1-1,0 em comparação ao PU-POMF2-1,0.

Tabela 9 - Temperaturas iniciais de degradação dos poliuretanos, POMF1 e POMF2.

		Tonset (°C)				Tonset (°C)	
PU	1° evento	2° evento	3° evento	PU	1° evento	2° evento	3° evento
POMF1-0,6	230,37	344,64	530,53	POMF2-1,0	233,71	252,82	522,49
POMF1-0,8	254,60	358,27	543,41	POMF2-1,2	238,87	360,20	537,88
POMF1-1,0	258,36	359,84	542,50				

Fonte: Autora, 2022.

5.5.3. Calorimetria exploratória diferencial dos poliuretanos sintetizados com TDI

A análise de DSC das amostras de PUs do POMF1 foram conduzidas para observar sutis mudanças de fase causadas pelo efeito da adição de TDI nos PUs. As curvas de DSC obtidas são apresentadas na Figura 39.

Figura 39 - Termogramas de DSC dos poliuretanos obtidos do POMF1.



Fonte: Autora, 2022.
Uma das características distintivas dos PUs é a disposição dos segmentos duros e moles que podem ser encontrados em suas macromoléculas (SHIRKE; DHOLAKIYA; KU-PERKAR, 2019). O grupo uretano no PU atua como um domínio duro que aumenta as propriedades térmicas do material, enquanto a longa cadeia polimérica atua como um segmento mole na estrutura (SHIRKE; DHOLAKIYA; KUPERKAR, 2019). Os segmentos moles e duros podem atuar como estruturas independentes e por isso pode aparecer tanto transições de segunda ordem (Tg) quanto fusão de segmentos moles (Tms) ou fusão de segmentos duros (Tmh) nas curvas DSC (POPESCU et al., 2010). Os PUs segmentados são tipicamente caracterizados por três transições relacionadas à transição vítrea do segmento mole, a transição vítrea do segmento duro e a fusão da fase dura (YEMUL; PETROVIĆ, 2014).

As curvas de DSC do PU-POMF1-0,8 e do PU-POMF1-1,0 mostram três transições: uma transição vítrea em - 18,45 °C e - 18,83 °C (Tg₁), uma fusão endotérmica em 69,18 °C e 70,61 °C e uma segunda transição em 122,41 °C e 129,93 °C (Tg₂), respectivamente. A Tg₁ é devido ao segmento mole e a Tg₂ é devido ao segmento duro. A observação de uma fusão endotérmica sugere que durante o resfriamento após o primeiro aquecimento, o segmento macio pode ter sofrido cristalização parcial. A tendência para a cristalização de segmentos moles juntamente com temperaturas de transição vítrea bem separadas implicaria pureza de fase e morfologia de fase segregada (JAMES; JAYAKRISHNAN, 2007). Shirke; Dholakiya; Kuperkar (2019) mostram que a existência de duas Tgs sugere que há segregação de fase dos domínios dos segmentos mole e duro, relatado em estudos recentes de caracterizações térmicas e morfológicas analisando as relações estrutura-propriedade de PU.

Para confirmar se o evento da fusão endotérmica é derivado da fase mole ou da dissociação das ligações de hidrogênio na fase dura, percebe-se que o gráfico do POMF1 mostra um sinal endotérmico com um mínimo (T_{peak}) na temperatura de - 36,82 °C (Tabela 6). O resultado leva à conclusão de que a primeira endotérmica está ligada à fusão da fase cristalina na região da fase mole, devido à fusão das cadeias de ácidos graxos. A fusão do segmento duro é devido à fusão dos segmentos TDI, à temperaturas mais elevadas (GU; KONAR; SAIN, 2012; MIZERA et al., 2018).

As curvas de DSC mostraram claramente que o PU cuja proporção [NCO]/[OH] = 0,6 não apresenta o mesmo perfil apresentado para os PUs de proporção [NCO]/[OH] = 0,8 e 1,0. Isto pode ser devido a menor quantidade de pontos de reticulação quando utilizou uma menor quantidade de TDI (SHIRKE; DHOLAKIYA; KUPERKAR, 2019), o que significa dizer que pode não ter ocorrido uma reticulação tão bem-sucedida no PU-POMF1-0,6. Para Paraskar;

Prabhudesai; Kulkarni (2020) a ligação de hidrogênio intermolecular de PUs resulta em reticulação bem-sucedida, diminuindo a mobilidade da cadeia e aumentando o valor da Tg. A maior quantidade de isocianato para produção de PU-POMF1-1,0, pode ter facilitado as reações secundárias, contribuindo também para um valor de Tg mais alto, comparado a PU-POMF1-0,8 com menor proporção de reticulação, conforme explica Gu; Konar; Sain (2012).

Para os PUs obtidos do POMF2 os resultados de DSC foram inconclusivos a partir dos termogramas obtidos (Figura 40).



Figura 40 – Termogramas de DSC dos poliuretanos obtidos do POMF2.

5.5.4. Microscopia eletrônica de varredura dos poliuretanos sintetizados com TDI

A microscopia eletrônica de varredura das superfícies dos PUs obtidos, PU-POMF1 (Figura 41) e PU-POMF2 (Figura 42), mostrou diferenças morfológicas e topográficas; poros de diâmetro não uniformes, bolhas e sulcos variaram em tamanho e quantidade.

A superfície do PU-POMF1-0,6 (Figura 41.a-c) apresenta muitos sulcos, enquanto nas superfícies do PUs, PU-POMF1-0,8 (Figura 41.d-f) e do PU-POMF1-1,0 (Figura 41.g-i), ocorre a presença maior de bolhas, de formato liso e esférico, que foram mais fortemente eclodidas no PU-POMF1-1,0. É geralmente admitido que a água, presente no poliol, reage predominantemente com o isocianato para dar dióxido de carbono (CO₂) no estágio inicial da reação (REIGNIER et al., 2019); o que explica a presença das bolhas nos materiais obtidos.

Fonte: Autora, 2022.

Na porção contínua dos três PUs obtidos do POMF1, mostrou uma superfície plana e homogênea; contudo, no PU-POMF1-1,0 apresentou em maior quantidade, estruturas granulares mais claras, sugestivas de artefatos residuais do material (MOURA NETO et al., 2019).

Figura 41 – Imagens de MEV dos poliuretanos obtidos do POMF1: (a-c) superfície do PU-POMF1-0,6; (d-f) superfície do PU-POMF1-0,8; (g-i) superfície do PU-POMF1-1,0.



Fonte: Autora, 2022.

Os PUs obtidos do POMF2, PU-POMF2-1,0 e PU-POMF2-1,2, apresentaram diferenças significativas na morfologia das superfícies externa e lateral. O PU-POMF2-1,0 (Figura 42.a-b) apresentou uma superfície mais rugosa irregular, com suaves fissuras, enquanto o PU-POMF2-1,2 (Figura 42.d-e) mostrou uma superfície mais áspera. Uma estrutura de célula fechada aparente pode ser observada no PU-POMF2-1,2 (Figura 42.d) (CEREJO et al., 2011; WU et al., 2019). Na lateral deles (Figura 42.c e Figura 42.f) ocorre a presença de poços, formados pelas estruturas de bolhas que se formaram durante a liberação de CO₂, que estão mais interligados e com maior presença de furos no PU-POMF2-1,2, quando comparado ao PU-POMF2-1,0 (WANG et al., 2021; YU et al., 2022). **Figura 42** – Imagens de MEV dos poliuretanos obtidos do POMF2: (a,b) superfície do PU-POMF2-1,0; (c) lateral do PU-POMF2-1,0; (d,e) superfície do PU-POMF2-1,2; (f) lateral do PU-POMF2-1,2.



Fonte: Autora, 2022.

5.5.5. Ensaio Mecânico de Tração dos poliuretanos sintetizados com TDI

As propriedades mecânicas dos PUs obtidos do POMF1 e do POMF2 foram medidas por ensaios de tração. As curvas de tensão-deformação são mostradas na Figura 43. Resistência à tração, módulo de elasticidade (módulo de Young), tensão de ruptura e alongamento de ruptura, obtidos a partir dessas curvas estão resumidas na Tabela 10. Os módulos de elasticidade foram extraídos de 0 a 5% de tensão. A natureza linear das curvas tensão-deformação também significa que o módulo de elasticidade dos materiais na região inicial do gráfico, é semelhante ao módulo de elasticidade em outras regiões (ZHEN et al., 2021).



Figura 43 - Curvas tensão-deformação dos poliuretanos PU-POMF1 e PU-POMF2.

Fonte: Autora, 2022.

Os módulos de elasticidade correlacionam-se linearmente com as razões [NCO]/[OH]. Relações [NCO]/[OH] mais altas levam a módulos de elasticidade mais altos (material menos elástico), consistente com as funções esperadas de segmentos duros e macios (ZHEN et al., 2021). Pode-se ver que os valores de [NCO]/[OH] afetam as propriedades mecânicas, e à medida que o valor [NCO]/[OH] dos PUs aumentou, a resistência à tração foi melhorada. No entanto, em comparação com a resistência à tração, o alongamento na ruptura dos PUs diminuiu gradualmente com o aumento do valor de [NCO]/[OH], tornando os PUs mais rígidos (TRAN et al., 2018; SHEN, et al., 2019; SUN; DI; LIU, 2021).

Dai et al. (2020) explica que há duas razões principais para este resultado. Por um lado, pode-se explicar que quando o valor de [NCO]/[OH] aumenta, o grau de reticulação das cadeias moleculares do PU será aumentado e a interação das cadeias moleculares se tornará mais forte, assim, a resistência à tração do PU é melhorada e o alongamento na ruptura tornase menor. Por outro lado, com o aumento do valor de [NCO]/[OH], o teor de segmento duro da cadeia molecular do PU aumentará, acarretando a rigidez dos PUs, melhorando a resistência à tração. Em contraste com isso, o teor de segmento macio diminui com o aumento do valor de [NCO]/[OH], o que pode refletir na flexibilidade dos PUs, reduzindo o alongamento de ruptura.

	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elastici- dade (MPa)	Tensão de rup- tura (MPa)	Alongamento de rup- tura (%)
PU-POMF1-0,6	0,493±0,113	0,018±0,001	$0,481\pm0,108$	123,46±10,63
PU-POMF1-0,8	$1,005\pm0,170$	$0,048 \pm 0,002$	1,001±0,176	61,64±22,80
PU-POMF1-1,0	1,453±0,266	0,083±0,018	$1,425\pm0,240$	54,62±7,97
PU-POMF2-1,0	0,438±0,073	$0,014\pm0,001$	$0,427{\pm}0,073$	200,17±8,45
PU-POMF2-1,2	$1,744\pm0,260$	0,068±0,019	1,731±0,246	127,00±2,51

Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos poliuretanos, PU-POMF1 e PU-POMF2.

Fonte: Autora, 2022.

Uma possível explicação para a grande diferença no alongamento de ruptura entre os correlatos PU-POMF1-1,0 e PU-POMF2-1,0, é a diferença na distribuição de oligômeros entre os dois polióis. KONG et al. (2013) explica que os compostos oligoméricos no poliol podem atuar como plastificantes na rede de PU, dando origem a um maior alongamento de ruptura.

5.6.1. Espectroscopia no Infravermelho

Para a síntese dos poliuretanos sintetizados com o isocianato 4,4'-MDI, fez-se uso do POMF2. Os espectros de FTIR dos materiais de partida, 4,4'-MDI, pó de casca de ovo de galinha, e Anfotericina B, são apresentados inicialmente, nos tópicos 5.6.1.1 a 5.6.1.3.

5.6.1.1. Espectroscopia no Infravermelho do 4,4'-MDI

No espectro do 4,4'-MDI (Figura 44), o sinal devido às vibrações de estiramento do grupo isocianato –N=C=O é observado em 2281 cm⁻¹, o que concorda com os valores da literatura (KAYA; AVC, 2012).



Figura 44 – Espectro de FTIR do 4,4'-MDI.

Fonte: Autora, 2023.

O espectro revela outros sinais específicos, como o da ligação de C–C aromático, observado em 1522 cm⁻¹ (ISWANTO et al., 2023). O sinal em 1607 cm⁻¹ foi atribuído às vibrações de estiramento C=C da estrutura do MDI (AN et al., 2019).

5.6.1.2. Espectroscopia no Infravermelho da casca de ovo de galinha

As informações sobre as vibrações de deformação axial e deformação angular dos grupos funcionais nas cascas de ovos de galinha mostra um sinal distinto em 712, 874, 2516, 3296 cm⁻¹ (Figura 45). Um sinal intenso da partícula da casca do ovo é observado em 1418 cm⁻¹, o que pode estar fortemente associado à presença de minerais carbonáticos na matriz da casca do ovo. O sinal observado em 3296 e 2516 cm⁻¹ pode ser atribuído à presença do alongamento do grupo hidroxila do álcool (–OH) e do grupo hidrogênio ácido (–OH), respectivamente. Existem também dois sinais observáveis em 712 e 874 cm⁻¹, que estão associados à deformação no plano e à deformação no plano externo, respectivamente, indicando a existência de carbonato de cálcio (CaCO₃). As bandas em 2980 e 2874 cm⁻¹ representam a vibração C–H, indicando a existência de camadas orgânicas, construídas a partir de aminoácidos, nas cascas dos ovos. As bandas em 1800 e 1656 cm⁻¹ correspondem ao C=O e alongamento do grupo carbonila (amida), respectivamente (TIZO et al., 2018).





Fonte: Autora, 2023.

5.6.1.3. Espectroscopia no Infravermelho da Anfotericina B

Como pode ser visto na Figura 46, o espectro da Anfo B exibe uma forte banda de vibrações de estiramento simétrico e assimétrico em torno de 3410 cm⁻¹, característica de mo-

léculas de Anfo B ligadas por hidrogênio. Além disso, a banda de absorção em 1645 cm⁻¹ representa a vibração de estiramento de C=O, como um ombro de alta frequência (CHHONKER et al, 2014).





Fonte: Autora, 2023.

O espectro da Anfo B pura exibiu ainda as bandas típicas relatadas para esta molécula, localizadas em 2935 e 1561 cm⁻¹ atribuídas às vibrações de estiramento C–H e C=C, respectivamente (ALSHAHRANI et al., 2022). Resumidamente, no espectro da Anfo B, bandas de absorção na faixa de 1400–1600 cm⁻¹ são devidas às vibrações dos grupos –NH₂, –COO– e C=C, típicas da Anfo B pura. A banda de absorção em 1072 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C–O, enquanto a banda de absorção na região de 1011 cm⁻¹ corresponde à deformação fora do plano da ligação C–H, característica de um polieno (MESSE-DER et al., 2020).

5.6.1.4. Espectroscopia no Infravermelho dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI

A Figura 47 apresenta, em pontilhado laranja, o espectro de FTIR do PU sintetizado com 4,4'-MDI (PU-SCO). Conforme explica Fridrihsone et al. (2013), os espectros FTIR podem ser empregados para observar a extensão da ligação de hidrogênio em PUs, e mostra que grupos NH ligados por hidrogênio são observados a 3300 cm⁻¹ e que banda de absorção em 3410-3450 cm⁻¹ é típica de PUs contendo grupos NH livres (não associados). Para os grupos carbonila, aquelas associadas a ligações hidrogênio, a banda é centrada em 1700-1710 cm⁻¹, enquanto as livres são observadas em 1720-1730 cm⁻¹. Nos espectros apresentados observa-se que o sinal de vibração de estiramento dos grupos hidroxila não aparece nos PUs, confirmando a formação do grupo uretano (–NH–C(=O)–O–) (VENEGAS-CERVERA et al., 2021). Além disso, a banda em 1516 cm⁻¹ é atribuído às vibrações complexas, de movimentos combinados de H–N–C=O (amida), o que também confirma que a reação do uretano ocorreu com sucesso entre os grupos O–H do poliol e os grupos -C=N=O no 4,4'-MDI (DUONG et al., 2014).





Aqui, o estiramento da carbonila das ligações de uretano é observado em aproximadamente 1740 cm⁻¹ (ISWANTO et al., 2023) e o sinal em torno de 1510 cm⁻¹ é atribuído à amida (vibrações de dobramento de uretano N–H e vibrações de estiramento C–N) (VENE-GAS-CERVERA, et al., 2021).

Fonte: Autora, 2023.

Bandas próximas a 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ estão associadas ao estiramento assimétrico e simétrico do CH₂ nas amostras (NADIM et al., 2023) e de acordo com Contreras et al. (2020), outras bandas representativas, como a deformação de hidrogênio aromático, a vibração de dobramento NH, a vibração de estiramento CO e a vibração de estiramento CN em 1609, 1516, 1314 e 1414 cm⁻¹, respectivamente, são detectadas

A análise de FTIR dos PUs foi também empregada para estudar as diferenças na estrutura dos materiais devido à introdução de casca de ovo (CO) moída na composição do PU. Nos espectros FTIR apresentados na Figura 46, de PUs com e sem o pó da casca de ovo, PU-CCO (em verde) e PU-SCO (em pontilhado laranja), respectivamente, mostram que a ausência da casca aumenta a reatividade do poliol em relação ao MDI e que o desaparecimento do sinal de vibração em 2291 cm⁻¹ no PU-SCO foi uma evidência do consumo completo da porção isocianato na reação de polimerização entre MDI e poliol (JABAR, 2022).

Os sinais provenientes da presença de casca de ovo são observados nos comprimentos de onda: 1414 cm⁻¹, 874 cm⁻¹ e 712 cm⁻¹, que indica a estrutura de calcita do enchimento, de acordo com os dados da literatura. Contudo, não foram observados sinais adicionais originados do preenchimento natural introduzido, porque as bandas características da casca de ovo encontram-se fortemente sobrepostas aos sinais relacionados à matriz do PU (LESZCZYŃSKA et al., 2020). Conforme explica Zieleniewska, et al. (2016), as vibrações de estiramento das ligações C-O em carbonatos, que confirmam a presença de calcita (CaCO₃) da casca do ovo, são conhecidas por estarem presentes na faixa de 1450-1400 cm⁻¹, mas as vibrações angulares das ligações C-H na matriz polimérica estão localizadas em mesmo intervalo. A este respeito, não foram observados sinais adicionais para os compósitos PU-CCO. Os espectros de FTIR dos PUs incluindo a carga natural foram essencialmente os mesmos que os espectros da matriz polimérica de PU, o que indica a estrutura inalterada do PU-CCO nos materiais contendo casca de ovo moída (ZIELENIEWSKA, et al., 2016).

A Figura 48 apresenta o comparativo entre o espectro de PU-SCO com os espectros de PU-SCO com Anfo B, nas concentrações 4 μ g/mL, 32 μ g/mL e 256 μ g/mL. Conforme Mehenni et al. (2018), o alongamento da banda de absorção em 1048 cm⁻¹ traduz a interação de Anfo B com a matriz polimérica, além do deslocamento da banda de absorção entre 3000 e 3500 cm⁻¹. A mudança de frequência mais alta da banda de estiramento C=O da carbonila, de 1690 cm⁻¹ a 1719 cm⁻¹ nos espectros de PU-SCO com Anfo B foi causada pela diminuição da cristalinidade das moléculas Anfo B presente na matriz polimérica.

Figura 48 – Espectro de FTIR de PU-SCO com Anfo B.



Fonte: Autora, 2023.

Os espectros de FTIR na Figura 49 apresentam o comparativo entre o espectro de PU-CCO e os espectros de PU-CCO com Anfo B, nas concentrações 4 μ g/mL, 32 μ g/mL e 256 μ g/mL.

Os espectros correspondentes a PU-CCO e PU-CCO com Anfo B mostram uma pequena variação em relação ao correlato PU-SCO e PU-SCO com Anfo B, o que confirma a presença de Anfo B na matriz polimérica. Há um desvio estreito nos espectros indicando um estiramento aromático C – C de 1535 cm⁻¹ a 1529 cm⁻¹ para PU-CCO e PU-CCO com Anfo B, respectivamente. Da mesma forma, as vibrações de estiramento C=C dos alcenos também exibem uma mudança delicada de 1607 cm⁻¹ para PU-CCO para 1603 cm⁻¹ para PU-CCO com Anfo B. Além disso, as bandas de absorção atribuídos às vibrações de estiramento O-H do álcool foram registrados em 1734 cm⁻¹ para PU-CCO com Anfo B e 1722 cm⁻¹ para PU-CCO. Embora os perfis de ambos os materiais sejam semelhantes, é interessante notar que ainda existem grupos funcionais únicos cuja presença ou ausência categoriza os materiais e facilita a identificação (NARENDHRAN; RAJIV et al., 2021).

Figura 49 – Espectro de FTIR de PU-CCO com Anfotericina B.



Fonte: Autora, 2023.

5.6.2. Análise Termogravimétrica dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI

Os processos de degradação térmica dos substratos utilizados e dos materiais obtidos foram examinados por meio da análise termogravimétrica. Os termogramas incluindo mudança de massa (TG) e derivada de mudança de massa (DTG) do 4,4'-MDI, pó de casca de ovo de galinha, e Anfotericina B, são apresentados inicialmente, nos tópicos 5.6.2.1 a 5.6.2.3.

5.6.2.1. Análise Termogravimétrica do 4,4'-MDI

As curvas TG/DTG para o monômero 4,4'-MDI são mostradas na Figura 50. Observa-se na curva TG que o monômero foi termicamente estável até 180 °C. Houve três etapas de perda de massa, sendo a primeira indicando o processo de polimerização, o que é sugerido para liberação de CO₂ e possível formação do grupo carbodiimidas (N=C=N). As outras duas etapas estão relacionadas à degradação e oxidação do polímero MDI (SILVA et al., 2018). Figura 50 – Curvas TGA e DTG do 4,4'-MDI.



Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 11 mostra os detalhes das etapas de decomposição do 4,4'-MDI. A temperatura de decomposição máxima foi de 262 °C, o que está em conformidade com o resultado apresentado por Ren et al. (2020).

Tabela 11 – Parâmetros térmicos para o 4,4'-MDI, de acordo com as curvas de TGA e DTG.

AMOSTRA	1 °	evento		2° evento			3° evento			
	Faixa*(°C)	T _{peak}	% **	Faixa* (°C)	T _{peak}	% **	Faixa* (°C)	T _{peak}	% **	% res.
4,4' - MDI	180–290	262	81,00	512–539	526	1,80	594–685	636	8,84	1,39%

*Faixa de temperatura ** Perda de massa **Fonte:** Autora, 2023.

5.6.2.2. Análise Termogravimétrica da casca de ovo

O resultado da análise termogravimétrica TGA e DTG da casca de ovo está apresentado na Figura 51. De acordo com os valores reportados por Skórczewska et al. (2022), na faixa de temperatura de 32 a 76 °C foi observada uma leve perda de massa da amostra relacionada à evaporação da água. A decomposição na faixa de 234-391 °C, totalizando aproximadamente 2,50 %, é atribuído à decomposição da substância orgânica contida na casca, de acordo com o resultado de Nath et al. (2021). As temperaturas de decomposição mais elevadas das partes orgânicas da casca estão associadas à sua forte interação com o carbonato de cálcio, que permaneceu ligado à casca apesar da sua lavagem inicial. A decomposição na faixa de 656-774 °C, 40,36 %, está relacionada à decomposição do carbonato de cálcio concomitante à evaporação do dióxido de carbono e à formulação do óxido de cálcio. A massa do resíduo após decomposição a 900 °C é de 49,3 %, para o autor. Nesse estudo o resíduo foi de 52,7 % (SKÓRCZEWSKA et al., 2022).





Fonte: Autora, 2023.

Ainda conforme a Nath et al. (2021), o CaCO₃ da casca do ovo mostrou-se termicamente estável até aproximadamente a 600 °C. Acima de 600 °C observa-se uma queda repentina na massa. Esta fase confirma a conversão de CaCO₃ em CaO através da liberação de dióxido de carbono (CO₂), cuja reação pode ser representada na Equação 5 (JAKFAR et al., 2021):

$$CaCO_3 (s) \leftarrow \Delta \rightarrow CO_2 (g) + CaO (s)$$
 Equação (5)

5.6.2.3. Análise Termogravimétrica da Anfotericina B

A análise térmica da Anfo B pura, no estado sólido, é mostrada na Figura 52. Anfo B apresentou perda crítica de peso que se estabilizou em torno de 600 °C. Isto provavelmente está relacionado à decomposição da estrutura do fármaco. O peso perdido indica a perda de moléculas de água, na faixa de 22 a 87 °C, em conformidade com o resultado apresentado por Mehenni et al. (2018), contudo, com perda de massa 6,25 %, aproximadamente o dobro da sua perda (3,40%).



Figura 52 – Curvas TGA e DTG de Anfotericina B.

Fonte: Autora, 2023.

No entanto, Soto et al. (2022) afirma que a perda de peso inicial de cerca de 5-7% até 105 °C pode estar relacionada a uma etapa de desidratação através da qual a umidade retida dentro da estrutura Anfo B é liberada. Isto é consistente com o teor de água de 6,72 % em peso determinado pela titulação Karl-Fisher da Anfo B, conforme recebido. Após isso, a perda de massa se estabiliza até 150 °C, seguida por uma perda que soma cerca de 10% da massa inicial, que pode estar relacionada ao início da decomposição do Anfo B, que se decompôs ainda mais até aproximadamente 500 °C.

Nayak; Bhattacharjee; Chaudhary (2012) descrevem a decomposição do fármaco Anfo B entre 200 e 600 °C, numa corrida realizada até 700 °C. As referências não detalham os eventos, contudo o resultado apresenta pelo menos seis eventos, deixando um resíduo de 18,60 % em conformidade também com Soto et al. (2022). Algumas diferenças são atribuídas a diferentes equipamentos e condições de análise (SILVA et al. 2018).

5.6.2.4. Análise Termogravimétrica dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI

A estabilidade térmica dos PUs sintetizados com 4,4'-MDI foi estudada através de análises de mudança de massa (TGA) e mudança de massa derivada (DTG). As curvas TGA e DTG dos PUs, com e sem casca de ovo, são apresentados na Figura 53. A curva de estabilidade térmica dos PUs exibiu uma combinação de estágios incipientes e estágios de decomposição mais avançados (JABAR, 2022).



Figura 53 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI.

O estágio de decomposição incipiente foi associado à evaporação da umidade e à quebra da ligação de uretano, levando à formação de dióxido de carbono, aldeído, álcool e amina com perda de peso < 5% (Tabela 12) (JABAR, 2022).

A primeira etapa descrita por Jabar (2022), acontece na faixa de 232,86 °C a 367,88 °C, regida principalmente pela degradação do segmento duro denominado ligação uretânica, com perda de massa de 26,41%. Aqui essa faixa ocorre entre 241 °C – 331 °C para o PU-SCO e britânica 235 °C - 332 °C para o PU-CCO, cujas perdas de massa são de 10,11 % e 11,04 %, respectivamente. Esta etapa de degradação ocorreu em temperatura mais elevada em comparação com a relatada para poliuretanos à base de petroquímicos, devido não somente à formação da ligação uretano através da reação do grupo –OH secundário no poliol com NCO no MDI,

Fonte: Autora, 2023.

mas também devido à natureza não inflamável do óleo vegetal, explica Jabar (2022). A segunda etapa de decomposição apresentada pelo autor ocorre entre 388,39 °C e 545,49 °C, com perda de massa de 48,33 %, visto aqui aproximadamente entre o quarto e quinto evento, com perda de massa somada de 32,12 % e 27,54 %, respectivamente para PU-SCO e PU-CCO. Por fim, o autor cita que a terceira etapa do processo de degradação relacionada à degradação do subproduto residual ocorreu a partir de 545,49 °C com perda de peso de 19,45%. O último evento apresentou perda de massa de 15,39 % e 1,10 %, respectivamente para PU-SCO e PU-CCO.

		PU-SCO	PU-CCO		
10	Faixa* (°C)	190 - 241	185 - 235		
1 evento	Perda de massa (%)	1,34	1,21		
2º avanta	Faixa* (°C)	241 - 331	235 - 332		
2° evento —	Perda de massa (%)	10,11	11,04		
2º avanta	Faixa* (°C)	336 - 385	339 - 427		
5 evento	Perda de massa (%)	19,19	54,66		
10	Faixa* (°C)	386 - 418	429 - 504		
4° evento –	Perda de massa (%)	19,48	17,62		
5° avente	Faixa* (°C)	461 - 500	520 - 615		
5° evento –	Perda de massa (%)	12,64	9,92		
(° avente	Faixa* (°C)	508 - 641	625 - 677		
6 [°] evento	Perda de massa (%)	15,39	1,10		

Tabela 12 – Parâmetros térmicos da curva TG dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI.

*Faixa de temperatura do evento.

Fonte: Autora, 2023.

Maamoun et al. (2023) utilizou a técnica TGA para entender os comportamentos de decomposição dos compósitos obtidos de PU com casca de ovo. Em seus resultados os termogramas representam três etapas principais de degradação: a primeira ocorre na faixa de temperatura de 230 °C a 390 °C e é atribuída à degradação do uretano. Os valores de temperaturas de degradação com perda de massa de 5% (T_{5%}), em comparação com a amostra de controle (286,59 °C), mostraram que a estabilidade térmica do PU foi melhorada pela adição de casca de ovo até 3% (296,19 °C) em peso de poliol, o que explica os valores obtidos para PU-SCO (287,83 °C) e PU-CCO (278,08 °C), cuja proporção utilizada foi de 4%. Além disso, o resíduo de massa a 600 °C para amostras aumentou com o aumento do enchimento, indicando aumento da estabilidade térmica, mas além de 3% em peso de enchimento, a estabilidade térmica do PU foi reduzida (Tabela 13). A segunda etapa está na faixa de temperatura de 400 °C – 600 °C e se assemelha à degradação de cadeias moles. Finalmente, a terceira etapa de degradação ocorre na faixa de temperatura de 640 °C – 750 °C, atribuída à evolução do CO₂ que o CaO pode absorver do ambiente, o que não foi observado nesse estudo.

Amostra	T2%	T5%	% res. 600°C	% res. 900°C	% res. final	T _{max1}	T _{max2}	T _{max3}	T _{max4}	T _{max5}	T _{max6}
PU-SCO	251	288	4,14 %	0,76 %	21,85	228	322	372	403	474	571
PU-CCO	227	278	2,46 %	0,65 %	4,51	217	318	399	442	554	656

Tabela 13 – Dados da TGA dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI.

Fonte: Autora, 2023.

De acordo com os dados de Zieleniewska et al. (2016), a curva de DTG obtida para o PU-CCO (Figura 54) apresenta a primeira etapa de decomposição térmica com taxa máxima em exatamente 318 °C (Tabela 12), relacionada à degradação térmica das ligações uretano e ureia nos segmentos rígidos e à decomposição da fase flexível contendo o poliol. A segunda etapa de degradação por ela descrita encontra-se em 476 °C, contudo, em um quarto evento de degradação (442 °C), cuja etapa foi atribuída à termólise dos resíduos orgânicos. O último sinal DTG foi relacionado à degradação térmica da carga casca de ovo natural e não foi observado na curva DTG da matriz polimérica.

Contreras et al. (2020) explica que a temperatura da taxa máxima de decomposição de PUs de óleo vegetal (T_{Max}) aumenta quando o teor de poliol na PU diminui. Os resultados mostram que a amostra PU-CCO apresenta maior estabilidade térmica a partir do terceiro T_{Peak} , em relação a amostra PU-SCO, e que a perda de peso associada ao estágio de decomposição primária foi maior para o PU-SCO, mas semelhante para os demais, exceto no terceiro evento, com perda de peso de 54,66 % para o PU-CCO. Para Contreras et al. (2020) é interessante notar que o T_{Peak} que ocorre em uma estreita faixa de temperatura, sugere que está ocorrendo a degradação térmica de produtos com composição química semelhante. No entanto, mais estudos para elucidar esse assunto são necessários.

A análise térmica dos poliuretanos com o fármaco Anfo B, PU-SCO e PU-CCO é apresentada na Figura 54.

O termograma foi diferente dos materiais sem Anfo B, o que demonstrou a ocorrência de interações entre o fármaco e a rede, que levou à formação de um novo composto (MEHENNI et al., 2018). O resultado também mostra que a estabilidade térmica dos PUs melhorou com a presença da Anfo B. El-Ghany et al. (2023) explica que a estabilidade térmica do polímero pode ser melhorada após a inserção do fármaco na composição. As temperaturas mais elevadas foram razoavelmente atribuídas à ação de barreira térmica das moléculas de Anfo B, restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas. Além disso, as possíveis interações entre os grupos funcionais do polímero e Anfo B, resultaram na distribuição uniforme dentro da matriz polimérica, o que significaria uma maior barreira térmica e maior estabilidade térmica dos PUs contendo o fármaco. Vale ressaltar que para El-Ghany et al. (2023), à medida que aumenta a densidade do fármaco, a mobilidade das cadeias poliméricas torna-se mais restrita devido à degradação térmica. Pela análise do termograma, as massas residuais a 500 °C foram de 13,44 % e 14,79 % para PU-SCO 4 e PU-SCO 32, mas para o PU-SCO 256 a massa residual foi de 8,02%. Para PU-CCO 4, PU-CCO 32 e PU-CCO 256 as massas residuais foram 11,56 %; 12,61 % e 18,3 %, respectivamente.





5.6.3. Calorimetria Diferencial de Varredura dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI

A Figura 55 mostra as curvas DSC dos precursores Anfo B, CO e 4,4'-MDI. O termograma do fármaco Anfo B, mostra um amplo sinal endotérmico devido à perda de umidade, a partir de 30 a 100 °C, atribuída à perda de água adsorvida, uma vez que Anfo B é de natureza higroscópica (AL-QUADEI et al., 2014). De acordo com os resultados de BORGES et al. (2021), o comportamento de decomposição térmica do pó de casca de ovo, conforme mostrado, não apresenta qualquer evento na temperatura analisada, isso porque a calcita possui um único evento endotérmico a 726 °C, relacionado à conversão de CaCO₃ em CaO, concordando com a TGA obtida.

Fonte: Autora, 2023.





Fonte: Autora, 2023.

A análise DSC foi empregada para investigar o comportamento de fase dos PUs PU-CC e PU-SC (Figura 56).

Notavelmente, os materiais exibiram dois valores distintos de temperatura de transição vítrea (Tg), um residindo na faixa de temperatura negativa e atribuído principalmente aos segmentos moles (TgSS), enquanto o outro na região positiva, ligado aos segmentos duros (TgHS) (MAAMOUN et al., 2023). Os resultados indicaram uma elevação nos valores de TgSS dos compósitos PU-CCO em comparação com o PU controle, PU-SCO. Este fenômeno pode ser atribuído à inclusão do enchimento do pó da casca de ovo, que introduziu uma influência reforçadora nas cadeias poliméricas, restringindo consequentemente a mobilidade das cadeias de segmentos moles e levando a uma maior rigidez, resultando assim em valores aumentados de TgSS. Da mesma forma, a carga aumentou os valores de TgHS para o compósito PU-CCO, em comparação com o controle PU-SCO. Isto pode ser elucidado considerando o impacto do enchimento na densidade de reticulação dos segmentos duros. As partículas de enchimento da casca do ovo atuaram como locais de nucleação para formar ligações cruzadas suplementares entre as cadeias de segmentos duros. Consequentemente, essas articulações adicionais amplificaram a rigidez geral e a rigidez dos segmentos duros, contribuindo para um TgHS elevado (MAAMOUN et al., 2023).



Figura 56 – Curvas de DSC dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI.

A Figura 57 apresenta as curvas de DSC para os poliuretanos contendo o fármaco Anfo B, PU-SCO (Figura 57.a) e PU-CCO (Figura 57.b).

O resultado apresentou o mesmo perfil e comportamento exposto na Figura 55. Adicionalmente verifica-se que a fusão da Anfo B (geralmente relatada a 180°C) não foi observada em nenhuma das amostras que continham o fármaco, sugerindo que uma boa dispersão do fármaco dentro do polímero ou a quantidade de Anfo B era muito baixa para levar a uma fusão indetectável na análise DSC (MESSEDER et al., 2020).

Fonte: Autora, 2023.





5.6.4. Ensaio Mecânico de Tração dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI

Comparando os resultados (Tabela 14), observou-se que a adição de 4% em peso de carga à formulação controle de PU ajudou a aumentar a resistência à tração. Conforme Husainie et al. (2021), três razões fundamentais explicam o efeito dos enchimentos na melhoria das propriedades dos PUs. Em primeiro lugar, as partículas de enchimento presentes no PU ajudaram a restringir a mobilidade das cadeias poliméricas durante o carregamento de tração. Além disso, a adição de enchimento ao PU ajudou a aumentar a área de superfície resistiva, o que por sua vez melhorou a capacidade de carga de tração do PU. Por último, as melhorias indicaram que em pequenas quantidades, o enchimento interagiu efetivamente com a matriz formando reforços de enchimento de matriz para resistir às forças de carregamento.

	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento de ruptura (%)
PU-CCO	$0,66 \pm 0,23$	$0,014 \pm 0,0040$	$0,26 \pm 0,23$	$93,73 \pm 6,84$
PU-SCO	$0,\!62\pm0,\!21$	$0,\!0098 \pm 0,\!00022$	$0,\!17\pm0,\!11$	$109,65 \pm 18,07$
PU-CCO 4	$1,\!29\pm0,\!23$	$0,024 \pm 0,0044$	$0,\!30 \pm 0,\!13$	$119,22 \pm 20,51$
PU-SCO 4	$0{,}44\pm0{,}10$	$0,\!0070 \pm 0,\!0018$	$0,\!13\pm0,\!071$	$127{,}88 \pm 14{,}92$
PU-CCO 32	$1,\!10\pm0,\!21$	$0,022 \pm 0,0062$	$0,\!22 \pm 0,\!14$	$110,82 \pm 10,99$
PU-SCO 32	$0{,}54\pm0{,}17$	$0,\!0082 \pm 0,\!00064$	$0,\!16\pm0,\!077$	$109,97 \pm 18,29$
PU-CCO 256	$0,\!70\pm0,\!17$	$0,013 \pm 0,0054$	$0,\!20 \pm 0,\!13$	$108,78 \pm 13,23$
PU-SCO 256	$1,\!04\pm0,\!34$	$0,\!017\pm 0,\!0095$	$0{,}18\pm0{,}83$	$103{,}99 \pm 11{,}08$
Fontos Autora 2022				

Tabela 14 – Propriedades mecânicas dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI.

Fonte: Autora, 2023.

Contudo, verifica-se que no material com maior concentração de Anfo B, houve uma diminuição na resitencia a tração, subtendendo-se que a Anfo B competiu com o poliol na reação com o 4,4'-MDI, obtendo-se um material mecanicamente menos resistente.

5.6.5. Avaliação da Formação de Biofilme de Candida albicans

A figura 58 apresenta os poços contendo os materiais em contato com o microrganismo após 24 h de incubação. Observa-se que para os poços contendo PU-CCO 32 e PU-CCO 256, ocorreu uma redução visual na turvação, indicando uma inibição tanto do crescimento microbiano quanto da formação de biofilme.

Figura 58 - Placa contendo os materiais em contato com a Candida albicans, após 24 h de incubação.



Fonte: Autora, 2023.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados, partir do cálculo da média entre as replicatas realizadas, da avaliação do crescimento de *C. albicans* nos PUs contendo Anfo B na composição.

A Figura 59 apresenta as placas da contagem de Unidades Formadoras de Colônias (UFC/mL). Os resultados mostraram que os materiais obtidos com e sem a carga de preenchimento casca de ovo, que apresentavam a Anfo B em sua composição, demonstraram inibição da formação de biofilme da cepa testada, sendo que o PU-CCO 256 apresentou inibição de quase 100% em relação ao controle.

Tabela 15 - Avaliação do crescimento de Candida albicans em PU com Anfo B na composição.

	70 u u u u		
Concentra-	4 μg/mL	32 μg/mL	256 µg/mL
ções ^b			
Materiais			
PU-SCO	83,8%	63,4%	52,4%
PU-CCO	42,9%	29,1%	0,99%

% de crescimento^a

^a% de crescimento de colônias em relação ao controle positivo (100%).

^b Concentrações da Anfo B presentes na constituição do material.

Fonte: Autora, 2023.



Figura 59 - Contagem de colônias dos Pus com carga contendo Anfo B na composição.

Fonte: Autora, 2023.

5.6.6. Microscopia eletrônica de varredura dos poliuretanos sintetizados com 4,4'-MDI

A fim de verificar as alterações morfológicas causadas pela Anfo B nos PUs obtidos, a análise de MEV (Figura 60) foi utilizada e pôde ser observado que o fármaco causou danos estruturais ao microrganismo.

Figura 60 - MEV dos PUs submetidos a formação de biofilme de Candida albicans.



Fonte: Autora, 2023.

Para o biofilme pré-formado, o controle apresentou uma aglomeração de células intactas de *C. albicans* em conformação 3D característica do biofilme. Sobre as amostras contendo Anfo B, com ou sem carga, demonstra alterações celulares em relação ao controle. Em

todas as concentrações, observa-se deformações na estrutura externa das células, mas com células mais fortemente alteradas nas amostras contendo casca de ovos, que também apresentam maior densidade populacional se verificarmos o controle.

Conforme Nath et al. (2021), a casca do ovo é uma rede microporosa, cuja superfície, mesmo esmagada na forma de pó, é porosa. Além disso, a presença de Ca, responsável por sua camada externa dura, promove aberturas circulares que permitem a troca de gases e a transpiração de água por toda a casca. A característica porosa das peças contendo casca de ovo pode explicar a adesão de um maior número de células de *C. albicans* e consequentemente maior interação com a Anfo B, trazendo maior efetividade na ação antibiofilme.

5.6.7. Teste de estabilidade hidrolítica

Os resultados dos testes de estabilidade hidrolítica dos PUs produzidos com o fármaco Anfo B, PU-SCO 256 e PU-CCO 256 (Tabela 16), mostraram que a água não teve contribuição para a degradação dos PUs. Geralmente, a degradação hidrolítica dos poliuretanos em água pura é mínima (MIRI et al., 2023). O resultado pode ser atribuído ao fato de que a Anfo B contribuiu como uma maior composição de segmentos duros, portanto também não apresentaram qualquer intumescimento devido à água (HIRZIN et al., 2018).

Amostra código	Taxa de intumescimento			
	Água	Tampão fosfato pH 7,4		
PU-CCO 256	$0,76 \pm 0,081$	1,18 ± 0,49		
PU-SCO 256	$0,74 \pm 0,12$	1,03 ± 0,46		

Tabela 16 - Taxas de absorção dos PUs em condição hidrolítica.

Fonte: Autora, 2023.

A influência do tampão fosfato (pH 7,4) na degradação hidrolítica não foi observada para as amostras PU-SCO 256 e PU-CCO 256, isso pode ser explicado porque esses PUs foram sintetizados pelo método *one-shot*. HIRZIN et al., 2018 explica que, como o nome indica, é uma rota de síntese em uma etapa, que é a mais rápida e fácil das técnicas de produção de PU, onde todos os reagentes iniciais estão presentes no início da reação. Desse modo, não existe uma estrutura de polímero em bloco, o que facilita o sal atacar os grupos uretano, assim, a permeação iônica na matriz de PU é muito menor e, portanto, o efeito na degradação também é menor. Acredita-se que a estrutura aleatória pelo método de uma etapa deste PU semirrígido contribua para esses fenômenos e não ocorre intumescimento.

5.6.8. Estudo de liberação de Anfotericina B

Conforme Nayak; Bhattacharjee; Chaudhary (2011) a amostra Anfo B exibiu picos proeminentes em 330, 363, 386 e 406 nm (Figura 61).





Os picos semelhantes não foram observados na análise do tampão MOPS (pH 7,4) após o teste de liberação com peças de PU contendo Anfo B (Figura 62).

Figura 62 – Espectro de absorção do tampão MOPS (pH 7,4) após 24h de contato com as peças de PU-CCO.



Fonte: Autora, 2023.

Fonte: Autora, 2023.

De acordo com Angra et al. (2009), seus estudos mostraram que não houve liberação de Anfo B em tampão fosfato, devido à insolubilidade do fármaco em água a pH 7,4 (AN-GRA et al., 2009).

6. CONCLUSÃO

Conclui-se que os poliuretanos obtidos a partir do poliol de *M. oleifera* utilizando pó da casca de ovos de galinha (*Gallus gallus*) como carga de preenchimento, e o fármaco Anfotericina B (Anfo B) em sua composição, exibiram uma forte atividade antibiofilme contra o fungo *Candida albicans*.

O dado trabalho pode ser definido como a produção de um potencial biomaterial de fonte natural, utilizando um método simples de produção, com perspectiva ecologicamente correta, juntamente com vantagens extras de bom rendimento, consumo de tempo e economia. Trazendo ainda o diferencial da proposta de um biomaterial antifúngico, cujo antibiótico foi inserido na estrutura do polímero durante a produção do poliuretano, sem a inclusão de excipientes para retardar ou acelerar a taxa de liberação do fármaco, podendo assim prevenir os efeitos adversos do fármaco Anfo B, bem como os efeitos da resistência adquirida à droga.

Destacadamente o presente trabalho trouxe a preparação de poliuretano contendo a Anfo B em sua composição, todavia, a contribuição da carga de preenchimento, pó da casca de ovo de galinha, se mostrou primordial na potencialização da ação do fármaco, apresentando melhor atividade antifúngica contra *Candida. albicans*.

Ensaios clínicos *in vivo* fazem parte da perspectiva da continuidade desse trabalho, para a constatação da atividade antibiofilme em contato com fluidos corporais e por quanto tempo persiste a cateterização.

A dada formulação poderá contribuir na abertura de novas fronteiras para a ciência biopolimérica de cateteres que previnem a formação de biofilme, dispensando as atuais estratégias passivas de modificações de superficieis e estratégias ativas de recobrimento das peças com antibióticos, garantindo melhor a segurança do usuário.

Os protótipos apresentados buscaram definir um formato ideal, mas não um método viável para fabricação de peças individuais. Pesquisas ainda mais elaboradas poderão incentivar a comercializar o material como cateter antifúngico, biodegradável, biocompatível e encontrar aplicação como alternativas viáveis em várias aplicações.

REFERENCIAS

ABDEL-HAMEED, U. K. Molecular Phylogenetics of Moringaceae Martinov with Emphasis on Ethnomedicinal Plant Moringa oleifera Lam. Grown in Egypt. Scholars Academic Journal of Biosciences, v. 3, p. 139-142, mar. 2015.

ABDULKARIM, S.M.; LONG, K.; LAI, O.M.; MUHAMMAD, S.K.S.; GHAZALI, H.M. Some physico-chemical properties of Moringa oleifera seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Food Chemistry**, v. 93, p. 253-263, set. 2005.

ABRIL-MILÁN, D.; VALDÉS, O.; MIRABAL-GALLARDO, Y.; TORRE, A. F. de la; BUSTAMANTE, C.; CONTRERAS, J. Preparation of Renewable Bio-Polyols from Two Species of Colliguaja for Rigid Polyurethane Foams. **Materials**, v. 11, p. 2244-2255, nov. 2018.

AGUILERA, A. F.; HÄMÄLÄINEN, R.; ERÄNEN, K.; TOLVANEN, P.; SALMI, Tapio. Prilezhaev epoxidation of oleic acid in the presence and absence of ultrasound irradiation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 96, p. 1874-1881, mar. 2021.

AGUILERA, A. F.; RAHKILA, J.; HEMMING, J.; NURMI, M.; TORRES, G.; RAZAT, T.; TOLVANEN, P.; ERÄNEN, K.; LEVENEUR, S; SALMI, T. Epoxidation of Tall Oil Catalyzed by an Ion Exchange Resin under Conventional Heating and Microwave Irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, p. 10397-10406, mai. 2020.

AKDUMAN, C.; KUMBASAR, E. P. A. **Aspects of Polyurethanes**. Chapter 2, Electrospun Polyurethane Nanofibers, London, United Kingdom, IntechOpen, 2017. E-book. 222 p. DOI: 10.5772/65991. Disponível em: https://www.intechopen.com/books/5904. Acesso em: 14 jun. 2022.

ALAGI, P.; CHOI, Y. J.; HONG, S. C. Preparation of vegetable oil-based polyols with controlled hydroxyl functionalities for thermoplastic polyurethane. **European Polymer Journal**, v. 78, p. 46-60, mar. 2016.

ALI, I.; REHMAN, J. U.; ULLAH, S.; IMRAN, M., JAVED, I.; EL-HAJ, B. M.; ALI, H. S.; ARFAN, M.; SHA, M. R. Preliminary investigation of novel tetra-tailed macrocycle amphiphile based nano-vesicles for amphotericin B improved oral pharmacokinetics. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, p. 1-10, nov. 2018.

AL-QUADEI, B. T.; RADWAN, M. A.; SILLER, L.; HORROCKS, B.; WRIGHT, M. C. Stealth Amphotericin B nanoparticles for oral drug delivery: In vitro optimization. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 23, p. 290-302, nov. 2014.

ALSHAHRANI, S. M.; KHAFAGY, E-S.; RIADI, Y.; SAQR, A. A.; ALFADHEL, M. M.; Hegazy, W. A. H. Amphotericin B-PEG Conjugates of ZnO Nanoparticles: Enhancement Antifungal Activity with Minimal Toxicity. **Pharmaceutics**, v. 14, p. 1646-1659, ago. 2022.

AN, K.; PENG, S.; YANG, C.; QING, Y.; HU, C.; WANG, L.; LIU, C. Covalent modification of graphene oxide by 4,4'-methylenebis (phenyl isocyanate) to enhance corrosion resistance of polystyrene coatin. **Colloid and Polymer Science**, v. 297, p. 839-848, abr. 2019.

ANGRA, P. K.; OETTINGER, C.; PAI, S. B.; D'SOUZA, M. J. Amphotericin B microspheres: A therapeutic approach to minimize toxicity while maintaining antifungal efficacy. **Journal of Microencapsulation**, v. 26, p. 580-587, fev. 2009.

BAGNI, M.; GRANADOS, D.; REBOREDO, M. Alternative use of oily fractions of olive oil. **Polímeros**, v. 29, p. 2019008-20199012, 2019.

BARBARA, I.; DOURGES, M-A.; DELEUZE, H. Preparation of porous polyurethanes by emulsion-templated step growth polymerization. **Polymer**, v. 132, p. 243-25, nov. 2017.

BARBOSA, M. S.; FREIRE, C. C. C.; MOTA, D. A.; ALMEIDA, L. C.; SOUZA, R. L.; PE-REIRA, M. M.; LIMA, A. S.; SOARES, C. M. F. Nutritional Quality of Moringa oleifera Seeds and Physicochemical Properties of Its Crude Oil. **Journal of Bioengineering and Technology Applied to Health**, v. 3, p. 341-346, set. 2020.

BASHIRI, S.; GHOBADIAN, B.; SOUFI, M. D.; GORJIAN, S. Chemical modification of sunflower waste cooking oil for biolubricant production through epoxidation reaction. **Materials Science for Energy Technologie**, v. 4, p. 119-127, mar. 2021.

BELO, Y. N.; AL-HAMIMI, S.; CHIMUKA, L.; TURNER, C. Ultrahigh-pressure supercritical fluid extraction and chromatography of Moringa oleifera and Moringa peregrina seed lipids. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, p. 3685-3693, mai. 2019.

BHUTADA, P. R.; JADHAV, A. A.; PINJARI, D. V.; NEMADE, P. R., JAIN, R. D. Solvent assisted extraction of oil from Moringa oleifera Lam. Seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 74-80, dez. 2016.

BORGES, R.; GIROTO, A. S.; KLAIC, R.; WYPYCH, F.; RIBEIRO, C. Mechanochemical synthesis of eco-friendly fertilizer from eggshell (calcite) and KH₂PO₄. Advanced Powder Technology, v. 32, p. 4070-4077, nov. 2021.

BORRERO-LÓPEZ, A. M.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Green and facile procedure for the preparation of liquid and gel-like polyurethanes based on castor oil and lignin: Effect of processing conditions on the rheological properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, p. 123367-123381, ago. 2020.

BOROWICZ, M.; PACIOREK-SADOWSKA, J.; ISBRANDT, Marek. Synthesis and application of new bio-polyols based on mustard oil for the production of selected polyurethane materials. **Industrial Crops & Products**, v. 155, p. 1-16, jul. 2020.

CAILLOL, S.; DESROCHES, M.; BOUTEVIN, G.; LOUBAT, C.; AUVERGNE, R.; BOUTEVIN, B. Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, p. 1447-1459, ago. 2012.

CEREJO, S. de A.; RAHAL, S. C.; LIMA NETO, J. F. de; VOORWALD, F. A.; AL-VARENGA, F. da C. L. e. Evaluation of castor oil-based polyurethane membranes in rat bonemarrow cell culture. **Acta Cirúrgica Brasileira**, v. 26, p. 333-338, out. 2011.

CHAN, Y. Y.; MA, C.; ZHOU, F.; HU, Y.; SCHARTE, B. Flame retardant flexible polyurethane foams based on phosphorous soybean-oil polyol and expandable graphite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 191, p. 109656-109671, jun. 2021.

CHEW, S. C.; TAN, C. P.; NYAM, K. L. Optimization of degumming parameters in chemical refining process to reduce phosphorus contents in kenaf seed oil. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 379-385, jul. 2017.

CHHONKER, Y. S.; PRASADA, Y. D.; CHANDASANA, H.; VISHVKARMA, A.; K. MI-TRA; K. S., PRAVEEN; BHATTAA, R. S. Amphotericin-B entrapped lecithin/chitosan nanoparticles for prolonged ocular application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 1451-1458, out. 2014.

COBRADO, L.; SILVA-DIAS, A.; AZEVEDO, M. M.; RODRIGUES, A. Anti-Candida activity of antimicrobial impregnated central venous catheters. **Antimicrobial Resistance and Infection Control**, v. 6, p. 110-116, nov. 2017.

COMAN, A. E.; PEYRTON, J.; HUBCA, G.; SARBU, A.; GABOR, A. R.; NICOLAE, C. A.; IORDACHE, T. V.; AVEROUS, L. Synthesis and characterization of renewable polyurethane foams using different biobased polyols from olive oil. **European Polymer Journal**, v. 149, p. 110363-110372, fev. 2021.

CONTRERAS, J.; VALDÉS, O.; MIRABAL-GALLARDO, Y.; TORRE, A. F. de la; NAVAR-RETE, J.; LISPERGUER, J.; DURÁN-LARA, E. F.; SANTOS, L. S.; NACHTIGALL, F. M.; CABRERA-BARJAS, G.; ABRIL, D. Development of eco-friendly polyurethane foams based on Lesquerella fendleri (A. Grey) oil-based polyol. **European Polymer Journal**, v. 128, p. 109606-109616, mar. 2020. CURTIS, J.; KLYKKEN, P. A Comparative Assessment of Three Common Catheter Materials. Materials Science, Medicine, jan. 2008.

CVETKOVIĆ, I; MILIĆ, J.; IONESCU, M; PETROVIĆ, Z. S. Preparation of 9-Hydroxynonanoic Acid Methyl Ester by Ozonolysis of Vegetable Oils and its Polycondensation. **Hemijska Industrija**, v. 62, p. 319-328, nov. 2008.

DAI, Z.; JIANGA, P.; LOUA, W.; ZHANG, P.; BAO, Y.; GAO, X.; XIAB, J.; HARYONO, A. Preparation of degradable vegetable oil-based waterborne polyurethane with tunable mechanical and thermal properties. **European Polymer Journal**, vol. 139, p. 109994-110004, out. 2020.

DANOVA, A. de; TARIGAN, D.; -, Erwin. Synthesis of Polyol as Lubricant Base Via Epoxydation and Hydroxylation Reactions of Moringa oleifera Seed Oil. **Prosiding Semi^onar^oimi^oa**, [S.l.], sep. 2016. Disponível em: http://jurnal.kimia.fmipa.unmul.ac.id/index.php/prosiding/article/view/279. Acesso em: 27 jun. 2022.

DAS, S.; DEVARAJAN, P. V. Enhancing Safety and Efficacy by Altering the Toxic Aggregated State of Amphotericin B in Lipidic Nanoformulations. **Molecular Pharmaceutics**, v. 17, p. 2186-2195, 2020.

DELANEY, C.; SHORT, B.; RAJENDRAN, R.; KEAN, R.; BURGESS, K.; WILLIAMS, C.; MUNRO, C. A.; RAMAGE, G. An integrated transcriptomic and metabolomic approach to investigate the heterogeneous Candida albicans biofilm phenotype. **Biofilm**, v. 5, p. 100112-100117, mar. 2023.

DHAWAN, A.; JINDAL, P. A review on use of polyurethane in Lighter than Air systems. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 746-752, fev. 2021.

DRESCHER, S.; HOOGEVEST; P. V. Review The Phospholipid Research Center: Current Research in Phospholipids and Their Use in Drug Delivery. **Pharmaceutics**, v. 12, p. 1235-1270, dez. 2020.

DUONG, L. D.; NAM, G-Y.; OH, J-S.; PARK, I-K.; LUONG, N. D.; YOON, H-K.; LEE, S-H.; LEE, Y; YUN, J-H.; LEE, C-G.; HWANG, S-H.; NAM, J-D. High Molecular-Weight Thermoplastic Polymerization of Kraft Lignin Macromers with Diisocyanate. **BioResources**, v. 9, p. 2359-2371, fev. 2014.

EKKAPHAN, P.; SOOKSAI, S.; CHANTARASIRI, N.; PETSOM, A. Bio-Based Polyols from Seed Oils for Water-Blown Rigid Polyurethane Foam Preparation. **International Journal of Polymer Science**, p. 1-11, ago. 2016. ENDERUS, N. F; TAHIR, S. M. Green waste cooking oil-based rigid polyurethane foam. **Ma-terials Science and Engineering**, v. 271, p. 1-8, 2017.

FANG, Z.; YANG, Z.; JI, D.; ZHU, N.; LI, X.; WAN, L.; ZHANG, K.; GUO, K. Novel synthesis of a soy-based polyol for polyurethane rigid foam. **RSC Advances**, v. 6, p. 90771-90776, set. 2016.

FENELEY, R. C.; HOPLEY, I. B.; AND WELLS, P. N. Urinary catheters: history, current status, adverse events and research agenda. Journal of Medical Engineering & Technology, v. 39, p. 459-470, nov. 2015.

FENG, G. D.; MA, Y.; ZHANG, M.; JIA, P. Y.; HU, L. H.; LIU, C. G.; ZHOU, Y. H. Polyurethane-coated urea using fully vegetable oil-based polyols: Design, nutrient release and degradation. **Progress in Organic Coatings**, v. 133, p. 267-275, abr. 2019.

FRIDRIHSONE, A.; STIRNA, U.; LAZDIN, B.; MISÃNE, M.; VILSONE, D. Characterization of polyurethane networks structure and properties based on rapeseed oil derived polyol. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1204-1214, mar. 2013.

FRIDRIHSONE, A.; ROMAGNOLI, F.; KIRSANOVS, V.; CABULIS, U. Life Cycle Assessment of vegetable oil-based polyols for polyurethane Production. **Journal of Cleaner Production**, v. 266, p. 121403-121416, mai. 2020.

FU, X.; SU, J; HOU, L.; ZHU, P.; HOU, Y.; ZHANG, K.; LI, H.; LIU, X.; JIA, C.; XU, J. Physicochemical and thermal characteristics of Moringa oleifera seed oil. Advanced Composites and Hybrid Materials, v. 4, p. 685-695, jul. 2021.

GAIKWAD, M. S.; GITE, V. V.; MAHULIKAR, P. P.; HUNDIWALE, D. G.; YEMUL, O. S. Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 164-172, jun. 2015.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. The Prospering of Macromolecular Materials Based on Plant Oils within the Blooming Field of Polymers from Renewable Resources. **Proceedings**, v. 69, p. 26-37, nov. 2021.

GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI, N. R. F.; LELES, M. I.G. Thermal Stability Studies of Some Cerrado Plant Oils. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, p. 645-648, 2007.

GHAZALI, H. M.; MOHAMMED, A. S. Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention. Chapter 93, Moringa (Moringa oleifera) Seed Oil: Composition, Nutritional Aspects, and Health Attributes. San Diego, Academic Press, p. 787-793, 2011. eBook ISBN: 9780123756893. DOI: 10.1016/B978-0-12-375688-6.10093-3. Disponível em: file:///C:/Us-ers/w8.1/Downloads/Moringaoleifera_bookchapter_2011.pdf. Acesso em: 14 jun. 2022.

GHOLAMI H.; YEGANEH, H. Vegetable oil-based polyurethanes as antimicrobial wound dressings: in vitro and in vivo evaluation. **Biomedical Materials**, v. 15, n. 4, p. 1-30, mai. 2020. GOPALAN, K; JOSE, J. Development of amphotericin b Based organogels against mucocutaneous fungal infections. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 56, p. 17509-15525, 2020.

GU, R.; KONAR, S.; SAIN, M. Preparation and Characterization of Sustainable Polyurethane Foams from Soybean Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, p. 2103-2111, jul. 2012.

GUELCHER, S. A.; GALLAGHER, K. M.; DIDIER, J. E.; KLINEDINST, D. B.; DOCTOR, J. S.; GOLDSTEIN, A. S.; WILKES, G. L.; BECKMAN, E. J.; HOLLINGER, J. O. Synthesis of biocompatible segmented polyurethanes from aliphatic diisocyanates and diurea diol chain extenders. **Acta Biomaterialia**, v. 1, p. 471-484, fev. 2005.

GULATI, M.; NOBILE, C. J. Candida albicans biofilms: development, regulation, and molecular mechanisms. **Microbes and Infection**, v. 18, p. 310-321, mai. 2016.

GUNATILLAKE, P. A.; MEIJS, G. F. Polyurethanes in Biomedical Engineering. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, p. 7746-7752, 2001.

HE, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; HUANG, H.; CHANG, J.; CHEN, H. Structural investigations of toluene diisocyanate (TDI) and trimethylolpropane (TMP)-based polyurethane prepolymer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1620-1627, mar. 2012.

HEJNA, A.; KIRPLUKS, M.; KOSMELA, P.; CABULIS, U.; HAPONIUK, J.; PISZCZYK,

Ł. The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 113-125, out. 2016.

HEMBRICK-HOLLOMANA, V.; SAMUEL, T.; MOHAMMEDA, Z.; JEELANI, S.; RAN-GARI, V. K. Ecofriendly production of bioactive tissue engineering scaffolds derived from egg- and sea-shells. Journal of Materials Research and Technology, v. 6, p. 3729-13739, out. 2020.

HIRZIN, R. S. F. N.; AZZAHARI, A. D.; YAHYA, R.; HASSAN, A.; TAHIR, H. The behavior of semi-rigid polyurethane film based on functionalized rubber by one-shot and two-shot me-thod preparation. **Polymers**, v. 53, p. 13280-13290, jun. 2018.

HU, L.; BAI, G.; XU, Q.; ZHAO, G.; JIANG, N.; YAO, H.; LIU, X.; DU, Z. Candidalysin amplifies the immune inflammatory response in Candida albicans keratitis through the TREM-1/DAP12 pathway. **International Immunopharmacology**, v. 119, p. 110195-110202, abr. 2023.

ISWANTO, A. H.; SUTIAWAN, J.; DARWIS, A.; LUBIS, M. A. R.; PEDZIK, M.; ROGOZI-ŃSKI, T; FATRIASARI, W. Influence of Isocyanate Content and Hot-Pressing Temperatures on the Physical–Mechanical Properties of Particleboard Bonded with a Hybrid Urea-Formaldehyde/Isocyanate Adhesive. **Forests**, v. 14, p. 320-332, fev. 2023.

IWATA, Y.; SAKAI, N.; YONEDA, I.; SENDA, Y.; SAKAI-TAKEMORI, Y.; OSHIMA, M.; NAKAGAWA-YONEDA, S.; OGURA, H.; SATO, K.; MINAMI, T.; KITAJIMA, S.; TO-YAMA, T.; YAMAMURA, Y.; MIYAGAWA, T.; HARA, A.; SHIMIZU, M.; FURUICHI, K.; MATSUSHIMA, K.; WADA, T.D-Serine inhibits the attachment and biofilm formation of methicillin-resistant Staphylococcus aureus. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 537, p. 50-56, jan. 2021.

JABAR, J. M. Production of sustainable rigid polyurethane foam from chemically modified underutilized Jatropha curcas L seed oil: Influence of polyol chemical structure on properties of Polymer. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100331-100338, jul. 2022.

JAJA-CHIMEDZA, A.; GRAF, B. L.; SIMMLER, C.; KIM, Y.; KUHN, P.; PAULI, G. F.; RASKIN, I. Biochemical characterization and anti-inflammatory properties of an isothiocyanate-enriched moringa (Moringa oleifera) seed extract. **PLoS ONE**, v. 8, p. 1-21, ago. 2017.

JAMES, N. R.; JAYAKRISHNAN, A. On imparting radiopacity to a poly(urethane urea). **Bi-omaterials**, v. 28, p. 3182-3187, abr. 2007.

JAKFAR, N. H.; FHAN, K. S.; JOHAR, B.; ADZALI, N. M. S.; YUNUS, S. N. H. M.; MENG, C. E. Crystal Structure and Thermal Behaviour of Calcium Monosilicate Derived from Calcined Chicken Eggshell and Rice Husk Ash. Journal of Physics: Conference Series, v. 2129, p. 012040-012047, jul. 2021.

JAYAVANI, S.; SUNANDA, S.; VARGHESE, T.O.; NAYAK, S.K. Synthesis and characterizations of sustainable polyester polyols from non-edible vegetable oils: Thermal and structural evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 795-805, jun. 2017.

JIANG, F.; YU, T.; WANG, C.; CAO, M.; WANG, Z.; CHANG, Y.; GUO, C. Acoustic/mechanical properties of polyurethane composites with syntactic hollow spheres. **Polymers for Advanced Technologies**, p. 1-9, nov. 2020.
JIN, X.; DONG, J.; GUO, X.; DING, M.; BAOD, Rui; LUO, Y. Mini-review: Current advances in polyurethane biodegradation. **Polymer International**, v. 71, p. 1-9, dez. 2021.

KAMATH, S. S.; CHANDRAPPA, R. K. Egg shell as a filler in composite materials – a review. **Journal of Mechanical and Energy Engineering**, v. 4, p. 335-340, dez. 2020.

KAYA, I.; AVC, A. Synthesis, characterization, and thermal degradation of new aromatic poly(azomethine-urethane)s and their polyphenol derivatives. **Journal of Polymer Research**, v. 19, p. 9780- 9793, fev. 2012.

KIRPLUKS, M.; KALNBUNDE, D.; BENES, H.; CABULIS, U. Natural oil based highly functional polyols as feedstock for rigid polyurethane foam thermal insulation. **Industrial Crops** & Products, v. 122, p. 627-636, out. 2018.

KONG, X.; LIU, G.; QI, H.; CURTIS, J. M. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1151-1160, abr. 2013.

KURAŃSKA, M.; BANAŚ, J.; POLACZEK, K.; BANAŚ, M.; PROCIAK, A.; KUC, J.; URAM, K.; LUBERA, T. Evaluation of application potential of used cooking oils in the synthesis of polyol compounds. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103506-103519, nov. 2019.

LAMMARI, N.; LOUAER, O; MENIAI, A. H.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Review Plant oils: From chemical composition to encapsulated form use. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 601, p. 120538-120571, mar. 2021.

LAUBE, T.; WEISSER, J.; BERGER, S.; BÖRNER, S.; BISCHOFF, S.; SCHUBERT, H.; GAJDA, M.; BRÄUER, R.; SCHNABELRAUCH, M. In situ foamable, degradable polyurethane as biomaterial for soft tissue repair. **Materials Science and, Engineering**, v. 78, p. 163-174, 2017.

LEHTINEN, O. P.; NUGROHO, R. W. N.; LEHTIMAA, T.; VIERROS, S.; HIEKKA-TAIPALE, P.; RUOKOLAINEN, J.; SAMMALKORPI, M.; ÖSTERBERG, M. Effect of temperature, water content and free fatty acid on reverse micelle formation of phospholipids in vegetable oil. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 160, p. 355-363, dez. 2017.

LEONE, A.; SPADA, A.; BATTEZZATI, A.; SCHIRALDI, A.; ARISTIL, J.; BERTOLI, S. Moringa oleifera Seeds and Oil: Characteristics and Uses for Human Health. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, p. 2141-2154, dez. 2016.

LESZCZYŃSKA, M.; RYSZKOWSKA, J.; SZCZEPKOWSKI, L.; KURAŃSKA, M.; PRO-CIAK, A.; LESZCZYŃSKI, M. K., GLOC, M.; ANTOS-BIELSKA, M.; MIZERA, K. Cooperative effect of rapeseed oil-based polyol and egg shells on the structure and properties of rigid polyurethane foams. **Polymer Testing**, v. 90, p. 106696-106707, jun. 2020.

LI, J.; JIANG, J.; XU, J.; XIA, H.; LIU, P. Branched polyols based on oleic acid for production of polyurethane foams reinforced with bamboo fiber. **Iranian Polymer Journal**, v. 25, p. 811-822, ago. 2016.

LI, Y.; LUO, X. HU, S. **Bio-based Polyols and Polyurethanes**. Chapter 2, Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives, Heidelberg New York Dordrecht London, Springer International Publishing, 2015. E-book. 86 p. DOI: 10.1007/978-3-319-21539-6 Disponível em: http://www.springer.com/series/10045. Acesso em: 23 jun. 2022.

LIMA, C. E. S. de; COSTA, V. S. de O.; GALVÍNCIO, J. D.; SILVA, R. M. da; SANTOS, C. A. G. Assessment of automated evapotranspiration estimates obtained using the GP-SEBAL algorithm for dry forest vegetation (Caatinga) and agricultural areas in the Brazilian semiarid region. Agricultural Water Management, v. 250, p. 106863-106877, mar. 2021.

LLIGADAS, G.; RONDA, J. C., GALIÀ, Marina; CÁDIZ, V. Review Oleic and Undecylenic Acids as Renewable Feedstocks in the Synthesis of Polyols and Polyurethanes. **Polymers**, v. 2, p. 440-453, out. 2010.

LOPES, R. de V. V.; LOUREIRO, N. P. D.; PEZZIN, A. P. T.; GOMES, A. C. M.; RESCK, I. S.; SALES, M. J. A. Synthesis of polyols and polyurethanes from vegetable oils–kinetic and characterization. Journal of Polymer Research, v. 20, p. 238-246, ago. 2013.

LOPES, R. de V. V.; ZAMIAN, J. R.; RESCK, I. S.; SALES, M. J. A.; M. L. dos SANTOS; F. R. da C. Physicochemical and rheological properties of passion fruit oil and its polyol. **Euro-pean Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, p. 1253-1262, ago. 2010.

MAAMOUN, A. A.; BARAKAT, M. A. Y.; EL-WAKIL, A. E-A. A.; ZULFIQAR, S.; OGHENEKOHWO, V. Valorization of eggshell waste in designing flexible polyurethane-based piezoelectric composite materials for ultrasonic transducers. Journal of Polymer Research, v. 30, p. 286-302, jun. 2023.

MACIEL, S. T. A.; REIS, J. H. C.; SILVA, G. F. da; FREITAS, L. dos S. Bio-oil production from Moringa oleifera Lam. Residue through fixed-bed pyrolysis. **Journal of Chemical Engineering**, v. 38, p. 23-131, nov. 2020.

MARIKKAR, J. M. N.; GHAZALI, H. M. Effect of Moringa Oleifera Oil Blending on Fractional Crystallization Behavior of Palm Oil. **International Journal of Food Properties**, v. 14, p. 1049-1059, ago. 2011.

MAHDAVI, S.; AMIRSADEGHI, A.; JAFARI, A.; NIKNEZHAD, S. V.; BENCHERIF, S. A. Avian Egg: A Multifaceted Biomaterial for Tissue Engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, p. 17348-17364, dez. 2021.

MEHENNI, L.; LAHIANI-SKIBA, M.; LADAM, G.; HALLOUARD, F.; SKIBA, M. Preparation and Characterization of Spherical Amorphous Solid Dispersion with Amphotericin B. **Pharmaceutics**, v. 10, p. 235-252, nov. 2018.

MENESES, A.K.S.; CARVALHO, A.L.M.; ROCHA, M.S.; NASCIMENTO, M.O. DO; LIMA, S.G. DE. Quantification of amphotericin B in semi-solid formulation via ATR-FTIR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v., 126 103537-103544, mai. 2023.

MIRI, Z.; FARÈ, S.; MA, Q.; HAUGEN, H. J. Topical Review Updates on polyurethane and its multifunctional applications in biomedical engineering. **Progress in Biomedical Engineering**, v. 5, p. 42001-042035, ago., 2023.

MIZERA, K.; KIRPLUKS, M.; CABULIS, U.; LESZCZYŃSKA, M.; PÓŁKAC, M. RYSZ-KOWSKA, J. Characterisation of ureaurethane elastomers containing tall oil-based polyols. **Industrial Crops & Products**, v. 113, p. 98-110, jan. 2018.

MOFIJUR, M.; KUSUMO, F.; FATTAH, I. M. R.; MAHMUDUL, H. M.; RASUL, M. G.; SHAMSUDDIN, A. H.; MAHLIA, T. M. I. Resource Recovery from Waste Coffee Grounds Using Ultrasonic-Assisted Technology for Bioenergy Production. **Energies**, v. 13, p. 1770-1784, abr. 2020.

MESSEDER, M. M. de S.; MIRANDA, D.; SOUZA, S. O. L. de; DORNELES, M.; GIUN-CHETTI, R.; ORÉFICE, R. L. Positively-charged electrosprayed nanoparticles based on biodegradable polymers containing amphotericin B for the treatment of leishmaniasis. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 1, p. 1-15, jul. 2020.

MOKHTARI, C.; MALEK, F.; HALILA, S.; BELGACEM. M. N.; KHIARI, R. New Biobased Polyurethane Materials from Modified Vegetable Oil. **Journal of Renewable Materials**, v. 9, p. 1213-1223, jan. 2021.

MONTEAVARO, L. L.; SILVA, E. O. DA; COSTA, A. P. O.; SAMIOS, D.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 82, 365-371, mai. 2005.

MORA-MURILLO, L. D.; OROZCO-GUTIERREZ, F.; VEGA-BAUDRIT, J.; GONZÁLEZ-PAZ, R. J. Thermal-Mechanical Characterization of Polyurethane Rigid Foams: Effect of Modifying Bio-Polyol Content in Isocyanate Prepolymers. **Journal Renewable Materials**, v. 5, p. 220-230, jul. 2017.

MOREIRA, D. R.; CHAVES, P. O. B.; FERREIRA, E. N.; ARRUDA, T. B. M. G.; RO-DRIGUES, F. E. A.; CÂMARA NETO, J. F.; PETZHOLD, C. L.; MAIER, M. E.; RICARDO, N. M. P. S. Moringa polyesters as eco-friendly lubricants and its blends with naphthalenic lubricant. **Industrial Crops & Products**, v. 158, p. 112937-112945, out. 2020.

MOURA NETO, F. N. de; FIALHO, A. C. V.; MOURA, W. L. de; ROSA, A. G. F.; MATOS, J. M. E. de; REIS, F. da S.; MENDES, M. T. de A.; SALES, E. S. D. Castor polyurethane used as osteosynthesis plates: microstructural and thermal analysis. **Polímeros**, v. 29, mar. 2019.

MUHAMMAD, A. F.; SHUKUR ZAINOL ABIDIN, M.; HASSAN, M. H.; MUSTAFA, Z.; ANJANG, A. Effect of eggshell fillers on the tensile and flexural properties of glass fiber reinforced polymer composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 66, p. 2938-2942, jul. 2022.

NACAS, A.M.; CHINELLATO, A.C.; DOS SANTOS, D.J. Lithium catalyst concentration influence on bio-polyols structure and polyurethane adhesives properties. **Revista Matéria**, v. 24, p. 1-9, mai. 2019.

NADIM, E.; PARASKAR, P.; MURPHY, E. J.; HESABI, M.; MAJOR, I. Sustainable polyurethane coatings based on functional Camelina oil-based polyols. **Industrial Crops & Products**, v. 204, p. 117274-117284, ago. 2023.

NAYAK, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHARY, Y. S. In Situ Encapsulation and Release Kinetics of pH and Temperature Responsive Nanogels. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 30-36, dez. 2011.

NARENDHRAN, S.; RAJIV, P. Synthesis of Amphotericin B Conjugated Chitosan Nanomaterial From Fish Scales and Evaluation of its Antifungal Activity. **Journal of Cluster Science**, v. 33, p. 2573-2587, set. 2021.

NATH, D.; JANGID, K.; SUSANIYA, A.; KUMAR, R.; VAISH, R. Eggshell derived CaO-Portland cement antibacterial composites. **Composites Part C: Open Access**, v. 5, p. 100123-100131, fev. 2021.

NEOH, K. G., LI, M., KANG, E.-T., CHIONG, E., AND TAMBYAH, P. A. Surface modification strategies for combating catheter-related complications: recent advances and challenges. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, p. 2045–2067, fev. 2017. NICOLLE, L. E. Catheter associated urinary tract infections. Antimicrobial Resistance & Infection Control, v. 3, p. 23-30, jul. 2014.

OMONHINMIN, C.; OLOMUKORO, E.; AYOOLA, A.; EGWIM, E. Utilization of Moringa oleifera oil for biodiesel production: A systematic review. **AIMS Energy**, v. 8, p. 102-121, fev. 2020.

OWON, M.; OSMAN, M.; IBRAHIM, A.; SALAMA, M. A.; MATTHÄUS, B. Characterisation of different parts from Moringa oleifera regarding protein, lipid composition and extractable phenolic compounds. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, v. 28, p. 45, set. 2021.

PABLO, E. de; O'CONNELL, P.; FERNANDEZ-GARCÍA, R.; MARCHAND, S.; CHAUZY, A.; TEWES, F.; DEA-AYUELA, M. A.; KUMAR, D.; BOLÁS, F.; BALLESTEROS, M. P.; TORRADO, J. J.; HEALY, A. M.; SERRANO, D. R. Targeting lung macrophages for fungal and parasitic pulmonary infections with innovative amphotericin B dry powder inhalers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 635, p. 122788-122803, mar. 2023.

PAN, X.; WEBSTER, D. New Biobased High Functionality Polyols and Their Use in Polyurethane Coatings. **ChemSusChem**, v. 5, p. 419-429, 2012.

PARASKAR, P. M.; PRABHUDESAI, M. S.; HATKAR, V. M.; KULKARNI, R. D. Vegetable oil-based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 156, p. 106267-106284, abr. 2021.

PARASKAR, P. M.; PRABHUDESAI, M. S., KULKARNI, R. D. Synthesis and characterizations of air-cured polyurethane coatings from vegetable oils and itaconic acid. **Reactive and Functional Polymers**, v. 156, p. 104734-104746, set. 2020.

PATIL, A. M.; JI, RIMALI, H. D.; GITE, V. V.; JAGTAP, R. N. Synthesis and performance of bio-based hyperbranched polyol in polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 149, p. 105895-105905, jul., 2020.

PATIL, C. K.; JUNG, D. W.; JIRIMALI, H. D.; BAIK, J. H.; GITE, V. V.; HONG, S. C. Review Nonedible Vegetable Oil-Based Polyols in Anticorrosive and Antimicrobial Polyurethane Coatings. **Polymers**, v. 13, p. 3149-3176, set. 2021.

PENG, S.; IROH, J. O. Dependence of the Dynamic Mechanical Properties and Structure of Polyurethane-Clay Nanocomposites on the Weight Fraction of Clay. **Journal of Composites Science**, v. 6, 173-186, 2022.

PERCIVAL, S. L., SULEMAN, L., AND DONELLI, G. Healthcare-associated infections, medical devices and biofilms: risk, tolerance and control. **Journal of Medical Microbiology**, v. 64, p. 323-334, abr. 2015. PIETRO, M. E. D.; MANNU, A.; MELE, A. Review NMR Determination of Free Fatty Acids in Vegetable Oils. **Processes**, v. 8, p. 410-424, mar. 2020.

PIVEC, T.; SMOLE, M. S.; GAŠPARIČ, P.; KLEINSCHEK, K. S. Polyurethanes for Medical Use. **Tekstilec**, v. 60, p. 182-197, jun. 2017.

POPESCU, M. C.; VASILE, C.; MACOCINSCHI, D.; LUNGU, M.; CRACIUNESCUC, O. Biomaterials based on new polyurethane and hydrolyzed collagen, k-elastin, hyaluronic acid and chondroitin sulfate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 47, p. 646-653, ago. 2010.

QUIRINO, R. L.; SILVA, T. F. da; PAYNE, A.; LOPES, R. de V. V.; PATERNO, L. G.; SALES, M. J. A. Synthesis and Thermomechanical Properties of Polyurethanes and Biocomposites Derived from Macauba Oil and Coconut Husk Fibers. **Coatings**, v. 5, p. 527-544, ago. 2015.

RAYCHURA, A. J.; DHOLAKIYA, B. Z.; PATEL, K. I.; JAUHARI, S. Development of Non-Traditional Vegetable-Oil-Based Two-Pack Polyurethane for Wood-Finished Coating: An Alternative Approach. **ChemistrySelect**, v. 3, p. 10837-10842, 2018.

RAYUNGA, M.; AUNGA, M. M.; AHMADD, A.; SU'AITE, M. S.; ABDULLAHA, L. C.; JAMIL, S. N. A. M. Characteristics of ionically conducting jatropha oil-based polyurethane acrylate gel electrolyte doped with potassium iodide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 222, p. 110-117, out. 2019.

REIGNIER, J.; ALCOUFFE, P.; MECHIN, F.; FENOUILLOT, F. The morphology of rigid polyurethane foam matrix and its evolution with time during foaming – New insight by cryogenic scanning electron microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 552, p.153-165, 2019.

REN, L.; HUANG, B.; FANG, W.; ZHANG, D.; CHENG, H.; SONG, Z.; YAN D.; LI, Y.; WANG, Q.; ZHOU, Z.; CAO, A. Multi-Encapsulation Combination of O/W/O Emulsions with Polyurea Microcapsules for Controlled Release and Safe Application of Dimethyl Disulfide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, p. 133-1344, dez. 2020.

RICARDO, S. I. C.; ANJOS, I. I. L.; MONGE, N.; FAUSTINO, C. M. C.; RIBEIRO, I. A. C. A Glance at Antimicrobial Strategies to Prevent Catheter-Associated Medical Infections. **ACS Infectious Diseases**, v. 6, p. 3109-3130, nov. 2020.

RODRIGUES, D. S.; CABRAL, V. P. de F.; BARBOSA, A. D.; SÁ, L. G. do A. V.; MO-REIRA, L. E. A.; NETO, J. B. de A.; SILVA, C. R. da; MORAES, M. O. de; SILVA, C. R. da; MORAES, M. O. de; SILVA, J.; MARINHO, E. S.; SANTOS, H. S. dos; COSTA, É. R. M. da; SILVEIRA, M. J. C. B.; SILVA, L. H. e; JÚNIOR, H. V. N. Sertraline has in vitro activity against both mature and forming biofilms of different Candida species. Journal of Medical Microbiology, v. 72, p., fev. 2023.

RUBINI, D.; VEDHA HARI, B. N.; NITHYANAND, P. Chitosan coated catheters alleviates mixed species biofilms of Staphylococcus epidermidis and Candida albicans. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 117192-117203, jan. 2021.

SALAMA, M. A.; HARKAOUI, S. E.; NOUNAH, I.; SAKR, H.; ABDIN, M.; OWON, M.; OSMAN, M.; IBRAHIM, A.; CHARROUF, Z.; MATTHÄUS, B. Oxidative stability of Opuntia ficus-indica seeds oil blending with Moringa oleifera seeds oil. **Oil seeds and fats, Crops and Lipids**, v. 27, p. 53-61, set. 2020a.

SALAMA, M. A.; OWON, M.; OSMAN, M.; IBRAHIM, A.; MATTHÄUS, B. Effect of germination and roasting on oil profile of Moringa oleifera and Moringa peregrina seeds. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 14, p. 2220-2229, mai. 2020b.

SAUCEDO-POMPA, S.; TORRES-CASTILLO, J.A.; CASTRO-LÓPEZ, C; ROJAS, R; SÁNCHEZ-ALEJO, E.J.; NGANGYO-HEYA, M.; MARTÍNEZ-ÁVILA, G.C.G. Moringa plants: Bioactive compounds and promising applications in food Products. **Food Research International**, v. 111, p. 438-450, mai. 2018.

SAWPAN, M. A. Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. **Journal of Polymer Research**, v. 25, p. 184-198, jul. 2018.

SERRANO, D. R.; LALATSA, A.; DEA-AYUELA, M. A.; BILBAO-RAMOS, P. E.; GAR-RETT, N. L.; MOGER, J.; GUARRO, J.; CAPILLA, J.; BALLESTEROS, M. P.; SCHÄTZ-LEIN, A. G.; BOLÁS, F.; TORRADO, J. J.; UCHEGBU, I. F. Oral Particle Uptake and Organ Targeting Drives the Activity of Amphotericin B Nanoparticles. **Molecular Pharmaceutics**, v. 12, p. 420-431, jan. 2015.

SHARMA, B. K.; RASHID, U.; ANWAR, F.; ERHAN, S. Z. Marikkar; Ghazali. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 96, p. 999-1008, jun. 2009.

SHEN, Y.; HE, J.; XIE, Z.; ZHOU, X.; FANG, C.; ZHANG, C. Synthesis and characterization of vegetable oil-based polyurethanes with tunable thermomechanical performance. **Industrial Crops & Products**, v. 140, p. 111711-111716, ago. 2019.

SHIRKE, A. G., DHOLAKIYA, B. Z., KUPERKAR, K. Enhancement of physico-chemical and anti-corrosive properties of tung oil-based polyurethane coating via modification using anhydrides and inorganic acid. **Surfaces and Interfaces**, v. 15, p. 180-190, jan. 2019. SILVA, J. E. E. da; ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; MAGDALENA, A. G.; SILVA-FI-LHO, L. C. da; BANNACH, G. New thermal study of polymerization and degradation kinetics of methylene diphenyl diisocyanate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, p. 1455-1462, mar. 2018.

SKÓRCZEWSKA, K.; LEWANDOWSKI, K.; SZEWCZYKOWSKI, P.; WILCZEWSKI, S.; SZULC, J.; STOPA, P.; NOWAKOWSKA, P. Waste Eggshells as a Natural Filler for the Poly(Vinyl Chloride) Composites. **Polymers**, v. 14, p. 4372-4391, out. 2022.

SONNENSCHEIN, M. F.; SONNENSCHEIN GINZBURG, V. V.; SCHILLER, K. S.; WENDT, Benjamin, L. Design, polymerization, and properties of high performance thermoplastic polyurethane elastomers from seed-oil derived soft segments. **Polymer**, v. 54, 1350-1360, jan. 2013.

SOTO, R; PATEL, P; ALBADARIN, A. B.; DINIZ, M. O.; HUDSON, S. P. Solubility, aggregation and stability of Amphotericin B drug in pure organic solvents: Thermodynamic analysis and solid form characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 366, p. 120276-120285, set. 2022.

SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R. M.; ROCHA, C. A.; NASCIMENTO, R. F.; FERREIRA, A. G. Carbonyl compounds from urban activities and their associated cancer risks: The influence of seasonality on air quality (Fortaleza-Ce, Brazil). **Urban Climate**, v. 13, 110-121, mar. 2015.

SUN, N.; DI, M.; LIU, Y. Lignin-containing polyurethane elastomers with enhanced mechanical properties via hydrogen bond interactions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 184, p. 1-8, jun. 2021.

TALAPKO, J.; JUZBAŠIĆ, M.; MATIJEVIĆ, T.; PUSTIJANAC, E.; BEKIĆ, S.; KOTRIS, I.; ŠKRLEC, I. Candida albicans-The Virulence Factors and Clinical Manifestations of Infection. **Journal of Fungi**, v. 7, p. 79-97, jan. 2021.

THAKUR, S.; KARAK, N. Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advanced surface coating materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 157-164, set. 2013.

TIZO, M. S.; BLANCO, L. A. V.; CAGAS, A. C. Q.; CRUZ, B. R. B. D.; ENCOY, J. C.; GUNTING, J. V.; ARAZO, R. O.; MABAYO, V. I. F. Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution. **Sustainable Environment Research**, v. 28, 326-332, out. 2018.

TRAN, T. K.; KUMAR, P.; KIM, HR.; HOU, C. T.; KIM, B. S. Microbial Conversion of Vegetable Oil to Hydroxy Fatty Acid and Its Application to Bio-Based Polyurethane Synthesis. **Polymers**, v. 10, p. 927-942, ago. 2018.

UPRETY, B. K.; REDDY, J. V.; DALLI, S. S.; RAKSHIT, S. K. Utilization of microbial oil obtained from crude glycerol for the production of polyol and its subsequent conversion to polyurethane foams. **Bioresource Technology**, v. 235, p. 309-315, mar. 2017.

VENEGAS-CERVERA, G. A.; OLIVA, A. I.; AVILA-ORTEGA, A.; CERVANTES-UC, J. M.; CARRILLO-COCOM, L. M.; JUAREZ-MORENO, J. A. Biocompatibility studies of polyurethane electrospun membranes based on arginine as chain extender. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 32, p. 104-116, ago. 2021.

VENKATESH, D.; JAISANKAR, V. Synthesis and characterization of bio-polyurethanes prepared using certain bio-based polyols. **Materials Today: Proceedings**, v. 14, p. 482-491, 2019. WANG, C-S.; ZHANG, J.; WANG, H.; HE, M.; DING, L.; ZHAO, W. Simultaneously improving the fracture toughness and flame retardancy of soybean oil-based waterborne polyurethane coatings by phosphorus-nitrogen chain extender. **Industrial Crops & Products**, v. 163, p. 113328-113336, fev. 2021.

WANG, J.; SHENG, Q.; FENG, S.; WANG, Z. Regulation of calcium ions on the interaction between amphotericin B and cholesterol-rich phospholipid monolayer in LE phase and LC phase. **Biophysical Chemistry**, v. 297, p. 107012-107019, mar. 2023.

WEB of Science. Base de Dados. Disponível em: https://www.periodicos.capes.gov.br/>Acesso em: 24 de junho 2024.

WILTSHIRE, F. M. S.; SANTOS, A. de F.; L. K. B., SILVA; ALMEIDA, L. C. de; FREITAS, L. dos S.; LIMA, A. S.; FRICKS, A. T.; DARIVA, C.; SOARES, C. M. F. Influence of seasonality on the physicochemical properties of Moringa oleifera Lam. Seed oil and their oleochemical potential. **Food Chemistry: Molecular Sciences**, vol. 4, 100068-100073, dez. 2022.

WU Y.; XIAO, C.; LIU, H.; HUANG, Q. Fabrication and characterization of novel foaming polyurethane hollow fiber membrane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 935-943, abr. 2019.

YAAKOB, Z.; MIN, A. M.; KUMAR, M. N. S.; KAMARUDIN, S. S. K. Oleic Acid-based Polyurethane and its Biocomposites with Oil Palm Trunk Fiber Dust. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 23, p. 447-458, jul. 2010. YARA-VARÓN, E.; LI, Y.; BALCELLS, M.; CANELA-GARAYOA, R.; FABIANO-TIX-IER, A-S.; CHEMAT, F. Review Vegetable Oils as Alternative Solvents for Green Oleo-Extraction, Purification and Formulation of Food and Natural Products. **Molecules**, v. 22, p. 1474-1497, set. 2017.

YEMUL, O. S.; PETROVIĆ, Z. S. Thermoplastic polyurethane elastomers from modified oleic acid. **Polymer International**, v. 63, p 1771-1776, jul. 2014.

YU, X.; SUN, X.; DONG, J.; WU, L.; GUO, W.; WANG, Y.; JIANG, X.; LIU, Z.; ZHANG, M. Instant catapult steam explosion pretreatment of wheat straw liquefied polyols to prolong the slow-release longevity of bio-based polyurethane-coated fertilizers. **Chemical Engineering Journal**, v. 435, p. 134985-14998, jan. 2022.

ZHANG, C.; DING, R.; KESSLER, M. R. Reduction of Epoxidized Vegetable Oils: A Novel Method to Prepare Bio-Based Polyols for Polyurethanes. **Macromolecular Rapid Communi-cations**, v. 35, p. 1068-1074, jun. 2014.

ZHANG, L., KEOGH, S., AND RICKARD, C. M. Reducing the risk of infection associated with vascular access devices through nanotechnology: a perspective. **International Journal of Nanomedicine**, v. 8, p. 4453-4466, 2013.

ZHAO, B.; LI, H.; LAN, T.; WU, D.; CHEN, Z. Characterization of the Chemical Composition of Chinese Moringa oleifera Seed Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 96, p. 523-533, mar. 2019.

ZHEN, L.; CREASON, S. A.; SIMONOVSKY, F. I.; SNYDER, J. M.; LINDHARTSEN, S. L; MECWAN, M. M.; JOHNSON, B. W.; HIMMELFARB, J.; RATNER, B. D. Precision-porous polyurethane elastomers engineered for application in pro-healing vascular grafts: Synthesis, fabrication and detailed biocompatibility assessment. **Biomaterials**, v. 279, p. 121174-121187, ago. 2021.

ZHONG, J.; WANG, Y.; YANGA, R.; LIU, X.; YANG, Q.; QIN, X. The application of ultrasound and microwave to increase oil extraction from Moringa oleifera seeds. **Industrial Crops** & Products, v. 120, p. 1-10, mai. 2018.

ZHU, Z., WANG, Z., LI, S., AND YUAN, X. Antimicrobial strategies for urinary catheters. Journal of Biomedical Materials Research Part A, v. 107, p. 445-467, fev. 2019.

ZIELENIEWSKA, M.; LESZCZYŃSKI, M. K., SZCZEPKOWSKI, L.; BRYŚKIEWICZ, A.; KRZYZOWSKA, M; BIEŃ, K; RYSZKOWSKA, J. Development and applicational evaluation of the rigid Polyurethane foam composites with egg shell waste. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, p. 78-86, mar. 2016.

APÊNDICE A

Protótipos obtidos de PU sintetizado com poliol de óleo de *M. oleifera* e o isocianato 4,4'-MDI, contendo como carga de preenchimento, casca de ovo de galinha (*Gallus gallus*) 4%, em relação a massa do poliol.



Figura A.1 – Protótipo obtido em molde de aço inoxidável.

Figura A.2 – Protótipo obtido em molde de politetrafluoretileno.



APÊNDICE B

Figura B.1 – Patente dopositada: Composição de Biomaterial contendo Antifúngico para Produção de Dispositivos Médicos com Potencial Antibiofilme.





Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 019209 2

Dados do Pedido

Natureza Patente:	10 - Patente de Invenção (PI)
Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):	COMPOSIÇÃO DE BIOMATERIAL CONTENDO ANTIFÚNGICO PARA PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS MÉDICOS COM POTENCIAL ANTIBIOFILME
Resumo:	A presente invenção trata-se da composição e uso de biomaterial contendo antifúngico para produção de dispositivos médicos com potencial antibiofilme,caracterizado por compreender: poliuretano à base de óleo de semente de Moringa oleifera e 4,4'-diisocianato de difenilmetileno, pó da casca de ovo branco de Gallus gallus domesticus e anfotericina B. O uso proposto é para a fabricação de qualquer um dos dispositivos médicos: revestimento para reparo do tecido ósseo, preenchimento para reparo do tecido ósseo, cateter venoso e substituinte de capilares. O biomaterial apresenta atividade antifúngica comprovada contra Candida albicans por conter anfotericina B com atividade aumentada na presença do pó da casca do ovo que também possui atividade angiogênica e osteogênica.

APÊNDICE B

Figura B.2 – Artigo aceito: Avaliações térmicas e mecânicas de materiais inovadores de poliuretano a base de óleo de *Moringa oleifera*.



Thermal and mechanical evaluations of innovative polyurethane materials based on *Moringa oleifera* oil

Journal:	Journal of the Brazilian Chemical Society
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Silveira, Kamilla; Federal University of Sao Francisco Valley; Federal University of Ceara; Instituto Federal do Sertão Pernambucano Almeida, Gabriel; Federal University of Ceara Brito, Debora; Federal University of Ceara Rodrigues, Francisco Alessandro ; Federal University of Ceara Ferreira, Elano; Federal University of Ceara Mattos, Adriano; EMBRAPA Agroindustrial Tropical Moreira, Denise; Federal University of Ceara Sousa, Alexandre; Federal Institute of Education Science and Technology of Ceara; Federal University of Ceara Britto, Douglas; EMBRAPA Agroindustrial Tropical Ricardo, Nagila; Federal University of Ceara
Keyword:	Natural Product Synthesis, Structural Analyses and Structure Determination, Thermal Methods, Green Chemistry