UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

TAÍNA ZAMPIERI FERMINO

**Filmes e Compostos de Hidroxiuretana-Poli(dimetilsiloxano) com terminação
Dopamina para aplicações médico, odontológicas e ambientais.**

São Carlos
2018

TAÍNA ZAMPIERI FERMINO

**Filmes e Compostos de Hidroxiuretana-Poli(dimetilsiloxano) com terminação
Dopamina para aplicações médico, odontológicas e ambientais.**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo, para obtenção do
título de Doutora em Ciências. Área de
concentração: Desenvolvimento, Caracterização
e Aplicação de Materiais.
Orientador: Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F358f Fermino, Taína Zampieri
 Filmes e Compostos de
Hidroxiuretana-Poli(dimetilsiloxano) com terminação
Dopamina para aplicações médico, odontológicas e
ambientais. / Taína Zampieri Fermino; orientador
Ubirajara Pereira Rodrigues-Filho. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Hidroxiuretana-Poli(dimetilsiloxano). 2.
Material Antimicrobiano. 3. Adsorvente Para Corantes .
4. Nonotubos de Titanato. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **TAÍNA ZAMPIERI FERMINO**.

Título da tese: "Filmes e compostos de hidroxietilmetacrilato-poli (dimetilsiloxano) com terminação dopamina para aplicações médico, odontológicas e ambientais".

Data da defesa: 11/07/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Ubirajara Pereira Rodrigues Filho**
(Presidente)
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovada

Profa. Associada **Andréa Simone Stucchi de Camargo A. Bernardes**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovada

Profa. Dra. **Eny Maria Vieira**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovada

Prof. Dr. **Lauro Tatsuo Kubota**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovada

Prof. Dr. **André Capaldo Amaral**
(Universidade de Araraquara/UNIARA)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho:

**Aos meus queridos avós Carcília e Antônio (em memória), meus pais, irmãs,
sobrinhos, compamheiro e amigos.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Agradeço a toda a minha família, minha querida avó Carcília por me mostrar como ser forte independente do que aconteça, minha mãe Denise pelo apoio incondicional, meu pai Genésio por me socorrer quando solicitado, às minhas irmãs por sempre estarem ao meu lado e por me dizerem sempre o que eu precisava ouvir e aos meus sobrinhos Alyssa e Ivan que nas suas mais puras formas de amor, me serviam de combustível, mesmo sem entenderem o que eu faço.

Agradeço ao meu companheiro Davi, por todo amor e por estar comigo durante esses longos quatro anos e que me apoiou em todas as minhas escolhas, mesmo quando elas eram meio loucas.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Ubirajara, que enfrentou comigo os desafios de toda essa pesquisa, e me instruiu e aconselhou para além da tese de doutorado, foi amigo e compreensivo perante todos os percalços enfrentados durante esse período.

O meu muito obrigada ao Instituto Fraunhofer – IFAM em especial ao Dr. Klaus Rischka por terem me recebido, acolhido e terem proporcionado que uma parte da minha pesquisa tenha sido desenvolvida lá.

Meus agradecimentos também à Prof.^a Dr.^a Margarete Teresa Gottardo de Almeida da Faculdade de Medicina de São José do Rio Preto, e toda a sua equipe, em especial ao Dr João Paulo Zen Siqueira e Thiago Henrique Lemes, que não pouparam esforços para me auxiliar nos ensaios com micro-organismos. Também agradeço à empresa OxiMed que com presteza realizou as esterilizações dos materiais para que realizássemos os testes.

Agradeço ao Prof. Dr. Masahide Takahashi do Institute for Chemical Research Kyoto University por trazer novas ideias ao grupo e proporcionar que eu trabalhasse com os nanotubos de titanato, obtendo assim ótimos resultados.

Agradeço a todos os meus amigos do Lab. GQMATHI por todos os momentos de trocas de conhecimento e por todos os momentos de lazer que fizeram com que esses anos fossem mais leves e divertidos. Também aos amigos do Fraunhofer IFAM em especial a Barbara, Vinícius e Pedro que foram minha família durante a estadia na Alemanha.

Agradeço também à todos os meus amigos e amigas que me acompanharam durante essa caminhada e me deram todo apoio quando necessário.

Por último e não menos importante, gostaria de agradecer a oportunidade de ter convivido com meu avô Antônio, minha avó Ione e minha sogra Maria Marinês que nos deixaram durante esse período de doutorado.

A todos vocês o meu mais profundo obrigado!

RESUMO

FERMINO, T.Z. **Filmes e Compostos de Hidroxiuretana-Poli(dimetilsiloxano) com terminação Dopamina para aplicações médico, odontológicas e ambientais.** 125p. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Poliuretanas são materiais tradicionalmente obtidos por métodos não ambientalmente amigáveis e existe uma tendência para que novas rotas venham a ser utilizadas para que exista uma redução significativa dos danos causados à natureza e seres vivos. Esses novos materiais são chamados polihidroxiuretanas e podem ser obtidas através da abertura dos anéis de carbonatos cíclicos quando reagidos com aminas primárias ou secundárias. O ciclocarbonato foi obtido a partir da reação de PDMS e utilizou-se CO₂ como matéria prima, o que o torna ainda mais ambientalmente amigável. Neste caso foi utilizado como finalizador de cadeia, 4-(2-aminoethyl)benzene-1,2-diol, conhecido comercialmente como Dopamina. Esta amina foi escolhida por conter em suas extremidades, grupos catecóis que apresentam boa adesão em diferentes substratos em diferentes condições. Os resultados mostraram que o material apresentava uma boa adesão em ligas de titânio e também apresentavam alto grau de hidrofobicidade. O material desenvolvido também foi aplicado em nanotubos de titanato, afim de hidrofobizar o material e melhorar a capacidade de adsorção de compostos orgânicos, como corantes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Através de resultados de espectroscopia UV-Vis e Fluorescência Molecular, foi possível constatar a eficácia do nanocompósito para adsorver hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e também adsorver e fotodegradar corantes. O material também quando aplicado como revestimento em ligas utilizadas em implantes médicos e odontológicos, apresentou efeito antimicrobiano para a maioria dos micro-organismos testados e quando tratados com prata, apresenta resultados bastante satisfatórios tanto em testes colorimétricos com XTT quanto para halos de inibição de micro-organismos. Desta forma a polihidroxiuretana aqui proposta se mostrou versátil e eficaz para todas as aplicações às quais foram submetidas.

Palavra chave: Hidroxiuretana-Poli(dimetilsiloxano), Dopamina, Material Antimicrobiano, Adsorvente Para Corantes, Nanotubos de Titanato.

ABSTRACT

FERMINO, T.Z. **Dopamine-terminated Hydroxyurethane-Poly (dimethylsiloxane) films and Compounds for clinical, dental and environmental applications.** 125p. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Polyurethanes are materials traditionally obtained by non-environmentally friendly methods and there is a tendency for new routes to be used to significantly reduce the damage to nature and living things. These new materials are called polyhydroxyurethanes and can be obtained by opening the cyclic carbonate rings when reacted with primary or secondary amines. The carbonate cycle was obtained from the PDMS reaction and CO₂ was used as feedstock, which makes it even more environmentally friendly. In this case, 4-(2-aminoethyl) benzene-1,2-diol, known commercially as dopamine, was used as the chain terminator. This amine was chosen because it contains at its ends catechol groups that have good adhesion on different substrates under different conditions. The results showed that the material had a good adhesion in titanium alloys and also showed a high degree of hydrophobicity. The material developed was also applied to titanate nanotubes in order to hydrophobize the material and to improve the adsorption capacity of organic compounds, such as dyes and polycyclic aromatic hydrocarbons. Through the results of UV-Vis spectroscopy and Molecular Fluorescence, it was possible to verify the effectiveness of the nanocomposite to adsorb polycyclic aromatic hydrocarbons and also to adsorb and photodegrade dyes. The material also when applied as a coating in alloys used in medical and dental implants, presented antimicrobial effect for most of the microorganisms tested and when treated with silver, presents quite satisfactory results in both colorimetric tests with XTT and for micro-organisms inhibition halos. In this way the polyhydroxyurethane proposed here proved versatile and effective for all the applications to which they were submitted.

Keyword: Hydroxyurethane-Poly (dimethylsiloxane), Dopamine, Antimicrobial Material, Adsorbent For Dyes, Titanate Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da síntese de poliuretanas a partir de um bis(ciclocarbonato) e uma monoamina.....	24
Figura 2 – Espécies de catecol parcialmente oxidados (semi-quinona) e completamente oxidados (quinona).	34
Figura 3 - Representação esquemática de um implante dentário mostrando a coroa protética, o pilar de prótese, o implante e a estrutura da cavidade do dente.	35
Figura 4 – Esquema da reação de CO ₂ com diepóxido formando Bis(ciclocarbonato).....	44
Figura 5 - Esquema da reação do Bis(ciclocarbonato) com a Dopamina.	45
Figura 6 – Esquema da reação de proteção dos grupos catecóis da Dopamina utilizando TBDMS.	46
Figura 7 – Esquema da adsorção em modo quelato do PDMSUr-DA em titânio.	47
Figura 8 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do PDMS (vermelho) e CCPDMS (azul).....	57
Figura 9 - Espectro de Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 1.....	58
Figura 10 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA-WS após a síntese 2.	59
Figura 11 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 3.	60
Figura 12 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 4.	61
Figura 13 – Espectros de Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 7.	63
Figura 14 - Fórmula estrutura plana do ácido ascórbico e do ácido de-hidroascórbico	64
Figura 15 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 8.	64
Figura 16 – RMN ¹ H da PDMSUr-DA síntese 7 em CDCl ₃ após extração.	66
Figura 17 – RMN ¹ H da PDMSUr-DA síntese 8 em CDCl ₃ após extração.	67
Figura 18 - RMN ¹³ C da PDMSUr-DA síntese 8 em CDCl ₃ após extração.....	68
Figura 19 - Espectro de Maldi-Tof de PDMSUr-DA em matriz DHB. O espectro mostra a separação m/z de 74 que corresponde a [–O–Si(CH ₃) ₂].....	69
Figura 20 – Ângulo de contato da água antes a) e após b) as 24 horas de imersão dos substratos de Ti ₆ Al ₄ V em solução etanólica de PDMSUr-DA de 1mg/ml.....	70
Figura 21 – Fotografias de microscopia 3D antes a) e após b) as 24 horas de imersão dos substratos de Ti ₆ Al ₄ V em solução etanólica de PDMSUr-DA de 1mg/ml.....	71
Figura 22 - Espectro Raman do TNT e TNT@PDMSUr-DA.	72
Figura 23 - Espectro Raman do PDMSUr-DA.....	72

Figura 24 - Espectro UV-Vis do TNT e TNT@PDMSUr-DA.	74
Figura 25 - Espectro de FTIR do PDMSUr-DA, TNT e TNT@PDMSUr-DA.....	75
Figura 26 - Padrões de difração de Raio-X (XRD) do TNT e TNT@PDMSUr-DA	76
Figura 27 – Análise Termogravimétrica (TGA) do TNT e TNT@PDMSUr-DA.	77
Figura 28 Espectro UV-Vis do sobrenadante da solução de CV até 30 min de adsorção em TNT.....	78
Figura 29 - Decréscimo da área da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da irradiação UV. .	79
Figura 30 - Comportamento temporal da concentração absorvida de corante CV.....	80
Figura 31 - Plot do modelo de pseudo segunda ordem da adsorção de CV.	80
Figura 32 - Espectro UV-Vis do sobrenadante da solução de CV até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA.....	81
Figura 33 - Decréscimo da área da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da irradiação UV. .	82
Figura 34 – Comportamento temporal da concentração absorvida de corante CV.	82
Figura 35 - Plot do modelo de pseudo segunda ordem da adsorção de CV.	83
Figura 36 - Espectro UV-Vis do da solução de MB sobrenadante até 30 min de adsorção em TNT	84
Figura 37 - Decréscimo na área da banda de absorção (500–750 nm) do MB em função da irradiação UV..	84
Figura 38 - Comportamento temporal da concentração absorvida de corante MB	85
Figura 39 - Plot do modelo de pseudo-segunda-ordem da adsorção de MB.....	86
Figura 40 – Espectro UV-Vis do da solução de MB sobrenadante até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA.....	87
Figura 41 – Decréscimo na área da banda de absorção (500–750 nm) do MB em função da irradiação UV. .	87
Figura 42 – Comportamento temporal da concentração absorvida de corante MB.....	88
Figura 43 - Plot do modelo de pseudo-segunda-ordem da adsorção de MB.....	89
Figura 44 - Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO até 30 min de adsorção em TNT	89
Figura 45 – Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA.	90
Figura 46 - Decréscimo da área da banda de absorção (350–6000 nm) do MO em função da irradiação UV. Comportamento temporal da concentração absorvida de corante MO.	91
Figura 47 – Cinética de adsorção do MO.	91
Figura 48 - Plot do modelo de pseudo segunda ordem da adsorção do MO.	92
Figura 49 - Espectro UV-Vis dependente do tempo de radiação do sobrenadante da solução de CV de 0 a 30 minutos de radiação.	94

Figura 50 - Decréscimo na área da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da irradiação UV de suspensão de nanotubo de titanato em solução de CV.....	95
Figura 51 - Cinética de fotodegradação do CV na presença do nanotubo de titanato e ajuste de curva exponencial.	95
Figura 52 – Espectro UV-Vis dependente do tempo de radiação do sobrenadante da solução de CV de 0 a 30 minutos de radiação.	96
Figura 53 – Decréscimo na área da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da irradiação UV de suspensão de nanocompósito em solução de CV.....	97
Figura 54 – Cinética de fotodegradação do CV na presença do nanocompósito e ajuste de curva exponencial.	97
Figura 55 - Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MB de 0 a 30 min de radiação em TNT@PDMSUr-DA.....	98
Figura 56 - Decréscimo da área da banda de absorção (430–700 nm) do MB em função de Irradiação UV.	99
Figura 57 – Cinética de fotodegradação do MB e ajuste de curva exponencial.	100
Figura 58 – Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MB de 0 a 30 min de radiação em TNT@PDMSUr-DA.....	101
Figura 59 – Decréscimo da área da banda de absorção (430–700 nm) do MB em função de Irradiação UV.	101
Figura 60 – Cinética de fotodegradação do MB e ajuste de curva exponencial.	102
Figura 61 - Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO de 0 a 60 min de irradiação.....	103
Figura 62 - Área da banda de absorção (300–600 nm) do MO em função da Irradiação UV.	103
Figura 63 – Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO de 0 a 60 min de irradiação.	104
Figura 64 – Decréscimo na área da banda de absorção (300–600 nm) do MO em função da Irradiação UV.	105
Figura 65 – Cinética de Fotodegradação do MO e ajuste de curva exponencial.	105
Figura 66 - Espectro de Fluorescência Molecular da solução sobrenadante de Pireno em diferentes concentrações.	107
Figura 67 – Gráfico da área da em função da concentração de Pireno.	107
Figura 68 - Espectro de Fluorescência Molecular da solução sobrenadante de Pireno após 60 minutos de adsorção.	108
Figura 69 – Gráfico da área em função do tempo de adsorção do Pireno em TNT@PDMSUr-DA.....	109
Figura 70 – Densidade ótica do XTT após 4 horas de contato com as ligas metálicas.	110
Figura 71 – Placa de Elisa com o contraste XTT após retirada das ligas metálicas.....	111
Figura 72 – Avaliação do Halo de Inibição da Pseudomonas Aeruginosa em meio de cultura Mueller Hinton para liga metálica sem deposição, com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag	112

Figura 73 - Avaliação do Halo de Inibição da <i>Cândida Albicans</i> em meio de cultura Mueller Hinton para liga metálica sem deposição, com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag	112
Figura 74 - Avaliação do Halo de Inibição da <i>Cândida Parapsilosis</i> em meio de cultura Mueller Hinton para liga metálica sem deposição, com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag	113
Figura 75 - Avaliação do Halo de Inibição da <i>Streptococcus Aureus</i> em meio de cultura Mueller Hinton para liga metálica sem deposição, com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag	113

Sumário

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Produção de Ciclocarbonatos a partir de Dióxido de Carbono	21
2.2 Hidroxiuretanos obtidas a partir de ciclocarbonatos e sem o uso de Isocianatos	22
2.3 Polímeros de polidimetilsiloxano – PDMS	26
2.4 Matrizes híbridas de hidroxiuretanos para aplicações biológicas	27
2.5 Adesão de bactéria e tecidos	29
2.6 Materiais Biomiméticos	32
2.7 Implantes Médicos e Odontológicos	34
2.8 Prata e sua atividade antimicrobiana	35
2.8 Nanotubos de Titanato	36
2.9 Corantes Orgânicos	38
2.10 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	39
3 OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO	41
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
4.1 Materiais	43
4.2 Síntese do Bis(ciclocarbonato) a partir de Polidimetilsiloxano (CCPDMS)	44
4.3 Síntese do PDMSUr-DA	45
4.4 Modificação de Superfícies com PDMSUr-DA	47
4.5 Modificação de Superfícies de PDMSUr-DA com AgNO ₃	47
4.6 Viabilidade Antimicrobiana do Material	48
4.7 Halo de Inibição	49
4.8 Síntese do Nanotubo de Titanato	50
4.9 Síntese do compósito TNT@PDMSUr-DA	50
4.10 Cinética de Sorção dos Corantes	50
4.11 Avaliação da Atividade Fotocatalítica	51
4.12 Curva de calibração do Pireno	52
4.13 Cinética de Sorção do Pireno	52
5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	53
5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio (FTMIR)	53
5.2 Ressonância Magnética Nuclear de RMN ¹³ C e RMN ¹ H	53
5.3 Ângulo de Contato	53
5.4 Microscopia 3D	54
5.5 Ionização/Dessorção de Matriz Assistida por Laser - Maldi-ToF	54
5.6 Espectroscopia RAMAN	55
5.7 Espectroscopia UV-VIS	55
5.8 Difração de Raios-x	55
5.9 Análise Termogravimétrica	55
5.10 Espectroscopia De Fluorescência Molecular	56

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	57
6.1.1 <i>Síntese do Bis(ciclocarbonato) a partir de Poldimetilsiloxano (CCPDMS)</i>	57
6.1.2 <i>Síntese 1</i>	58
6.1.3 <i>Síntese 2</i>	59
6.1.4 <i>Síntese 3</i>	60
6.1.5 <i>Síntese 4</i>	61
6.1.6 <i>Síntese 5</i>	62
6.1.7 <i>Síntese 6</i>	62
6.1.8 <i>Síntese 7 e 8</i>	62
6.2 Caracterizações por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	65
6.3 Espectroscopia de Massas obtida por Ablação à Laser assistida por – (Maldi-ToF MS)	69
6.4 Superfície Modificada por PDMSUr-DA.....	70
6.4.1 <i>Ângulo de Contato</i>	70
6.4.2 <i>Microscopia Ótica 3D</i>	70
6.5 Nanotubos de Titanato e Polihidroxietilenas (TNT@PDMSUr-DA).....	71
6.5.1 <i>Espectroscopia RAMAN</i>	71
6.5.2 <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	74
6.5.3 <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	74
6.5.4 <i>Difração de Raios-x</i>	75
6.5.5 <i>Análise Termogravimétrica</i>	76
6.5.6 <i>Espectroscopia UV-VIS para Sorção dos Corantes</i>	78
6.5.7 <i>Estudo da Fotodegradação dos Corantes por Espectroscopia UV-VIS</i>	93
6.6 Espectroscopia de Fluorescência Molecular	106
6.6.1 <i>Curva de calibração do Pireno</i>	106
6.6.2 <i>Ensaio de sorção do Pireno</i>	108
6.7 Viabilidade Antimicrobiana do Material.....	109
6.8 Halo de Inibição.....	111
7 CONCLUSÕES.....	114
8 REFERÊNCIAS	116

1 INTRODUÇÃO

Convencionalmente os ciclocarbonatos e os policarbonatos são sintetizados envolvendo a condensação de fosgênio altamente tóxico e dióis aromáticos ou alifáticos. Atualmente há um apelo no sentido de utilizar processos químicos menos impactantes ao meio ambiente, a chamada “Química Verde”. Portanto, rotas sintéticas têm sido feitas no sentido de produzir policarbonatos e ciclocarbonatos com uso de CO₂ como substituto ao fosgênio e assim permitir uma síntese mais barata e menos agressiva ao ser humano e ao meio ambiente. Ciclocarbonatos, mono, oligo ou poliméricos podem ser utilizados como intermediários na síntese de outros produtos/polímeros com maior valor comercial agregado [1].

A reação desses ciclocarbonatos com aminas possibilita a geração de uretanas substituindo o uso dos isocianatos tóxicos. As uretanas provenientes dessas sínteses são conhecidas pela sigla NIPU's vindo do nome em inglês *Non-Isocyanate Urethanes* [2,3].

As poli(uretanas) e elastômeros feitos a partir de silicones apresentam boa compatibilidade com o sangue, baixa toxicidade, estabilidade térmica e oxidativa e baixo módulo de elasticidade, além de possuírem propriedades físicas extremamente interessantes[4]. Desta forma, as poli(uretanas) vem sendo frequentemente estudadas como válvulas cardíacas, balões intra-aórticos, dispositivos cardíacos, cateteres e também em marca-passos [5]. Nesse sentido, foi sintetizado por uma também componente do Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos (GQMATHI), um precursor bis(ciclocarbonato) derivado de polidimetilsiloxano CCPDMS [6], o qual pode ser polimerizado ou ter as suas terminações de cadeia modificadas por diferentes diaminas e/ou aminas primárias.

No caso deste trabalho, o precursor ciclocarbonato foi utilizado para obter um material uretânico biomimético através da reação com a dihidroxifenilalanina ou como é mais comumente chamada de dopamina, uma molécula encontrada nas proteínas adesivas de mexilhões, sendo um dos principais elementos responsável pela boa adesão em meios submersos. Esse material uretânico foi então utilizado tanto para revestir ligas de titânio utilizadas em implantes médicos e odontológicos, quanto para revestir nanotubos de titanato (TNT) utilizados para adsorver e fotocatalisar corantes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de Ciclocarbonatos a partir de Dióxido de Carbono

Os ciclocarbonatos são compostos obtidos através da reação de cicloadição de CO_2 a epóxidos e/ou oxetanas, que resultam em carbonatos cíclicos de 5 ou 6 membros respectivamente. Estes carbonatos cíclicos são utilizados como eletrólitos em baterias de lítio, solventes verdes, intermediários para síntese de polycarbonatos e como auxiliares no processamento de petróleo.

Polycarbonatos são polímeros amorfos com propriedades físicas bastante interessantes, como alta resistência ao impacto, rigidez e transparência. As aplicações vão desde materiais para revestimento com elevada resistência a ataques químicos à camadas isolantes [7].

Os ciclocarbonatos foram descritos pela primeira vez no início dos anos 30 do século XX por Carothers et AL [7]. A partir de então muitos compostos de ciclocarbonatos foram sintetizados, dando também origem aos primeiros polycarbonatos.

Existem diversos processos pelos quais os ciclocarbonatos podem ser obtidos, dentre eles a reação a partir de dióis e fosgênio com alquiltricloroacetato, a oxidação direta de olefinas com CO_2 e transesterificação de alquilenoglicol com alquilenocarbonato [8-10]. Dentre os métodos descritos, o mais eficaz é o de adição de dióxido de carbono em éteres cíclicos (epóxidos ou oxiranas) [11]. Recentemente a carbonatação direta de anéis epóxi tem sido citada como uma rota verde para a síntese de ciclocarbonatos de cinco membros [12]. Existe na literatura, o preparo de bis(ciclocarbonatos) de cinco membros reagindo diglicidil éter de bisfenol S com CO_2 usando cloreto de benziltrimetilamônio como catalisador. Geralmente, a síntese de bis(ciclocarbonatos) a partir de diglicidil éter com dióxido de carbono têm sido

realizada na presença de um ácido de Lewis, complexos de metais de transição ou compostos de metais alcalinos em altas pressões de CO₂ (>20 atm) [13]. Também foi realizada a transformação de óleo de soja epoxidado ao seu respectivo ciclocarbonato. O monômero de ciclocarbonato foi polimerizado em etapas subsequentes com várias diaminas aromáticas ou alifáticas para formar polihidroxiuretanais. Intermediários ciclocarbonatos derivados de poli(dimetilsiloxano) podem ser produzidos no âmbito da utilização de dióxido de carbono e já foram reportados em [6]. Hanada e colaboradores propuseram a síntese de um bis(ciclocarbonato) com segmentos PDMS em tempos reacionais relativamente altos (10-20 horas) em pressões moderadas.

Como citado anteriormente, foi desenvolvido em nosso laboratório um ciclocarbonato a partir de bis-epóxido de Polidimetilsiloxano (PDMS), o qual foi denominado de CCPDMS [6]. Um dos atrativos da rota sintética usada em nosso grupo de pesquisa está na ausência de uso de catalisadores metálicos e facilidade de separação dos catalisadores, muito embora seja difícil a sua reutilização atualmente [12]. A síntese do CCPDMS será descrita nos métodos experimentais.

2.2 Hidroxiuretanais obtidas a partir de ciclocarbonatos e sem o uso de Isocianatos

As Poliuretanais (PU), desde a sua primeira síntese realizada por Otto Bayer em 1937, tem grande destaque no mercado mundial de polímeros, com diversas aplicações tecnológicas, se mostrando um dos produtos poliméricos mais versáteis, podendo ser utilizado como revestimentos, tintas, adesivos de alto desempenho, isolantes elétricos, espumas, compósitos e biomateriais, por apresentarem baixa toxicidade [14-16]. De maneira geral, as poliuretanais apresentam propriedades mecânicas excelentes, tais como dureza, módulo de elasticidade, resistência à compressão, entre outras.

As poliuretanas são produzidas industrialmente a partir da reação exotérmica entre um diol ou poliol (polieters, poliéster poliol ou poliol acrílico) e diisocianato ou poliisocianato, na presença de catalisadores e aditivos. Isocianatos e polióis combinados de diferentes formas, geram uma variedade de poliuretanas com aplicações voltadas, sobretudo para as indústrias de imobiliário, de construção civil, de eletrodomésticos, automotiva e de calçados [17].

Em 2011 foram produzidas e vendidas aproximadamente 14 milhões de toneladas de poliuretanas em todo o mundo. Entre 2005 e 2011, o crescimento anual médio em volume foi de 2,3%. Por conta do crescimento das indústrias consumidoras de poliuretanas, no período de 2011 até 2016 esperava-se uma taxa média de crescimento de cerca de 5% ao ano na produção das mesmas. Estima-se que o Brasil consumiu em 2012, 563 mil toneladas de poliuretanas, tendo o crescimento da produção superior ao do restante do mundo, chegando a 6% ao ano podendo chegar a 814 mil toneladas em 2020 [17].

Por conta da alta toxicidade do fosgênio, por exemplo para o ser humano a Concentração Letal cinquentária é de 3200 mg/m^3 e ao ser exposto por 1 minuto à uma concentração de 21 mg/m^3 já possui efeitos tóxicos severos. Neste sentido muitos estudos vêm sendo feitos com a intenção de substituir sua síntese tradicional, que se dá através da fosgenação de aminas primárias. Neste contexto, a rota atual possui a dupla desvantagem de usar precursores tóxicos (fosgênio e isocianatos) o que impacta em custos operacionais de armazenamento, transporte e produção para prevenir acidentes de trabalho e ambientais. Portanto, existe um interesse crescente para desenvolver rotas sintéticas alternativas de PU's com precursores e processos mais amigáveis. Um dos possíveis métodos alternativos de síntese é a reação de ciclocarbonatos com aminas [18].

Os fundamentos químicos e tecnológicos da síntese das poliuretanas sem o uso de isocianato (NIPU) e sintetizadas a partir de carbonatos policíclicos e poliaminas foram desenvolvidas por Figovski nos anos 60. A reação se dá por polimerização ou mudança de terminação através de abertura do anel de ciclocarbonato [18], conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Ilustração da síntese de poliuretanas a partir de um bis(ciclocarbonato) e uma monoamina.

Como citado acima, as *NIPUs* provem da reação entre um oligômero ciclocarbonato e aminas, formando assim uma estrutura química que forma ligações de hidrogênio intramoleculares entre o grupo hidroxila no β -carbono da cadeia de poliuretana. Através da interação de hidrogênio, ocorre o bloqueio do oxigênio da carbonila, diminuindo assim a susceptibilidade do grupo uretana de sofrer hidrólise. As ligações de hidrogênio intramoleculares também fazem com que o material apresente maior resistência química a soluções aquosas de ácidos e bases cerca de duas vezes maior que a de materiais similares que não possuem esse tipo de ligações [25,26].

Supondo uma reação estequiométrica, pode-se calcular que para um quilograma do material aqui proposto, serão utilizados aproximadamente 68 gramas de dióxido de carbono. Se pensarmos em escala industrial com os dados citados anteriormente, o uso de poliuretanas dá-se na escala de toneladas. Sendo assim, para uma tonelada de material, seriam utilizados aproximadamente 68 kg de CO_2 ou seja $34,7 \times 10^3$ L em CNTP. Se alcançarmos as estimativas de produção de PUs no Brasil para 2020 e supormos que apenas 1% desta produção se dê às NIPUS, apenas no citado ano, o Brasil

consumiria $2,8 \times 10^8$ L de CO_2 . Ao utilizarmos NIPUs, além de contribuirmos com o meio ambiente pela substituição do fosgênio e isocianato, ainda utilizamos como matéria prima uma quantidade considerável de um dos maiores vilões para o meio ambiente e considerado por muitos como o responsável pelo aquecimento global, ou seja, o dióxido de carbono.

2.3 Polímeros de polidimetilsiloxano – PDMS

Os polisiloxanos possuem diversas aplicações médicas, como próteses, órgãos artificiais, implantes cardiovasculares, vasos sanguíneos artificiais, cateteres entre outros [19-21]. Essas aplicações se dão por conta das propriedades do polidimetilsiloxano, as quais surgem principalmente da natureza da ligação siloxano. A unidade repetitiva, $\text{-O-Si(CH}_3\text{)-}$, é dotada de flexibilidade, alta estabilidade oxidativa e excelentes propriedades térmicas comparado a outros polímeros como polietileno, poli(cloreto de vinila), entre outros. Outras propriedades incluem baixa temperatura de transição vítrea (T_g), baixa energia superficial e hidrofobicidade [22-23]. Essas vantagens também permitem que o PDMS seja usado como um segmento flexível em poliuretanas para equipamentos biomédicos [24].

2.4 Matrizes híbridas de hidroxietilenos para aplicações biológicas

De forma geral, os biomateriais se enquadram em 4 categorias: materiais naturais, polímeros sintéticos, cerâmicas, metais e compósitos. Sistemas como Titânio, Alumínio e Vanádio (Ti-Al-V), Cobalto, Cromo e Molibdênio (Co-Cr-Mb) e Ferro, Cromo e Níquel (Fe-Cr-Ni), e metais como titânio e tântalo, são usadas como implantes orais. A biocompatibilidade pode ser afetada por fatores químicos, elétricos e propriedades superficiais [27-28]. Um dos fatores químicos que afetam a biocompatibilidade é a corrosão, que quando acontece resulta na difusão dos íons metálicos para o interior da solução. Tratando-se de implantes, estes podem sofrer três tipos de corrosão, que são: pitting, corrosão em frestas ou *crevice* e corrosão geral. As propriedades estruturais dos implantes metálicos podem ser afetadas pelo efeito da corrosão e da formação de culturas bacterianas, levando a falhas mecânicas. Processos patológicos como mucosites e peri-implantites são causadas pela colonização da superfície do implante por bactérias. Estes processos tem relação direta com falhas mecânicas e presença de diferentes tipos de bactérias nas fraturas de implantes [29-30].

Biomateriais poliméricos têm muitas utilizações importantes: poli(metilmetacrilato) utilizado para auxiliar na calcificação dos ossos, poli(ácido glicólico) em suturas degradáveis, poli(vinilsiloxano) em materiais de moldagem dentária, poli(ácido lático-co-glicólico) para parafusos ósseos e também polímeros tais como poli(etileno glicol) são frequentemente utilizados para aumentar a meia-vida de circulação de drogas. Silicones e poliuretanas apresentam aplicabilidade na área biomédica como implantes estéticos e reconstrutivos, utilizados em conjunto ou separadamente [30].

Como mencionado anteriormente, um dos grandes problemas encontrados hoje em dia em biomateriais é a formação de colônias de bactérias. Implantes médicos e

odontológicos ou mesmo os equipamentos médicos, possuem uma predisposição ao crescimento de micro-organismos. Os implantes, em particular, agem como substratos para a formação de colônias de bactérias. Esta colonização pode ocorrer em 30 minutos após a exposição do implante à cavidade oral [30]. Essa afinidade das bactérias por implantes pode resultar em infecções severas, inflamações crônicas e necrose dos tecidos, o que gera um grande receio do uso de implantes [31].

É necessário evitar essas enfermidades pela prevenção da colonização por bactérias na superfície desses implantes, podendo isso acontecer a partir da liberação controlada de antimicrobianos, ou evitando a adesão bacteriana por engenharia de superfícies [31].

2.5 Adesão de bactéria e tecidos

Bactérias tem grande capacidade de se adaptar em diferentes condições, podendo assim se adaptar em quase todos os habitats, inclusive em seres humanos. A formação de biofilmes é uma dos mecanismos que as células encontraram para sobreviver nessas condições adversas [32]. A formação de biofilme de bactérias é composta por 5 estágios:

- 1) As células se fixam na superfície de forma reversível [33]; Nesta etapa, a bactéria utiliza uma variedade de organelas extracelulares e proteínas como flagelos, pili, fimbria, curli e proteínas da membrana externa para adsorver na superfície;
- 2) As células se fixam de forma irreversível; Nesta etapa, a bactéria secreta uma substância polimérica extracelular (EPS) que é constituída de proteínas, lipídeos e lipopolissacarídeos, que facilita a adesão entre as células e a superfície [34];
- 3) As células fixas na superfície se multiplicam e crescem em micro colônias; Nesta etapa as colônias são nomeadas pela sua dimensão de dezenas ou centenas de microns de diâmetro [35];
- 4) As colônias de bactérias crescem tridimensionalmente; Nesta etapa com a multiplicação das bactérias e com o acúmulo de EPS forma-se o biofilme.
- 5) Nesta etapa algumas células se desprendem do biofilme e se disseminam pelo meio, onde podem aderir em outras partes da superfície iniciando a formação de um novo biofilme [36].

Alguns fatores podem contribuir para a adesão de bactérias nas superfícies como interações químicas, físicas e biológicas. Condições favoráveis de temperatura, fonte de carbono, composição do meio nutriente e fatores de crescimento também podem favorecer o crescimento celular. Primeiramente as interações entre a superfície e a

parede celular bacteriana são influenciadas por forças eletrostáticas e forças de Van der Waals [37, 38]. As interações entre substrato e bactérias também sofrem influência de forças de hidratação e interações hidrofóbicas. Sendo as interações eletrostáticas e a hidrofobicidade as características mais estudadas atualmente quanto à fixação de bactérias em substratos [38].

Grande parte das bactérias possui carga superficial negativa, de acordo com medidas de potencial zeta [39]. Sendo assim as bactérias aderem de forma rápida e firme em superfícies carregadas positivamente e tendem a se repelir de superfícies carregadas negativamente. A energia superficial do substrato pode influenciar na fixação de bactérias, porém este ainda é um estudo que vem sendo realizado, pois ainda não é completamente entendido [40].

Outros dois parâmetros que influenciam na adesão de bactérias e células de tecidos em uma determinada superfície são a rugosidade e a topografia do substrato [41-42].

Um estudo *in vitro* examinou a adesão de *S. aureus*, *S. epidermidis* e *Pseudomonas aeruginosa* em titânio convencional, titânio nanorrugoso produzido por canhão de feixe de elétrons e titânio nanotubular e nanotexturizado produzido por dois processos de anodização diferentes [42]. Este estudo encontrou que, comparado ao titânio convencional, a superfície nanorugosa de titânio diminuiu a aderência de todas as bactérias acima mencionadas, enquanto que titânio nanotubular e nanotexturizado resultou em um aumento de fixação bacteriana. A diferença na fixação bacteriana tem sido atribuída, em parte, à diferença na cristalização entre as superfícies. O óxido de titânio contido na superfície nanotexturizada e nanotubular é amorfo, ajudando a promover a fixação de bactérias [43]. Enquanto que o nanorrugoso e as superfícies convencionais continham TiO_2 cristalino.

A integração do implante com os tecidos ao redor depende igualmente da topografia, composição e energia superficial dos implantes [43]. Sabe-se que uma adesão inadequada dos tecidos com o implante pode ocasionar problemas para a saúde do paciente como peri-implantites [44].

As células mais comuns do tecido conectivo são os fibroblastos, que tem a importante função de manter a integridade estrutural do tecido conectivo excretando continuamente proteínas como colágeno, glicoproteínas e glicosaminoglicanos. Dependendo da localização no corpo, os fibroblastos podem obter diferentes aparências devido à sua heterogeneidade.

Os ossos são órgãos vivos que estão em contínua reconstrução. Neste processo chamado remodelagem os osteoblastos depositam novos tecidos ósseos para repor os tecidos reabsorvidos pelos osteoclastos. É possível que os osteoblastos fiquem aprisionados dentro da matriz óssea que eles mesmos secretam, sendo assim chamados de osteócitos. Acredita-se que estas células têm uma função importante no remodelamento ósseo. Quando o osso sofre um forte esforço mecânico, os osteoblastos aumentam a massa óssea, quando esse esforço mecânico é baixo, os osteoblastos removem tecido, otimizando assim a sua estrutura [45].

Alguns tipos de poliuretanas vêm sendo usadas como biomateriais por conta de sua boa biocompatibilidade, resistência mecânica e flexibilidade. Poliuretanas elastoméricas e termoplásticas já podem ser encontradas no comércio, como a PursilTM 35 83A produzida pela DSM que tem aplicações na área de saúde e alimentos. Outra Poliuretana utilizada comercialmente como implantes de longa duração é a Elast-EonTM 2-852, contendo segmentos flexíveis de siloxano/poli(éter) e produzida pela Aortech Biomaterials. Poliuretanas também vêm sendo amplamente utilizadas como cateteres, balões gástricos e outros. Alguns estudos foram feitos no sentido de analisar como

segmentos como o PDMS influenciavam na estabilidade hidrolítica das ligações uretanais. Notou-se que segmentos PDMS como terminadores de cadeia podem ser responsáveis pelo controle da força de adesão de células sanguíneas [46, 47].

2.6 Materiais Biomiméticos

Materiais desenvolvidos inspirados na natureza são chamados de materiais biomiméticos. Biomimetizar é utilizar a estrutura e funções de sistemas biológicos para desenvolver materiais e soluções de engenharia [48]. Materiais inspirados em sistemas biológicos estabelecem uma ligação entre a ciência básica e a engenharia aplicada [49]. Dentre as aplicações de materiais biomiméticos podemos citar as membranas, materiais para modificação de superfícies de biomateriais, painéis solares e adesivos [50, 51].

Na área dos adesivos, um sistema natural que inspira pesquisas são os mariscos marinhos. Estes mariscos apresentam uma forte adesão em diferentes substratos mesmo que estes estejam submersos. Este sistema de adesão dos mariscos é normalmente chamado de barba ou “*byssus*”. Isso ocorre, pois os mariscos produzem uma fibra proteica adesiva constituída por uma grande proporção do aminoácido 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA), os quais prendem os mariscos às rochas. Este material é bastante resistente e pode sofrer estiramento sem se danificar e é conhecido como Mefp (*M. edulis* foot protein). Os grupos catecóis presentes na DOPA são responsáveis pela forte adesão dos mexilhões em diversas superfícies mesmo quando o organismo está submerso em água do mar [52]. Baseado nas boas propriedades adesivas dos grupos catecóis e no fato de que a Dopamina (4-(2-aminoethyl)benzene-1,2-diol) é um derivado descarboxilado da L-DOPA, esta foi escolhida como amina primária terminadora de cadeia de hidroxietanais para o presente trabalho. O objetivo de usar os

catecóis é usar estes como grupo promotor de adesão do tipo quelante para modificar superfícies de ligas metálicas como as ligas de alumínio ou titânio onde essas ligações são de natureza covalente e/ou se ligar à superfície de cerâmicas como a titânia e nanotitanatos. O catecol como um 1,2-dihidroxibenzene deve se ligar covalentemente de modo bidentado ou quelato aos metais presentes nas superfícies dos substratos citados. Esta forma de ligação leva a constantes de estabilidade de elevado valor [53].

Tal afinidade por íons como Al^{3+} e Ti^{4+} faz com que a difusão destes íons formados, por exemplo, em um processo corrosivo, seja dificultada e que portanto o cátion metálico dos substratos da liga metálica seja liberado no corpo humano fazendo com que assim não haja qualquer malefício à saúde [53]. Esta característica é altamente desejável para revestimentos de ligas metálicas usadas em implantes médicos e odontológicos.

Uma das grandes dificuldades de se trabalhar com a Dopamina, é que os grupos catecóis nela presentes são bastante susceptíveis à oxidação, gerando assim o-quinonas. Como citado anteriormente, o catecol presente na dopamina é responsável principalmente pela adesão resistente à umidade e a funcionalidade o-semi-quinona é responsável pela polimerização da dopamina, formando assim a polidopamina [54]. Em soluções alcalinas fracas, os grupos catecóis são oxidados a forma quinona, levando à formação da polidopamina.

A Figura 2 mostra as formas oxidadas e não oxidadas do grupo catecol.

Figura 2 – Espécies de catecol parcialmente oxidados (semi-quinona) e completamente oxidados (quinona).

Outros fatores que contribuem para a oxidação parcial ou total dos grupos catecóis são: Altas temperaturas, exposição à luz, atmosfera ambiente e presença de água, apresentando aparência marrom escura ou preta após oxidação.

2.7 Implantes Médicos e Odontológicos

Hoje em dia, as peri-implantites e infecções pós-cirúrgicas representam um grave problema na reabilitação protética de dentes perdidos e ossos danificados. Apesar de ser um procedimento bastante previsível, doenças como mucosites peri-implantares, peri-implantites, infecções bacterianas e fúngicas prejudicam o prognóstico favorável da reabilitação com implantes. Muitos estudos vêm sendo feitos no sentido de descobrir um tratamento adequado para estes problemas, porém estes se encontram em estágios iniciais, sendo assim, a prevenção pode ser uma forma eficaz de evitar a perda de implantes e repetidas cirurgias para a lavagem de próteses [56].

Um dos grandes problemas encontrados hoje é o início de peri-implantites ocasionados na parte superior do implante, evoluindo a gengivite e podendo causar perda óssea quando não tratado a tempo [57, 58].

Para contribuir com a solução destes desafios encontrado na odontologia e medicina, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um material antibacteriano para revestir implantes, fazendo com que assim não exista a formação de

biofilme neste, uma vez que implantes não são vascularizados e não recebem antibióticos, evitando assim todo o processo inflamatório e infeccioso. A figura 3 representa esquematicamente um implante dentário mostrando a coroa protética, o pilar de prótese, o implante e a porção metálica, interna à coroa.

Figura 3 - Representação esquemática de um implante dentário mostrando a coroa protética, o pilar de prótese, o implante e a estrutura da cavidade do dente.

2.8 Prata e sua atividade antimicrobiana

Atualmente, a forma mais eficaz para o combate de infecções bacterianas é através de antibióticos. Os antibióticos são levados aos ambientes infeccionados através da corrente sanguínea. Quando se trata de implantes médicos e odontológicos, estes não são alcançados pelo sangue e, portanto, não são atingidos pelos antibióticos. Outro problema encontrado é a resistência de algumas bactérias aos antibióticos encontrados hoje no mercado [59]. Neste sentido faz-se necessário o uso de agentes antimicrobianos como a prata nos próprios implantes como agente bactericida [60]. As possibilidades das bactérias desenvolverem resistência contra a prata são ínfimas, considerando que a prata age de uma forma ampla, 25 espectros de atividade antimicrobiana sobre bactérias, fungos e vírus [61]. Outra coisa importante a ser levada em consideração, é que a prata

em baixas concentrações não apresenta toxicidade para células humanas, porém exibe alta toxicidade aos micro-organismos [62-64].

Pressupõe-se que os íons Ag^+ possuem efeito inibitório de bactérias, pois se adsorvem à parede celular carregada negativamente e desativa as enzimas celulares comprometendo a permeabilidade da membrana [65]. Esse processo pode trazer a morte ou lise celular [66, 67].

2.8 Nanotubos de Titanato

Após a descoberta da fotólise da água com TiO_2 sob luz UV no final da década de 1970, surgiu uma nova era de materiais à base de TiO_2 [68]. Desde então, a partir das melhorias tecnológicas, estruturas nanométricas baseadas em TiO_2 , vem sendo amplamente estudadas, em especial os titanatos. Esses materiais possuem um grande número de aplicações devido à sua grande área superficial e alta dispersão de íons. Sua estrutura consiste de camadas, negativamente carregadas, de octaedros de TiO_6 unidas por arestas e vértices com cátions de metais alcalinos entre as camadas para neutralização da carga. Devido a essa estrutura apresentam como uma de suas principais características a possibilidade de troca iônica que pode melhorar suas propriedades óticas, magnéticas e fotocatalíticas. Também, materiais baseados em TiO_2 possuem propriedades químicas e físicas que permitem sua aplicação em diferentes áreas, como: fotocátalise, sensores de gases, entre outras aplicações na área ambiental [69-72].

As propriedades físico-químicas dos materiais nanoestruturados podem ser significativamente diferentes das dos materiais em maiores escalas (bulk). Isso faz com que seja oportuno o desenvolvimento de materiais com propriedades voltadas para diferentes aplicações, que veio a estimular a busca por métodos de controle do tamanho,

forma, estrutura de cristal e propriedades de superfície dos nanomateriais para adequá-los a uma determinada aplicação [73].

Em 1998, Kasuga et al. [74] desenvolveram a rota de síntese hidrotérmica alcalina para a síntese de nanoestruturas de óxido de titânio com formato tubular. A pesquisa sobre nanotubos foi inspirada pela descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 [75]. Diferentemente dos nanotubos de carbono, os nanotubos de titanato e dióxido de titânio são sintetizados de forma relativamente simples, como por exemplo, tratamentos hidrotérmicos, gerando assim os materiais de baixo custo. As propriedades morfológicas alongadas e elevada área de superfície específica, promovem o material para muitas aplicações. Dentre as aplicações que gostaríamos de destacar estão a catálise heterogênea, uso em painéis fotovoltaicos de células solares e a fotocatalise heterogênea. Foram feitos até hoje diversos estudos sobre as propriedades ópticas dos nanotubos de titanato por vários métodos. Estudos mais precisos com soluções coloidais de TNT, que evitam os erros causados pelo espalhamento elástica da luz, estimaram o *band gap* dos nanotubos como 3,87 eV. Este por sua vez é maior do que o do TiO₂ anatase (3,4 eV) [76].

A absorção de luz pelos nanotubos de titanato promove uma transição interbanda, com a excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB). Essa transição gera pares elétron-buraco ($e^- - h^+$) nos nanotubos semicondutores. Os pares elétron-buraco geram uma série de processos/reações [77] que levam a formação de radicais $OH^\bullet$, que são em grande parte os responsáveis pela fotocatalise de oxidação de poluentes. Alguns estudos sobre portadores de carga fotossensíveis em nanotubos de titanato e TiO₂ revelaram que o tempo de vida dos elétrons nos nanotubos de titanato, eram maiores, em relação ao das células de TiO₂, sugerindo uma melhora devido à morfologia alongada dos nanotubos [78]. Materiais

compósitos obtidos a partir de Nanotubos de titanato podem trazer aplicações adicionais, e aumentar significativamente o número de aplicações desses materiais. Nos últimos anos, algumas abordagens para a fabricação de compósitos de nanotubos de titanato com polímero foram desenvolvidas utilizando poliestireno e poliuretanas [79,80]. Tanto em um caso, quanto no outro, os compósitos foram obtidos pela hidrofobização da superfície, utilizando siloxano ou adsorção de diisocianato de hexametileno na superfície, antes da mistura com poliestireno e poliuretano, respectivamente.

No presente trabalho, foi utilizada a ideia de hidrofobização dos TNTs, porém a partir de uma metodologia diferente, na qual se obteve a polihidroxiuretana com terminação dopamina previamente e depois a mesma foi adsorvida sem volta dos TNTs como será descrito na seção experimental.

2.9 Corantes Orgânicos

Apesar dos corantes serem utilizados há mais de 20 mil anos, o avanço atual da indústria de corantes e sua utilização, fazem com que seu consumo aumente dia após dia, trazendo assim grandes desafios no que diz respeito ao tratamento de efluentes deste crescente setor industrial [81].

Estes podem ser naturais ou sintéticos, orgânicos ou inorgânicos, em comum, os corantes devem ser fotoestáveis, resistentes à ação de agentes químicos usados para limpeza de tecidos e objetos plásticos ou metálicos e apresentar fixação uniforme sobre o substrato. Os corantes orgânicos mais comuns são formados por uma parte aromática e uma insaturada: cromógenos (aromática), que possuem capacidade de alterar suas propriedades óticas (mudança de coloração), em resposta a uma mudança nas condições do meio; e os auxocromos correspondem a um grupo funcional que, quando conjugado

com um cromóforo, é capaz de modificar a capacidade do cromóforo em absorver luz. São exemplos de auxocromos o grupo hidroxilo (-OH), o grupo amina (-NH₃), o grupo aldeído (-CHO) e o grupo metanotiol (-SCH₃). Existem essencialmente dois grupos de auxocromos: os acídicos, como o caso dos grupos carboxilo (-COOH) e sulfonato (-SO₃H); e os básicos, como o caso das aminas (primárias, secundárias ou terciárias). Quando dispensados em águas naturais sem os devidos tratamentos, através da mudança de coloração da água, os corantes impedem ou dificulta a penetração de luz na água e conseqüentemente alteram a atividade de fotossíntese da flora submersa e a solubilidade de gases na água. Todo esse processo pode causar alteração do ecossistema do lugar atingido [82]. Além destes problemas, existem alguns tipos de corante que podem sofrer biotransformação e serem responsáveis pela formação de intermediários com efeitos carcinogênicos e mutagênicos [83]. Portanto faz-se necessário o desenvolvimento de novos materiais que consigam tanto adsorver quanto degradar de forma efetiva esses corantes liberados em água.

2.10 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Gerado pela combustão parcial de matérias orgânicas, como a queima do petróleo, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) estão inseridos no meio ambiente, dia após dia, em grandes quantidades, trazendo malefícios aos ecossistemas, devido às suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Esse problema se torna ainda maior, quando esses compostos não são degradados de forma natural, devido à sua complexa e estável estrutura química e também à baixa solubilidade em água [84]. Por serem oleofílicos, os HAPs são facilmente absorvidos nos organismos humanos e animais, onde reagem com o DNA podendo provocar câncer em diferentes órgãos como

pulmão, intestino, fígado e etc [85, 86]. Formados por dois ou mais anéis aromáticos, os HAPs são constituídos apenas por carbono e hidrogênio. Existe uma grande variedade de formas de fusão dos anéis aromáticos e portanto mais de 100 tipos diferentes de HAPs reconhecidos pela IUPAC [87].

Apenas 16 dentre os mais de 100 HAPs são considerados relevantes devido às informações químicas, físicas, ambientais, industriais e toxicológicas. São estes: acenaftaleno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3- c,d)pireno, naftaleno e pireno [88].

3 OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo geral produzir um material adesivo biomimético multifuncional para aplicação em implantes médicos e odontológicos como revestimento anti-microbiológico assim como preparar absorventes fotocatalíticos heterogêneos compósitos baseados na hidrofobização de nanotubos de titanato.

As motivações para desenvolver esse trabalho foram:

1-o uso de CO₂ na produção de materiais multifuncionais com alto potencial de gerar materiais de alto valor agregado e alto tempo de fixação do CO₂.

2- o potencial biomimético das hidroxiuretanais terminadas com grupos catecóis que levam à filmes com alta força de adesão

3- a alta estabilidade química e baixa energia superficial do poli(dimetilsiloxano),

4- a alta afinidade dos grupos catecóis por metais de alta valência presentes na superfície de ligas metálicas usadas em implantes.

5- aproveitar as características fotocatalíticas dos nanotubos de titanato, melhorando sua adsorção e fotodegradação de impurezas em solução através da hidrofobização com o PDMSUr-DA.

Com base nessas características escolheu-se para o desenvolvimento do trabalho o PDMS como precursor do ciclocarbonato, por ser um material que apresenta boas características químicas, mecânicas e térmicas, boa biocompatibilidade, atividade antibacteriana e uma longa cadeia hidrofóbica [89]. Escolheu-se a Dopamina como amina primária para realizar a mudança das terminações de cadeia, para obtenção de poliuretanais livres de isocianato e fosgênio, por suas boas características de adesão em diferentes substratos, mesmo que submersos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

- Poli(dimetil siloxano) terminado com bis-diglicidil éter (**PDMS**), 15 cSt a 25 °C, Mn ~800 g.mol⁻¹, 0,99 g.ml⁻¹ a 25 °C, Sigma Aldrich.
- Brometo de tetraetilamônio (**TEBA**) 98%, Sigma Aldrich.
- Dióxido de carbono (**CO₂**) 99,99%, Linde gás
- 2-etóxi-etanol 99%
- CCPDMS sintetizado
- 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU, Sigma Aldrich
- Cloridrato de Dopamina (4-(2-aminoethyl)benzene-1,2-diol), Sigma Aldrich
- Acetato de etila 99.8%, Sigma Aldrich
- Ácido clorídrico 37%, Sigma Aldrich
- Terc-Butildimetilsilil (TBDMS), Sigma Aldrich
- Dióxido de Titânio, P25 Degussa
- Hidróxido de Sódio, P.A., Synth
- Etanol P.A., Synth
- Nitrato de Prata (Sigma Aldrich)
- Pireno, Sigma Aldrich

4.2 Síntese do Bis(ciclocarbonato) a partir de Polidimetilsiloxano (CCPDMS)

Foram utilizados 12.45 mmol (9,94g) de PDMS, 0,094g (1% em massa) de TEBA solubilizados em 40 mL de 2-etóxi etanol que foi transferido para o copo de um reator PARR tipo autoclave (2192HC4) com capacidade para 100 mL, fabricado em aço-inox (T316 SS), temperatura máxima de operação de 225 °C e 1900 psi de pressão. A temperatura, pressão e agitação são ajustadas usando um controlador modelo Parr 4843.

A reação ocorreu à uma pressão de 160 psi (1,10 MPa) de CO₂ e 150 °C durante 8 h. Este tempo de reação, o produto obtido foi transferido para uma placa de Petri e levado à uma chapa de aquecimento em capela, para evaporação do solvente.

A figura 4 mostra um esquema da síntese do CCPDMS através da abertura dos anéis epóxido do polidimetilsiloxano.

Figura 4 – Esquema da reação de CO₂ com diepóxido formando Bis(ciclocarbonato).

4.3 Síntese do PDMSUr-DA

Devido à grande sensibilidade à oxidação dos grupos catecóis da dopamina, nesta etapa do trabalho foi desenvolvido um maior esforço na obtenção do material final proposto, sem que os mesmos oxidassem. Foram propostas então diversas rotas de síntese a fim de obter a síntese com um melhor rendimento, sem adição de solventes e sem oxidação dos grupos catecóis que serão responsáveis pela forte adesão aos substratos.

A figura 5 representa a síntese do PDMSUr-DA obtida através da abertura dos anéis de ciclocarbonato formando as ligações uretânicas.

Figura 5 - Esquema da reação do Bis(ciclocarbonato) com a Dopamina.

Diversas sínteses foram realizadas com a variação dos parâmetros de síntese para a obtenção do produto final com sucesso. As tentativas realizadas estão resumidas na tabela 1 conforme os parâmetros utilizados.

Tabela 1– Parâmetros de síntese utilizados para obter o PDMSUr-DA.

Síntese	CCPDMS	Dopamina	DBU	Temperatura	Tempo	Solvente	Outros
1	1 mol	3 mols	1,8 mol	Ambiente	4 dias	Acetonitrila	-
2	1 mol	3 mols	2,5 mol	50°C	4 dias	Acetonitrila	-
3	1 mol	3 mols	0.76 mol	55°C	12 horas	Free	-
4	1 mol	3 mols	1,5 mol	55°C	12 horas	Free	-
5	-	1 mol	1,8 mol	0°C Ambiente	4 horas 20 horas	Acetonitrila	TBDMS 3 mols. (Fig 6)
6	-	1,5 mol	-	Ambiente	24 horas	Água	Bórax 2,84 mols
7	1 mol	3 mols	1,76mol	55°C-70°C	3 horas	Free	Ácido Ascórbico
8	1 mol	3 mols	1,76mol	55°C-70°C	3 horas	Free	-

Nas sínteses 5 e 6 foram realizadas tentativas de proteção aos grupos catecóis com o intuito de evitar a oxidação do mesmo durante a síntese com o CCPDMS.

Nas sínteses 7 e 8 Dopamina foi adicionada parcialmente a cada 30 minutos e a temperatura aumentada de 5 em 5°C de 55°C a 70°C, alcançando assim um tempo total de reação de 3 horas.

Os produtos obtidos nas sínteses 1, 2, 3, 4, 7 e 8 foram purificados por extração líquido-líquido utilizando água e acetato de etila e após a purificação o solvente foi retirado através de rota-evaporação.

Figura 6 – Esquema da reação de proteção dos grupos catecóis da Dopamina utilizando TBDMS.

4.4 Modificação de Superfícies com PDMSUr-DA

A modificação da superfície foi realizada com o produto obtido na síntese 8. O produto foi diluído na proporção de 1 grama de PDMSUr-DA para cada 1 mL de etanol. A superfície de um substrato de Ti6Al4V foi deixada 24 horas submersa na solução descrita a cima. Após a deposição do PDMSUr-DA os substratos foram lavados com etanol e depois submetidos a banho de ultrassom por 30 minutos submersos em água. A figura 7 mostra uma das possíveis formas de quimissorção do PDMSUr-DA sobre os substratos usados. Os resultados até o presente momento não permitem concluir o modo exato de quimissorção.

Figura 7– Esquema da adsorção em modo quelato do PDMSUr-DA em titânio.

4.5 Modificação de Superfícies de PDMSUr-DA com AgNO_3

No intuito de melhorar o potencial antibacteriano do material, realizou-se uma modificação do filme de PDMSUr-DA com uma solução de nitrato de prata. Para a realização dessa modificação foi utilizada uma solução de nitrato de prata 10mM e os substratos revestidos com PDMSUr-DA foram deixados submersos nessa solução durante 24h. Após esse tempo de imersão as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com nitrogênio.

4.6 Viabilidade Antimicrobiana do Material

Os micro-organismos utilizados para avaliar a viabilidade antibacteriana e antifúngica do material foram: *Candida albicans*, *Candida parapsilosis*, *Streptococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Para a formação de cultura de bactérias e fungos, foram preparados meios de culturas não seletivos em placas de petri e depositados pequenas colônias de cada um dos micro-organismos utilizados. Para que houvesse crescimento significativo das bactérias e leveduras, essas placas foram deixadas em estufa à 35° durante 48h.

Após essa etapa, preparou-se inóculos de cada um dos micro-organismos em solução salina aquosa, na concentração de 8,5 g de NaCl/L. Utilizou-se escala 4 de Mc Farland para as leveduras e escala 2 de Mc Farland para as bactérias.

A escala de Mc Farland é o padrão de turvação para determinar a intensidade da multiplicação em meios de cultivo líquidos. Esta multiplicação se manifesta nos meios líquidos por um aumento de bactérias, provocando turvação ou opacidade no meio. Quanto maior o número de bactérias, maior será a opacidade do meio de cultura. As soluções de comparação são feitas de acordo com a fórmula nefelométrica de Mc Farland. Consiste em uma série de 11 tubos numerados de 0,5 a 10, com diferentes quantidades de cloreto de bário e ácido sulfúrico para se obter diferentes concentrações de sulfato de bário, que correspondem a diferentes contagens bacteriana [89].

A equivalência destas contagens está expressa na tabela abaixo:

Tabela 2 – Escala de soluções de comparação de Mc Farland

Tubo	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nº aprox. de bactéria ($\times 10^8$)	1,5	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30

As ligas metálicas onde foram depositados PDMSUr-DA, PDMSUr-DA-Ag e ligas sem deposição, foram previamente esterilizada pelo método de óxido de etileno na empresa OxiMed na cidade de São José do Rio Preto. A empresa atua no mercado de esterilização e beneficiamento de produtos para saúde, certificada ISO9001; 2008.

As ligas depositadas e não depositadas, foram colocadas individualmente em pocinhos de placas de Elisa com 24 poços, estéril. Foi adicionado a cada um desses poços, 2,5 mL dos inóculos previamente preparados, sendo 2 de cada micro-organismo para cada um dos tipos de liga, liga sem revestimento, liga revestida com PDMSUr-DA e a liga revestida com PDMSUr-DA-Ag. Encubou-se as placas de Elisa a 37°, por duas horas em shaker para a pré-adesão dos biofilmes nas ligas metálicas. Após pré-adesão, retirou-se cuidadosamente o sobrenadante para não retirar o biofilme. Adicionou-se 2,5mL de RPMI (meio de cultura) em cada um dos poços e encubou-se por 24h em shaker a 37°C.

Após essas 24h as ligas foram retiradas do RPMI, lavadas e colocadas em uma placa Elisa limpa e adicionou-se 2,5 mL de XTT.

O XTT mede a viabilidade celular, baseada na atividade das enzimas mitocondriais em células vivas e pode ser medido fotometricamente em um comprimento de onda de 490nm [89].

4.7 Halo de Inibição

Para acompanhar a viabilidade antimicrobiana pelo teste do halo de inibição, foram utilizadas placas de Petri com Agar Mueller Hinton como meio de cultura. Os inóculos utilizados para a aplicação das bactérias e fungos no Agar foram os mesmos preparados para o procedimento anterior. Os inóculos foram aplicados nos Agar com swab e espalhados no Agar em 8 diferentes direções. As placas metálicas com e sem

deposição de PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag foram colocadas no meio da placa de Petri para que fosse possível assim verificar o crescimento dos micro-organismos ao redor dessas placas metálicas. As placas de Petri foram deixadas em estufa a 35°C durante 24h.

4.8 Síntese do Nanotubo de Titanato

Os Nanotubos de titanato foram sintetizados por tratamento hidrotérmico de dióxido de titânio em pó em solução concentrada de NaOH a 130°C. 1g TiO_2 em pó foi adicionado em 50mL de solução 10M de NaOH em um reator de teflon, agitado durante 1 hora e deixada por 24h à 130°C. Após o tratamento hidrotérmico, o pó branco resultante foi filtrado a vácuo e lavado com HCl 2M e água destilada até atingir um valor de pH neutro. O pó foi deixado secar durante 12 horas à 110°C [90].

4.9 Síntese do compósito TNT@PDMSUr-DA

O compósito TNT@PDMSUr-DA foi sintetizado a partir de uma solução alcoólica de 1 mg/ml de PDMSUr-DA. Adicionou-se a essa solução 40mg de TNT, deixado sob agitação mecânica em temperatura ambiente. Após 24h o TNT@PDMSUr-DA foi centrifugado e seco a 70°C por 24h.

4.10 Cinética de Sorção dos Corantes

A sorção de Cristal Violeta (CV), Azul de Metileno (MB) e Alaranjado de Metila (MO) em TNT e TNT@PDMSUr-DA foram estudadas adicionando 10 mg de adsorvente em 40 mL de água deionizada e sonicando durante 30 minutos. Esta suspensão foi adicionada à 10 mL da solução aquosa de corante 5 ppm sob agitação mecânica. A suspensão foi centrifugada após 1, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos de sorção no

escuro. A solução de referência dos corantes foi preparada misturando 10 mL de solução a 5 ppm de corante com 40 mL de água destilada.

4.11 Avaliação da Atividade Fotocatalítica

Para avaliar o efeito fotodegradativo do CV em TNT e TNT@PDMSUr-DA, foi utilizado 15 mg de fotocatalisador dispersos em 35 mL de água deionizada por sonicação durante 30 min e adicionados a 35 mL de solução CV (20 ppm) em um recipiente cilíndrico de borosilicato (diâmetro interno 4,5 cm). O sistema foi mantido sob agitação magnética durante o experimento. Após 30 minutos de agitação magnética no escuro, as amostras foram irradiadas com uma fonte de luz Spot Light LightCure de Hamamatsu L9588, modelo LC8 a uma distância de 7 cm da amostra. Neste modelo de fonte a radiação pode ser ajustada de 0% a 100%. A intensidade UV foi ajustada para 4500mW/cm^2 @365nm (100%). As radiações UVB e UVC foram filtrados pela parede do reator de boro silicato. As alíquotas antes e depois de diferentes intervalos de irradiação foram coletadas na presença de TNT e TNT@PDMSUr-DA. Após a separação do catalisador por centrifugação, os espectros eletrônicos do sobrenadante foram coletados e a área sob pico CV (450-700 nm) foi medida para avaliar a atividade fotocatalítica das amostras [91].

Para o experimento com MB, utilizou-se 5 mg de TNT e TNT@PDMSUr-DA dispersos em 35 mL de água deionizada por sonicação durante 30 min e adicionados a 35 mL de solução de MB (10 ppm) em um recipiente cilíndrico de borosilicato (diâmetro interno 4,5 cm). Os outros parâmetros de síntese foram mantidos como o experimento anterior com CV.

Já para avaliar o efeito fotodegradativo de MO, 10 mg de TNT@PDMSUr-DA foram dispersos em 35 mL de água deionizada por sonicação durante 30 min e

adicionados a 35 mL de solução de MO (10 ppm) em um recipiente cilíndrico de borosilicato (diâmetro interno 4,5 cm). Os outros parâmetros de síntese foram mantidos como o experimento com CV.

4.12 Curva de calibração do Pireno

Para obter a curva de calibração do pireno através de espectroscopia de fluorescência molecular, foi obtida uma solução 10ppm de pireno, em 50% de água e 50% de etanol. Essa solução foi diluída em água para se obter concentrações de: 9 ppm, 8 ppm, 7 ppm, 6 ppm, 5 ppm e 4 ppm.

4.13 Cinética de Sorção do Pireno

A sorção do Pireno em TNT@PDMSUr-DA foram estudadas adicionando 20 mg do adsorvente em 50 mL de solução de pireno 10ppm (50% etanol P.A + 50% água deionizada). Esta suspensão foi mantida sob agitação mecânica e alíquotas foram retiradas após 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos de adsorção. As alíquotas foram centrifugadas e os sobrenadantes analisados por espectroscopia de fluorescência molecular.

5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio (FTMIR)

Os espectros foram adquiridos com um espectrômetro Bruker Equinox 55 com um faixa de número de onda entre 650 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} e resolução 4 cm^{-1} e 32 espectros acumulados em modo de coleta de reflexão total atenuada (FTMIR/ATR, MIRacle ATR unit).

5.2 Ressonância Magnética Nuclear de RMN ^{13}C e RMN ^1H

Aproximadamente 50 mg de amostra foi dissolvida em (99.98% de átomos deutério) e os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em um Bruker Avance DPX-200. Os parâmetros utilizados nas medidas foram: ^1H = Número de prótons espectros acumulados NS (16), com atraso D1 de (6 s), tempo de aquisição AT (3 s). ^{13}C = Número de espectros acumulados NS (44032), intervalo de tempo para relaxamento (intervalo de tempo entre cada sequência de pulso) D1 (0,1 s), tempo de aquisição AT (1 μs), intervalo de amostragem DW (55,2 μs).

5.3 Ângulo de Contato

Os ângulos de contato estáticos das superfícies modificadas com PDMSUr-DA e das barras de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ foram medidos em um goniômetro OCA15 Plus (Data Physics Instruments, Germany). O volume das gotas de água foi mantido constante em 10 μl . Os valores dos ângulos de contato foram averiguados em diferentes exemplares de amostras e em diferentes regiões. As imagens foram obtidas com uma câmera CCD e analisadas com o software SCAN 20 Data Physics. Todas as medidas foram realizadas em sala com umidade e temperatura controlada isenta de correntes de ar no Bloco Q17 do IQSC.

5.4 Microscopia 3D

As imagens de microscopia 3D foram obtidas com o equipamento Keyence VHX Digital Microscope – 1000 utilizando como ajuste inicial um aumento de 200x e o modo automático para a obtenção das fotografias 3D.

5.5 Ionização/Dessorção de Matriz Assistida por Laser - Maldi-ToF

As medidas de Maldi-Tof para PDMSUr-DA foram feitas em um espectrômetro de massas Voyager-DE PRO (Applied Biosystems, Foster, CA, USA). A matriz para todos os experimentos foi o ácido 2,5-diidroxibenzóico (DHB) (10 mg/mL) dissolvido em THF/CHCl₃ (1:1) + NaI em CHCl₃ (5 mg/mL) como agente cationizante. As amostras foram preparadas dissolvendo o polímero em clorofórmio com posterior adição de 10 µL desta solução à 10 µL da matriz + 1 µL de iodato de sódio. Uma alíquota de 1 µL da mistura resultante foi aplicada no porta amostras para evaporação do solvente e criação de um filme fino de matriz/amostra.

Os íons foram acelerados a 20 kV (95%), tensão da rede de 79%, tensão no fio 0,08%, tempo de extração 100 ns e medidos no modo positivo.

Os experimentos foram realizados em um Maldi-Tof/ToF AutoFlex III (Bruker Daltonics, Germany) equipado com laser de nitrogênio ($\lambda=332$ nm). Cada espectro foi resultado da soma de 100 pulsos de laser e o espectrômetro de massas funcionando no modo positivo linear. A faixa de razão de massa/carga ajustada no espectrômetro de massas foi entre m/z 500 até 2500.

5.6 Espectroscopia RAMAN

As medidas de espectroscopia RAMAN foram realizadas no equipamento CRAIC localizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Campus São Carlos. As amostras utilizadas para realizar as análises foram utilizadas em pó e colocadas sobre lâminas de vidro das quais foram retirados o branco. O laser foi utilizado em uma potência de 49,8mW com o tempo de 1s por espectro, sendo acumulados 10 espectros por amostra.

5.7 Espectroscopia UV-VIS

As análises por espectroscopia na região do UV-Visível foram realizadas no equipamento localizado na Central de Análises Químicas – IQSC no modo de reflectância difusa. As amostras foram diluídas em sulfato de bário e, então, colocadas nos porta-amostras até o preenchimento completo. As análises foram realizadas na faixa de 200 a 800 nm com passo de 0,5 nm.

5.8 Difração de Raios-x

As difrações de Raios-X foram obtidas, utilizando um difratômetro de Raio-X Bruker – D8 Advance. Utilizando a faixa de ângulo de 3 a 100, com tempo de aquisição de 9602 segundos.

5.9 Análise Termogravimétrica

As análises de termogravimetria foram obtidas, utilizando um equipamento Shimadzu – TGA 50, desde a temperatura ambiente (25°C) até 800°C.

5.10 Espectroscopia De Fluorescência Molecular

Os espectros de fluorescência molecular foram obtidos em um equipamento Hitachi, Modelo F-4500 utilizando uma voltagem de 700V, fenda de excitação 2,5 mm e fenda de emissão de 5,0 mm, com tempo de resposta de 0,5 segundos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

6.1.1 Síntese do Bis(ciclocarbonato) a partir de Polidimetilsiloxano (CCPDMS)

Através da espectroscopia de infravermelho, pode-se confirmar a conversão das oxiranas em ciclocarbonatos de cinco membros, após reação com dióxido de carbono, pois, a banda correspondente ao modo vibracional da ligação C=O do grupo carbonila do ciclocarbonato pode ser observada em 1800 cm^{-1} [92, 93]. A figura 8 mostra os espectros de PDMS em vermelho e de CCPDMS em azul. O espectro da figura mostra um dublete em 1100 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} que correspondem ao modo de vibração assimétrico (ν_{ass}) e simétrico (ν_s), respectivamente de ligações siloxanos vizinhas. A absorção em 1259 cm^{-1} e 800 cm^{-1} atribuídos às ligações Si-CH₃ [94, 95]. Por conta do alto coeficiente de absorção das ligações siloxano na região de $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ as bandas associadas ao modo de vibração das oxiranas em 1250 cm^{-1} e 910 cm^{-1} não são visíveis no espectro.

Figura 8 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do PDMS (vermelho) e CCPDMS (azul).

6.1.2 Síntese 1

A figura 9 mostra o espectro obtido antes (CCPDMS) e após à síntese 1 (PDMSUr-DA). Pode-se observar que existem pequenas bandas de uretana em torno de 1700cm^{-1} atribuídas à deformação axial da ligação C=O do grupo carbonila e do grupo O-C-N. Porém ainda pode-se observar uma grande banda atribuída ao modo vibracional do grupo carbonila em 1800cm^{-1} . A presença desta última indica que o CCPDMS não foi completamente convertido em PDMSUr-DA. O espectro mostra também bandas características do segmento PDMS na região de $1150\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ e está relacionado com vibrações de alongamento de siloxano (Si-O-Si), a banda em 1258 cm^{-1} é atribuída a oscilação da ligação Si-C, e a banda na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ está relacionado com a deformação axial do grupo C-H.

Figura 9 - Espectro de Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 1.

O produto final apresentou coloração amarela, o que significa que não houve oxidação dos grupos catecóis da Dopamina, porém a reação não ocorreu por completo.

6.1.3 Síntese 2

A figura 10 mostra o espectro obtido antes (CCPDMS) e após à síntese 2 (PDMSUr-DA-WS). Pode-se observar que existem bandas de uretana mais intensas em torno de 1700cm^{-1} . Porém ainda pode-se observar uma pequena banda do grupo carbonila em 1800cm^{-1} . Novamente, indicando que a conversão em PDMSUr-DA-WS não foi completa, entretanto, já é um resultado melhor do que o observado na síntese 1. Pode-se observar também uma banda larga na região entre $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ que é correspondente ligação O-H.

Figura 10 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA-WS após a síntese 2.

Apesar de obter-se um melhor resultado nessa reação utilizando 55°C durante 4 dias, o produto final apresentou coloração marrom escuro, o que indica que os grupos catecóis presentes na dopamina estavam oxidados, sendo assim não teríamos o grupo responsável pela adesão forte do material ao substrato de liga de titânio.

6.1.4 Síntese 3

A figura 11 mostra o espectro obtido antes (CCPDMS) e após a síntese 3 (PDMSUr-DA). Pode-se observar que existem bandas de uretana ainda mais intensas em torno de 1700cm^{-1} e apenas um resquício da banda da carbonila 1800cm^{-1} . Isto indica que uma maior quantidade de CCPDMS foi convertido em PDMSUr-DA, necessitando agora apenas pequenos ajustes na síntese, pois, esta apresentou uma coloração amarelada indicando assim que não ocorreu oxidação significativa dos grupos catecóis presentes na dopamina. Além das bandas anteriormente citadas características da ligação uretana e do segmento polisiloxano ocorrem bandas características do grupo catecólico entre $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ que é atribuída à deformação axial da ligação O-H no fenol. A largura avantajada desta banda indica que ao menos alguns destes grupos estão formando uma ligação de hidrogênio. A presença de ligação de hidrogênio mostra que no mínimo um número significativo de grupos catecóis não sofreram oxidação.

Figura 11 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 3.

6.1.5 Síntese 4

A figura 12 mostra o espectro obtido antes (CCPDMS) e após à síntese 4 (PDMSUr-DA). Comparando-se os espectros de PDMSUr-DA da Figura 11 e da Figura 12, pode-se observar que existem bandas de uretana mais intensas em torno de 1700cm^{-1} . Concomitantemente, a banda do grupo carbonila em 1800cm^{-1} quase desaparece. Isto indica que o CCPDMS foi majoritariamente convertido em PDMSUr-DA. Novamente, pode-se observar também uma banda larga na região entre $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ que é correspondente ligação O-H.

Figura 12 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 4.

Apesar da quase completa conversão do CCPDMS em PDMSUr-DA, o produto final apresentou coloração marrom escura, quase preta, o que indica a oxidação dos grupos catecóis em quinona.

6.1.6 Síntese 5

Após a síntese de proteção dos grupos catecóis com TBDMS, foi feito um teste com Cloreto Férrico hidratado como reativo de toque (Spot Test) para oxidação do catecol. O teste se baseia na reação do íon férrico hidratado, $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, com o catecol formando um quelato de cor marrom escura. O teste deu resultado negativo, não houve desenvolvimento de cor, assim a proteção dos grupos catecóis segundo a rota descrita na parte experimental foi bem sucedida.

Após a realização da reação do grupo amina da Dopamina protegida com o CCPDMS não foi possível separar o produto formado nem por cromatografia líquida, nem por extração líquido-líquido ou destilação tornando esta rota de síntese impraticável.

6.1.7 Síntese 6

Na sequência do insucesso com a rota 5, foi realizada a tentativa de proteger os grupos catecóis pela reação com tetraborato de sódio (bórax). Após a síntese de proteção dos grupos catecóis com tetraborato de sódio decahidratado foi feito o mesmo teste com Cloreto Férrico que na síntese 5. Feito esse teste foi possível constatar que os grupos catecóis estavam protegidos, pois a coloração não se alterou. Porém, quando realizada a tentativa de reagir essa Dopamina com grupos catecóis protegidos, a reação com o CCPDMS não aconteceu.

6.1.8 Síntese 7 e 8

A figura 13 mostra o espectro de FTIR do CCPDMS e do produto da síntese 7, supostamente o PDMSUr-DA. Pode-se observar que existem bandas de uretana bastante intensas em torno de 1700cm^{-1} e apenas um resquício da banda da carbonila 1800cm^{-1} . Isto indica que uma maior quantidade de CCPDMS foi convertido em PDMSUr-DA,

porém, o produto apresentou coloração marrom escura antes mesmo do término da reação, que pode ser atribuído a presença do produto de oxidação dos grupos catecois, e também do ácido ascórbico, ver figura 14. O espectro mostra também bandas características do segmento PDMS na região de 1150-950 cm^{-1} e está relacionado com vibrações de alongamento de siloxano (Si-O-Si), a banda em 1258 cm^{-1} é atribuída a oscilação da ligação Si-C, e a banda na região de 3000-2800 cm^{-1} está relacionado com o alongamento C-H. Pode-se observar também uma banda larga na região entre 3000-3500 cm^{-1} que é correspondente ligação O-H.

Figura 13 – Espectros de Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 7.

Figura 14 - Fórmula estrutura plana do ácido ascórbico e do ácido de-hidroascórbico

A figura 15 mostra o espectro obtido antes (CCPDMS) e após a síntese 8 (PDMSUr-DA). Pode-se observar que existem bandas de uretana bastante intensas em torno de 1700cm^{-1} e que a banda da carbonila 1800cm^{-1} não existe mais. Isto indica que todo CCPDMS foi convertido em PDMSUr-DA. O espectro mostra também as bandas características do segmento PDMS citadas anteriormente,. Pode-se observar também uma banda larga na região entre $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ que é correspondente ligação O-H.

Figura 15 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) sobrepostos: precursor CCPDMS e do produto PDMSUr-DA após a síntese 8.

O resultado final da síntese 8 foi o resultado esperado desde o início do trabalho e pode-se considerar o material final para as futuras aplicações desejadas. Além de

realizada completamente a síntese entre o CCPDMS e a Dopamina, a coloração obtida neste produto foi amarelada, o que indica que os grupos catecóis não oxidaram durante a síntese. Sendo assim pode-se obter um material que possui grupos catecóis livres que dessa forma podem apresentar boa adesão nos substratos.

6.2 Caracterizações por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

No intuito de confirmar a obtenção da PDMSUr-DA foram adquiridos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , RMN ^1H . A figura 16 mostra o espectro obtido através de RMN ^1H do material obtido na síntese 7. Nesta figura os picos observados entre 0 e 1,6 ppm são atribuídos aos prótons $[-\text{Si}-\text{CH}_2-]$ e $[-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2-]$ provenientes do Polidimetilsiloxano [96]. Os sinais observados entre 3,3 ppm e 3,6 ppm são correspondentes aos átomos de hidrogênio do grupo funcional éter [97, 98]. O pico dos prótons hidroxil pode ser observado em torno de 4.8 ppm [99], porém esse pico não é muito expressivo, o que é mais um indicativo da oxidação dos grupos catecóis. Já os prótons aromáticos entre 6 e 7 ppm [100]. O sinal observado em 2,6 ppm indica as ligações uretânicas formadas [101].

Figura 16 – RMN ^1H da PDMSUr-DA síntese 7 em CDCl_3 após extração.

A figura 17 mostra o espectro obtido através de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do material obtido na síntese 8. Nesta figura os picos observados entre 0 e 1.6 ppm são atribuídos aos prótons $[-\text{Si}-\text{CH}_2-]$ e $[-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2-]$ provenientes do Polidimetilsiloxano [96]. Os sinais observados entre 3,3 ppm e 3,6 ppm são correspondentes aos átomos de hidrogênio do grupo funcional éter [97, 98]. O pico dos prótons hidroxil pode ser observado em torno de 4,8 ppm [99] que se mostram bem expressivos, indicando a presença dos grupos catecóis. Já os prótons aromáticos entre 6 e 7 ppm [100]. O sinal observado em 2,6 ppm indica as ligações uretânicas formadas [101].

Figura 17 – RMN ^1H da PDMSUr-DA síntese 8 em CDCl_3 após extração.

A figura 18 mostras a RMN de ^{13}C do material obtido na síntese 8. Os sinais presentes entre 144,3 ppm e 116,3 ppm são correspondentes aos carbonos aromáticos representados pelos números 12, 13, 14, 15 e 16. Os carbonos 10 e 11 ambos provenientes da dopamina, aparecem em 35ppm e 42ppm [102, 103]. O sinal observado em 156 ppm correspondem ao carbono dos grupos uretânicos do PDMSUr-DA [104 - 106]. Os sinais encontrados entre 2 e 0,54 ppm são correspondentes aos carbonos 1 e 2 que são provenientes do PDMS [107]. Os picos detectados em 14 ppm é resultante do carbono 3 e o pico detectado em 23 ppm é resultante do carbono 4 [107]. Os picos encontrados entre 69 e 75 ppm são atribuídos aos carbonos éter das ligações 5 e 6 [108]. O sinal encontrado em 64 ppm é atribuído ao carbono 8 [109].

Figura 18 - RMN ^{13}C da PDMSUr-DA síntese 8 em CDCl_3 após extração.

6.3 Espectroscopia de Massas obtida por Ablação à Laser assistida por – (Maldi-ToF MS)

A distribuição de massa molar da PDMSUr-DA foi avaliada por MALDI-TOF MS e o espectro está mostrado na Figura 19. O PDMSUr-DA mostrou oligômeros protonados na região de massa/carga (m/z) 600-1500 com n variando entre 1 e 9. A separação m/z de 74 é consistente com segmentos siloxano e cada pico observado no espectro corresponde a uma molécula protonada [PDMSUr-DA + 1Na⁺], em concordância com a estrutura química proposta na Figura 2.

Avaliando o espectro de MALDI-TOF da Figura 19 observa-se uma diferença de 1e 2 unidades de massa próximos aos picos de maior intensidade, o que pode caracterizar a formação de espécies oxidadas, como semiquinona ou quinona derivadas da dopamina, formadas pela abstração de um H. A dopamina, como outras catecolaminas, pode ser oxidada às correspondentes orto-quinonas na presença de oxigênio e pH básico, enzimas ou metais de transição [110, 111].

Figura 19 - Espectro de Maldi-Tof de PDMSUr-DA em matriz DHB. O espectro mostra a separação m/z de 74 que corresponde a $[-O-Si(CH_3)_2]$.

6.4 Superfície Modificada por PDMSUr-DA

6.4.1 Ângulo de Contato

Após o procedimento de deposição descrito, os substratos foram submetidos a medidas de ângulo de contato estático com água. Na Figura 20 é possível observar que a deposição do filme resulta em ângulos de contato estático maiores. Enquanto o ângulo de contato é imensurável na figura a) que é o substrato sem a deposição do PDMSUr-DA, o valor do ângulo de contato em b) é de 118° .

Figura 20 – Ângulo de contato da água antes a) e após b) as 24 horas de imersão dos substratos de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ em solução etanólica de PDMSUr-DA de 1mg/ml..

6.4.2 Microscopia Ótica 3D

A Figura 21 mostra fotografias de microscopia ótica 3D com um aumento de 200 vezes, antes e após as 24 horas de imersão dos substratos de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ limpos e secos em solução etanólica de PDMSUr-DA de 1mg/ml. Na imagem superior temos uma visão da superfície da amostra e nas imagens inferiores temos uma visão lateral da amostra. Observando a escala da imagem pode-se notar que a cor mais avermelhada indica uma maior espessura na superfície do substrato. Na figura a) a vermelhidão na imagem pode ser explicada por uma leve instabilidade da superfície do substrato. Já na figura b) pode-se notar uma cor vermelha mais intensa, o que indica a deposição do filme de PDMSUr-DA.

Figura 21– Fotografias de microscopia 3D antes a) e após b) as 24 horas de imersão dos substratos de $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ em solução etanólica de PDMSUr-DA de 1 mg/ml.

6.5 Nanotubos de Titanato e Polihidroxiuretanos (TNT@PDMSUr-DA)

6.5.1 Espectroscopia RAMAN

A Figura 22 mostra em azul o espectro obtido para o nanotubo de titanato puro e em vermelho o espectro obtido para a amostra que continha nanotubo de titanato com PDMSUr-DA. Observando ambos os espectros pode-se notar picos característicos do titanato. Na região de 273nm encontra-se o pico da ligação Ti-O, em 393nm encontra-se o pico do TiO_2 anatase, em 452nm podemos observar o pico característico da ligação Ti-O-Ti, em 647nm observa-se o pico característico de Ti-O-Na [112]. Encontrar esses picos característicos nos dois espectros é importante, pois nos confirma a presença do titanato mesmo após a deposição do PDMSUr-Dopamina. Os picos correspondentes ao PDMSUr-DA podem ser observados na Figura 23 e também na linha vermelha da Figura 22. Sendo assim, pode-se concluir que a deposição do PDMSUr-DA ocorreu

com sucesso no TNT [113 – 115]. A Tabela 2 mostra a posição das bandas na espectroscopia Raman e as atribuições propostas.

Figura 22- Espectro Raman do TNT e TNT@PDMSUr-DA.

Figura 23- Espectro Raman do PDMSUr-DA.

Tabela 3 - Posição das bandas na espectroscopia Raman e atribuições propostas.

PDMSUr-DA	TNT	TNT@PDMSUr-DA	Atribuições Propostas
1650			Aromático
		1600	Aromático
		1575	Aromático
		1490	Aromático
1453			Aromático
		1347	C-NH
1270		1270	C-N
1206		1206	C-N
		1136	C-O-C
1095		1095	Aromático
1050			Aromático
		1027	Aromático
		980	Aromático
		861	CH ₃
885			CH ₃
789		789	CH ₃ e SiC
708			Si-CH ₃
		694	Si-CH ₃
		663	TiO-Na
	647		TiO-Na
		639	TiO-Na
		538	Si-O-Si
493			Si-O-Si
	452	452	Ti-O-Ti
398			Si-O-Si
	393	393	TiO ₂
	273	273	TiO

6.5.2 Espectroscopia UV-Vis

A Figura 24 mostra o espectro DRUV-VIS do TNT (linha preta) e TNT após adsorção do PDMSUr-DA (linha vermelha). O espectro de TNT pode ser observado nos dois casos, em torno de 300 nm [90]. O espectro do composto, representado pela linha vermelha, exibe um ombro largo centrado em torno de 381nm, valor obtido da primeira derivada do pico. Esse recurso pode ser atribuído à complexação superficial do TNT pelos grupos catecois contidos no PDMSUr-DA [90]. Esta transferência de carga, ligante-metal, transição do catecol HOMO e HOMO-1 para os níveis de condução Ti 3d não ocupados são típicas do complexo da esfera interna [116].

Figura 24 - Espectro UV-Vis do TNT e TNT@PDMSUr-DA.

6.5.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Na Figura 25, o espectro de infravermelho do TNT, representado pela linha vermelha, mostra um pico em 3200 cm^{-1} e um ombro em 3400 cm^{-1} que são atribuídos

ao modo de estiramento dos grupos hidroxila provinda de água residual dos precursores, indicando os dois modos vibracionais da água. O pico em 1630 cm^{-1} é atribuído ao modo de flexão dos grupos hidroxilo (H-O-H) presentes nos nanotubos de titanato. As outras bandas largas de $500 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao Ti-O e Ti-O-Ti [117]. O espectro do compósito, linha preta, apresenta um pico em 1700 cm^{-1} que é atribuído à deformação axial da ligação uretana com C=O. Outra característica importante são os picos entre $1150\sim 900\text{ cm}^{-1}$ que estão relacionados ao estiramento da ligação siloxano (Si-O-Si), o modo de estiramento antissimétrico $\nu_{AS}\text{SiO}$, que ocorre em torno de 1050 cm^{-1} [118, 119]. O valor para o modo de estiramento simétrico, da ligação SiOSi, $\nu_S\text{SiO}$ ocorre em torno de 900 cm^{-1} . A banda em 1258 cm^{-1} é atribuída à ligação Si-C [120 – 122].

Figura 25- Espectro de FTIR do PDMSUr-DA, TNT e TNT@PDMSUr-DA.

6.5.4 Difração de Raios-x

Os padrões de Difração de Raios-X (XRD) do TNT e TNT@PDMSUr-DA são representados nos difratogramas Figura 26. O pico intenso em aproximadamente 9.6° é

atribuído às camadas das paredes dos nanotubos NaHTi_3O_7 , enquanto os picos menores em aproximadamente 24° , 28° e 48° são atribuídos ao plano cristalino contendo íons sódio no TNT [123].

Figura 26 - Padrões de difração de Raio-X (XRD) do TNT e TNT@PDMSUr-DA

6.5.5 Análise Termogravimétrica

A Figura 27 mostra os resultados para a Análise Termogravimétrica (TGA) do TNT e TNT@PDMSUr-DA.

Figura 27 – Análise Termogravimétrica (TGA) do TNT e TNT@PDMSUr-DA.

A Figura 27 compara as análises de termogravimetria do TNT puro e do compósito TNT@PDMSUr-DA. A amostra para o precursor, TNT exibe duas regiões de eventos térmicos ocorrendo entre 40°C e 160°C e entre 160°C e 350°C, que podem ser atribuídos a evaporação da água. Para temperaturas mais elevadas, o material se mostra estável. O TNT@PDMSUr-DA apresenta três pontos de degradação. O primeiro, até 200°C, correspondente à evaporação da água. O segundo e terceiro até 360°C e 650°C respectivamente, são atribuídos à degradação dos componentes do PDMSUr-DA. A Tabela 4 mostra a perda percentual em massa dos compostos e a quantidade de PDMSUr-DA suportada no TNT estimada pela análise de TGA. A quantidade de PDMSUr-DA suportada foi estimada com base na diferença de perda de peso de TNT puro entre 200 e 650°C, de acordo com o método descrito por Carvalho et al. (2016) [124].

Tabela 4 – Quantidade de PDMSUr-DA suportado no TNT por TGA.

Amostra	Perda de massa até 200°C (A) (%)	Perda de massa até 650°C (B) (%)	(B)-(A) (%)	Quantidade estimada de PDMSUr-DA suportado (wt%)
TNT	16,4	19,8	3,0	
TNT@PDMSUr-DA	10,6	21,0	10,4	7,4

6.5.6 Espectroscopia UV-VIS para Sorção dos Corantes

A Figura 28 mostra o espectro de UV-Vis do sobrenadante da solução de CV até 30 min de adsorção no TNT.

Figura 28 Espectro UV-Vis do sobrenadante da solução de CV até 30 min de adsorção em TNT.

A Figura 29 mostra o decrescimento da área da banda de absorção do CV em função do tempo de sorção. Observa-se que a absorção diminui logo após um minuto de

agitação, indicando assim uma cinética de sorção rápida do corante. A Fig. 30 mostra a cinética de adsorção calculada pela equação

$$Q_t = \frac{(C_i - C_f)}{m} v \quad (1)$$

onde Q_t é a concentração dependente do tempo, C_i a concentração do corante na solução inicial, C_f a concentração do corante na solução após absorção (concentração final), m a massa utilizada de adsorvente e v é o volume de corante [125]. A equação linear de pseudo-segunda ordem é dada por:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_m^2} + \frac{t}{Q_m} \quad (2)$$

onde k é a constante de velocidade de absorção de pseudo-segunda-ordem. A inclinação da reta dada pelo plot de t/Q_t versus t nos dá o valor de Q_m (capacidade máxima de captação do adsorvente), e a interceptação da reta, k_2 pode ser calculada. O plot de t/Q_t versus t (Fig. 31) nos dá ótimas linhas retas para o CV.

Figura 29 - Decréscimo da área da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da irradiação UV.

Figura 30 - Comportamento temporal da concentração absorvida de corante CV.

Figura 31 - Plot do modelo de pseudo segunda ordem da adsorção de CV.

A adsorção de Cristal Violeta (CV) em TNT@PDMSUr-DA foi estudada nas mesmas condições anteriores e o espectro UV-Vis do sobrenadante da solução de CV até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA é mostrada na Figura 32.

A Fig. 33 mostra o decréscimo da área na banda de absorção do CV em função do tempo. Observa-se um decréscimo considerável com apenas um minuto de agitação. Isto indica a boa capacidade de adsorção do CV, ainda melhor que em TNT puro. A Figura 34 mostra a cinética de adsorção calculada pela equação (1).

Figura 32 - Espectro UV-Vis do sobrenadante da solução de CV até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA.

Figura 33 - Decréscimo da área da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da irradiação UV.

Figura 34 – Comportamento temporal da concentração absorvida de corante CV.

Os resultados do ajuste de curva (Figura 35) dado pelo modelo de pseudo segunda ordem para adsorção do CV são apresentadas abaixo na tabela 4.

Figura 35 - Plot do modelo de pseudo segunda ordem da adsorção de CV.

A adsorção de Azul de Metileno (MB) em TNT foi estudada nas mesmas condições do CV e o espectro UV-Vis do sobrenadante da solução de MB até 30 min de adsorção em TNT é mostrada na Figura 36.

A Fig. 37 mostra o decréscimo da área na banda de absorção do MB em função do tempo. Observa-se um decréscimo considerável com apenas um minuto de agitação. Isto indica a boa capacidade de adsorção do MB, ainda melhor que a do CV. A Figura 38 mostra a cinética de adsorção calculada pela equação (1).

Figura 36 - Espectro UV-Vis do da solução de MB sobrenadante até 30 min de adsorção em TNT

Figura 37 - Decréscimo na área da banda de absorção (500–750 nm) do MB em função da irradiação UV.

Figura 38 - Comportamento temporal da concentração absorvida de corante MB

Os resultados do ajuste de curva ajuste de curvas dos dados pelo modelo de pseudo segunda ordem para a adsorção do MB (Figura 39) são apresentados abaixo na Tabela 4.

Figura 39 - Plot do modelo de pseudo-segunda-ordem da adsorção de MB.

A adsorção de Azul de Metileno (MB) em TNT@PDMSUr-DA foi estudada nas mesmas condições do CV e o espectro UV-Vis do sobrenadante da solução de MB até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA é mostrada na Figura 40.

A Fig. 41 mostra o decréscimo da área na banda de absorção do MB em função do tempo. Observa-se um decréscimo considerável com apenas um minuto de agitação. Isto indica a boa capacidade de adsorção do MB, ainda melhor que a do CV. A Figura 42 mostra a cinética de adsorção calculada pela equação (1).

Figura 40 – Espectro UV-Vis do da solução de MB sobrenadante até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA.

Figura 41 – Decréscimo na área da banda de absorção (500–750 nm) do MB em função da irradiação UV.

O modelo linearizado de pseudo segunda ordem, como usado no caso anterior, dado pela equação (2) foi utilizado para os resultados de adsorção do MB. O plot de t/q_t versus t (Figura 43) mostra uma ótima aproximação dos dados adquiridos para o MB.

Figura 42 – Comportamento temporal da concentração absorvida de corante MB.

Os resultados do ajuste de curva ajuste de curvas dos dados pelo modelo de pseudo segunda ordem para a adsorção do MB são apresentados abaixo na Tabela 4.

Figura 43 - Plot do modelo de pseudo-segunda-ordem da adsorção de MB.

A adsorção do Alaranjado de Metila (MO) em TNT foi estudada nas mesmas condições que as duas anteriores e o espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO até 30 min de adsorção em TNT é mostrado na Figura 44.

Figura 44 – Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO até 30 min de adsorção em TNT

Nota-se que a adsorção do alaranjado de metila em nanotubos de titanato não é significativa, pois, não há variação significativa nos espectros.

A adsorção do Alaranjado de Metila (MO) em TNT@PDMSUr-DA foi estudada nas mesmas condições que as duas anteriores e o espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA é mostrado na Fig. 45.

Figura 45 – Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO até 30 min de adsorção em TNT@PDMSUr-DA.

A Fig. 46 mostra o decrescimento na área da banda de absorção do MO em função do tempo de adsorção. Observa-se um decrescimento considerável após um minuto de adsorção, sendo que a partir deste tempo deve se atingir o equilíbrio.

A Fig. 47 mostra a cinética de adsorção calculada pela equação 1.

Figura 46 - Decréscimo da área da banda de absorção (350–6000 nm) do MO em função da irradiação UV. Comportamento temporal da concentração absorvida de corante MO.

Figura 47 – Cinética de adsorção do MO.

O modelo linear de pseudo segunda ordem, como utilizado nos casos anteriores (2) foi utilizado para obter os resultados de adsorção do Alaranjado de Metila (MO). O

plot de t/q_t versus t (Fig. 48) obtendo assim ótimas linhas para o ajuste de curva dos dados obtidos para o MO.

Os resultados obtidos no ajuste de curva dos dados experimentais são apresentados na Tabela 4.

Figura 48 - Plot do modelo de pseudo segunda ordem da adsorção do MO.

Tabela 5 – Parâmetros de sorção obtidos pelo ajuste de curva dos dados experimentais com modelo de pseudo segunda ordem para a adsorção de corantes.

Corante	$Q_m(\mu\text{mol/g})$	k ($\text{g}/\mu\text{mol}.\text{min}$)	% de corante adsorvido	Carga do corante	R^2
CV – TNT	30,5	0,041	46,8	+1	0,9999
CV – TNT@PDMSUr- DA	4,1	0,66	74,2	+1	0,9999
MB – TNT	100,0	0,005	79,24	+1	0,9999
MB - TNT@PDMSUr- DA	16	0,93	84,5	+1	0,9998
MO - TNT@PDMSUr- DA	6,1	0,84	39,9	-1	0,9999

Os coeficientes de correlação (R^2) indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou de forma consistente aos dados obtidos. A porcentagem de corante sorvida apresenta dependência com a carga do corante. Corantes com cargas positivas têm uma melhor sorção do que o MO que tem carga negativa.

Analisando a tabela pode-se notar que os corantes foram mais bem adsorvidos pelo nanotubo de titanato revestido por PDMSUr-DA do que quando o mesmo se encontra puro, o que demonstra a eficiência deste compósito em relação ao nanotubo e justifica sua preparação e uso como extrator em fase sólida ou como absorvente para remediação ambiental [126].

6.5.7 Estudo da Fotodegradação dos Corantes por Espectroscopia UV-VIS

A Fig. 49 mostra o espectro UV-Vis do sobrenadante da solução CV após 30 minutos de sorção sob escuro (tempo de equilíbrio) em TNT e até 30 minutos após a irradiação.

Figura 49 – Espectro UV-Vis dependente do tempo de radiação do sobrenadante da solução de CV de 0 a 30 minutos de radiação.

A Figura 50 mostra o decréscimo na área da banda de absorção do CV em função do tempo de irradiação UV. Este comportamento indica a capacidade de fotodegradação do TNT.

A Figura 51 mostra a cinética de fotodegradação calculada pela equação (1). O ajuste de curva exponencial foi feito a partir da equação (3).

$$Q = Q_m + Ae^{-t/k} \quad (3)$$

Os parâmetros obtidos pelo ajuste de curva dos dados experimentais a partir deste modelo para a fotodegradação do CV são apresentados na Tabela 5.

Figura 50 - Decréscimo na área da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da irradiação UV de suspensão de nanotubo de titanato em solução de CV.

Figura 51 - Cinética de fotodegradação do CV na presença do nanotubo de titanato e ajuste de curva exponencial.

A Fig. 52 mostra o espectro UV-Vis do sobrenadante da solução CV após 30 minutos de sorção sob escuro (tempo de equilíbrio) em TT@PDMSUr-DA e até 30 minutos após a irradiação.

Figura 52 – Espectro UV-Vis dependente do tempo de radiação do sobrenadante da solução de CV de 0 a 30 minutos de radiação.

A Figura 53 mostra o decréscimo na área da banda de absorção do CV em função do tempo de irradiação UV. Este comportamento indica uma boa capacidade de fotodegradação do TNT@PDMSUr-DA.

A Figura 54 mostra a cinética de fotodegradação calculada pela equação (1). O ajuste de curva exponencial foi feito a partir da equação (3). Os parâmetros obtidos pelo ajuste de curva dos dados experimentais a partir deste modelo para a fotodegradação do CV são apresentados na Tabela 5.

Figura 53 – Decréscimo na área da banda de absorção (430–700 nm) do CV em função da irradiação UV de suspensão de nanocompósito em solução de CV.

Figura 54 – Cinética de fotodegradação do CV na presença do nanocomósito e ajuste de curva exponencial.

A Fig. 55 mostra os espectros UV-Vis do sobrenadante da solução de MB após 30 minutos de adsorção no TNT e até 30 minutos de irradiação.

A Fig. 56 mostra a diminuição da área da banda de absorção de MB como função da irradiação UV. Esse comportamento indica uma boa capacidade de fotodegradação do TNT.

Figura 55 - Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MB de 0 a 30 min de radiação em TNT@PDMSUr-DA.

Figura 56 - Decréscimo da área da banda de absorção (430–700 nm) do MB em função de Irradiação UV.

A Figura 57 mostra a cinética de fotodegradação calculada pela equação (1). O Ajuste de curva exponencial foi feito a partir de equação (3) e os parâmetros obtidos a partir do ajuste de curva dos dados experimentais são apresentados abaixo na tabela 5.

Figura 57 – Cinética de fotodegradação do MB e ajuste de curva exponencial.

A Fig. 58 mostra os espectros UV-Vis do sobrenadante da solução de MB após 30 minutos de adsorção no TNT@PDMSUr-DA e até 30 minutos de irradiação.

A Fig. 59 mostra a diminuição da área da banda de absorção de MB como função da irradiação UV. Esse comportamento indica uma boa capacidade de fotodegradação do TNT@PDMSUr-DA.

Figura 58 – Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MB de 0 a 30 min de radiação em TNT@PDMSUr-DA.

Figura 59 – Decréscimo da área da banda de absorção (430–700 nm) do MB em função de Irradiação UV.

A Figura 60 mostra a cinética de fotodegradação calculada pela equação (1). O Ajuste de curva exponencial foi feito a partir de equação (3) e os parâmetros obtidos a partir do ajuste de curva dos dados experimentais são apresentados abaixo na tabela 5.

Figura 60 – Cinética de fotodegradação do MB e ajuste de curva exponencial.

A Fig. 61 mostra os espectros UV-Vis do sobrenadante da solução de MO após 30 minutos de adsorção no TNT e até 30 minutos de irradiação.

A Figura 62 mostra o decréscimo na área da banda de absorção do MO em função da irradiação UV. Este comportamento indica a fotodegradação do MO em TNT.

Figura 61 - Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO de 0 a 60 min de irradiação

Figura 62 - Área da banda de absorção (300–600 nm) do MO em função da Irradiação UV.

Através das Figuras 61 e 62 pode-se notar que não existe fotodegradação no MO quando o material utilizado é o TNT puro.

A Fig. 63 mostra os espectros UV-Vis do sobrenadante da solução de MO após 30 minutos de adsorção no TNT@PDMSUr-DA e até 30 minutos de irradiação.

A Figura 64 mostra o decréscimo na área da banda de absorção do MO em função da irradiação UV. Este comportamento indica a fotodegradação do MO em TNT@PDMSUr-DA.

Figura 63 – Espectro UV-Vis da solução sobrenadante de MO de 0 a 60 min de irradiação.

Figura 64 – Decréscimo na área da banda de absorção (300–600 nm) do MO em função da Irradiação UV.

A Fig. 65 mostra a cinética de fotodegradação calculada pela equação (1). O ajuste de curva exponencial foi feito a partir da equação (3) e os parâmetros do ajuste de curva dos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.

Figura 65 – Cinética de Fotodegradação do MO e ajuste de curva exponencial.

Tabela 5 – Parâmetros do ajuste de curva experimental dos dados de Fotodegradação dos corantes.

Corante	Q_m ($\mu\text{mol/g}$)	K ($\text{g}/\mu\text{mol.min}$)	% <i>fotodegradação</i>	R^2
CV- TNT	30,4	8,4	50,7	0,9998
CV – TNT@PDMSUr- DA	5,1	30,2	59,4	0,9998
MB – TNT	329,6	34,6	60,0	0,9999
MB – TNT@PDMSUr- DA	23,2	37,3	69,7	0,9999
MO	13,1	2,5	7,6	0,9999

O coeficiente de correlação (R^2), indica um bom ajuste com as equações escolhidas para cada caso de fotodegradação.

Nota-se também que mesmo com o revestimento de PSMSUr-DA os nanocompósito tem uma melhor capacidade de fotodegradação dos corantes do que o TNT puro. Esse comportamento pode ser explicado pela melhor adsorção dos corantes no TNT@PDMSUr-DA e também pelo deslocamento de uma banda para o visível, após a adsorção da hidroxietiluretana no TNT (Figura 24). Esta banda facilita o processo de fotodegradação, uma vez que dessa forma os elétrons são excitados mais facilmente com uma maior gama de comprimento de onda.

6.6 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

6.6.1 Curva de calibração do Pireno

Para a obtenção da curva de calibração do pireno, utilizaram-se as concentrações descritas no procedimento experimental. Para adquirir a curva, foram adquiridas as áreas dos gráficos obtidos para as diferentes concentrações de Pireno mostrados na Figura 66. As áreas foram plotadas em função da concentração, Figura 67, para que fosse possível encontrar a função da curva de calibração.

Figura 66 - Espectro de Fluorescência Molecular da solução sobrenadante de Pireno em diferentes concentrações.

Figura 67 – Gráfico da área da em função da concentração de Pireno.

A partir do gráfico da Figura 67 foi possível obter a seguinte equação da curva:

$$y = -28438,59 + 12534,88x \quad (4)$$

tornando possível calcular a concentração de Pireno após o ensaio de sorção.

6.6.2 Ensaio de sorção do Pireno

A figura 68 mostra os espectros de fluorescência molecular do sobrenadante da solução de Pireno após 60 minutos de adsorção no TNT@PDMSUr-DA. Nota-se um decréscimo considerável dos picos dos gráficos, indicando uma boa capacidade de adsorção do Pireno no nanocompósito.

Figura 68 - Espectro de Fluorescência Molecular da solução sobrenadante de Pireno após 60 minutos de adsorção.

A figura 69 mostra o decréscimo na área das curvas de adsorção de Pireno em TNT@PDMSUr-DA. A área decai de forma exponencial de acordo com a equação (3). Encontrando os seguintes valores através do ajuste exponencial.

$$Q = 40296,05 + 4713,43e^{-t/14,92}$$

Figura 69 – Gráfico da área em função do tempo de adsorção do Pireno em TNT@PDMSUr-DA.

Através da equação 4, podemos concluir que após 5 minutos no início do ensaio de adsorção, a concentração de Pireno na solução cai de 10ppm para aproximadamente 8ppm e após uma hora de adsorção cai para aproximadamente 5ppm reduzindo assim pela metade a concentração de pireno na solução. O que demonstra que o TNT@PDMSUr-DA é um bom adsorvente para esse nocivo hidrocarboneto aromático policíclico.

6.7 Viabilidade Antimicrobiana do Material

A figura 70 mostra os resultados obtidos através da obtenção da densidade ótica do XTT após ser colocado em contato com as ligas metálicas, que estiveram em contato com meios de cultura após formação de biofilmes nas ligas, como explicado nos métodos experimentais.

Figura 70 – Densidade ótica do XTT após 4 horas de contato com as ligas metálicas.

Através do gráfico, pode-se constatar uma diminuição considerável da densidade ótica das ligas com PDMSUr-DA, exceto para a *Pseudomonas Aeruginosa*, mostrando-nos assim que apenas com o revestimento do polímero, já existe uma inibição na formação de biofilme para a maioria dos causadores de infecções sistêmicas aqui escolhidos. Já para as ligas contendo PDMSUr-DA e tratadas com prata, a diminuição da densidade ótica foi ainda mais considerável, mostrando-nos assim, uma forma eficaz de evitar infecções causadas por biofilmes em próteses e implantes.

A figura 71 mostra as placas de Elisa nas quais foram feitos os testes de contraste com o XTT.

Figura 71 – Placa de Elisa com o contraste XTT após retirada das ligas metálicas.

6.8 Halo de Inibição

As figuras 72, 73, 74 e 75 apresentam os resultados para os testes feitos para halo de inibição dos quatro micro-organismos escolhidos para os testes, como citado nos métodos experimentais.

O que se pode observar para os quatro micro-organismos, é que nas placas revestidas com o PDMSUr-DA, existe uma menor proliferação tanto das bactérias, quanto das cândidas ao redor das placas.

Já em torno das placas contendo PDMSUr-DA e tratadas com prata, forma-se um halo de inibição contra todos os micro-organismos, impedindo que assim as bactérias se aproximem da liga metálica evitando a formação de biofilme no que aqui representa para nós os implantes médicos e odontológicos.

Figura 72 – Avaliação do Halo de Inibição da *Pseudomonas Aeruginosa* em meio de cultura Mueller Hinton para liga metálica sem deposição, com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag

Figura 73 - Avaliação do Halo de Inibição da *Cândida Albicans* em meio de cultura Mueller Hinton para liga metálica sem deposição, com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag

Figura 74 - Avaliação do Halo de Inibição da *Cândida Parapsilosis* em meio de cultura Mueller Hinton para liga metálica sem deposição, com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag

Figura 75 - Avaliação do Halo de Inibição da *Streptococcus Aureus* em meio de cultura Mueller Hinton para liga metálica sem deposição, com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag

7 CONCLUSÕES

Foi possível otimizar o tempo de síntese de forma reprodutível e consistente da PDMSUR-DA de 4 dias para apenas 3 horas, sem utilização de solventes, através da adição da Dopamina em três partes e aumentando a temperatura gradativamente, para evitar a oxidação dos grupos catecóis.

Uma metodologia simples e reprodutível permitiu obter filmes homogêneos, fortemente aderidos e hidrofóbicos sobre liga de titânio que submetido em função da possível quimissorção em modo quelato sobre a liga. Esses filmes homogêneos proporcionaram a redução de prata sobre a sua superfície, sem necessidade de radiar as amostras.

As ligas de titânio modificadas com PDMSUr-DA e PDMSUr-DA-Ag quando submetidas a testes microbiológicos, apresentaram boa resposta antimicrobiana, através da inibição da formação de biofilmes, e também com a formação do Halo de inibição quando colocadas em meio de cultura Mueller Hinton.

Já nos testes realizados com nanotubos de titanato com deposição de PDMSUr-DA, pode-se observar através dos resultados de caracterização do material, que o material foi obtido com sucesso, sem que alterasse sua cristalinidade e sua estrutura inicial. Pode-se também calcular experimentalmente a quantidade depositada de PDMSUr-DA na superfície dos nanotubos, através dos dados de TGA. Através dos dados de UV-Vis pode-se observar a quelação dos grupos catecóis aos nanotubos de titanato, o que posteriormente nos permitiu obter melhores resultados de fotodegradação quando utilizado o nanocompósito, e não o nanotubo de titanato puro.

Tanto nos ensaios de adsorção de corantes, quanto de fotodegradação, os resultados obtidos foram melhores quando utilizado TNT@PDMSUr-DA do que apenas

o TNT, mostrando assim a melhora na capacidade de adsorção e fotodegradação do material.

Também para o teste realizado com Pirenos, obtivemos um excelente resultado, conseguindo com apenas 20mg de nanocompósito, adsorver 50% do contaminante contido em solução.

Sendo assim, o presente trabalho conclui-se com sucesso, obtendo ótimos resultados tanto para os efeitos antimicrobianos do material, quando depositado em ligas metálicas quanto no efeito de adsorção e fotodegradação de contaminantes em água.

8 REFERÊNCIAS

- [1] ROKICKI, G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 2, p. 259-342, 2000.
- [2] KATHALEWAR, M. S. ; JOSHI, P.B.; SABNIS, A.S.; MALSHE, V.C. Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 3, n. 13, p. 4110-4129, 2013.
- [3] FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L.; LEYKIN, A.; BIRUKOVA, O.; POTASHNIKOVA, R. Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. **PU Magazine** v. 10, n. 4, p. 2-9, 2013.
- [4] KOSSOY, A. **State and Trends of the Carbon Market Report 2011**. Washington: Westland Printers, 2010. 78 p. (Relatório técnico)
- [5] HERNANDEZ, R.; WEKSLER, J.; PADSALGIKAR, A.; RUNT, J. Microstructural organization of three-phase polydimethylsiloxane-based segmented polyurethanes. **Macromolecules**, v. 40, n. 15, p. 5441-5449, 2007.
- [6] Aguiar, K. R.; Santos, V. G.; Eberlin, M. N.; Rischka, K.; Noeske, M.; Tremiliosi-Filho, G. and Rodrigues-Filho, U.P. Efficient green synthesis of bis(cyclic carbonate) poly(dimethylsiloxane) derivative using CO₂ addition: a novel precursor for synthesis of urethanes. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, n. 46, p. 24334-24343, 2014.
- [7] Buysch, H-J. **Ullmanns Encyclopedia Of Industrial Chemistry. Carbonic Esters**. Vol 7. 45-71. 2000
- [8] MAIS, F.J.; BUYSCH, H.J.; MENDOZA-FROHN, C.; KLAUSENER, A. **Process for the preparation of alkylene carbonates**. US 5391767 A, 21 fev. 1995.
- [9] ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; TOMMASI, I. Direct synthesis of organic carbonates by oxidative carboxylation of olefins catalyzed by metal oxides: developing green chemistry based on carbon dioxide. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 14, n. 12, p. 799-802, 2000.
- [10] KOMURA, H.; YOSHINO, T.; ISHIDO, Y. Synthetic studies by the use of carbonates, II. an easy method of preparing cyclic carbonates of polyhydroxy compounds by transesterification with ethylene carbonate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 46, n. 2, p. 550-553, 1973.
- [11] Rokicki G, Kuran W. Cyclic Carbonates Obtained by Reactions of Alkali Metal Carbonates with Epihalohydrins. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 57, n. 6, p. 1662-1666.
- [12] Leite, D. F. Estudo teórico/experimental comparativo do catalisados brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO) para a ciclo-adição catalítica de CO₂ aos epóxidos para a formação de ciclocarbonatos orgânicos.

- [13] Cornille A, Serres J, Michaud G, Simon F, Fouquay S, Boutevin B, Caillol S. Syntheses of epoxyurethane polymers from isocyanate free oligo-polyhydroxyurethane. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 175-189, 2016.
- [14] NIMA, R.; MOSHAVERINIA, A.; WASIKIEWICZ, J.M.; PAUL, D.; WILKS, M.; MILLAR, M.; VADGAMA, P. Development of bacterially resistant polyurethane for coating medical devices. **Biomedical Materials**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2012.
- [15] KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 6, p. 915-1015, 2007.
- [16] GUELCHER, S. A. Biodegradable polyurethanes: synthesis and applications in regenerative medicine. **Tissue Engineering Part B: Reviews**, v. 14, n. 1, p. 3-17, 2008.
- [17] BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO. *Potencial de diversificação da indústria química brasileira – Relatório 4 – Poliuretanos e seus intermediários*, 2014, Disponível em: <http://www.bndes.gov.br>. Acessado em 13/01/2016
- [18] TOMITA, H.; SANDA, F.; ENDO, T. Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, n. 21, p. 3678-3685, 2001.
- [19] FIDDES, L. K.; RAZ, N.; SRIGUNAPALAN, S.; TUMARKAN, E.; SIMMONS, C. A.; WHEELER, A.R.; KUMACHEVA, E. A circular cross-section PDMS microfluidics system for replication of cardiovascular flow conditions. **Biomaterials**, v. 31, n. 13, p. 3459-3464, 2010.
- [20] HERGENROTHER, R. W.; WABERS, H.D.; COOPER, S.L. Effect of hard segment chemistry and strain on the stability of polyurethanes: in vivo biostability. **Biomaterial**, v. 14, n. 6, p. 449-58, 1993.
- [21] WU, Y.; ZHAO, Q.; ANDERSON, J. M.; HILTNER, A.; LODOEN, G.A.; PAYET, C. R. Effect of some additives on the biostability of a poly(etherurethane) elastomer. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 25, n. 6, p. 725-739, 1991.
- [22] CLARSON, S.J.; OWEN, M.J.; SMITH, S. D.; VAN DYKE, M.; BROOK, M.; MABRY, J. **Progress in silicones and silicone-modified materials**. Washington: Oxford University Press, 2013. p. 196.
- [23] TIAN, X.; CHEN, Q.; SONG, L.; WANG, Y.; LI, H. Formation of alkali resistant PDMS–TiO₂–SiO₂ hybrid coatings. **Materials Letters**, v. 61, n. 22, p. 4432-4434, 2007.

- [24] PARK, J. H.; PARK, K. D.; BAE, Y. H. PDMS-based polyurethanes with MPEG grafts: synthesis, characterization and platelet adhesion study. **Biomaterials**, v. 20, n. 10, p. 943-953, 1999.
- [25] NANOTECH INDUSTRIES. Green Polyurethane™. catálogo. Daly City, 1.v, 2015.
- [26] FIGOVSKY, O. L. **Hybrid nonisocyanate polyurethane network polymers and composites formed there from**. US 6120905 A, 19 set. 2000.
- [27] GARCIA, D. A.; SULLIVAN, T. M.; O'NEILL, D. M. Materials science: the biocompatibility of dental implant materials measured in an animal model. **Journal of Dental Research**, v. 60, n. 1, p. 44- 49, 1981.
- [28] WEISS, C. M.; WEISS, A. **Principles and practice of implant dentistry**. New York: MOSBY, 2001. p. 406.
- [29] PIATTELLI, A.; SCARANO, A.; PIATTELLI, M.; VAIA, E.; MATARASSO, S. Hollow implants retrieved for fracture: a light and scanning electron microscope analysis of 4 Cases. **Journal of Periodontology**, v. 69, n. 2, p. 185-189, 1998.
- [30] ISIDOR, F. Mobility assessment with the periotest system in relation to histologic findings of oral implants. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 13, n. 3, p. 377-383, 1998.
- [31] SCHIERHOLZ, J. M.; BEUTH, J. Implant infections: a haven for opportunistic bacteria. **Journal of Hospital Infection**, v. 49, n. 2, p. 87-93, 2001.
- [32] HALL-STOODLEY, L.; COSTERTON, J. W.; STOODLEY, P. Bacterial biofilms: from the Natural environment to infectious diseases. **Nature Reviews Microbiology**, v. 2, n. 2, p. 95-108, 2004.
- [33] SONG, F.; REN, D. Stiffness of cross-linked poly(dimethylsiloxane) affects bacterial adhesion and antibiotic susceptibility of attached cells. **Langmuir**, v. 30, n. 34, p. 10354-10362, 2014.
- [34] FLEMMING, H.C.; WINGENDER, J. The biofilm matrix. **Nature Reviews Microbiology**, v. 8, n.9, p. 623-633, 2010.
- [35] RENNER, L. D.; WEIBEL, D. B. Physicochemical regulation of biofilm formation. **MRS bulletin / Materials Research Society**, v. 36, n. 5, p. 347-355, 2011.
- [36] COSTERTON, J. W.; CHENG, K J.; GEESEY, G. G.; LADD, T. I.; NICKEL, J. C.; DASGUPTA, M.; MARRIE, T. J. Bacterial biofilms in nature and disease. **Annual Review of Microbiology**, v. 41, n. 1, p. 435-464, 1987.

- [37] MCCLLAINE, J. W.; FORD, R. M. Reversal of flagellar rotation is important in initial attachment of escherichia coli to glass in a dynamic system with high and low ionic strength buffers. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 3, p. 1280-1289, 2002.
- [38] VIGEANT, M. A. S.; FORD, R.M.; WAGNER, M.; TAMM, L. K. Reversible and irreversible adhesion of motile escherichia coli cells analyzed by total internal reflection aqueous fluorescence microscopy. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 6, p. 2794-2801, 2002.
- [39] SONI, K.; BALASUBRAMANIAN, A.K.; BESKOK, A.; PILLAI, S.D. Zeta potential of selected bacteria in drinking water when dead, starved, or exposed to minimal and rich culture media. **Current Microbiology**, v. 56, n. 1, p. 93-97, 2008.
- [40] HYDE, F. W.; ALBERG, M.; SMITH, K. Comparison of fluorinated polymers against stainless steel, glass and polypropylene in microbial biofilm adherence and removal. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 19, n. 2, p. 142-149, 1997.
- [41] HOFFMAN-KIM, D.; MITCHEL, J. A.; BELLAMKONDA, R. V. Topography, cell response, and nerve regeneration. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 203-231, 2010.
- [42] PUCKETT SD, TAYLOR E, RAIMONDO T, WEBSTER TJ. The relationship between the nanostructure of titanium surfaces and bacterial attachment. **Biomaterials**;31:706e13. 2010.
- [43] KIM, T.I; JANG, J.H.; KIM, H.W.; KNOWLES, J.C.; KU, Y. Biomimetic approach to dental implants. **Current Pharmaceutical Design**, v. 14, n. 22, 2008.
- [44] YEUNG, S. C. H. Biological basis for soft tissue management in implant dentistry. **Australian Dental Journal**, v. 53, p. S39-S42, 2008.
- [45] LOPEZ, J.C.R. R.; FREIRE, F.M.; DALAPICULA, S.S.; CONZ, M.B.; VIDIGAL JR, G. M.. Respostas do tecido ósseo à carga mecânica. **Implantnews**. v. 5, p. 633–636, 2008.
- [46] MATHUR, A. B.; COLLIER, T.O.; KAO, W. J.; WIGGINS, M.; SCHUBERT, M. A.; HILTNER, A.; ANDERSON, J.M. In vivo biocompatibility and biostability of modified polyurethanes. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 36, n. 2, p. 246-257, 1997.
- [47] HERGENROTHER, R. W.; XUE-HAI, Y.; COOPER, S. L. Blood-contacting properties of polydimethylsiloxane polyureaurethanes. **Biomaterials**, v. 15, n. 8, p. 635-640, 1994.
- [48] SALTA, M. WHARTON, J.M.; STOODLEY, P.; DENNINGTON, S.P.; GOODES, L.R.; WERWINSKI, S.; MART, U.; STOKES, R.K. Designing biomimetic

antifouling surfaces. **Philosophical transactions of the Royal Society. Series A**, v. 368, p. 4729-4754, 2010.

[49] VULLEV, V. I. From biomimesis to bioinspiration: what's the benefit for solar energy conversion applications? **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 5, p. 503-508, 2011.

[50] SHEN, Y.X.; SABOE, P.O.; SINES, I.T.; ERBAKAN, M.; KUMAR, M. Biomimetic membranes: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 359-381, 2014.

[51] YE, Q.; ZHOU, F.; LIU, W. Bioinspired catecholic chemistry for surface modification. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 4244-4258, 2011.

[52] Krysiak S, Wei Q, Rischka K, Hartwig A, Haaq R, Hugel T. Adsorption mechanism and valency of catechol-functionalized hyperbranched polyglycerols. *Beilstein J Org Chem*.18(11);828-36 (2015).

[53] Robinson, G. H. Coordination Chemistry of Aluminum. New York. VCH, 1993. p. 86-89.

[54] LEE, B.P.; DALVIN, J.F.; MESSERESMITH, P.B. Synthesis and gelation of DOPA-modified poly(ethylene glycol) hydrogels. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1038-1047, 2002.

[56] Valente, N. A., Andreana, S. Peri-implant disease: what we know and what we need to know. **J Periodontal Implant Sci**. v. 46(3), p. 136-151, 2016.

[57] Lindhe, J. Meyle J Group D of European Workshop on Periodontology. Peri-implant diseases: Consensus Report of the Sixth European Workshop on Periodontology. **J Clin Periodontol**. 35 Suppl:282-5, 2008.

[58] Lang, N. P. Berglundh T Working Group 4 of Seventh European Workshop on Periodontology. Periimplant diseases: where are we now? Consensus of the Seventh European Workshop on Periodontology. **J Clin Periodontol**. 38 Suppl 11:178-81, 2011.

[59] Kyriacou, S.V.; Brownlow, J.; Xu, X.H.N. Using nanoparticle optics assay for direct observation of the function of antimicrobial agents in single live bacterial cells. **Biochemistry**. 43, p. 140-147, 2004.

[60] Soni, I.; Salopek-Soni, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. **The Journal of Colloid and Interface Science**. 275, p. 177-182, 2004.

[61] Balazs, D.J.; Triandafyllou, K.; Wood, P.; Chevolot, Y.; Van Delben, C.; Harms, H. Inhibition of bacterial adhesion on pvc endotracheal tubes by rf-oxygen glow discharge, sodium hydroxide and silver nitrate treatments. **Biomaterials**. 25, P. 2139-2151, 2004.

- [62] ZHAO, G.J.; STEVENS, S.E. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion. *Biometals*, v. 11, p. 27-32, 1998.
- [63] Volker, A.; Thorsten, B.; Peter, S.; Michael, W.; Peter, S.; Elvira, D.; Eugen, D.; Reinhard, S. An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement. ***Biomaterials***. 25, p. 4383-4391, 2004.
- [64] Pal, S.; Tak, Y.; Song, J.M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gramnegative bacterium *Escherichia coli*. ***Applied and Environmental Microbiology***. 73, p. 1712-1720, 2007.
- [65] Percival, S.L.; Bowler, P.G.; Russell, D. Bacterial resistance to silver in wound care. ***Journal of Hospital Infection***. 60, n. 1, p. 1-7, 2005.
- [66] Ratte, h.t. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. ***Environmental Toxicology & Chemistry***. 18, p. 89-108, 1999.
- [67] Sambhy, V.; Macbride, M.M.; Peterson, B.R.; Sen, A. Silver bromide nanoparticle/polymer composites: dual action tunable antimicrobial materials. ***Journal of the American Chemical Society***. 128, p. 9798-9808, 2006.
- [68] Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, **BKC Ink**, USA, 1999 .
- [69] Chen, X.; Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. ***Chemical Reviews***. 107 n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- [70] Thompson, T. L.; Yates, J. T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes. ***Chemical Reviews***, v. 106, n. 10, p. 4428–4453, 2006.
- [71] Bavykin, D. V.; Walsh, F. tC. Elongated titanate nanostructures and their applications. ***European Journal of Inorganic Chemistry***, n. 8, p. 977–997, 2009.
- [72] Idakiev, V. et al. Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction. ***Applied Catalysis A-General***, v. 281, n. 1-2, p. 149–155, 2005.
- [73] Bavykin, D. V.; Walsh, F. C. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications. ***Eur. J. Inorg. Chem.*** 977–997, 2009.
- [74] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. ***Langmuir***. 14 , 3160 –3163, 1998.
- [75] S. Iijima , *Nature* 1991 , 354, 56 –58 .
- [76] Bavykin,D. V.; Gordeev,S. N.; Moskalenko, A. V.; Lapkin, A. A. F. C. ***Walsh J. Phys. Chem. B***, 2005.

- [77] Yan, G. Chen, J. Hua, Z. Roles of H_2O_2 and OH radical in bactericidal action of immobilized TiO_2 thin film reactor: an ESR study. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, v.2017, p. 153-159, 2009.
- [78] T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino, T. Majima *J. Phys. Chem. B*, 2006.
- [79] M. T. Byrne, J. E. McCarthy, M. Bent, R. Blake, Y. K. Gun'ko, E. Horvath, Z. Konya, A. Kukovecz, I. Kiricsi, J. N. Coleman *J. Mater. Chem.*, 2007;
- [80] H. J. Song, Z. Z. Zhang, X. H. Men *Eur. Polym. J.*, 2008.
- [81] CORANTES E PIGMENTOS ORGÂNICOS Grupo RIO DE JANEIRO MAIO – 2010 Daniel Machado Gonçalves Elaine Cristina Melo de Sousa Juliana Cristina Ribeiro de Brito Julio César Queiroz de Campos Moisés Resende Marins Malaquias Roberto Carlos Teixeira
- [82] Zanoni, M. V., Carneiro, P. A., O descarte de corantes têxteis, *Ciencia hoje* 29 (2001) 61-64;.
- [83] NAM, S., Rengabathan, V., Tratnyek, P. G., Substituent effects on azo dye oxidation by the $\text{Fe(III)-EDTA-H}_2\text{O}_2$ system, *Chemosphere* 45 (2001) 59-65.
- [84] JOHNSON, A. R. et al. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, Oxford, v.133, n.1, p.71-84, 2005.
- [85] CHAKRADEO, P. P. et al. Effect of benzo(a)pyrene and methyl(acetoxymethyl)nitrosamine on thymidine uptake and induction of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in human fetal esophageal cells in culture. *Cellular Biology International*, Amsterdam, v.17, n.7, p.671-676, 1993.
- [86] NETTO A.D.P. et al. Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their nitrated derivatives (NHPAS): a review of methodology. *Química Nova*, São Paulo, v.23, n.6, p.765-773, 2000.
- [87] VERSCHUEREN, K. Handbook of environmental data of organic chemicals. 4th ed. Chichester, England: Wiley, 2001. 2416p.
- [88] POTIN, O. et al. Bioremediation of an aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soil by filamentous fungi isolated from the soil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, Oxford, v.54, n.1, p.45-52, 2004.
- [89] N.S. PITANGUI, J.C.O. SARDI, J.F. SILVA, T. BENADUCCI, R.A. MORAES DA SILVA, G. RODRÍGUEZ-ARELLANES, M.L. TAYLOR, M.J.S. MENDES-GIANNINI & A.M. FUSCO-ALMEIDA. Adhesion of *Histoplasma capsulatum* to pneumocytes and biofilm formation on an abiotic surface, **Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research**, 28:7, 711-718. 2012.

- [90] Grandcolas, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Angew. Chem. Int.* 48 (2009) 161 – 164.
- [91] S. Ullah, J.J.S. Acuña, A.A. Pasa, S.A. Bilmes, M.E. Vela, G. Benitez, et al. **Appl. Surf. Sci.** 277 (2013) 111–120.
- [92] Lee, S-B. Gonzáles-Cabezas, C. Kim, K-M. Kim, K-N. Kuroda, K. Catechol-Functionalized Synthetic Polymer as a Dental Adhesive to Contaminated Dentin Surface for a Composite Restoration. **Biomacromolecules**, 16 (8), pp 2265–2275, 2015.
- [93] Peter G.M. Wuls, Theodora W. Greene; **Greene's Protective Groups in Organic Synthesis**. 4^a ed. John Wiley & Sons. p 428-429, cap. 3, 2007, NJ, EUA
- [94] Pretsch, E. Buhlmann, P. and Affolter, C. **Structure Determination of Organic Compounds 3th. s.l.** : Springer, 2000.
- [95] Wang, F. **Polydimethylsiloxane modification of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas**. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute. Blacksburg, Virginia : s.n., 1998.
- [96] Wang, L.F. Ji, Q. Glass, T.E. Ward, T.C. McGrath, J.E. et al. **Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes**. *Polymer*. 41, 5083. 2000.
- [97] Wang F. **Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas**, Blacksburg, Virginia. Faculty of the Virginia Polytechnic, 1998.
- [98] Brocas, A-L.; Cendejas, G.; Caillol, S.; Deffieux, A.; Carlotti, S. Controlled synthesis of polyepichlorohydrin with pendant cyclic carbonate functions for isocyanate-free polyurethane networks. In **J. Polym. Sci. A Polym. Chem.** 49 (12), pp. 2677–2684, 2011.
- [99] Joki-Korpela, F.; Pakkanen, T. T. Incorporation of polydimethylsiloxane into polyurethanes and characterization of copolymers. In **European Polymer Journal** 47 (8), pp. 1694–1708, 2011.
- [100] Ochiai, B.; Inoue, S.; Endo, T. One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes from bisepoxide, carbon dioxide, and diamine. In **J. Polym. Sci. A Polym. Chem.** 43 (24), pp. 6613–6618, 2005.
- [101] Demura, M.; Yoshida, T.; Hirokawa, T.; Kumaki, Y.; Aizawa, T.; Nitta, K. et al. Interaction of dopamine and acetylcholine with an amphiphilic resorcinarene receptor in aqueous micelle system. In **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters** 15 (5), pp. 1367–1370, 2005.

- [102] Camara, F.; Benyahya, S.; Besse, V.; Boutevin, G.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. In **European Polymer Journal** 55, pp. 17–26, 2014.
- [103] Xiong, X.; Shu-xin, Q.; Yu-mei, L.; Synthesis and characterization of Dopamine graft compound N-methacryloyl 3,4-dihydroxyl-phenylamine. In *J. Phys.: Conf. Ser.* 419, p. 12047, 2011.
- [104] Border, C. L.; Craik, D.; Shehan B. P. ¹³C and ²H NMR Studies of the Molecular Flexibility of Phenylethylamine and Amphetamine Derivatives. In **Magnetic Resonance in Chemistry** 31, pp. 222–230, 1993.
- [105] Huczyński, A. FT-IR, ¹H, ¹³C NMR, ESI-MS and semiempirical investigation of the structures of Monensin phenyl urethane complexes with the sodium cation. In **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 110, pp. 285–290, 2013.
- [106] McCabe, R. W.; Taylor, A. Synthesis of novel polyurethane polyesters using the enzyme *Candida antarctica* lipase B. In **Green Chem.** 6 (3), p. 151, 2004.
- [107] Wang, L.F.; Ji, Q.; Glass, T.E.; Ward, T.C.; McGrath, J.E.; Muggli, M.; Burns, G.; Sorathia, U. Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes. In **Polymer** 41, pp. 5083–5093, 2000.
- [108] Hoebbel, D.; Nacken M.; Schmidt H.; A NMR Study on the Hydrolysis, Condensation and Epoxide Ring-Opening Reaction in Sols and Gels of the System Glycidoxypyrroltrimethoxysilane-Water-Titaniumtetraethoxide. In **Journal of Sol-Gel Science and Technology** 12, pp. 169–179, 1998.
- [109] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher M. **Structure Determination of Organic Compounds**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [110] Wang, L.F.; Ji, Q.; Glass, T.E.; Ward, T.C.; McGrath, J.E.; Muggli, M.; Burns, G.; Sorathia, U. Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes. In *Polymer* 41, pp. 5083–5093, 2000.
- [111] Hoebbel, D.; Nacken M.; Schmidt H.; A NMR Study on the Hydrolysis, Condensation and Epoxide Ring-Opening Reaction in Sols and Gels of the System Glycidoxypyrroltrimethoxysilane-Water-Titaniumtetraethoxide. In *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 12, pp. 169–179, 1998.
- [112] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher M. **Structure Determination of Organic Compounds**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [113] Romanova, V., Begishev, V., Karmanov, V., Kondyurin, A., Maitz, M.F. J. Raman. Spectrosc. 33, 769-777 (2002).

- [114] C. Gao, Y. Z. Jin, H. Kong, R. L. D. Whitby, S. F. A. Acquah, G. Y. Chen, H. Qian, A. Hartschuh, S. R. P. Silva, S. Henley, P. Fearon, H. W. Kroto, D. R. M. Walton *J. Phys. Chem. B*, 109, (2005) 11925-11932.
- [115] S. Parnell, K. Min, M. Cakmak, *Polymer* 44 (2003) 5137–5144. N.-S. Lee, Y.-Z. Hsieh, R. F. Paisley, M. D. Morris. *Anal. Chem.* (1988) 60, 442-446.
- [116] L. G. C. Rego, V. S. Batista. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 7989-7997.
- [117] R. Liu, W-D. Yang, H-J. Chueng and B-Q. Ren. *Journal of Spectroscopy*. (2015), ID 680183
- [118] J.-N. Chazalviel, U.P. Rodrigues-Filho. *Thin Solid Films*. 520(11) (2012), 3918-3921.
- [119] H. Barthel, E. Nikitina. *Silicon Chem.* 1 (2002) 239.
- [120] J.-N. Chazalviel, U.P. Rodrigues-Filho. *Thin Solid Films*. 520(11) (2012), 3918-3921.
- [121] H. Barthel, E. Nikitina. *Silicon Chem.* 1 (2002) 239.
- [122] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli. *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic, San Diego, 1991, p. 251
- [123] R. Liu, W-D. Yang, H-J. Chueng and B-Q. Ren. *Journal of Spectroscopy*. (2015), ID 680183.
- [124] A. P. A. Carvalho, B. G. Soares, S. Livi. **Eur. Polym. J.** 83 (2016) 311-322.
- [125] K. V. Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi. **Dyes and Pigments** 75 (2007) 246-249.
- [126] T. Khezeli, A. Daneshfar. Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 89, 99-118, 2017.