

NIPUs – SÍNTESE DE POLIURETANAS SEM ISOCIANATO

Eduarda K. Nonenmacher¹; Schana A. Silva²

¹Curso Técnico em Mecânica da Fundação Liberato Salzano Vieira da Cunha, Novo Hamburgo – RS

²Curso Técnico em Química da Fundação Liberato Salzano Vieira da Cunha, Novo Hamburgo – RS

dudaklausn@gmail.com

Palavras-Chave: β-hidroxiuretana, reticulação, material expandido.

Introdução

Os poliuretanos (PUs) constituem uma importante classe de polímeros, com ampla aplicação em espumas flexíveis e rígidas, revestimentos, adesivos, selantes, tintas e componentes industriais. Essa diversidade está relacionada à possibilidade de modificar sua estrutura química e, consequentemente, controlar propriedades como rigidez, flexibilidade, resistência mecânica e estabilidade química (OERTEL, 1994; CANEVAROLO, 2006). A relevância desses materiais também pode ser observada em sua produção mundial, estimada em aproximadamente 25,8 milhões de toneladas em 2022 (ALMENA et al., 2025).

Convencionalmente, os poliuretanos são produzidos pela reação entre compostos contendo grupos hidroxila, como os polióis, e compostos contendo grupos isocianato (--N=C=O). Essa reação origina a ligação uretânica (--NH--C(=O)--O--), responsável por grande parte das características desses materiais (OERTEL, 1994; McMURRY, 2015).

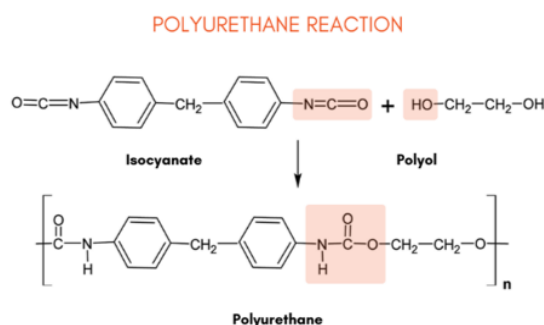


Figura 1 – Reação convencional de formação de poliuretanos

Fonte: Lawrence Industries (2024).

Apesar de eficiente, essa rota apresenta riscos associados principalmente aos isocianatos. O grupo --N=C=O é altamente reativo e pode interagir com grupos presentes em proteínas, contribuindo para sensibilização e efeitos respiratórios em exposições ocupacionais. Entre os efeitos descritos estão irritação das vias aéreas, bronquite, pneumonite química e asma

ocupacional (MUSK; PETERS; WEGMAN, 1988; FLACK; BALL; NYLANDER-FRENCH, 2010).

Outro ponto relevante é a produção industrial de grande parte dos isocianatos, que utiliza fosgênio (COCl_2) como intermediário. Na obtenção de diisocianatos, uma diamina pode reagir com fosgênio, formando grupos isocianato e liberando ácido clorídrico como subproduto. Embora o fosgênio não permaneça no poliuretano final, sua elevada toxicidade e participação em etapas anteriores da cadeia produtiva reforçam o interesse por rotas alternativas (OERTEL, 1994; HOBSON; RICHIERI; PARSEGHIAN, 2021).

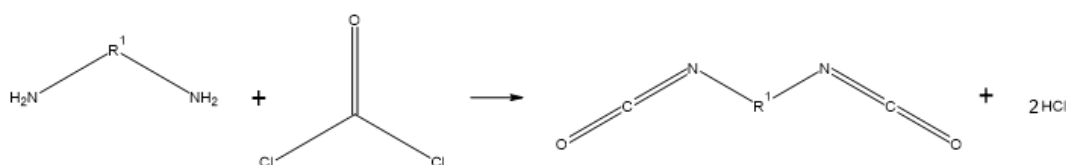


Figura 2 – Representação simplificada da reação entre uma diamina com fosgênio para formação de um diisocianato

Fonte: A autora (2026), com base em Oertel (1994).

Nesse contexto, destacam-se as poliuretanas sem isocianato (NIPUs, do inglês *Non-Isocyanate Polyurethanes*), que apresentam ligações uretânicas, porém são obtidas por rotas que não utilizam isocianatos na formação dessas ligações. Essa estratégia está relacionada aos princípios da Química Verde, principalmente à busca por processos que reduzam o uso de substâncias perigosas e aumentem a segurança das rotas de síntese (ANASTAS; WARNER, 1998).

Entre as rotas mais estudadas para obtenção de NIPUs está a reação entre carbonatos cíclicos e aminas. Nesse mecanismo, a amina atua como nucleófilo e ataca o carbono eletrofílico da carbonila do carbonato cíclico, promovendo a abertura do anel. Como resultado, ocorre a formação de uma ligação uretânica e de um grupo hidroxila, originando estruturas β -hidroxiuretânicas (MAISONNEUVE et al., 2015; TURNATURI et al., 2023). A presença dos grupos hidroxila possibilita modificações posteriores, como esterificação, extensão de cadeia e reticulação.

Oladzadabbasabadi et al. (2024) obtiveram uma hidroxiuretana pela reação entre carbonato de propileno e etilenodiamina na proporção molar 2:1, sem solvente ou catalisador, demonstrando a possibilidade de uma rota simplificada para esse tipo de intermediário. A partir dos grupos hidroxila formados, compostos multifuncionais podem ser empregados em etapas posteriores. Neste trabalho, foram avaliados inicialmente o ácido cítrico e, posteriormente, o anidrido maleico. Este último pode reagir com grupos hidroxila formando ligações éster e apresenta uma insaturação $\text{C}=\text{C}$ capaz de participar de reações radiculares (VALERIO et al., 2016).

Para ampliar a reticulação da estrutura, foi empregado viniltrimetoxissilano (VTMS), que apresenta grupo vinila, em conjunto com Butanox M-50, utilizado como fonte de peróxido

para iniciação radicalar. Posteriormente, buscou-se também desenvolver uma estrutura celular com azodicarbonamida (ADC), agente químico de expansão capaz de gerar gases durante o aquecimento e promover a formação de poros na matriz polimérica (ULITZSCH et al., 2020; LENDVAI et al., 2024).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar um intermediário β -hidroxiuretânico por uma rota sem utilização de isocianatos e avaliar estratégias posteriores de polimerização, reticulação e expansão, buscando selecionar condições de síntese mais simples, aumentar a rigidez e a estabilidade do material e investigar possíveis aplicações tecnológicas.

Materiais e Métodos

Foram utilizados carbonato de propileno (CP), hexametilenodiamina (HMDA), etilenoglicol (EG), ácido cítrico monoidratado (AC), ácido clorídrico (HCl), anidrido maleico (AM), viniltrimetoxissilano (VTMS), Butanox M-50 e azodicarbonamida (ADC).

Inicialmente foram avaliadas quatro condições para obtenção dos intermediários. O M1 foi preparado em meio aquoso com CP:HMDA:EG na proporção molar 5:3:3 e submetido a aquecimento entre 80 e 90 °C durante 6 h. O M2 foi produzido com CP:HMDA 2:1 em meio aquoso, a 80 °C por 2 h 30 min. O M3 foi obtido em massa pela mistura direta de CP e HMDA na proporção molar 2:1, sob agitação mecânica, em temperatura ambiente e sem água, solvente, catalisador ou aquecimento externo. O M4 correspondeu a uma parcela do M3 posteriormente tratada em reator hidrotérmico entre 85 e 110 °C por 5 h.

Na proporção CP:HMDA 2:1, propõe-se que os dois grupos amina da HMDA reajam com duas moléculas de CP, formando um intermediário β -hidroxiuretânico contendo duas ligações uretânicas e duas hidroxilas, fórmula molecular $C_{14}H_{28}N_2O_6$ e massa molar de 320,39 g/mol.

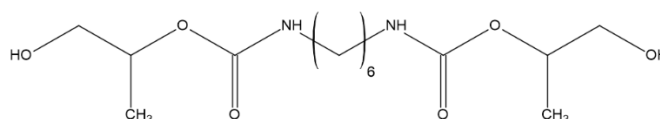


Figura 3 - Representação estrutural proposta para M3 e M4

Fonte: A autora (2026).

Após a seleção do M3, foram avaliadas duas estratégias de polimerização. Com ácido cítrico, foram preparadas P3-1, contendo M3:AC 1:1 molar, e P3-2, com a mesma proporção e 1% de HCl 0,01 mol/L. As formulações foram homogeneizadas a 100 °C por 1 h, curadas a 120 °C por 8 h e submetidas à pós-cura a 80 °C por 18 h.

Posteriormente, o anidrido maleico foi avaliado na proporção molar M3:AM 1:1. O P3-3 – condição 1 foi curado em estufa, enquanto no P3-3 – condição 2 a mistura permaneceu sob agitação durante o tratamento a 120 °C. Também foi produzido o P3-4 com 0,4% de HCl 0,5 mol/L. Propõe-se que a reação das hidroxilas do M3 com o anidrido forme ligações éster, mantendo insaturações C=C disponíveis para etapas posteriores.

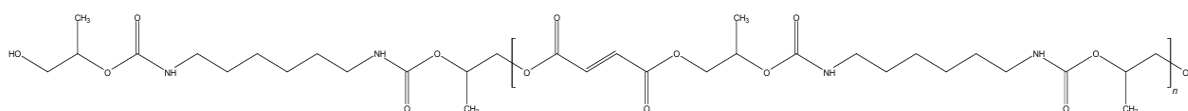


Figura 4 - Fórmula estrutural do polímero com anidrido maleico

Fonte: A autora (2026).

Para a reticulação, foram avaliadas relações mássicas P3-3:VTMS de 4:1 e 3:2, com 2% de Butanox. Posteriormente, utilizaram-se P3-3 - condição 2 e VTMS na proporção 3:2, variando Butanox e ADC entre 1 e 3%. A formulação final empregou 2% de Butanox e 2% de ADC, sendo curada a 120 °C por 3 h e resfriada gradualmente no interior da estufa desligada.

As caracterizações incluíram análise visual, FTIR em equipamento Perkin Elmer e teste de fusão para M3 e M4. Na formulação final, três corpos de prova foram utilizados para determinação da densidade aparente, resiliência por retorno de esfera lançada de 29 cm e deformação permanente por compressão (DPC) após 30 min de compressão em temperatura ambiente, utilizando espaçador de 0,98 cm. Os resultados foram expressos como média $\pm$ desvio-padrão amostral.

Resultados e Discussões

Durante a obtenção do M3 ocorreu aumento da viscosidade e autoaquecimento da mistura até aproximadamente 120 °C, evidenciando o caráter exotérmico da reação. Após o resfriamento, o material solidificou e apresentou coloração esbranquiçada.



Figuras 5 e 6 – Aspecto do M3 após solidificação

Fonte: A autora (2026).

Esse comportamento foi semelhante ao relatado por Oladzadabbasabadi et al. (2024), que obtiveram uma hidroxiuretana sólida pela reação entre carbonato de propileno e etilenodiamina 2:1, sem solvente, catalisador ou aquecimento externo. Entretanto, neste trabalho foi utilizada HMDA. O M4 permaneceu sólido após o tratamento térmico, porém apresentou coloração alaranjada clara.

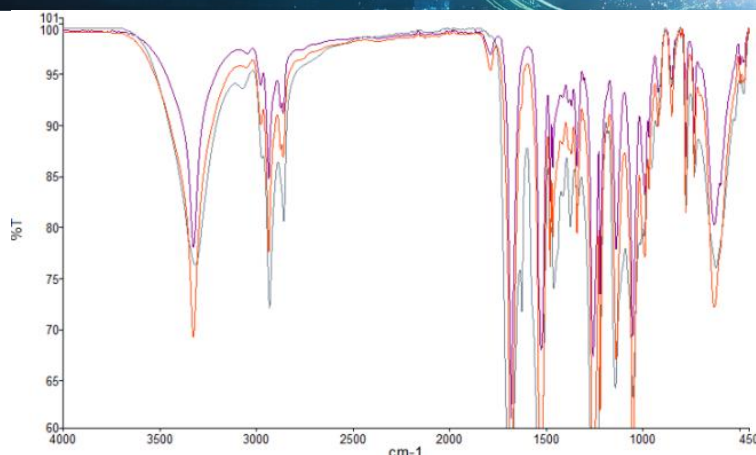


Figura 7 – Comparação dos espectros de FTIR dos Monômeros 2, 3 e 4
Fonte: A autora (2026).

Os espectros de M2, M3 e M4 apresentaram regiões semelhantes. Foram observadas bandas em aproximadamente 3317, 3324 e 3325 cm^{-1} , respectivamente, compatíveis com O–H/N–H; em 1683 cm^{-1} no M2 e 1681 cm^{-1} em M3 e M4, relacionadas à carbonila uretânica; e próximas de 1530 cm^{-1} , atribuídas a N–H/C–N. Entre 1257 e 1050 cm^{-1} ocorreram absorções principalmente de C–O e C–N. O conjunto é compatível com os grupos funcionais esperados para estruturas β -hidroxiuretânicas, embora o FTIR isoladamente não determine a estrutura completa ou a pureza. A semelhança entre M3 e M4 indicou ausência de alterações significativas nos principais grupos após o tratamento térmico.

No teste de fusão, M3 apresentou 65 °C e M4, 58 °C. O valor do M3 ficou próximo dos 69 °C relatados por Oladzadabbasabadi et al. (2024), considerando a diferença entre as diaminas. Por ser obtido em massa, sem água, solvente, catalisador, reator ou aquecimento externo, o M3 foi selecionado para as etapas seguintes.

As formulações P3-1 e P3-2, com ácido cítrico, apresentaram aumento inicial da rigidez, mas tornaram-se mais viscosas, pegajosas e com aspecto úmido durante o armazenamento. O HCl não produziu melhora evidente. Esse comportamento é compatível com interação da matriz com a água por meio dos grupos polares O–H, N–H e C=O. Lukaszewska et al. (2024) demonstraram que a hidratação de poli(hidroxiuretanas) pode aumentar a mobilidade molecular e promover plastificação. Como a absorção de água não foi quantificada, a higroscopicidade é tratada como interpretação compatível com as observações.

As formulações com anidrido maleico apresentaram menor tendência visual ao aspecto úmido e pegajoso. O HCl no P3-4 não gerou melhora clara em relação ao P3-3; assim, o P3-3, composto por M3 e AM na proporção molar 1:1, foi mantido para continuidade do estudo.

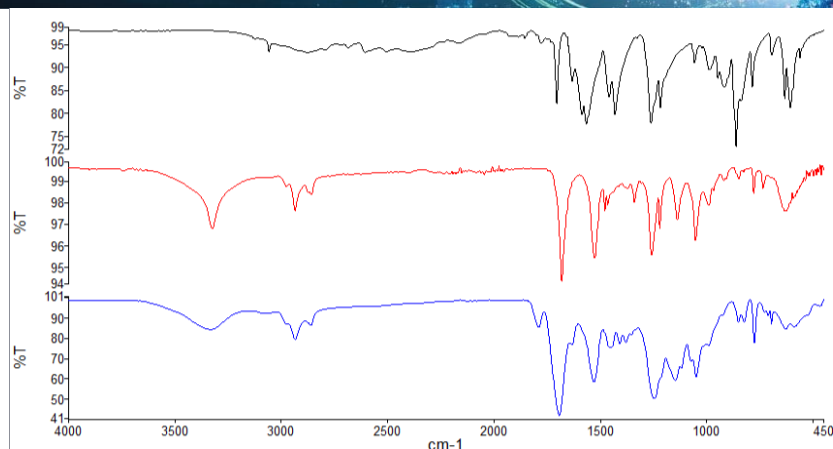


Figura 8 – Comparação dos espectros de FTIR do M3, anidrido maleico e P3-3 - condição 2
Fonte: A autora (2026).

O anidrido maleico apresentou absorções de carbonila características de anidridos. Após a reação, o P3-3 mostrou alteração nessa região, com desaparecimento de uma das absorções e permanência de banda próxima de 1791 cm^{-1} , compatível com consumo parcial do anidrido e possível presença de grupos não reagidos. Também foi observada absorção próxima de 1694 cm^{-1} , que pode incluir contribuições de grupos carboxílicos e carbonilas uretânicas. As bandas próximas de 1530 cm^{-1} (N–H/C–N) e 3333 cm^{-1} (O–H/N–H) permaneceram. O conjunto é compatível com abertura parcial do anidrido e formação de novas estruturas carbonílicas, mantendo os grupos uretânicos, mas o FTIR não permite quantificar a esterificação.

Na reticulação, a relação mássica P3-3:VTMS 4:1 apresentou endurecimento limitado, enquanto a proporção 3:2 apresentou maior rigidez. Esse resultado é compatível com maior disponibilidade de ligações C=C para reações radiculares iniciadas pelo peróxido presente no Butanox. Como a conversão dessas insaturações não foi medida, o aumento do grau de reticulação permanece como mecanismo proposto. Em maior espessura, o endurecimento foi menor, indicando influência da transferência de calor na cura.

Nos ensaios seguintes foi empregado o P3-3 – condição 2. A mistura P3-3/VTMS com Butanox, sem ADC, não apresentou expansão. Com azodicarbonamida ocorreu aumento de volume e formação de estrutura celular, rígida e porosa. Algumas amostras sofreram colapso parcial nos primeiros testes, indicando rigidez insuficiente da matriz. O aumento da cura para 3 h melhorou a estabilidade, sendo selecionada a formulação P3-3:VTMS 3:2, com 2% de Butanox e 2% de ADC, curada a 120 °C e resfriada gradualmente dentro da estufa.





Figura 9 – Materiais expandidos com azodicarbonamida (triplicata)

Fonte: A autora (2026).

O material manteve a estrutura expandida, porém apresentou células irregulares, rigidez, fragilidade e tendência ao esfarelamento, indicando necessidade de otimização.

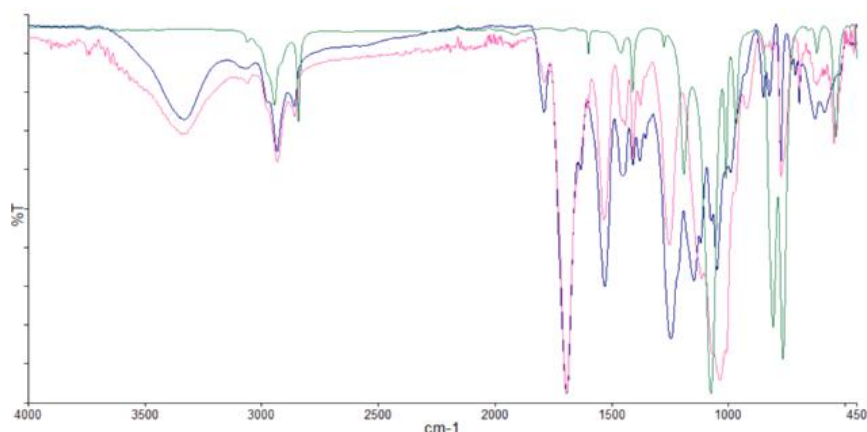


Figura 10 – Comparação dos espectros de FTIR do VTMS, P3-3 – condição 2 e material expandido

Fonte: A autora (2026).

No FTIR do material expandido, as absorções carbonílicas do P3-3 próximas de 1791 e 1694 cm^{-1} apareceram em aproximadamente 1788 e 1697 cm^{-1} , enquanto a banda N–H/C–N permaneceu próxima de 1533 cm^{-1} , indicando manutenção das estruturas uretânicas. Também foram observadas bandas próximas de 1035 e 774 cm^{-1} , compatíveis com estruturas contendo silício provenientes do VTMS. Essas absorções indicam a presença de espécies derivadas do VTMS, mas não comprovam isoladamente sua ligação covalente à matriz nem a conversão das ligações C=C. Assim, a reticulação proposta é sustentada pela associação entre FTIR e aumento de rigidez.

Tabela 1 – Comparação das propriedades físicas da NIPU expandida e da espuma de PU

Propriedade	NIPU expandida	Espuma de PU
Densidade (g/cm^3)	$0,2988 \pm 0,0407$	$0,0311 \pm 0,0028$
Resiliência (%)	$8,14 \pm 0,31$	$77,80 \pm 1,73$
DPC (%)	$4,69 \pm 8,13$	$43,05 \pm 5,61$

Fonte: A autora (2026).

A NIPU apresentou maior densidade e menor resiliência que a espuma de PU, caracterizando estrutura mais densa, compacta e rígida. A densidade foi de $0,2988 \pm 0,0407 \text{ g/cm}^3$ e a resiliência de $8,14 \pm 0,31\%$, com baixa dispersão neste último ensaio. A DPC foi de $4,69 \pm 8,13\%$, com elevada dispersão entre os corpos de prova, possivelmente relacionada à



heterogeneidade celular. A comparação da DPC com a espuma de PU deve ser apenas referencial, pois os ensaios utilizaram condições distintas: a NIPU permaneceu comprimida por aproximadamente 30 min em temperatura ambiente, enquanto a espuma de PU foi avaliada por 22 h a $70 \pm 2^\circ\text{C}$, seguida de 30 min de repouso.

Após os ensaios, as amostras apresentaram alterações compatíveis com comportamento higroscópico e possível plastificação pela água. Associadas à fragilidade, ao esfarelamento e à irregularidade celular, essas alterações mostram que a formulação ainda necessita de aprimoramento.

Considerando a estrutura celular e porosa obtida, propõe-se investigar seu uso como preenchimento absorvedor acústico protegido, por exemplo em painéis perfurados sem função estrutural. Essa aplicação ainda deverá ser comprovada por ensaios de absorção sonora, resistência ao fluxo de ar, absorção de água, estabilidade dimensional e friabilidade.

Conclusões

Foi obtido um intermediário β -hidroxiuretânico por uma rota sem utilização de isocianatos. Entre as condições avaliadas, o M3 foi selecionado por apresentar o processo mais simples, sendo produzido em massa, com reação iniciada em temperatura ambiente e sem água, solvente, catalisador ou aquecimento externo. Durante sua síntese, observou-se autoaquecimento da mistura até aproximadamente 120°C , seguido de resfriamento e solidificação. O FTIR apresentou bandas compatíveis com os grupos funcionais esperados para estruturas β -hidroxiuretânicas, e o material apresentou fusão a 65°C .

Nas etapas de polimerização, as formulações com ácido cítrico apresentaram aumento inicial de rigidez, porém essa característica não se manteve durante o armazenamento. O anidrido maleico apresentou comportamento mais adequado para a continuidade do estudo, originando o P3-3. As alterações observadas por FTIR foram compatíveis com modificação química do sistema, mantendo-se as bandas relacionadas aos grupos uretânicos. Posteriormente, a utilização de VTMS e Butanox promoveu maior rigidez, destacando-se a relação mássica P3-3:VTMS de 3:2.

A incorporação de azodicarbonamida possibilitou a formação de uma estrutura celular, rígida e porosa. A formulação selecionada continha 2% de Butanox e 2% de ADC e foi curada a 120°C por 3 h, mantendo a estrutura expandida após o processamento. O material final apresentou densidade de $0,2988 \pm 0,0407 \text{ g/cm}^3$, resiliência de $8,14 \pm 0,31\%$ e DPC de $4,69 \pm 8,13\%$.

Foram observadas heterogeneidade celular, fragilidade, esfarelamento e alterações compatíveis com higroscopicidade, indicando necessidade de otimização. Assim, os resultados demonstram a obtenção de um material sem isocianato com estrutura expandida, ainda em desenvolvimento. Como aplicação potencial, propõe-se investigar seu uso como preenchimento absorvedor acústico protegido, cuja viabilidade deverá ser confirmada por ensaios específicos e pelo aprimoramento da estabilidade.



Referências

- ALMENA, Alberto; PIRONE, Domenico; FERNÁNDEZ-PRIETO, Susana; MARTÍNEZ, Alberto; MARTIN, Mariano. Integrated technoeconomic and environmental assessment of biogenic polyurethane production. *Green Chemistry*, v. 27, p. 5507–5530, 2025. DOI: 10.1039/D5GC00423C.
- ANASTAS, Paul T.; WARNER, John C. *Green chemistry: theory and practice*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- CANEVAROLO, Sebastião V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. Disponível em: https://www.artliber.com.br/amostra/ciencia_dos_polimeros.pdf.
- CHEN, Xinyi; XI, Xuedong; PIZZI, Antonio; FREDON, Emmanuel; ZHOU, Xiaojian; LI, Jinxing; GERARDIN, Christine; DU, Guanben. Preparation and characterization of condensed tannin non-isocyanate polyurethane (NIPU) rigid foams by ambient temperature blowing. *Polymers*, v. 12, n. 4, art. 750, 2020. DOI: 10.3390/polym12040750.
- DONG, Shan; DUAN, Yinying; CHEN, Xinyan; YOU, Feng; JIANG, Xueliang; WANG, Dongrui; HU, Dongdong; ZHAO, Pei. Recent advances in preparation and structure of polyurethane porous materials for sound absorbing application. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 45, n. 14, art. 2400108, 2024. DOI: 10.1002/marc.202400108.
- FLACK, Sheila L.; BALL, Louise M.; NYLANDER-FRENCH, Leena A. Occupational exposure to HDI: progress and challenges in biomarker analysis. *Journal of Chromatography B*, v. 878, n. 27, p. 2635–2642, 2010. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.01.012.
- HALPERN, Jeffrey M.; URBANSKI, Richard; WEINSTOCK, Allison K.; IWIG, David F.; MATHERS, Robert T.; VON RECUM, Horst A. A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 102, n. 5, p. 1467–1477, 2014. DOI: 10.1002/jbm.a.34821.
- HOBSON, Stephen T.; RICHIERI, Richard A.; PARSEGHIAN, Missag H. Phosgene: toxicology, animal models, and medical countermeasures. *Toxicology Mechanisms and Methods*, v. 31, n. 4, p. 293–307, 2021. DOI: 10.1080/15376516.2021.1885544.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 1856:2018 – Flexible cellular polymeric materials: determination of compression set*. Geneva: ISO, 2018.
- IKEGUCHI, Masayuki; SEKI, Kohei; MORI, Yasuhiko. Hydrogen Halide Oxidation Process for Sustainable Halogen Recycling. *Sumitomo Kagaku, English Edition*, Report 1, 2021.
- LAWRENCE INDUSTRIES. *The Chemistry of Polyurethanes*. 2024. Disponível em: <https://www.l-i.co.uk/knowledge-centre/the-chemistry-of-polyurethanes/>.
- LEI, Lijuan; DING, Tao; SHI, Rui; LIU, Quanyong; ZHANG, Lianqian; CHEN, Dongfeng; TIAN, Wei. Synthesis, characterization and in vitro degradation of a novel degradable poly((1,2-propanediol-sebacate)-citrate) bioelastomer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n. 3, p. 389–396, 2007. DOI: 10.1016/j.polyimdeggradstab.2006.12.004.
- LENDVAI, László; DOGOSSY, Gábor; JAKAB, Sándor Kálmán; FEKETE, Imre. Foam injection molding of poly(lactic acid) with azodicarbonamide-based chemical blowing agent. *Engineering Proceedings*, v. 79, n. 1, art. 44, 2024. DOI: 10.3390/engproc2024079044.
- LUCAS, J. C.; BORRAJO, J.; WILLIAMS, R. J. J. Cure of unsaturated polyester resins. I. Heat of copolymerization and glass-transition temperature. *Polymer*, v. 34, n. 15, p. 3216–3219, 1993. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90393-O.
- LUKASZEWSKA, Izabela; BUKOWCZAN, Artur; RAFTOPOULOS, Konstantinos N.; PIELICHOWSKI, Krzysztof. Water-polymer interactions and mechanisms of water-driven glass transition decrease in non-isocyanate polyhydroxyurethanes with varying hydration sites. *Polymer*, v. 302, art. 127060, 2024. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127060.
- MAISONNEUVE, Lise; LAMARZELLE, Océane; RIX, Estelle; GRAU, Etienne; CRAMAIL, Henri. Isocyanate-free routes to polyurethanes and poly(hydroxy urethane)s. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 22, p. 12407–12439, 2015. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00355.
- McMURRY, John. *Organic chemistry*. 9. ed. Belmont: Cengage Learning, 2015.
- MUSK, A. W.; PETERS, J. M.; WEGMAN, D. H. Isocyanates and respiratory disease: current status. *American Journal of Industrial Medicine*, v. 13, n. 3, p. 331–349, 1988. DOI: 10.1002/ajim.4700130304.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US). Phosgene. In: *Emergency and Continuous Exposure Limits for Selected Airborne Contaminants: Volume 2*. Washington, DC: National Academies Press, 1984. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK208308/>.



NOURYON. *Butanox M-50: methyl ethyl ketone peroxide, solution in dimethyl phthalate*. Product Data Sheet. [s.d.].

OERTEL, Günter (Ed.). *The polyurethane handbook*. 2. ed. Munich: Hanser Publishers, 1994.

OLADZADABBASABADI, Nazila; ABRAHAM, Billu; GHASEMLOU, Mehran; IVANOVA, Elena P.; ADHIKARI, Benu. Green synthesis of non-isocyanate hydroxyurethane and its hybridization with carboxymethyl cellulose to produce films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 276, parte 1, art. 133617, 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.133617.

OZIMEK, Jan; PIELICHOWSKI, Krzysztof. Sustainability of nonisocyanate polyurethanes (NIPUs). *Sustainability*, v. 16, n. 22, art. 9911, 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/16/22/9911>.

RUBEŠ, David; VINKLÁREK, Jaromír; PROKÚPEK, Luboš; PODZIMEK, Štěpán; HONZÍČEK, Jan. Styrene-free unsaturated polyester resins derived from itaconic acid curable by cobalt-free accelerators. *Journal of Materials Science*, v. 58, p. 6203–6219, 2023. DOI: 10.1007/s10853-023-08407-5.

RUSSELL, David; BLAIN, Peter G.; RICE, Paul. Clinical management of casualties exposed to lung damaging agents: a critical review. *Emergency Medicine Journal*, v. 23, n. 6, p. 421–424, 2006. DOI: 10.1136/emj.2003.011775.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.

SINGH, Pooja; KAUR, Raminder. One pot synthesis of bio-based porous isocyanate-free polyurethane materials. *Materials Letters*, v. 331, 2023a.

SINGH, Pooja; KAUR, Raminder. Sustainable xylose-based non-isocyanate polyurethane foams with remarkable fire-retardant properties. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 31, p. 743–753, 2023b.

SMITH, Dallin L.; RODRIGUEZ-MELENDEZ, Danixa; COTTON, Sidney M.; QUAN, Yufeng; WANG, Qingsheng; GRUNLAN, Jaime C. Non-isocyanate polyurethane bio-foam with inherent heat and fire resistance. *Polymers*, v. 14, n. 22, art. 5019, 2022. DOI: 10.3390/polym14225019.

TURNATURI, Rita; ZAGNI, Chiara; PATAMIA, Vincenzo; BARBERA, Vincenzina; FLORESTA, Giuseppe; RESCIFINA, Antonio. CO₂-derived non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) and their potential applications. *Green Chemistry*, 2023. DOI: 10.1039/D3GC02796A.

ULITZSCH, Steffen; BÄUERLE, Tim; CHASSÉ, Thomas; LORENZ, Günter; KANDELBAUER, Andreas. Optimizing the process efficiency of reactive extrusion in the synthesis of vinyltrimethoxysilane-grafted ethylene-octene-copolymer (EOC-g-VTMS) by response surface methodology. *Polymers*, v. 12, n. 12, art. 2798, 2020. DOI: 10.3390/polym12122798.

VALERIO, O.; PIN, J. M.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Synthesis of glycerol-based biopolyesters as toughness enhancers for polylactic acid bioplastic through reactive extrusion. *ACS Omega*, v. 1, n. 6, p. 1284–1295, 2016. DOI: 10.1021/acsomega.6b00325.

ZHANG, Chunhua; LI, Junqing; HU, Zhen; ZHU, Fenglei; HUANG, Yudong. Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: effect of interconnected porosity. *Materials & Design*, v. 41, p. 319–325, 2012. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.04.031.