UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Potencial antibiofilme de hidroxiuretanos incorporados com nanopartículas de prata/óxido de zinco para tratamento ortodôntico

São Carlos

2018

Carlos Alexandre Holanda

Exemplar revisado

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

Potencial antibiofilme de hidroxiiuretanos incorporados com nanopartículas de prata/óxido de zinco para tratamento ortodôntico

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Dr. Hidetake Imasato

São Carlos

2018

À minha família dedico este trabalho, em especial, a minha mãe Maria das Dores Holanda Oliveira por ser uma fonte de inspiração e motivação no que tange coragem para enfrentar as tribulações diárias. Assim como, tenho o imenso prazer de dedicar mais uma vitória de minha trajetória às pessoas que de muitas formas contribuíram para essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao IQSC por ter proporcionado as condições Institucionais necessárias para minha qualificação profissional.

À Fundação de Amparo a Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA) pelo incentivo a qualificação do seu corpo docente.

Aos meus grandiosos orientadores: Prof Dr. Hidetake Imasato pela confiança e sabedoria ao compartilhar conosco, importantes considerações para esta pesquisa, e ao Prof Dr. Ubirajara Rodrigues Filho, pelas incontestáveis contribuições para além das atividades acadêmicas, diversas etapas da pesquisa foram inquietantes, mas em todas sempre contei com o vosso conhecimento. Meus orientadores, serei eternamente grato pela oportunidade a mim dada e pelo aprendizado recebido ao longo deste quase três anos e meio!

Aos professores: Flávio Aguiar pelos os primeiros passos no aprendizado dos testes ortodônticos e Janice Perussi pelo apoio nos ensaios microbiológicos.

Aos técnicos: André Tognon e Sylvana Agustinho pelas contribuições com os dados de RMN; Marcelo Calegaro pelas análises de difração de raios-X; Ana Curro pelas imagens de transmissão eletrônica; Aldimar Constante pelo suporte nos equipamentos de ART-FTIR e UV-Vis; Fabiano Coloca pela amizade e, em especial, José Augusto Baio, o Guto, pela gratificante amizade e colaboração com os dados desta pesquisa.

Às minhas amigas e colaboradoras: Mari Miura pela ajuda nos ensaios de escovação e microbiológicos, e claro, os momentos de lazer, ao sair para tomar um cafezinho ou comer um sushi e Larrisa Amaral pela grande colaboração nos ensaios de biofilme e descontração antes e após os experimentos.

Aos amigos do QMATHI: Elias, Mateus, Amanda, Caio, Elton, Sajjad, Julia, Roger, Guilherme, Vitor, Marília, Rodrigo e Fernando pela edificante amizade e companheirismo nas adversidades tangentes aos resultados obtidos durante a pesquisa.

A todos os amigos que aqui não foram citados os nomes, agradeço por contribuírem de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho.

*... Viver é lutar.
A vida é combate,
Que os fracos abate,
Àqueles que possuem conhecimento,
Só pode exaltar..."*

(Gonçalves Dias, 1857, Canção do Tamoio com adaptação)

RESUMO

A presente pesquisa desenvolveu materiais para revestir bráquetes metálicos utilizados no tratamento ortodôntico. As sínteses de hidroxiuretanos (HU) foram realizadas empregando-se bis(ciclocarbonatos) derivados de epóxidos com segmentos siloxânicos por reação de aminólise. Dois ciclocarbonatos (CC) foram sintetizados, a partir da reação de cicloadição de CO₂ ao anel epóxi do 1,3-bis(3-glicidiloxipropil)tetrametildisiloxano e do polidimetilsiloxano diglicidil éter catalisada pelo brometo de hexadeciltrimetilamônio. Os CCs obtidos foram denominados de CCMDMS e CCPDMS. Para aumentar o tamanho dos HUs e, consequentemente proporcionar um ganho nas propriedades mecânicas, realizou-se um processo de extensão pela reação da 3-(aminometil)-3,5,5-trimetilcicloexilamina com os CCs (CC-HUMDMS e CC-HUPDMS). O processo de finalização dos HUs foi realizado através da reação do CC-HUMDMS com a 3-trietoxisililpropilamina e, o CC-HUPDMS com a 3-trietoxisililpropilamina e *N*-aminoetil-3-trietoxisililpropilamina. Os HUs sintetizados foram chamados de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2. Para elevar o caráter antibiofilme do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 foram incorporadas nanopartículas de prata a suas estruturas por dois métodos. O primeiro, método coloidal, consistiu na redução dos cátions Ag⁺ em etanol misturados com os HUs, sendo os produtos denominados de HUMDMS_{Col}, HUPDMS_{Col} e HUPDMS2_{Col}. O segundo, método fotoassistido, baseou-se na adição de nanopartículas de óxido de zinco (nanoZnO). Nesta etapa, os HUs foram chamados de HUMDMS_{ZnO}, HUPDMS_{ZnO} e HUPDMS2_{ZnO}, seguido pela imersão em solução aquosa de nitrato de prata e, posterior, redução com luz ultravioleta, os materiais obtidos foram chamados de HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Irr} e HUPDMS2_{Irr}. Os materiais foram caracterizados quanto à sua estrutura química, e para tanto, utilizou-se técnicas espectroscópicas de infravermelho com reflexão total atenuada, ressonância magnética nuclear e fotoelétrons excitados por raios-X. A morfologia foi analisada por microscopia de transmissão eletrônica e difração de raios-X, avaliou-se a estabilidade térmica por análise termogravimétrica e a energia superficial por medidas de ângulo de contato. As técnicas de espectroscopia no ultravioleta e visível e espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente foram utilizadas para observar a banda plasmônica das nanopartículas e a sorção/dessorção de cátions, respectivamente. As nanoAg apresentaram absorção plasmônica em 415 e 440 nm para os métodos coloidal e fotoassistido, respectivamente. O valor de pH satisfatório para sorção de Ag⁺ foi observado entre 7 e 8, com a seguinte ordem de sorção HUPDMS2 > HUMDMS > HUPDMS. As isotermas de sorção mostraram que o modelo de Sips justifica satisfatoriamente o processo de sorção dos cátions Ag⁺ pelos HUs. Os materiais foram termicamente estáveis para temperaturas inferiores a 200 °C. A resistência abrasiva dos HUs foi avaliada com base em ensaios de fricção utilizando-se escova e creme dental. Os filmes de HUPDMS apresentaram maior fragilidade, mesmo com aumento da resistência devido adição de nanoZnO. Todos os filmes apresentaram energia superficial inferior a 25 mN/m, indicando assim, resistência à formação de biofilme. A atividade antibiofilme dos materiais híbridos foi testada para as bactérias *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* e *Streptococcus mutans*, bem como, para o fungo *Candida albicans*. O processo de dessorção dos cátions Ag⁺ nos filmes com nanoAg potencializou a eficácia contra a formação de biofilme devido a maior ação antimicrobiana do Ag⁺.

Palavras-chave: Materiais híbridos, Método de redução, Resistência abrasiva, Energia superficial, Atividade antimicrobiana.

ABSTRACT

The present research developed materials to coat metallic brackets used in orthodontic treatment. The synthesis of hydroxyurethanes (HU) was carried out using bis(cyclocarbonates) derived from epoxides with siloxane segments by aminolysis reaction. Two cyclocarbonates (CC) were synthesized by cycloaddition reaction of CO₂ to the epoxy ring of 1,3-bis(3-glycidyloxypropyl) tetramethyldisiloxane and the polydimethylsiloxane diglycidyl ether catalyzed by hexadecyltrimethylammonium bromide. The obtained CCs were called CCMDMS and CCPDMS. To increase the size of the HUs and consequently provide a gain in the mechanical properties, a process of extension was carried out by the reaction of 3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexylamine with the CCs (CC-HUMDMS and CC-HUPDMS). The HU-termination process was performed by reacting CC-HUMDS with 3-triethoxysilylpropylamine and CC-HUPDMS with 3-triethoxysilylpropylamine and *N*-aminoethyl-3-trimethoxysilylpropylamine. The HUs synthesized were called HUMDMS, HUPDMS and HUPDMS2. To raise the antibiofilm character of the HUMDMS, HUPDMS and HUPDMS2 silver nanoparticles were incorporated into their structures by two methods. The first, colloidal method consisted in the reduction of the Ag⁺ cations in ethanol mixed with the HUs, the products being called HUMDMS_{Col}, HUPDMS_{Col} and HUPDMS2_{Col}. The second, photo-assisted method was based on the addition of nanoparticles of zinc oxide (nanoZnO). At this stage the HUs were called HUMDMS_{ZnO}, HUPDMS_{ZnO} and HUPDMS2_{ZnO}, followed by immersion in aqueous solution of silver nitrate and subsequent reduction by ultraviolet light. The obtained materials were called HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Irr} and HUPDMS2_{Irr}. The materials were characterized in terms of their chemical structure, using infrared spectroscopy techniques with attenuated total reflection, nuclear magnetic resonance and X-ray excited photoelectrons, the morphology was analyzed by transmission electron microscopy and X-ray diffraction, the thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis and the surface energy by contact angle measurements. Ultraviolet and visible spectroscopy techniques and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry were used to observe the plasmon band of nanoparticles and cation sorption/desorption, respectively. The nanoAg presented plasmid absorption at 415 and 440 nm for the colloidal and photoassayed methods, respectively. The pH value satisfactory for Ag⁺ sorption was observed between 7 and 8, with the following sorption order HUPDMS2 > HUMDMS > HUPDMS. The sorption isotherms showed that the Sips model satisfactorily justifies the sorption process of the Ag⁺ cations by HUs. The materials were thermally stable at temperatures below 200 °C. The abrasive strength of the HUs were evaluated based on friction tests using brush and toothpaste. The films of HUPDMS presented greater fragility, even with increased resistance due to the addition of nanoZnO. All films presented surface energy lower than 25 mN/m, thus indicating resistance to biofilm formation. The antibiofilm activity of the hybrid materials was tested for *Escherichia coli*, *Enterococos faecalis* and *Streptococcus mutans* strains, as well as for *Candida albicans* fungus. The desorption process of Ag⁺ cations in films with nanoAg enhanced the antibiofilm efficacy against biofilm formation due to the higher antimicrobial action of Ag⁺.

Keywords: Hybrid Materials, Reduction method, Abrasive Resistance, Surface energy, Antimicrobial activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas envolvidas no mecanismo de formação do biofilme.....	24
Figura 2 - Interações interfaciais de um líquido sobre uma superfície sólida.....	26
Figura 3 - Anatomia do dente e interação com microrganismos.....	28
Figura 4 - Proliferação do <i>Estreptococos mutans</i> (a) nos túbulos/superfície da dentina e (b) biofilme sobre a dentina.....	29
Figura 5 - Estrutura responsável pela caracterização bacteriana.....	30
Figura 6 - Arquitetura da membrana que envolve os fungos.....	31
Figura 7 - Atividade da prata contra formação de biofilme na superfície do dente.....	34
Figura 8 - Reações envolvidas no processo de formação de uretanos e hidroxiuretanos.....	35
Figura 9 - Representação estrutural das unidades de siloxano, de acordo com sua funcionalidade.	37
Figura 10 - Mecanismo de hidrólise e condensação de alcoxissiloxanos.....	38
Figura 11 - Formação de filme e adesão de alcoxissiloxanos sobre substrato metálico.....	40
Figura 12 - Ilustração do método fotoquímico para obtenção de nanopartículas in situ.....	43
Figura 13 - Fluxograma de obtenção de HUs incorporados com nanopartículas.....	48
Figura 14 - Estruturas químicas utilizadas na extensão/formação de HUs.....	49
Figura 15 - Mecanismo simplificado da síntese de CCs com segmento central siloxânico. Os grupos ou moléculas que participam do processo reacional foram ilustrados em cores.....	58
Figura 16 - Mecanismo de cicloadição de CO ₂ em oxiranos catalisado por brometo de amônio.....	60
Figura 17 - Espectros de ATR-FTIR da conversão do (a) EMDMS para CCMDMS e (b) EPDMS para CCPDMS.....	61
Figura 18 - Determinação do tempo cinético de formação para o (a) CCMDMS e (b) CCPDMS.....	62
Figura 19 - Perfil cinético das áreas integradas do pico carbonílico do (a) CCMDMS e (b) CCPDMS.....	62
Figura 20 - Perfil cinético das áreas integradas do pico carbonílico do CCMDMS e CCPDMS.....	64
Figura 21 - Espectros de RMN ¹³ C para a identificação do EMDMS, EPDMS, CCMDMS e CCPDMS.....	65
Figura 22 - Espectros de RMN ¹ H para a identificação do EMDMS e CCMDMS.....	67
Figura 23 - Espectros de RMN ¹ H para a identificação do EPDMS e CCPDMS.....	69
Figura 24 - Mecanismo de aminólise autocatalisada para a formação de hidroxiuretanos.....	71
Figura 25 - Determinação do tempo cinético para a extensão dos HUs por IDA, (a) CC-HUMDMS e (b) CC-HUPDMS.....	72
Figura 26 - Perfil cinético da integração dos picos relacionados νN(C=O) e νC=O: (a) CCMDMS e CC-HUMDMS e (b) CCPDMS e CC-HUPDMS.....	72
Figura 27 - Estruturas químicas utilizadas para avaliar a possibilidade de polimerização pelo uso de IDA.....	74
Figura 28 - Espectros de RMN ¹³ C e DEPT 135 para avaliar a possibilidade de polimerização pelo uso de IDA.....	75
Figura 29 - Determinação da amina e abertura do anel preferenciais da reação de aminólise.....	76
Figura 30 - Estrutura química aleatória para HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 dentre os trinta e dois produtos possíveis de serem obtidos durante a reação de aminólise.....	79
Figura 31 - Determinação do tempo cinético para a reação de aminólise por APTES, (a) HUMDMS e (b) HUPDMS.....	80
Figura 32 - Perfil cinético da integração dos picos relacionados νN(C=O) e νC=O: (a) CCMDMS e HUMDMS e (b) CCPDMS e HUPDMS.....	80

Figura 33 - Espectros de RMN ^{13}C das amostras de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2.	81
Figura 34 - Espectros de XPS obtidos do HUMDMS na região C1s, N1s, O1s e Si2p.	83
Figura 35 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS na região C1s, N1s, O1s e Si2p.	84
Figura 36 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS2 na região C1s, N1s, O1s e Si2p.	85
Figura 37 - Espectro da banda plasmônica das nanoAg coloidais. Filmes com (direita) e sem (esquerda) incorporação de nanopartículas de prata.	87
Figura 38 - Capacidade sortiva de íons Ag^+ pelo HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 foi obtida a 25 °C. (a) influência do pH e (b) isotermas de sorção.	88
Figura 39 - Espectro da banda plasmônica das nanoAg obtidas por fotorradiação. Filmes de HU incorporados com nanoZnO e com nanoAg formado sobre o mesmo.	90
Figura 40 - Difrátogramas dos filmes de HUs incorporados com nanoAg. (a) nanoZnO comercial e nanoAg derivada de APTES em etanol, (b) filmes de HUMDMS _{Col} e HUMDMS _{Irr} , (c) filmes de HUPDMS _{Col} e HUPDMS _{Irr} e (d) filmes HUPDMS2 _{Col} e HUPDMS2 _{Irr}	91
Figura 41 - Difrátogramas do HUPDMS e HUPDMS _{Col} tratado à 80 e 150 °C.	92
Figura 42 - Espectros de XPS obtidos do HUMDMS _{Col} , HUMDMS _{Irr} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS _{Irr} , HUPDMS2 _{Col} e HUPDMS2 _{Irr} na região Ag3d.	95
Figura 43 - Espectros de XPS obtidos do HUMDMS _{Col} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.	96
Figura 44 - Espectros de XPS obtidos do HUMDMS _{Irr} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.	96
Figura 45 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS _{Col} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.	97
Figura 46 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS _{Irr} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.	97
Figura 47 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS2 _{Col} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.	98
Figura 48 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS2 _{Irr} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.	98
Figura 49 - Micrografias das nanoAg incorporadas no HUMDMS e HUPDMS. Histograma de distribuição de tamanho das nanoAg a partir 250 medidas.	100
Figura 50 - Micrografias das nanoAg incorporadas no HUPDMS2. Histograma de distribuição de tamanho das nanoAg de 250 medidas.	101
Figura 51 - Mecanismo de formação de alcóxido ou hidroxila por abstração de hidrogênio.	103
Figura 52 - Perfis de decomposição do HUMDMS, HUPDMS, HUPDMS2, HUMDMS _{ZnO} , HUPDMS _{ZnO} , HUPDMS2 _{ZnO} , HUMDMS _{Col} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS2 _{Col}	106
Figura 53 - Espessura dos filmes de HU aderidos sobre a superfície de placas de aço inoxidável. Medidas perfilométricas realizadas no lado esquerdo, direito e centro dos filmes.	108
Figura 54 - Dessorção de cátions dos filmes de HUMDMS _{Col} , HUMDMS _{Irr} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS _{Irr} , HUPDMS2 _{Col} e HUPDMS2 _{Irr} . (a e b) Dessorção de Ag^+ , (c) liberação Zn^{2+} e (d) curva analítica.	111
Figura 55 - Dessorção de Ag^+ e Zn^{2+} dos filmes de HUMDMS _{Col} , HUMDMS _{Irr} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS _{Irr} , HUPDMS2 _{Col} e HUPDMS2 _{Irr} na (a) temperatura de 37 °C e (b) potencial hidrogeniônico igual 4.	112
Figura 56 - Recuperação de Escherichia coli, Enterococos faecalis, Estreptococos mutans e Candida albicans dos ensaios microbiológicos. (a) E. coli, (b) E. faecalis, (c) E. mutans e (d) C. albicans recuperadas da superfície do HUMDMS _{Irr} . C. albicans recuperadas da superfície de (e) aço inoxidável e (f) HUPDMS2 _{ZnO}	113
Figura 57 - Desenvolvimento de biofilme de Escherichia coli na superfície de aço inoxidável, HUMDMS, HUMDMS _{ZnO} , HUMDMS _{Irr} , HUMDMS _{Col} , HUPDMS, HUPDMS _{ZnO} , HUPDMS _{Irr} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS2, HUPDMS2 _{ZnO} , HUPDMS2 _{Irr} e HUPDMS2 _{Col}	114
Figura 58 - Desenvolvimento de biofilme de Enterococos faecalis na superfície de aço inoxidável, HUMDMS, HUMDMS _{ZnO} , HUMDMS _{Irr} , HUMDMS _{Col} , HUPDMS, HUPDMS _{ZnO} , HUPDMS _{Irr} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS2, HUPDMS2 _{ZnO} , HUPDMS2 _{Irr} e HUPDMS2 _{Col}	115

Figura 59 - Desenvolvimento de biofilme de <i>Streptococcus mutans</i> na superfície de aço inoxidável, HUMDMS, HUMDMS _{ZnO} , HUMDMS _{Irr} , HUMDMS _{Col} , HUPDMS, HUPDMS _{ZnO} , HUPDMS _{Irr} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS2, HUPDMS2 _{ZnO} , HUPDMS2 _{Irr} e HUPDMS2 _{Col}	116
Figura 60 - Desenvolvimento de biofilme de <i>Candida albicans</i> na superfície de aço inoxidável, HUMDMS, HUMDMS _{ZnO} , HUMDMS _{Irr} , HUMDMS _{Col} , HUPDMS, HUPDMS _{ZnO} , HUPDMS _{Irr} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS2, HUPDMS2 _{ZnO} , HUPDMS2 _{Irr} e HUPDMS2 _{Col}	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicação de nanopartículas de Ag e ZnO nos procedimentos odontológicas.....	22
Tabela 2 - Características apresentadas por bactérias e fungos.....	32
Tabela 3 - Porcentagens atômicas teóricas e experimentais de C, O, N e Si nas amostras de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2.....	86
Tabela 4 - Modelagem dos dados isotérmicos de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 às teorias de Freundlich, Langmuir e Sips.	89
Tabela 5 - Porcentagens atômicas experimentais de C, O, N, Si, Ag e Zn nas amostras de HUPDMS _{ZnO} , HUMDMS _{Col} , HUMDMS _{Irr} , HUPDMS _{Col} , HUPDMS _{Irr} , HUPDMS2 _{Col} e HUPDMS2 _{Irr}	93
Tabela 6 - Energia superficial dos filmes híbridos determinada por ângulo de contato.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEPTMS	<i>N</i> -aminoetil-3-trimetoxisililpropilamina
APTES	3-trietoxisililpropilamina
BHI	Infusão cérebro-corção
BHTMA	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
BTEA	Brometo de tretaetilamônio
CC	Ciclocarbonato
CC-HU	Extensão do hidroxietano (50% formado)
CCMDMS	Ciclocarbonato derivado do EMDMS
CCPDMS	Ciclocarbonato derivado do EPDMS
EE	2-etóietanol
EMDMS	1,3-bis(3-glicidiloxipropil)tetrametildisiloxano
EPDMS	polidimetilsiloxano diglicidil éter
HU	Hidroxietano
HUMDMS	Hidroxietano derivado do CCMDMS com APTES
HUPDMS	Hidroxietano derivado do CCPDMS com APTES
HUPDMS2	Hidroxietano derivado do CCPDMS com AEPTMS
HUMDMS _{Col}	HUMDMS incorporados com nanoAg coloidal
HUPDMS _{Col}	HUPDMS incorporados com nanoAg coloidal
HUPDMS2 _{Col}	HUPDMS2 incorporados com nanoAg coloidal
HUMDMS _{ZnO}	HUMDMS incorporados com nanoZnO
HUPDMS _{ZnO}	HUPDMS incorporados com nanoZnO
HUPDMS2 _{ZnO}	HUPDMS2 incorporados com nanoZnO

HUMDMS _{Irr}	HUMDMS incorporados com nanoAg fotoassistida
HUPDMS _{Irr}	HUPDMS incorporados com nanoAg fotoassistida
HUPDMS2 _{Irr}	HUPDMS2 incorporados com nanoAg fotoassistida
IDA	Isoforonodiamina
nanoAg	Nanopartículas de prata
nanoZnO	Nanopartículas de óxido de zinco
PBS	tampão salino de fosfato (NaCl, Na ₂ HPO ₄ , KCl e KH ₂ PO ₄)
PU	poliuretano
PHU	polihidroxiuretano
RCA	solução de hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio e água (1:1:5)
ROS	Espécies oxigenadas reativas
UFC	Unidade formadora de colônias

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1 Materiais de revestimento com atividade antimicrobiana	21
2.2 Formação de biofilme durante tratamento ortodôntico.....	23
2.3 Energia de superfície na interface microrganismo-metal	25
2.4 Patogenicidade de microrganismos na cavidade oral	28
2.5 Materiais com nanopartículas incorporadas para evitar a formação de biofilme	32
2.6 Hidroxiuretano como matriz polimérica para incorporação de nanopartículas	34
2.7 Ciclocarbonatos com segmentos siloxânicos para obtenção PHUs híbridas	36
2.8 Alcoxissilanos no processo sol-gel	37
2.9 Filmes produzidos pelo processo sol-gel	39
2.10 Interação de nanopartículas com matrizes poliméricas	41
2.11 Sorção de cátions para geração de nanopartículas	43
3 OBJETIVOS.....	47
3.1 Geral.....	47
3.2 Específicos	47
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	48
4.1 Materiais e métodos	48
4.1.1 Materiais para dispositivos ortodônticos.....	48
4.1.2 Reagentes para as sínteses dos ciclocarbonatos	48
4.1.3 Reagentes para as sínteses dos hidroxiuretanos	49
4.1.4 Reagentes para as sínteses dos HUs incorporados com nanopartículas.....	49
4.1.5 Reagentes para os ensaios microbiológicos	50
4.1.6 Tratamento e revestimento dos substratos	50
4.1.7 Teste de escovação	51

4.2 Técnicas de caracterização.....	51
4.2.1 Espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada.....	51
4.2.2 Espectroscopia no ultravioleta e visível.....	52
4.2.3 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente.....	52
4.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	52
4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.....	52
4.2.6 Difração de raios-X.....	53
4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão.....	53
4.2.8 Análise termogravimétrica.....	53
4.2.9 Energia superficial e ângulo de contato.....	53
4.3 Sínteses e análise microbiológica.....	54
4.3.1 Sínteses de ciclocarbonatos por fixação de CO ₂	54
4.3.2 Extensão e sínteses de hidroxietanos.....	54
4.3.3 Incorporação de nanopartículas e obtenção dos filmes.....	55
4.3.4 Influência do pH e capacidade de sorção e desorção de cátions.....	56
4.3.5 Análise microbiológica.....	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1 Sínteses de bis(ciclocarbonatos) por fixação de CO ₂	58
5.2 ATR-FTIR na determinação de CCs obtidos por fixação de CO ₂	60
5.3 Cinética de formação de CC.....	61
5.4 Identificação de CCs via cicloadição de CO ₂ por ressonância magnética nuclear.....	63
5.5 Sínteses de hidroxietanos por aminólise.....	70
5.5.1 Extensão dos HUs por isoforonodiamina.....	70
5.5.2 Determinação da extensão dos HUs por RMN ¹³ C.....	73
5.5.3 Finalização da síntese dos HUs por aminossiloxanos.....	78
5.5.4 Caracterização dos HUs por RMN ¹³ C.....	80
5.5.5 Caracterização dos HUs por XPS.....	82

5.6 Sínteses de hidroxietanos incorporados com nanopartículas	87
5.6.1 Caracterização das nanoAg coloidais por UV-Vis.....	87
5.6.2 Determinação da concentração de prata por ICP-OES	88
5.6.3 Caracterização das nanoAg fotoirradiadas por UV-Vis.....	90
5.6.4 Caracterização dos materiais com nanoAg por difração de raios-X.....	90
5.6.5 Caracterização da incorporação de nanoAg por XPS	92
5.6.6 Caracterização das nanoAg por microscopia eletrônica de transmissão.....	99
5.6.7 Mecanismo de formação das nanoAg por redução com HUs	101
5.7 Resistência e estabilidade dos hidroxietanos por aminólise.....	105
5.7.1 Estabilidade térmica dos materiais.....	105
5.7.2 Resistência a abrasão e perfilometria dos materiais híbridos.....	107
5.8 Energia superficial, liberação de prata e formação de biofilme.....	109
5.8.1 Determinação da energia superficial dos materiais híbridos por ângulo de contato	109
5.8.2 Dessorção de cátions dos materiais híbridos.....	110
5.8.3 Avaliação do potencial antibiofilme dos materiais híbridos	112
6 CONCLUSÃO.....	119
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	120
REFERÊNCIAS	121
APÊNDICE A – Determinação do grau de conversão dos CCs.....	145
APÊNDICE B – Integração de espectros de RMN ^1H e ^{13}C	146
APÊNDICE C – Integração de espectros de RMN ^{13}C	150
APÊNDICE D – Espectros de fotoelétrons excitados por raios-X.....	154
APÊNDICE E – Difração de raios-X de nanoAg obtidas em meio aquoso e alcoólico.....	158
APÊNDICE F – Determinação de energia superficial por regressão linear.....	159

1 INTRODUÇÃO

A produção de materiais com atividade antimicrobiana tem despertado cada vez mais o interesse da comunidade científica e indústria da saúde. A odontologia também busca por novos materiais que contemplem resistência mecânica e atividade antimicrobiana.^{1, 2}

Na ortodontia se necessita de proteção ampla contra microrganismos causadores de doenças orais. Os aparelhos ortodônticos (arames, bandas, botões, bráquetes, fios, ligas, molas) dificultam a higienização. Esses aparatos servem para acumular resíduos alimentares facilitando a proliferação microbiana na boca.³ A microbiota da cavidade oral é bastante diversificada, podendo ser encontradas mais de 700 espécies de microrganismos.⁴

As bactérias são os principais microrganismos colonizadores da cavidade oral. O gênero estreptococos abrange as bactérias gram-positivas com morfologia em cocos. As espécies estrepto são metabolizadoras de açúcares em ácido lático, além de algumas espécies serem potencialmente patogênicas.⁵ As espécies *Streptococcus mutans* e *Streptococcus sobrinus* são as mais preocupantes do seu gênero devido a maior resistência às defesas naturais da cavidade oral, como, por exemplo, menor sensibilidade a ação da lisozima, enzima de defesa aos ataques bacterianos.⁶ O *E. mutans* estar diretamente relacionado ao processo cariogênico pela sua habilidade em aderir até mesmo em superfície lisa devido à eficiência em metabolizar polissacarídeos, essenciais para a formação de biofilmes, a partir da glicólise atribuindo-lhe papel colonizador.⁵

As bactérias gram-positiva *Enterococcus faecalis* e gram-negativa *Escherichia coli* não são normalmente oriundas da cavidade oral, pois seus ambientes naturais são genitais e gastrointestinais. Hábitos inadequados de higienização estão entre os principais fatores do aparecimento destas bactérias no orifício bucal. A *E. faecalis* é responsável por até 40% das infecções endodônticas primárias,⁷ e apresenta uma boa capacidade de persistência patogênica nos canais radiculares do dente.⁸ A *E. coli*, geralmente, pratica mutualismo com o ser humano. Todavia, algumas cepas causam sérios problemas para a saúde humana por sofrerem mutações gênicas.⁹

Além de bactérias, fungos também podem ser encontrados na cavidade bucal. A *Candida albicans* está indiretamente associado com doenças dentárias e diretamente vinculado às enfermidades das mucosas do palato duro (céu da boca), palato mole (úvula), língua, assoalho bucal (região inferior a língua) e mucosa jugal (bochecha). A doença comumente

causada pelo *C. albicans* é a candidíase, sendo a estomatite dentária também uma forma de candidíase.¹⁰ A profilaxia para espécies isoladas é mais simples em relação às espécies associadas. Espécies associadas em colônias tendem a formar uma estrutura organizada com elevado potencial de sobrevivência. A estrutura é derivada da secreção de substâncias provenientes do metabolismo dos glicosídeos para a formação de uma matriz polimérica estruturada denominada de biofilme. O biofilme é capaz de fornecer condições propícias à troca gênica interespecíes, assim, além de uma barreira estrutural é um facilitador de mutações. As mutações geram indivíduos mais resistentes a tratamento clínico outrora eficiente.

Com intuito de se evitar a geração de espécies resistentes são testados diversos elementos químicos ou classes de compostos orgânicos/inorgânicos em atividades antimicrobianas.¹¹

Dentre os principais elementos químicos com atividade antimicrobiana, a prata (Ag) se destaca. O uso de Ag desde os primórdios das civilizações é validado pela ampla literatura,¹² cada vez mais difundido em seu uso diário e medicinal,¹³ por exemplo, embalagem de alimentos,¹⁴ curativos,¹⁵ sanitizante,¹⁶ revestimentos de cateteres,¹⁷ adesivo ortodôntico.¹⁸ O zinco também é usado em aplicações similares a prata, contudo, seu potencial antimicrobiano é relativamente inferior.^{19,20} A atividade antimicrobiana é atribuída a forma iônica do elemento, no entanto, ânions e cátions são bem mais reativos que suas formas neutras, isso interfere na seletividade e pode ser danoso a células humanas. Para diminuir o perigo de dano celular em pessoas, os íons são reduzidos ao seu estado de oxidação zero ou em forma molecular, todavia, a necessidade de aumentar o potencial antimicrobiano resulta no aumento da concentração do agente antimicrobiano, e novos mecanismos tendem a ser criados para controlar a nocividade às células humanas.²¹ Neste sentido, são sintetizados materiais ou matrizes com caráter mimético para liberação controlada do agente antimicrobiano.²²

O poliuretano (PU) pode ser utilizado como matriz polimérica para a incorporação de prata, zinco ou qualquer outro agente antimicrobiano por sua larga aplicabilidade comercial, contudo, o potencial nocivo de isocianatos utilizados na produção de PUs configura um fator de risco para a saúde.²³ O polihidroxiuretano (PHU) ou hidroxietano (HU) vem sendo utilizado para substituir o PU,²⁴ no entanto, a obtenção de um HU com elevada massa molecular ainda é uma barreira a ser superada. A síntese do HU provém da reação de aminólise de carbonatos cíclicos orgânicos.²⁵

A rota convencional de síntese de carbonatos orgânicos faz uso do fosgênio (COCl_2), que é indesejado por gerar HCl como subproduto.²⁶ A rota denominada verde atual consiste na fixação de CO_2 . Esta rota utiliza a cicloadição de dióxido de carbono em anéis oxirânicos (grupos epóxi). Para melhorar as características biológicas, físicas e químicas da matriz, são utilizados epóxidos com segmentos siloxânicos.²⁷ Uma característica de suma importância do grupamento siloxano é a compatibilidade com tecidos vivos. Por exemplo, o polidimetilsiloxano é utilizado na confecção de válvulas ventriculares,²⁸ no crescimento de células epiteliais da córnea e desenvolvimento de microcanais para concepção de vasos sanguíneos artificiais.^{29, 30}

O uso de HU incorporado com nanopartículas de prata (nanoAg), óxido de zinco (nanoZnO) e óxido de zinco e prata (nanoZnO-Ag) não é convencional na ortodontia. A boa adesão de HU híbridos facilita sua aplicação em superfícies metálicas, vítreas, silicosas, celulósicas e plásticas.³¹ Porém, o fato de seu processo de cura e secagem ser lento, inviabiliza sua aplicação na superfície dentária. A alternativa de uso de compósitos com nanopartículas para proteção dos dentes em tratamento odontológico, até momento, está restrita a superfície de aparelhos e a resinas ortodônticas. O aparelho ortodôntico dificulta a higienização de áreas próximas ao esmalte dentário o que pode favorecer o aumento na incidência de cárie dental.³² A dificuldade para proteger os dentes das lesões provocadas pela proliferação microbiana em ortodontia reforça a necessidade do desenvolvimento de pesquisas e tecnologias voltadas para a produção de novos materiais com atividade antimicrobiana.³³

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais de revestimento com atividade antimicrobiana

Na atualidade, as tecnologias de revestimento têm a incumbência de produzir materiais com propriedades mecânicas e atividade antimicrobiana elevada. Metodologias que eliminem ou reduzam ao máximo a proliferação microbiana são almejados por diversos setores, principalmente, da área da saúde. Dentre as ciências da saúde, a odontologia tem buscado na nanotecnologia maneiras de criar ou otimizar os materiais aplicados na cavidade oral.³⁴ Materiais com nanopartículas incorporadas são considerados mais vantajosos que os associados a agentes antimicrobianos orgânicos, especialmente, no que tange a resistência adquirida por bactérias a antibióticos, requerendo-se o emprego de coquetéis de antibióticos.³⁵ Contrapondo-se, normalmente, as bactérias não adquirem resistência a substâncias inorgânicas. As nanopartículas utilizadas na odontologia são frequentemente de metais de transição como Ag, Zn, Cu, Au e Ti.³⁶

Com relação aos metais de transição utilizados nos materiais odontológicos, a ressaltam-se apenas os constituídos por nanoAg ou nanoZnO ou em misturas com outros componentes (Tabela 1). Entretanto, não foi encontrado nenhum procedimento odontológico que fizesse uso combinado de nanoAg com nanoZnO. O material mais próximo contendo Ag e Zn foi a mistura constituída de nanopartículas de prata com zeólita de zinco.⁶⁴ O uso de ZnO na odontologia para melhorar as propriedades mecânicas é bem conhecido, entretanto, ele é utilizado em escala micro com eugenol como agente compatibilizante.^{65, 66}

Tabela 1 - Aplicação de nanopartículas de Ag e ZnO nos procedimentos odontológicas.

Nanopartícula	Aplicação	Antimicrobiano/antibiofilme/reforço	Ref.
nanoAg	Adesivo odontológico	0,1% nanoAg e 10, 20, 30 e 40% nanopartículas de fosfato de cálcio amorfas (% massa)	37
		0,1% nanoAg, 10% dimetacrilato de amônio quaternário e 0 – 40% nanopartículas de fosfato de cálcio amorfas (% massa)	38
		0,1% nanoAg e 2,5% Brometo de 12-metacriloiloxidodecilpiridínio (% massa)	39
		0,15% nanoAg e 20% dimetacrilato de amônio quaternário (% massa)	40
		250 e 500 ppm nanoAg e 10% nanopartículas de SiO ₂ (% massa)	41
	Bráquetes	NI* nanoAg (1 µm de espessura)	42
	Cimento	0,05 mL nanoAg	43
	“Doce de Ag”	10 mg nanoAg com fluoreto de sódio	44
	Esmalte	1070 µg/mL nanoAg	45
	Primer odontológico	0,05% nanoAg e 10% dimetacrilato de amônio quaternário (% massa)	46
		0,05% nanoAg e 5% Brometo de 12-metacriloiloxidodecil piridínio (% massa)	47
		30, 250, 500, 750, 1000 ppm nanoAg	48
	Resina acrílica	1 µg/mL nanoAg	49
		0,05, 0,5 e 5% nanoAg (% volume)	50
		0,15, 0,2 e 0,5% nanoAg (% massa)	51
		0,5% nanoAg (% massa)	52
	Resina composta	5, 7 e 10% nanoAg (% massa)	53
		0,3 e 0,6% nanoAg (% massa)	54
	Superfície de Titânio	14,9, 17,5 e 21,4% (% átomos)	55
nanoZnO	Adesivo	10% nanoZnO e 2% ZnCl ₂ (% massa)	56
		5 e 10% nanoZnO (% massa)	57
	Cimento	20% nanoZnO (% massa), 46,1% SiO ₂ , 26,9% CaO, 24,4% Na ₂ O e 2,5% P ₂ O ₅ (% mol)	58
		25, 50, 75, 100% nanoZnO e 25, 50, 75, 100% nanopartículas de hidroxiapatita (% volume)	59
	Implante	NI* nanoZnO	60
	Resina para restauração	10% nanoZnO (% massa)	61
	Selante	NI* nanoZnO	62
		25, 50, 75 e 100% nanoZnO (% razão)	63
nanoAg-Zn	Resina acrílica	2,5, 5, 7,5 e 10% compósito de nanopartícula de Ag e zeólita de zinco	64

* NI – concentração de nanopartículas não informada

Fonte: Autoria própria

2.2 Formação de biofilme durante tratamento ortodôntico

Os procedimentos odontológicos, geralmente, resultam em modificações do ambiente natural da boca. Dentre eles, a ortodontia requer o emprego de uma diversidade de constituintes extrínsecos para a fixação de diversos materiais constituintes dos aparelhos dentários. Estes são majoritariamente de metais ou ligas metálicas por proporcionarem uma melhor relação entre o custo e o benefício aos pacientes, tempo de tratamento menor e manutenção mais barata. Os bráquetes metálicos apresentam a vantagem de serem menos friáveis do que os cerâmicos, todavia, são mais propensos a formação de biofilme.^{67, 68}

O biofilme consiste em um conjunto de microrganismos essencialmente sésseis extremamente organizados aderidos a superfícies rígidas. A permanência do biofilme advém das interações intra e interespecies de microrganismos para formar uma matriz polimérica rica em polissacarídeos. O mecanismo de interação ocorre por meio de sinais bioquímicos responsáveis pela produção de proteínas para a adaptação fisiológica ao ambiente exposto. Além das proteínas, o biofilme contém nutrientes, enzimas, metabólitos secretados e compostos orgânicos e inorgânicos.^{69, 70}

Para a superfície dentária o biofilme se forma sobre a película adquirida, a qual consiste em uma camada acelular de alguns micrômetros (2-10 μm) de espessura livres de bactérias obtida após a erupção do dente. A formação da película adquirida ocorre pelas interações eletrostáticas de íons de cálcio e de fosfato da hidroxiapatita com grupos aminos e carboxilatos de aminoácidos como treonina, alanina, tirosina, serina, prolina e ácido glutâmico.⁷⁰

A figura 1 mostra o mecanismo para a formação do biofilme em cinco etapas:

1 – Inicialmente os microrganismos planctônicos com maior capacidade de aderência à película adquirida interagem mediante ligações de hidrogênio e forças van der Waals.

2 – As fímbrias (pili) dos microrganismos são responsáveis por secretar adesina para interagir com sítios ativos (RNH_3^+ e RCOO^-) da película adquirida. Essas etapas são inerentes aos colonizadores primários.

3 – Os microrganismos incapazes de interagir com a película adquirida podem se aderir à superfície dos colonizadores primários, assim, dá-se início a interação entre

colonizadores primários e secundários. Nesta etapa se inicia um processo de mutualismo e antagonismo denominado de fase de acúmulo.

4 – Os microrganismos sésseis proliferam formando microcolônias. O acúmulo de microcolônias é concomitante a produção de matriz polimérica extracelular. Este conjunto de macromoléculas constitui cerca de 90% do biofilme contendo polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos e lipídeos conferindo estabilidade e viabilidade. A partir desta etapa desencadeia-se um processo de heterogeneidade do biofilme; microrganismos anaeróbios ficam na parte mais interna em função da menor disponibilidade de oxigênio.

5 – Estabilização completa do biofilme. A dinâmica de evolução do biofilme segue um crescimento exponencial seguido de uma etapa de estabilização tanto na primeira camada quanto a sobreposta. Esta fase limite constitui o início da dispersão de bactérias novamente para a fase planctônica por inúmeras razões como limitação da produção dos componentes da matriz polimérica, hidrolases oriundas de células degradadas e acúmulos de peptídeos tóxicos.

Figura 1 - Etapas envolvidas no mecanismo de formação do biofilme.

Fonte: [69]

Várias interações biológicas, físicas e químicas estão envolvidas no processo de adesão de microrganismos em superfícies. A natureza das interações na superfície dentária pode ter um caráter específico (e.g., encaixe induzido) ou inespecífico (e.g., hidrofobicidade) que é influenciada por diversos fatores, tais como, concentração de microrganismos, açúcares,

diversidade microbiana, crescimento celular, temperatura, pH, tempo de exposição e agentes antimicrobianos.^{71, 72}

As cargas elétricas presentes na superfície das bactérias variam com a espécie, condições do meio e composição da parede celular (e.g., cápsula ou capa observado em bactérias patogênicas), além de ser responsáveis pela adesão inicial do microrganismo.⁷³ Além disso, o balanço de forças de hidratação, interações hidrofóbicas e características morfológicas contribuem na energia de fixação microbiana à superfície.⁷⁴ A avaliação dos possíveis tipos de interação é realizada com auxílio de medidas de energia de superfície.

2.3 Energia de superfície na interface microrganismo-metal

A energia de superfície é utilizada nas aplicações odontológicas para aperfeiçoar a compatibilidade dos materiais dentários. No caso de implantes dentários, o aumento na hidrofobicidade e rugosidade facilitam o processo de adsorção e adesão de proteínas que promovem o início da osseointegração. Neste viés, a modificação das propriedades de superfície ocorre quando o implante está imerso no fluxo sanguíneo, que por sua vez, induz a atividade dos anticorpos provocando a redução do processo de adesão celular.⁷⁵

Quando um líquido entra em contato com uma superfície sólida nota-se uma resposta macroscópica em função da resultante de interações moleculares de caráter atrativo e repulsivo. Essa interação é determinada pelas tensões superficiais de contato entre as fases sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. A técnica amplamente utilizada para mensurar a energia de superfície baseia-se na medida de ângulos de contato com diferentes líquidos, denominada de método da gota séssil. As interações de fases envolvidas nas interfaces geram uma determinada área correspondente a um valor único de energia superficial (γ).⁷⁶

A molhabilidade de um líquido sobre a superfície de um sólido é função do trabalho de adesão das moléculas do líquido com a superfície (w_A) e coesão entre as moléculas do líquido (w_C) que, respectivamente, induz ao espalhamento e a contração do líquido. O w_A e w_C estão vinculados à energia interfacial entre as fases sólido-líquido (γ^{sl}), sólido-gás (γ^{sg}) e líquido-gás (γ^{lg}).⁷⁷ As equações 1 e 2 representam w_A e w_C , respectivamente.

$$w_A = \gamma^{lg} + \gamma^{sg} - \gamma^{sl}$$

Equação 1

$$w_C = 2\gamma^{sl}$$

Equação 2

Em conformidade com o equilíbrio, a energia interfacial sólido-líquido deve ser medida de forma estacionária. A figura 2 representa uma correlação do ângulo de contato θ com as energias nas interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás.

Figura 2 - Interações interfaciais de um líquido sobre uma superfície sólida.

Fonte: Autoria própria

Os valores de $\theta \leq 90^\circ$ indicam uma superfície sólida hidrofílica e o intervalo entre $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ uma superfície hidrofóbica. Essa correlação é ratificada pela equação de Young (equação 3).

$$\gamma^{sg} = \gamma^{sl} + \gamma^{lg} \cos(\theta)$$

Equação 3

De acordo com os princípios termodinâmicos, um líquido molhará a superfície de um sólido se gerar um valor de energia livre na interface sólido-líquido menor do que na interface líquido-gás. Nessa lógica, a energia de superfície pode ser determinada pelos componentes dispersivos (σ^D) ou apolares e não dispersivos (σ^P) ou polares de sólidos e líquidos.⁷⁸ As equações 4 e 5 representam as contribuições dadas por estas componentes.

$$\sigma_l = \sigma_l^D + \sigma_l^P$$

Equação 4

$$\sigma_s = \sigma_s^D + \sigma_s^P \quad \text{Equação 5}$$

Considera-se que $\gamma^{sg} = \sigma_s$ e $\gamma^{lg} = \sigma_l$ quando a interação das moléculas do gás é relativamente pequena. Embasado nessa consideração, Fowkes modificou a equação 3 para correlacioná-la com trabalho adesão aplicado às componentes dispersivas e polares.⁷⁹ As equações 6 e 7 representam a teoria de Fowkes.

$$\sigma_s = \gamma^{sl} + \sigma_l \cos(\theta) \quad \text{Equação 6}$$

$$w_A = 2 \left(\sqrt{\sigma_s^D \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \sigma_l^P} \right) \quad \text{Equação 7}$$

A partir dos rearranjos das equações 1, 6 e 7 obtém-se a equação 8 para a determinação da energia de superfície.

$$\sigma_l (\cos(\theta) + 1) / 2\sqrt{\sigma_l^D} = \sqrt{\sigma_s^D} + \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\sigma_l^P / \sigma_l^D} \quad \text{Equação 8}$$

A energia de superfície do sólido representada na equação 8 pode ser utilizada para correlacionar a interação substrato-microrganismo. Microrganismos que tenham membranas de caráter mais hidrofóbico tendem a aderir melhor em substratos hidrofóbicos. Os componentes dispersivos e não dispersivos existentes no substrato e no microrganismo permitem inferir uma compreensão à natureza de adesão microbiana.⁸⁰ A adesão de microrganismos em substratos transcorre por processo complexo de múltiplos fatores. O primeiro, relacionado as propriedades físico-químicas dos microrganismos, tal como, energia livre de superfície, potencial elétrico, produção de substâncias extracelular e estrutura de locomoção (pili e flagelos). O segundo, pelas as propriedades de superfície do substrato, as quais, incluem-se a hidrofobicidade, hidratação, potencial elétrico, rugosidade e topografia. O terceiro, as propriedades do meio que

tendem a intermediar a interação das propriedades do microrganismo com o substrato, tais como, tensão superficial, força iônica, temperatura, pH e fluxo hidrodinâmico.

2.4 Patogenicidade de microrganismos na cavidade oral

A presença de cárie sobre a superfície dentária continua sendo uma patologia corriqueira, amplamente disseminada e negligenciada pelos gestores públicos. A cárie está associada a diversos fatores, tais como, elevada concentração de microrganismos cariogênicos, higienização oral inadequada, ingestão excessiva de alimentos ricos em açúcares, baixos níveis de fluoretação, principalmente, em populações com baixo poder aquisitivo. A cárie se caracteriza por processo desmineralizante das estruturas dentárias.⁸² A figura 3 ilustra as estruturas anatômicas do dente e a interação com microrganismos.

Figura 3 - Anatomia do dente e interação com microrganismos.

Fonte: [82]

A interação do dente com o microrganismo inicia pela formação da película adquirida e, posteriormente, por microrganismos colonizadores primários seguidos pelos secundários. O *E. mutans* é um colonizador secundário que se destaca pelo seu potencial acidogênico (produção de ácido a partir de carboidratos) e acidúrico (capacidade de metabolizar e proliferar em pH ácido). Esta espécie desencadeia o processo de desmineralização promovendo o progresso da doença pelo desgaste do esmalte e dentina.⁸²

Os processos de desmineralização e remineralização dentário transcorrem simultaneamente para preservar a integridade do esmalte e da dentina. A equação 9 representa as reações de dissociação e formação da hidroxiapatita imersa no fluido oral.⁸³

Entretanto o deslocamento do equilíbrio para as espécies iônicas é decorrente da neutralização das hidroxilas pelo ácido produzido pelos microrganismos acidogênicos.

A proliferação do *E. mutans* resulta na consolidação do biofilme e, portanto, acarreta na proteólise dos tecidos duros do dente, esmalte e dentina, deteriorando a integridade do dente (figura 4).⁸⁴

Figura 4 - Proliferação do *Streptococcus mutans* (a) nos túbulos/superfície da dentina e (b) biofilme sobre a dentina.

Fonte: [85]

As bactérias *E. faecalis* e *E. coli* são denominadas de bactérias gram-positiva e gram-negativa, respectivamente. A presença da estrutura do peptidoglicano nas bactérias indica tal denominação. Essa estrutura é responsável por proteger os procariontes da lise osmótica, além de fornecer rigidez proveniente das ligações cruzadas entre peptidoglicanos. As variações na espessura dessa estrutura nas bactérias gram-positivas se apresenta na faixa de 15 - 40 nm (figura 5 a e c), enquanto nas gram-negativas, entre 2 - 7 nm (figura 5 b e d).^{86, 87}

Figura 5 - Estrutura responsável pela caracterização bacteriana.

Fonte: [88]

O método de pigmentação é utilizado na identificação bacteriana pela fixação de corantes. As gram-positivas são pigmentadas pelo corante cristal violeta, exibem uma coloração roxa (figura 5a), enquanto, as gram-negativas pelo corante safranina, expondo uma cor rosa (figura 5b).⁸⁹ Este método é amplamente aplicado nas rotinas do setor da saúde.

Assim como nas bactérias, os fungos possuem parede celular que desempenha a função de proteção osmótica, estrutura de penetração e armazenagem de moléculas hidrolíticas e tóxicas.⁹⁰ O involucro celular dos fungos é composto da membrana plasmática e parede celular (figura 6). A parede celular da *C. albicans* é dependente da fonte de carbono

(glicose/lactato) para determinar o tipo de interação hospedeiro-fungo. O desenvolvimento da espessura da parede celular da *C. albicans* na presença de glicose é duas vezes superior quando comparado ao lactato como fonte de energia, embora sendo mantida a proporção de glicano, manana e quitina (figura 6). Logo, os níveis enzimáticos são alterados para a reorganização da parede celular. A organização proveniente do lactato produz uma parede mais rígida, mais porosa e mais hidrofóbica. Essa adaptação aumenta a habilidade da *C. albicans* resistir aos antifúngicos e, também, aos anticorpos responsáveis pelo sistema defesa imune inato do hospedeiro. Além disso, a interação hospedeiro-fungo pode mudar de comensal para patogênica.^{91, 92}

Figura 6 - Arquitetura da membrana que envolve os fungos.

Fonte: [91]

A tabela 2 exibe uma comparação de algumas características de bactérias e fungos, sendo as mais relevantes esporos e reserva energética. Os esporos nas bactérias são usados na reprodução e proteção; o endosporo não é utilizado na reprodução, mas na sobrevivência bacteriana tendo a capacidade de resistir a agentes físicos (radiação gama e temperaturas elevadas) e químicos.⁹³ A reserva energética nos fungos é restrita ao glicogênio, enquanto que, nas bactérias são encontradas reservas energéticas do tipo animal (glicogênio), vegetal (amido) e intrínseca (enxofre).

Tabela 2 - Características apresentadas por bactérias e fungos.

Características	Bactérias	Fungos
Tipo de célula	procariótica	eucariótica
Esporos	reprodutivo assexuais e endoesporos	reprodutivo sexuais e assexuais
Membrana celular	esteróis ausentes	esteróis presentes
Parede celular	peptidoglicano	glicano, manana e quitina
Metabolismo	autotrófico e heterotrófico	heterotrófico
Reserva energética	Amido, enxofre e glicogênio	glicogênio

Fonte: Autoria própria

E, neste sentido para evitar danos provocados por bactérias e fungos patogênicos resistentes a antibióticos, inúmeras pesquisas tem somado para o desenvolvimento de compostos com atividade antimicrobiana.

2.5 Materiais com nanopartículas incorporadas para evitar a formação de biofilme

Diversos metais são utilizados como agentes antimicrobianos, tais como, prata (Ag), ouro (Au), cobre (Cu), titânio (Ti) e zinco (Zn), por não serem indutores de resistência microbiana da mesma maneira que antibióticos. Em função de suas propriedades antimicrobianas, diagnóstica e carreadora de drogas, as nanopartículas de metais, ligas metálicas e semicondutores têm despertado bastante interesse na medicina. As nanopartículas de Ag, CuO, FeO, TaO₂, TiO₂, VO₂ e ZnO foram sugeridas como sistema nanodisperso para aplicações em cirurgias maxilofacial, obstetrícia, proctologia e urologia.⁹⁴ Assim, o interesse nestas nanopartículas está centrado na capacidade de inibir a proliferação de bactérias, fungos e vírus. Dentre as nanopartículas, a nanoAg é a mais explorada pelo fato da atividade antimicrobiana dos íons prata ser bastante conhecida e difundida. Todavia, cátions de prata (Ag⁺) são altamente reativos (reação de oxirredução) e em elevadas concentrações pode causar distúrbios nos seres humanos.⁹⁵ Nesta perspectiva, a reatividade e a concentração devem ser controladas para a aplicação no setor da saúde. Alicerçando essa ideia, um processo de redução do Ag⁺ para Ag⁰ fornecerá nanoAg mais viáveis para os fins na aplicação ortodôntica.

A figura 7 ilustra o mecanismo de ação antimicrobiana da nanoAg para evitar a formação de biofilme. O mecanismo bactericida/fungicida da nanoAg é bastante complexo, envolve vários fatores, tais como, tamanho, forma, concentração, carga superficial, liberação de Ag^+ , formação de espécies oxigenadas reativas (ROS, reactive oxygen species). Além disso, taxa de crescimento, composição do invólucro e estruturas celulares do microrganismo e boa dispersão, quando incorporada a matrizes inorgânicas, orgânicas ou híbridas são fatores que influenciam no mecanismo antimicrobiano. E, ainda que, o mecanismo seja amplamente estudado, contudo, não está totalmente esclarecido. Dentre as várias propostas de mecanismo antimicrobiano plausíveis, podemos destacar o de Kon e Rai e de Xiu e colaboradores.^{96, 97} O mecanismo sugerido por Kon e Rai segue os seguintes princípios:

- ✓ Atração eletrostática entre as nanopartículas e a membrana celular dos microrganismos.
- ✓ Geração de radicais livres que provocam mudanças na permeabilidade da membrana, alteração na respiração celular do microrganismo e escoamento do conteúdo intracelular.
- ✓ Modulação nos perfis das proteínas fosfotirosinas que são responsáveis pela síntese de polissacarídeos.
- ✓ Interação com os grupos tióis das proteínas, assim, a função incumbida à proteína é alterada.
- ✓ Interação com o fósforo da molécula do ácido desorribonucléico.

O mecanismo de atuação proposto por Xiu e colaboradores acrescentou a proposta mencionada acima, a lixiviação das nanopartículas (liberação de Ag^+) e alteração na concentração hidrogeniônica intracelular.

O mecanismo de ação antimicrobiana de nanoAg com tamanho inferior a 10 nm é considerado semelhante a atuação dos íons prata. O mecanismo para nanoZnO não é tão diferente da nanoAg. Compreende os mesmos fatores citados para prata, depende da ROS (peróxido de hidrogênio, superóxido e radical hidroxila), forma (nanobatões, nanodiscos, nanoesferas, nanofios e nanotubos), estrutura (wurtzita, blenda e sal-rocha), concentração e tamanho das nanopartículas, então, a diferença fica por conta da química do zinco (liberação Zn^{2+}).⁹⁸ As nanopartículas são incorporadas em matrizes poliméricas para controlar a liberação dos cátions e aumentar o número de aplicações inovadoras e comerciais (e.g., embalagem de alimentos).⁹⁹

Figura 7 - Atividade da prata contra formação de biofilme na superfície do dente.

Fonte: [34]

2.6 Hidroxiuretano como matriz polimérica para incorporação de nanopartículas

Os carbamatos fazem parte de uma ampla e diversificada classe de compostos químicos com ligação uretânica ($R_1O(C=O)NR_2$, grupo uretano). Quando $R_1O(C=O)NR_2$ faz parte de estruturas cíclicas são denominados de carbamatos cíclicos e no caso de ligar-se a outros elementos diferentes do carbono, principalmente metais, são considerados carbamatos inorgânicos. São essencialmente utilizados como fármacos e pesticidas, contudo, carbamatos com múltiplas ligações uretânicas têm maior plasticidade em aplicações comerciais, neste contexto, estão inseridos os poliuretanos e os polihidroxiuretanos.¹⁰⁰

Os poliuretanos apresentam uma larga versatilidade em suas propriedades físicas, químicas e biológicas que acabam por direcionar sua aplicabilidade em determinados segmentos. Especialmente quando os setores aeronáuticos, automobilísticos, têxteis, adesivos,

espumas, plásticos, revestimentos, cosméticos e medicinais exigem algumas propriedades diferenciadas.^{101, 102} Tradicionalmente, os poliuretanos são obtidos da reação de polióis com isocianatos. A fonte de polióis mais utilizada na produção em escala industrial é oriunda do petróleo. Com o intuito de eliminar o uso dos isocianatos e utilizar recursos renováveis, os polihidroxieuiretanos vêm se tornando os novos sucessores dos poliuretanos.¹⁰³ A figura 8 ilustra resumidamente as reações envolvidas nos processos de obtenção de uretanos e hidroxieuiretanos.

Alguns compostos indesejados são obtidos durante a produção do uretano, tal como ácido clorídrico proveniente da reação do fosgênio com amina para produzir o isocianato. O COCl_2 além de produzir HCl como subproduto é extremamente nocivo por sua elevada toxicidade. O ácido carbâmico formado pela reação do isocianato com água é importantíssimo para a obtenção de espumas uretânicas. Além do que é composto instável, se decompõe em amina e dióxido de carbono. O CO_2 é o responsável pela produção de bolhas que expandem o uretano durante o processo de polimerização. A densidade das espumas é controlada pela porosidade provocadas pela energia fornecida da reação exotérmica dos grupos hidróxi com o isocianato, catalisadores também podem ser adicionados para aumentar a velocidade de polimerização e tamanho dos poros.¹⁰⁴

Figura 8 - Reações envolvidas no processo de formação de uretanos e hidroxieuiretanos.

Fonte: Autoria própria

A rota de produção de hidroxiuretano é muito viável do ponto vista reacional por não gerar subprodutos (figura 8) estando em sintonia com princípios de química verde. As reações que ocorrem no processo de obtenção do HU são de cicloadição, até mesmo a reação do precursor (CC, ciclocarbonato). O CC é obtido pela reação de adição de CO₂ ao anel epóxi, assim como o HU é sintetizado pelo processo de adição da amina ao anel do CC. Para que ocorra o processo de polimerização é necessário que a reação de aminólise (diamina, triamina ou poliamina) transcorra com ciclocarbonatos contendo mais de um anel.¹⁰⁵

Os PHUs têm potencialidade para ser utilizados como matrizes poliméricas para fins diversos como as PUs. O uso de PHU incorporadas com nanopartículas ainda é bem escasso, mas a possibilidade de obtenção de PHU de fontes renováveis aliada ao reforço mecânico e antimicrobiano dados por algumas nanopartículas vem despertando interesse nos espaços acadêmico e industrial.^{105, 106} As ligações de hidrogênio também poderiam reforçar as propriedades mecânicas por aumentar a coesão molecular, contudo, a atuação intermolecular dos grupos hidróxi nas características mecânicas ainda não é bem esclarecida. Segundo Leitsch e colaboradores esses grupos causam uma maior mistura de fase entre segmentos macios e duros. Além disso, são responsáveis por aumentar a resistência química, reduz a susceptibilidade à hidrólise, e promove modificações estruturais (funcionalização).¹⁰⁷ Nesta orientação, as propriedades dos PHUs vão depender dos segmentos/funcionalizações introduzidos na formulação.

2.7 Ciclocarbonatos com segmentos siloxânicos para obtenção PHUs híbridas

Para agregar melhores propriedades térmicas, físicas, químicas e biológicas no PHU são introduzidos na cadeia carbônica segmentos siloxânicos. A unidade siloxânica consiste na ligação do silício com oxigênio e hidrocarboneto. A figura 9 apresenta as três unidades siloxânica baseada no número de oxigênios funcionais.

O silício ligado a um oxigênio é dito monofuncional (M), ao passo que a dois é difuncional (D) e a três é trifuncional (T), já o tetrafuncional é aplicável aos silicatos. O T também é denominado de silsesquioxanos em polissiloxanos. Os segmentos siloxânicos na PHU fornecem uma combinação de propriedades inorgânicas e orgânicas. A combinação de componentes orgânica e inorgânica produz materiais multifuncionais denominados de híbridos

orgânico-inorgânico que apresenta maior potencial de aplicação quando comparado com materiais puramente orgânicos ou inorgânicos. Este potencial é inerente da excelente flexibilidade, elevada estabilidade térmica e oxidativa, baixa energia superficial e temperatura de transição vítrea (T_g), eminente hidrofobicidade e caráter adesivo oriundos dos segmentos siloxânicos.¹⁰⁸

Figura 9 - Representação estrutural das unidades de siloxano, de acordo com sua funcionalidade.

Fonte: Autoria própria

Ciclocarbonatos contendo segmento siloxânico têm despertado cada vez mais o interesse de pesquisadores e diversos setores comerciais. Os CCs derivados da fixação de CO_2 nos epóxi monodimetilsiloxano diglicidil éter (1,3-bis(glicidiloxipropil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano) e polidimetilsiloxano diglicidil éter vêm atraindo bastante a atenção do grupo de química de materiais híbridos e inorgânicos (GQMatHI/IQSC). Os CCs podem ser utilizados para capturar CO_2 , mas o foco concentra-se massivamente na obtenção de materiais híbridos ricos em grupos hidroxietéricos.^{27, 109, 110} Estes podem ser aplicados como modificadores de superfícies cerâmica, aço e ligas metálicas, também como revestimento de fotocromico e contra a corrosão em meio ácido, básico e salino.^{111, 112, 113} Para aumentar o número de aplicações e melhorar as propriedades do HU é utilizado processo sol-gel.

2.8 Alcoxissilanos no processo sol-gel

Os alcóxidos abrangem uma classe de compostos contendo grupos alcóxi (RO^-) interagindo com cátions metálicos ou ligados a centro metálico. Dentre as diversas possibilidades de centro metálico, o silício (Si) e titânio (Ti) se destacam em uma vasta gama

de aplicações. Os alcóxidos derivados do Si (alcoxissilanos) têm mais destaque na odontologia do que os Ti, usado na confecção de apetrechos metálicos para implantes e aparelhos dentários, principalmente na obtenção de materiais com uma melhor propriedade adesiva para serem aplicados nos procedimentos odontológicos.¹¹⁴

A instabilidade hidrolítica dos alcoxissilanos é a propriedade química mais notável para o processo sol-gel. O alcoxissilano mais comum utilizado no processo sol-gel é o tetraetilortossicato (tetraetoxissilano), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, no qual tem os grupos RO^- hidrolisados para formar grupos silanóis ($\text{Si}(\text{OH})_4$). O processo sol-gel é governado pelo mecanismo de hidrólise dos grupos alcóxi e condensação dos grupos silanóis. A figura 10 ilustra simplificada o mecanismo de hidrólise e condensação de alcoxissilanos. Quanto maior o número de grupos alcóxi em torno do centro metálico maior será susceptibilidade para o ataque de um nucleófilo (água).¹¹⁵

Figura 10 - Mecanismo de hidrólise e condensação de alcoxissiloxanos.

Fonte: Autoria própria

O efeito de polarização do Si pela elevada eletronegatividade do oxigênio facilita a interação do mesmo com moléculas de água. Essa interação ocorre via mecanismo de reação

de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). No S_N2 a molécula de água se aproxima do Si para formar um estado de transição, a ligação silício-alcóxi passa para um estado transiente, e a abstração do H da água é responsável pela continuação do mecanismo de obtenção de silanol reativo, como subproduto álcool e água. A hidrólise e condensação de alcoxissilanos pode ser realizada em meio ácido ou básico para aumentar a velocidade de reação.¹¹⁶

Na hidrólise ácida, o hidrônio ataca o grupo alcóxi para facilitar a interação silício-água, já na hidrólise básica, a hidroxila ataca diretamente o Si e induz a liberação de um alcóxi que reage com H_2O para forma um álcool (figura 10). A reação de condensação é similar à hidrólise, quando ocorre envolvendo grupos silanóis é denominada de oxalação, ao passo que, interações que produzam alcóxi é chamada de alcoxilação (figura 10). A hidrólise e condensação de alcoxissilanos ocorrem simultaneamente e desencadeia um processo de formação de ligações do oxigênio entre dois átomos de silício ($\equiv Si-O-Si \equiv$). Essas ligações são responsáveis pela formação de cadeias curtas, oligoméricas e poliméricas ou até mesmo um condensado de $\equiv Si-O-Si \equiv$ que dão origem a partículas. A velocidade de formação das ligações $\equiv Si-O-Si \equiv$ é regida pelo potencial hidrogeniônico (pH), teor de umidade, efeito indutivo e impedimento estérico.¹¹⁷

Em meio ácido ($pH \leq pH_{Iso}$, isoeletrico da silica) o processo sol-gel é conduzido pela hidrólise. Neste caso, a condensação é dificultada pela protonação dos silanóis, ao mesmo tempo que pode ocorrer a despolimerização das ligações $\equiv Si-O-Si \equiv$ (sol). Nesta condição, são formados nano-objetos, agregados condensados e no máximo oligômero. Para $pH \geq pH_{Iso}$ o mecanismo sol-gel é dominado pela condensação, onde o processo de polimerização desencadeia a formação de estruturas lineares, ramificadas e entrecruzadas. O elevado número de ligações $\equiv Si-O-Si \equiv$ se interconecta formando uma rede polimérica tridimensional (gel).¹¹⁸ Dessa forma, o controle do processo de hidrólise e condensação pode ser utilizado para obter filmes estruturados.

2.9 Filmes produzidos pelo processo sol-gel

O método sol-gel viabiliza a produção de alguns tipos filmes pela facilidade de processamento e baixa temperatura operacional. O método consiste na deposição do sol sobre um substrato por intermédio de técnicas apropriadas. A exposição do sol ao ar e umidade do meio dá início ao mecanismo reacional de hidrólise e condensação. O processo de gelificação

para obtenção do filme é acompanhado pela secagem e às vezes por cura do gel. A cura pode ser a densificação, maior compactação das estruturas poliméricas tridimensionais, a qual moléculas orgânicas pequenas e água são eliminadas. O processo de cura pode ser aumentado por sinterização.¹¹⁹

A figura 11 representa o procedimento de obtenção e aderência de filmes pelo método sol-gel. Para aumentar a adesão de filmes provenientes de alcoxissilanos, a superfície do substrato deve receber um tratamento que promova a produção de grupos hidróxido. Estes interagem com os silanóis por eliminação de água e formação da ligação substrato-filme. Os tratamentos de aspersão de plasma, jateamento de areia, decapagem ácida e anodização são utilizados para modificar a superfície de titânio/liga de titânio aplicados em implantes dentários.¹²⁰

Figura 11 - Formação de filme e adesão de alcoxissiloxanos sobre substrato metálico.

Fonte: Autoria própria

As principais técnicas utilizadas para a deposição e formação de filmes são a aspersão (spray coating), imersão (dip coating), rotação (spin coating) e espalhamento (casting). Para agregar novas propriedades físicas, químicas e biológicas em filmes poliméricos são adicionadas nanopartículas.

2.10 Interação de nanopartículas com matrizes poliméricas

A introdução ou formação de nanopartículas na rede polimérica de matrizes orgânicas e materiais híbridos (compósitos) pode ocasionar mudanças na estrutura química que a compõe. São considerados como nanopartículas, aquelas que compreendem uma faixa de diâmetro entre 1 e 100 nm. As propriedades físicas e químicas exibidas por partículas com dimensões bem reduzidas podem diferir quando comparado com as que se encontram na escala micro/macrosscópica. Diversos fatores são responsáveis pelas mudanças nas propriedades de compósitos, a formação de ligações nanopartículas-composto e ampliação da compatibilidade química são uns dos fatores que desencadeiam o sinergismo do compósito. Outro fator é modificação das características de superfície, a coordenação de metais que geram nanopartículas pode expor um número equivalente de partículas na superfície e no interior.¹²¹

As nanopartículas presentes em superfície apresentam reatividade diferenciada das encerradas na matriz, pois estão mais propensas a interagir com o meio que as envolvem. As propriedades dos compósitos aliadas à versatilidade de modulação das características destes, amplia os horizontes de novas aplicações. Vários métodos podem ser utilizados para sintetizar compósitos, e.g., sol-gel. Todavia, o enfoque maior está nas propriedades que poderão ser fornecidas pela carga inorgânica, então, os métodos de sínteses de nanopartículas são extremamente importantes para obtenção de compósitos com propriedades únicas. Neste viés, os métodos utilizados são de natureza física e química. O físico consiste em subdividir metais/partículas até escala nanométrica, a exemplo, moagem, enquanto, o químico se concentra no processo de redução, crescimento e controle da morfologia das partículas.¹²²

Dentre os métodos químicos disponíveis, a redução por agentes redutores, fotoquímico e sonoquímico são os mais utilizados. Para controlar o processo de nucleação e aglomeração são aplicados no meio reacional, reagentes estabilizantes, tais como, hidróxido de amônio, citrato de sódio e polivinilpirrolidona (PVP). Em alguns casos, matrizes poliméricas desempenham a função de agente redutor e estabilizante.¹²³

A redução química de sais inorgânicos é a metodologia comumente utilizada para sintetizar nanopartículas. A qual consiste na redução de cátions por agentes redutores, sendo o mais comum o borohidreto de sódio (NaBH_4), em meio reacional aquoso ou não aquoso. As fases de nucleação, crescimento e aglomeração são características da formação de nanopartículas coloidais. As nanopartículas em sistemas coloidais (1 nm - 1 μm) geralmente

são insolúveis, isso é importantíssimo, pois facilita a separação em meios fluidos por métodos físicos (centrifugação e evaporação). O processo de difusão dos núcleos na fase de crescimento é um fator limitante da aglomeração, onde a temperatura, viscosidade e gradiente de concentração são imprescindíveis para controlar a velocidade de crescimento das nanopartículas. Os núcleos tendem a se agregar para formar estruturas termodinamicamente estáveis. Para evitar a aglomeração são adicionados estabilizantes que promovem impedimento estérico e repulsão eletrostática. Estes têm a função de atuarem como agentes passivantes impedindo o contato dos mesmos.¹²⁴

A redução sonoquímica é um método baseado na utilização do fenômeno físico de cavitação acústica, o qual provoca perturbações no sistema químico durante o tempo de sonicação. O processo de propagação de ondas sonoras desencadeia a formação, expansão e colapso de microbolhas. Estas são a força motriz para obtenção das nanopartículas, quando as microbolhas alcançam um tamanho máximo tendem a implodir liberando energia. A temperatura e a pressão são extremamente relevantes para geração de gradientes, os quais associados às propagações sonoras induzem a formação de radicais responsáveis pela redução.¹²⁵

A redução fotoquímica é um método que utiliza radiação ionizante para reduzir íons metálicos por formação de radicais livres. Um número elevado de compostos são excitados e sofrem oxirredução e/ou gera radicais. Provavelmente, este método seja o mais vantajoso, pois há uma maior probabilidade de formar nanopartículas monodispersas, ser independente da viscosidade e versátil para a aplicação em diversos tipos de sistema, e. g., geração de nanopartículas *in situ*. A intensidade de radiação, tempo de exposição, temperatura, quantidade de precursor e concentração de sítios ativos são primordiais para controlar o tamanho e morfologia das nanopartículas.¹²⁶ Um esquema do método é representado na figura 12, onde os cátions Ag^+ são reduzidos sob irradiação ultravioleta diretamente na matriz.

Figura 12 - Ilustração do método fotoquímico para obtenção de nanopartículas *in situ*.

Fonte: Autoria própria

Os fenômenos de adsorção e absorção podem ser utilizados para incorporar íons na superfície e no interior de matrizes poliméricas.

2.11 Sorção de cátions para geração de nanopartículas

A sorção é caracterizada pela ocorrência de dois fenômenos simultâneos, adsorção e absorção. A adsorção transcorre primeiro por se tratar de um fenômeno de superfície, enquanto, a absorção é regida pela difusão das espécies químicas para o interior do adsorvente/absorvente. Na adsorção as espécies químicas (íons e moléculas) são fixadas por dois processos, fisissorção e quimissorção. Valores de energia livre de adsorção (ΔG_{Ads}^o) maiores ou igual a -20 kJ/mol corresponde a um processo fisissortivo, enquanto, valores menores ou igual -40 kJ/mol a um processo quimissortivo. Para o caso de valores de ΔG_{Ads}^o encontrados entre -20 à -40 kJ/mol, considera-se uma faixa transição entre os dois processos no qual a fisissorção e a quimissorção são concomitantes. Isotermas de adsorção são utilizadas para determinar se o processo é quimissortivo ou fisissortivo.¹²⁷

Dentre os diversos modelos isotérmicos propostos para explicar o mecanismo de adsorção, os de Freundlich, Langmuir e Sips são os mais utilizados. Provavelmente, pela modelagem matemática mais simples e por se tratar das primeiras propostas para explicar o fenômeno de adsorção.

O modelo de Langmuir foi o segundo a postular empiricamente as observações exibidas pelos dados isotérmicos de adsorção. As hipóteses sugeridas por ele foram as seguintes:

- ✓ O fenômeno de adsorção ocorre mediante a interação adsorvato-adsorvente em pontos específicos, denominados de sítios ativos de adsorção.
- ✓ A superfície do adsorvente contém um número limitado de sítios ativos de adsorção, onde cada sítio pode adsorver apenas uma espécie química (Adsorvato).
- ✓ A interação adsorvato-adsorvente gera uma única camada superficial, portanto, a quantidade máxima adsorvida produz uma monocamada denominada de capacidade máxima de adsorção.
- ✓ Durante o processo de adsorção não há interferência na interação espécie química-sítio com outros sítios e espécies químicas vizinhas, o processo é independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na vizinhança.
- ✓ O grau de recobrimento não depende da entalpia de adsorção, desta maneira, os sítios são todos energeticamente homogêneos e distribuídos uniformemente.
- ✓ Na condição de equilíbrio, a fração de sítios ocupados é regida pela temperatura e pressão (concentração), onde a relação extraída é a razão entre o número de espécies adsorvidas e o número total de sítios.
- ✓ Para uma determinada temperatura, a velocidade de adsorção depende da concentração do adsorvato e número de sítios disponíveis.
- ✓ O grau de cobertura (θ) depende da taxa de espécies adsorvidas e da velocidade de dessorção das mesmas.

As considerações feitas por Langmuir são representadas pelo modelo matemático contido na equação 10.¹²⁸

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{M\acute{a}x} K_L C_{Eq}}{1 + K_L C_{Eq}} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo Γ é quantidade de espécies adsorvidas por unidade de massa do adsorvente (mol/g), $\Gamma_{M\acute{a}x}$ é capacidade máxima adsorção (mol/g), K_L é a constante de Langmuir (L/mol) e C_{Eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mol/L).

O modelo proposto por Freundlich considera que os sítios ativos de adsorção são energeticamente heterogêneos. O modelo adota uma função potencial para os sítios, onde a energia envolvida no processo adsorptivo diminui à medida que os sítios ativos vão sendo ocupados. Empiricamente o decréscimo energético é função da heterogeneidade dos sítios como recobrimento superficial. Outro ponto em ênfase, não há um limite para o número de camadas formadas. Logo, a proposta é adequada para adsorventes com superfície rica em uma diversidade de sítios ativos de adsorção. A equação 11 representa as considerações sugeridas por Freundlich.¹²⁹

$$\Gamma = K_F C_{Eq}^{1/n} \quad \text{Equação 11}$$

Sendo Γ é quantidade de espécies adsorvidas por unidade de massa do adsorvente (mol/g), K_F é a constante de Freundlich (L/g), C_{Eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mol/L) e n é o parâmetro correlacionado com a intensidade dos sítios ativos de adsorção (adimensional).

Em 1948 Robert Sips publicou um trabalho baseado na observação das energias de sítios ativos que envolve a superfície de catalisadores. Ele presumiu a existência de um valor que se define a relação energética dos sítios ativos de adsorção durante o processo adsorptivo de espécies químicas. A estimativa do valor foi realizada com emprego de métodos estatísticos, o resultado se assemelhou a distribuição gaussiana. Desta observação, surgiu uma expressão matemática que engloba as ideias postuladas por Freundlich e Langmuir. O valor estimado foi denominado de fator de heterogeneidade energético dos sítios (m). Se m for igual a 1 (Langmuir), os sítios são energeticamente homogêneos, enquanto, para valores de m entre 0 e 1 (Freundlich), indica uma distribuição heterogênea de energia nos sítios ativos e adsorção. A equação 12 representa as considerações observadas por Sips.¹³⁰

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{M\acute{a}x} K_S C_{Eq}^{1/m}}{1 + K_L C_{Eq}^{1/m}} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo Γ é quantidade de espécies adsorvidas por unidade de massa do adsorvente (mol/g), $\Gamma_{M\acute{a}x}$ é a capacidade máxima adsorção (mol/g), K_S é a constante de Sips (L/mol), C_{Eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mol/L) e m é o fator de heterogeneidade dos sítios de adsorção (adimensional).

Com base nos fundamentos de adsorção, Gonçalves utilizou as superfícies de silicatos organicamente modificados (ormosil, organically modified silicates) contendo ácido 12-tungstofosfórico (HPW) e ormosils incorporados com HPW e nanopartículas de sílica-titânia ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, core@shell) para adsorver cátions Ag^+ . Subsequentemente ao processo de adsorção, as superfícies foram irradiadas durante 10 minutos por fonte de emissão de radiação ultravioleta. HPW e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ são diretamente ou indiretamente responsáveis pelo processo de formação de nanopartículas de prata. A síntese de nanoAg a partir de íons de prata adsorvidos e fotorreduzidos não é procedimento comumente utilizado.¹³¹

Logo, filmes de hidroxietilenodifenilmetano podem ser incorporados com nanoAg e/ou nanopartículas, *in situ* ou *ex situ*, para obter compósitos com propriedades singulares, principalmente, relacionada a propriedade antimicrobiana.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar, caracterizar e desenvolver materiais hidroxiuretânicos com propriedade antibiofilme para o revestimento de superfícies metálicas de dispositivos ortodônticos.

3.2 Específicos

- ✓ Sintetizar ciclocarbonatos com segmentos siloxânicos por rota de fixação de CO₂ (rota ambientalmente correta);
- ✓ Sintetizar hidroxiuretanos por reação de aminólise (rota livre de isocianatos);
- ✓ Modificar o tamanho dos hidroxiuretanos com uma diamina (extensor de cadeia);
- ✓ Produzir hidroxiuretanos terminados com aminossiloxanos;
- ✓ Incorporar nanopartículas nos hidroxiuretanos (nanoAg/nanoZnO);
- ✓ Depositar e avaliar a resistência abrasiva dos materiais hidroxiuretânicos sobre a superfície metálica;
- ✓ Quantificar a atividade antibiofilme dos materiais frente às bactérias *Streptococcus mutans*, *Escherichia coli* e *Enterococcus faecalis*;
- ✓ Determinar a atividade dos materiais hidroxiuretanos contra a formação de biofilme do fungo *Candida albicans*.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Materiais para dispositivos ortodônticos

As sínteses dos materiais são ilustradas pela figura 13. O fluxograma mostra resumidamente as etapas de incorporação de nanopartículas em HUs para revestir as superfícies metálicas que compõem um aparelho ortodôntico.

Figura 13 - Fluxograma de obtenção de HUs incorporados com nanopartículas.

Fonte: Autoria própria

4.1.2 Reagentes para as sínteses dos ciclocarbonatos

Para as sínteses dos ciclocarbonatos denominados de CCMDMS e CCPDMS foram utilizados os seguintes reagentes:

1,3-bis(3-glicidiloxipropil)tetrametildisiloxano, EMDMS (362,61 g/mol, 0,995 g/mL, 97%, CAS: 126-80-7, ABCR), sigla atribuída ao epóxi devido a um único segmento siloxânico $-(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2-$, polidimetilsiloxano diglicidil éter terminado, EPDMS (800 g/mol, 0,99 g/mL, CAS: 130167-23-6, Sigma-Aldrich), 2-etoxietanol, EE (90,12 g/mol, 0,93 g/mL, 99% CAS: 110-80-5, Merck), brometo de hexadeciltrimetilamônio, BHTMA (364,46 g/mol, 96% CAS: 57-09-0, Fluka) e CO_2 (99,99%, Linde gás). Foram utilizados sem purificação prévia.

4.1.3 Reagentes para as sínteses dos hidroxiuretanos

Para a extensão e sínteses dos HUs denominados de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 (2 é referente à dois nitrogênios presente no aminosilano) foram utilizados os seguintes reagentes:

CCMDMS e CCPDMS derivados do EMDMS e EPDMS, respectivamente, 3-(aminometil)-3,5,5-trimetilcicloexilamina, IDA (170,3 g/mol, 0,922 g/mL, 99%, CAS: 2855-13-2, Sigma-Aldrich), sigla com base no nome comercial (isoforono diamina), 3-trietoxisililpropilamina, APTES (221,37 g/mol, 0,946 g/mL, 99%, CAS: 919-30-2, Sigma-Aldrich), sigla de acordo com o nome comercial (3-aminopropiltrietoxisilano), *N*-aminoetil-3-trietoxisililpropilamina, AEPTMS (222,36 g/mol, 1,028 g/mL, 97% CAS: 1760-24-3, Sigma-Aldrich), sigla conforme o nome comercial ([3-(2-aminoetilamino)propil]trietoxisilano). As estruturas da IDA, APTES e AEPTMS, respectivamente, são ilustradas na figura 14.

Figura 14 - Estruturas químicas utilizadas na extensão/formação de HUs.

Fonte: Autoria própria

Em todas as sínteses de HUs foram utilizadas as diaminas e a amina sem nenhuma purificação prévia.

4.1.4 Reagentes para as sínteses dos HUs incorporados com nanopartículas

Para a incorporação de nanopartículas nos HUs denominados de HUMDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS2_{ZnO}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr} (a descrição detalhada das siglas está mais a frente) foram utilizados os seguintes reagentes:

HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 sintetizados na etapa anterior, nanopartículas de zinco comercial (81,39 g/mol, nanopó < 100 nm, CAS: 1314-13-2, Sigma-Aldrich), nitrato

de prata, AgNO_3 (169,87 g/mol, 99% CAS: 7761-88-8, Sigma-Aldrich) e etanol (46,07 g/mol, 0,79 g/mL, 99,9% CAS: 64-17-5, Panreac). Foram utilizados da forma como recebidos.

4.1.5 Reagentes para os ensaios microbiológicos

Para a realização dos procedimentos microbiológicos foram utilizadas as bactérias *Streptococcus mutans* UA 159, *Escherichia coli* ATCC 25922 e *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 e o fungo *Candida albicans* ATCC 18804. Para o cultivo foram utilizados tampão salino de fosfato (PBS, Phosphate Buffered Saline), mistura de sais de sódio e potássio (NaCl , Na_2HPO_4 , KCl e KH_2PO_4), e caldo da infusão coração-cérebro (BHI, Brain Heart Infusion). Como principais materiais foram utilizados microtubos, tubos falcon e placas de Petri e 6 poços esterilizadas.

4.1.6 Tratamento e revestimento dos substratos

Para a obtenção dos revestimentos foram utilizadas plaquetas de vidros e aço-inox (25x10x1 mm aproximadamente) como substrato. Os substratos de vidro foram lavados e tratados com uma solução de hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio e água (1:1:5 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), denominada de RCA. Para os substratos de aço inoxidáveis foram realizados dois tratamentos (físico e químico). No tratamento físico, as placas foram lavadas e lixadas com lixa d'água 600, e o acabamento para suavizar a superfície foi realizado com lixa d'água 1200 e alumina 0,05 μm . No tratamento químico, as placas foram imersas por 1 hora em solução piranha (1:4 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$), posteriormente, foram sonicadas sequencialmente por 30 minutos em água destilada, etanol e cetona. Todos os substratos após lavagem e tratamentos foram secos sob fluxo de nitrogênio.

Os substratos foram revestidos via dip coating, 30 s de imersão com velocidade de descida 150 cm/s e subida igual a 15 cm/s, onde o volume total (V_T) foi 6 mL, considerando-se a soma dos volumes de CC (1 g/mL) e aminas utilizados na síntese de HU e etanol para diluição, ou pelo espalhamento de 30 μL de solução/dispersão viscosa ($V_T = 3 \text{ mL}$, composto + etanol). Após a imersão ou recobrimento, todos os substratos revestidos são secados a 60 °C por 12 horas ou 150 °C por 3 horas.

4.1.7 Teste de escovação

Para averiguar a resistência dos filmes a abrasão, aproximadamente foram submetidos a 835, 5.000, 10.000, 20.000 e 30.000 ciclos de escovação, equivalentes à 1, 6, 12, 24 e 36 meses de escovação. Os substratos revestidos foram fixados dentro do porta-amostra acrílico da máquina de escovação. Para simular o procedimento de higienização bucal foram utilizadas cabeças de escovas dentais, Oral B Indicator 40 Soft (cerdas de nylon macias), fixadas com cola quente em suportes metálicos e dentifrício colgate máxima proteção anti-cárie na proporção 1 para 3 de água. Os movimentos realizados pela máquina foram lineares com velocidade de 250 movimentações por minuto sob carga axial estática de 0,20 kg. Este procedimento condiz com uma rotina de higienização.

Os filmes depositados nos substratos metálicos para o teste de escovação têm a dimensão de 5x10 mm, aproximadamente. O comprimento de 5 mm foi utilizado para estimar a espessura do filme antes e após a escovação por perfilometria. As medidas perfilométricas foram feitas no lado esquerdo, centro e lado direito do substrato revestido. A agulha do perfilômetro, Dektak 150 (Veeco), percorreu 7 mm para transpor o filme. O procedimento foi realizado em triplicata.

4.2 Técnicas de caracterização

4.2.1 Espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada

Para identificar as estruturas químicas e o tempo de formação dos CCs e HUs. O espectrômetro IRAffinity-1S (Shimadzu) localizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) foi utilizado com a configuração espectral de 650 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 espectros. Para medir quantitativamente os produtos obtidos foi utilizado a espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada ao modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR, Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos com a deposição do analito em porta-amostra de seleneto de zinco (ZnSe).

4.2.2 Espectroscopia no ultravioleta e visível

Para identificar a formação de nanoAg nos HUs. O espectrômetro V-630 (Jasco) localizado na CAQI-IQSC foi utilizado com a faixa de comprimento de onda entre 300 e 800 nm. Placas de vidro tratadas com RCA (branco) e revestidas foram utilizadas para mensurar a banda de ressonância plasmônica das nanoAg.

4.2.3 Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

Para quantificar a capacidade de sorção de Ag^+ pelos HUs e dessorção de Ag^+ e Zn^{2+} pelos HUs com nanoAg/nanoZnO. O espectrômetro ICPE 9800 (Shimadzu) localizado na Central Analítica de Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) foi utilizado operando nas condições de 1200 W de rádio frequência, vazão do fluxo de argônio 10 L/min, vazão do fluxo de nebulização 0,7 L/min e tempo de exposição 30 s. A quantificação do Ag^+ e Zn^{2+} foi realizada no modo de observação axial e radial.

4.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Para identificar e quantificar a formação dos CCs, CC-HUs e HUs. O espectrômetro 500/54 premium shielded (Agilent) localizado na CAQI-IQSC foi utilizado com frequência de operação de 499,8 MHz para o núcleo de hidrogênio (^1H) e 125,7 MHz para o núcleo de carbono (^{13}C). Para a integração dos espectros foi utilizado como referência os sinais do clorofórmio deuterado (CDCl_3), 7,26 ppm para ^1H e 77,16 ppm para ^{13}C .

4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Para identificar a composição elementar e a razão dos HUs e HUs com nanopartículas. O espectrômetro ESC+ (ScientaOmicron) localizado no grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) foi utilizado com uma câmara de ultra vácuo (10^{-9} Pa), analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) e excitação de elétrons por radiação monocromática ($\text{Al}_{K\alpha}$ 1486,6 eV). Os espectros de alta resolução foram obtidos com energia constante de 20 eV e passo de 0,05 eV. O pico do

C1s (284,6 eV) foi utilizado como referência para o ajuste nos percentuais atômicos de todas amostras.

4.2.6 Difração de raios-X

Para identificar a fase e cristalinidade dos HUs/nanoAg/nanoZnO. O difratômetro D8 Advance (Bruker) localizado na CAQI-IQSC foi utilizado operando a 40 kV, tempo de irradiação de 0,4 s e velocidade de varredura de 0,03°/min. A faixa de ângulo de Bragg (2θ) utilizada compreendeu os valores entre 5 e 85°. As amostras foram preparadas na forma de filmes revestindo a superfície de placas de vidro e macerada.

4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão

Para identificar a forma e tamanho das nanoAg. O microscópio JEM-2100 (Jeol) localizado na CAQI-IQSC foi utilizado com modo de operação máximo de 200 kV, filamento de LaB₆ e resolução de 0,19 nm. As amostras foram diluídas 20 vezes com etanol, em seguida, depositadas em grades de cobre e secas a temperatura ambiente.

4.2.8 Análise termogravimétrica

Para identificar qual a máxima temperatura que pode ser submetido os HUs e HUs incorporados com nanopartículas para cura térmica. O analisador termogravimétrico TGA-50 (Shimadzu) localizado na Afinko soluções em polímeros foi utilizado com uma razão de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As amostras foram submetidas a faixa de temperatura entre 25 e 800 °C.

4.2.9 Energia superficial e ângulo de contato

Para mensurar a energia superficial e hidrofobicidade dos CCs, HUs e HUs com nanopartículas. O tensiômetro OneAttension Theta (Biolin Scientific) localizado na CAQI-IQSC foi utilizado com volume constante do líquido. Para estimar a energia superficial foi aplicado o método da gota estática. Os líquidos utilizados nas mensurações foram água, 72,8

mN/m de tensão superficial (50,2 mN/m, polar e 22,6 mN/m, dispersiva), etanol, 21,4 mN/m (2,6 e 18,8 mN/m) e metanamida, 58,2 mN/m (22,2 e 36,0 mN/m). Para cada amostra foi realizada três medidas de ângulo de contato para a determinação da hidrofobicidade e energia livre de superfície dos compostos.

4.3 Sínteses e análise microbiológica

4.3.1 Sínteses de ciclocarbonatos por fixação de CO₂

A síntese do CCMDMS ou CCPDMS foi realizada em um reator tipo autoclave com capacidade para 100 mL. Misturou-se 19,6 g de epóxi com 3% mol de BHTMA no recipiente do reator e dissolveu-se em 20 mL de EE, em seguida, o recipiente foi devidamente acomodado no reator com a manta pré-aquecida, e o sistema foi purgado com CO₂ por 10 minutos, sendo o tempo reacional contabilizado quando o sistema se encontrava sob pressão de 1 MPa, temperatura de 100 °C e agitação na ordem de 300 rpm. Após 8 horas de reação, o sistema foi resfriado e despressurizado, o produto obtido (CCMDMS ou CCPDMS) foi purificado com água e acetato de etila (1:3 v/v), após a separação da água com a fase imiscível, o solvente (CH₃COOCH₂CH₃) foi evaporado. A análise por titulação Karl Fischer foi realizada para verificar a ausência de água nos produtos.

Para verificar o tempo máximo necessário para a obtenção do CCMDMS e do CCPDMS foram realizadas curvas cinéticas extraíndo-se alíquotas no intervalo de 0 a 10 horas de reação (0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 600 min). As alíquotas extraídas do reator foram armazenadas em tubos de 2 mL e as leituras de ATR-FTIR foram realizadas posteriormente às coletas das amostras (aproximadamente 12 horas após o início da reação).

4.3.2 Extensão e sínteses de hidroxiuretanos

O processo para aumentar o tamanho dos HUs foi realizado com IDA. Para o CCMDMS reagiu-se 1,6 mmol de CCMDMS com 0,8 mmol de IDA, já para o CCPDMS foram colocados para reagir 1,0 mmol de CCPDMS com 0,5 mmol de IDA. Esses valores foram utilizados para manter a massa final dos HUs aproximadamente igual.

Para finalizar a síntese dos HUs foram utilizados os aminosilanos APTES e AEPTMS. Para o CC-HU do CCMDMS foi adicionado ao meio reacional 1,6 mmol de APTES, enquanto, para o CCPDMS foram adicionados 1,0 mmol de APTES ou AEPTMS. As três HUs (HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2) foram sintetizadas em frascos de vidro previamente limpos com solução piranha e purgados com nitrogênio. Os CCs foram pesados e imersos em banho de silicone à 50 °C para pré-aquecer o sistema reacional, após quinze minutos, as amins foram pipetadas e inicia-se a adição no CCMDMS ou CCPDMS a 750 rpm em tempos determinados cineticamente.

Tanto para extensão quanto para finalização dos HUs foram realizados experimentos cinéticos. Para minimizar os erros experimentais de coleta de amostras, as massas dos CCs foram aumentadas para um valor equivalente 10 mmols de CCMDMS e CCPDMS (50 °C e 750 rpm). As alíquotas foram extraídas no intervalo de 0 a 5 horas de reação (0, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 min). As leituras de ATR-FTIR para determinar o tempo cinético de formação foram realizadas imediatamente após à coleta das amostras.

4.3.3 Incorporação de nanopartículas e obtenção dos filmes

Para incorporar nanoAg nos HUs foram utilizados dois métodos de redução dos íons Ag^+ , fotorredução e redução assistida pela matriz. A fotorredução consiste em reduzir Ag^+ à Ag^0 por radiação eletromagnética, enquanto, a redução assistida pela matriz se respalda na atuação de grupos redutores/indutores de espécies redutoras presente na matriz.

Para fotorredução foi adicionado 10% em massa de nanoZnO ao sistema reacional, posteriormente, foi adicionado 1,73 mL de etanol e aplicado ultrassom por 1 hora para melhorar a dispersão do nanoZnO na rede molecular dos HUs (HU-ZnO). Em seguida, espalha-se 30 μL nos substratos, deixa-se o solvente evaporar por 12 horas e seca-se posteriormente. Após a secagem, os substratos revestidos são imersos em 5 mL de solução aquosa de AgNO_3 10 mmol/L por 12 horas. Transcorrido o tempo, os substratos foram retirados e imersos três vezes em água deionizada para retirar íons Ag^+ não sorvidos, em seguida, passou-se fluxo de nitrogênio para remover as gotículas de água que ficam sobre a superfície. Os substratos foram colocados em porta-amostras para irradiação a 10 cm da fonte luminosa (HU-ZnO/Ag).

Os filmes obtidos de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 para esse método foram denominados de HUMDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS2_{ZnO} e HUPDMS2_{Irr}.

Para redução assistida pela matriz foi adicionado 0,6 mL de uma solução etanólica 50 mmol/L de AgNO_3 seguido da adição de 1,13 mL de etanol ao sistema reacional. Após uma hora de interação matriz-etanol-Ag foi espalhado 30 μL sobre o substrato. Os substratos revestidos foram colocados para evaporar o solvente e secados em seguida ($\text{HU-Ag}_{\text{Col}}$). Os filmes obtidos de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 segundo essa metodologia foram chamados de $\text{HUMDMS}_{\text{Col}}$, $\text{HUPDMS}_{\text{Col}}$ e $\text{HUPDMS2}_{\text{Col}}$.

Os filmes via imersão dos substratos (dip coating) foram feitos com adição de mais 3 mL de etanol e duplicação do volume da solução alcoólica. Estes foram utilizados em alguns testes e medidas da banda plasmônica das nanoAg.

4.3.4 Influência do pH e capacidade de sorção e dessorção de cátions

Para verificar o efeito do pH na capacidade de sorção de íons Ag^+ dos filmes de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 foi realizado um estudo do pH e isothermas no pH com melhor valor de sorção. Os pHs avaliados foram 4, 5, 6, 7, 8 e 9, enquanto que, as concentrações de Ag^+ para as isothermas foram 0,10, 0,50, 1,00, 5,00, 10,00 mmol/L (25 °C). A quantificação foi feita por meio da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

Também foi utilizado ICP-AES para mensurar a dessorção de Ag^+ e Zn^{2+} dos filmes de $\text{HUMDMS}_{\text{Irr}}$, $\text{HUPDMS}_{\text{Irr}}$, $\text{HUPDMS2}_{\text{Irr}}$, $\text{HUMDMS}_{\text{Col}}$, $\text{HUPDMS}_{\text{Col}}$ e $\text{HUPDMS2}_{\text{Col}}$. A cinética de dessorção foi realizada no intervalo de zero a um mês (0, 1, 6, 12, 24, 168, 360 e 720 h). O processo de dessorção foi realizado PBS, o valor de pH aproximadamente neutro (pH = 7,3), comumente utilizado em meios de cultura para estabilizar o pH e simular o meio isotônico da boca.

Para determinar a quantidade de cátions sorvida e dessorvida foi utilizada a equação 13. O módulo foi aplicado para que a equação seja utilizada para ambos os processos, ou seja, não precisa modificar a equação para a utilização no processo de sorção ou vice-versa.

$$\Gamma = |[Sol] - [Sol]_o|v/m \quad \text{Equação 13}$$

Sendo Γ ($\mu\text{mol/g}$) representa a quantidade sorvida ou dessorvida, $[Sol]$ (mmol/L) e $[Sol]_o$ (mmol/L) são as concentrações final e inicial da solução, v (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do filme.

Os substratos foram pesados antes e após o processo de recobrimento para determinar a massa do filme. Todos os substratos revestidos foram imersos em 5 mL de solução.

4.3.5 Análise microbiológica

Os ensaios de formação de biofilme de *Streptococcus mutans*, *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* e *Candida albicans* foram realizados com placas de aço inoxidável tratadas fisicamente e revestidas por espalhamento. Todos os microrganismos foram cultivados em BHI por 18 horas em estufa com agitação orbital à 37 °C. A suspensão para inoculação foi preparada com PBS para uma turbidez do inoculo de 0,70 (600 nm). Este valor foi padronizado para um número de unidades formadoras de colônias (UFC/mL) entre 10^7 e 10^8 .

Em placas de 6 poços foram vertidos 5 mL dos inoculados, em seguida, acrescentados os corpos-de-prova e levados a incubação na mesma temperatura em estufa bacteriológica por 48 horas. Para o plaqueamento, os corpos-de-prova foram imersos três vezes em PBS e colocados em tubos falcon preenchidos com 5 mL de PBS, imediatamente, agitado por vórtex durante 1 min, contiguamente, sonificado por mais 1 min para a recuperação dos microrganismos.

A viabilidade das linhagens foi feita através do teste de microgotas, adição de 10 µL à placa com BHI. Partindo do conteúdo recuperado, foram retiradas alíquotas sequenciadas de 100 µL para produzir diluições seriadas de 10^{-1} a 10^{-4} . Em seguida, foram retiradas 4 alíquotas de 10 µL de cada diluição e depositadas em quadrantes na placa de ágar BHI. Finalizadas as deposições, as placas foram incubadas a 37°C por 24 h de forma estática. Por fim, a contagem foi feita à olho-nu, sem auxílio de equipamento, marcando-se as colônias com marcador permanente sobre o fundo da placa. Para as diluições foram considerados viáveis ao método, somente, quadrantes contendo no mínimo 5 e no máximo 50 colônias.

Para todos os dados obtidos foram aplicados os testes estatísticos ANOVA, paramétrico ($p < 0,05$), e Kruskal-Wallis, não paramétrico ($p < 0,05$). Se as diferenças estatísticas previstas pelos testes forem significativas, aplicam-se os testes de Tukey (ANOVA) e Mann-Whitney (Kruskal-Wallis) para avaliar diferenças entre pares amostrais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sínteses de bis(ciclocarbonatos) por fixação de CO₂

A formação do CCMDMS e CCPDMS consiste na reação de cicloadição de CO₂ ao anel epóxi do EMDMS e EPDMS, respectivamente. A reação de formação transcorre na presença de catalisador (BHTMA), foi utilizado para abrir o anel epoxídico e gerar um nucleófilo (EMDMS⁻ ou EPDMS⁻, intermediário) que facilita o ataque ao eletrófilo (CO₂) formando o CC. A figura 15 ilustra resumidamente o processo de formação dos CCs catalisado por BHTMA. O Br⁻ do BHTMA ataca preferencialmente o carbono menos impedido (S_N2), em seguida, ocorre o ataque ao CO₂ pelo alcóxido formado na etapa S_N2.

Figura 15 - Mecanismo simplificado da síntese de CCs com segmento central siloxânico. Os grupos ou moléculas que participam do processo reacional foram ilustrados em cores.

Fonte: Autoria própria

Atualmente, há um grande empenho da comunidade científica para minimizar os efeitos danosos provocados pelo lançamento de CO₂ na atmosfera. A síntese de ciclocarbonatos pode ser uma alternativa viável para capturar CO₂. Todavia, apenas a captura de CO₂ não é suficiente para incentivar a produção em larga escala de CCs. A possibilidade de obtenção de materiais versáteis a partir de CCs justificaria uma elevada produção industrial, tendo em vista que os CCs seriam utilizados como precursores de sínteses de materiais e não exclusivamente como capturadores de CO₂.^{132, 133}

O uso de catalisadores para aumentar o grau de conversão e consequentemente o rendimento de CCs é amplamente discutido na literatura. Sais de amônio quaternário são comumente utilizados para catalisar a reação de cicloadição do CO₂ em oxiranos (epóxi). Dentre os haletos de amônio, o mais conhecido e considerado padrão é o brometo de tetrabutilamônio. A atividade catalítica dos sais é determinada pela nucleofelicidade e habilidade do ânion de abandonar o grupamento alcóxido durante a formação do CC, entretanto, a nucleofelicidade sobrepuja o caráter abandonador do íon haleto. Neste caso, a ordem de atividade catalítica dos haletos de amônio na ausência de solventes ou na presença de solventes apróticos é Cl⁻ > Br⁻ > I⁻. Além dos efeitos nucleofílico e abandonante dos ânions haletos, a estrutura dos cátions também é importante na reação catalítica de cicloadição de CO₂.¹³⁴

O mecanismo de formação de CCs pela reação de cicloadição de CO₂ ao anel epóxi é ilustrado pela figura 16. O mecanismo mostra que a cicloadição envolve três estados de transição (ET1, ET2 e ET3) e dois intermediários (I₁ e I₂). O processo transcorre primeiramente com a interação do brometo de amônio e oxirano (ET1) para formar o I₁, em seguida, o I₁ interage com CO₂ (ET2), não mostrado na figura 16, para produzir o I₂ que vai interagir internamente (ET3) para formar o CC. Na etapa de ET1 para I₁, ressalta-se o domínio da nucleofilicidade na atividade catalítica dos haletos de amônio. Para as etapas de ET2 ao produto, o caráter abandonador do haleto é importantíssimo para o prosseguimento da cicloadição do CO₂.^{135, 136}

O catalisador brometo de tetraetilamônio (BTEA) utilizado por Aguiar para a síntese de CCPDMS foi substituído pelo BHTMA.¹¹⁰ Tal substituição ocorreu devido a maior facilidade de separação do catalisador por filtração (após a eliminação do EE), pois o BHTMA não é miscível com o acetato de etila. Outra vantagem, verificou-se pela possibilidade de reintrodução do BHTMA recuperado na síntese do CC, assim, o processo cíclico do catalisador representado na figura 16 estará sendo aplicado. Nesta etapa, além de algum efeito catalítico da estrutura do cátion amônio, há também o efeito de solubilidade que é de grande importância na

recuperação do catalisador, desta forma, um dos princípios da química verde (reutilização) foi aplicado.

Figura 16 - Mecanismo de cicloadição de CO₂ em oxiranos catalisado por brometo de amônio.

Fonte: Autoria própria

5.2 ATR-FTIR na determinação de CCs obtidos por fixação de CO₂

Para acompanhar a formação de CCs a partir da fixação de CO₂ em oxiranos foi utilizado a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada ao modo de reflexão total atenuada. Leite comparou esta técnica com a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foi comprovado que a ATR-FTIR pode ser utilizado na quantificação de CCs.¹³⁶

A formação do CCMDMS e CCPDMS foi verificada pelo aparecimento do pico referente aos modos vibracionais de carbonilas ($\nu_{C=O}$) em carbonatos orgânicos cíclicos. A obtenção dos CCs foi monitorada pelo aumento de intensidade do pico carbonílico, $\nu_{C=O}$ em torno de 1800 cm⁻¹.²⁷ A figura 17 mostra a sobreposição dos espectros de ATR-FTIR dos

oxiranos puros e dos ciclocarbonatos purificados. O estiramento $\nu_{C=O}$ apresentou um deslocamento de 8 cm^{-1} entre CCMDMS e CCPDMS (figura 17). O fato pode estar relacionado ao maior número de moléculas de CCMDMS empacotadas em um mesmo volume amostral. Consequentemente, uma elevada densidade molecular modifica os modos vibracionais das moléculas.

Figura 17 - Espectros de ATR-FTIR da conversão do (a) EMDMS para CCMDMS e (b) EPDMS para CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

5.3 Cinética de formação de CC

Para determinar o tempo de finalização das sínteses do CCMDMS e CCPDMS, foram realizados experimentos cinéticos. O tempo de 8 horas síntese para o CCPDMS foi utilizado por Aguiar e colaboradores nas seguintes condições: 12,42 mmol de EPDMS, 1% em massa de BTEA, 150 °C, 1,1 MPa e 40 mL de EE.^{27, 112} Essas condições neste trabalho foram mudadas para 24,5 mmol de EPDMS, 3% em mol de BHTMA, 100 °C, 1,0 Mpa e 20 mL de EE. A modificação foi realizada para melhorar a coloração do produto obtido, a elevação de temperatura aumenta a possibilidade de reações paralelas. Essas condições fornecem CCs com fins estéticos para área de odontologia. Além disso, não foi encontrado relatos na literatura da síntese do CCMDMS.

A formação do CCMDMS e do CCPDMS foi monitorada pelo aumento de intensidade do pico carbonílico. A figura 18 mostra o perfil cinético dos espectros de ATR-FTIR para determinação do tempo de síntese do CCMDMS e do CCPDMS. O tempo cinético de formação dos CCs foi determinado pela integração da área dos picos carbonílicos.

Figura 18 - Determinação do tempo cinético de formação para o (a) CCMDMS e (b) CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

A figura 19 ilustra os perfis cinéticos das sínteses do CCMDMS e CCPDMS. De acordo com o perfil cinético observado na figura 19, os tempos necessários para sintetizar os CCs foram 4 e 7 horas de reação para o CCMDMS e CCPDMS, respectivamente. No entanto, o tempo de 8 horas foi mantido para o CCPDMS e para o CCMDMS acrescentado 1 hora ao tempo determinado cineticamente.

Figura 19 - Perfil cinético das áreas integradas do pico carbonílico do (a) CCMDMS e (b) CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

O CCMDMS e o CCPDMS foram lavados com água e acetato de etila para retirar o BHTMA. Para a utilização dos CCs nas sínteses de HUs foi determinado o teor de água no CCMDMS e CCPDMS por titulação. Os valores obtidos após a purificação mostraram ausência de água, 0,01 – 0,05%, dentro do erro experimental do equipamento Karl Fischer.

O grau de conversão determinado por ATR-FTIR após a extração do BHTMA com a utilização de uma curva analítica (figura 1A, apêndice). Os valores de conversão foram 99% para o CCMDMS e 90% para o CCPDMS. O rendimento obtido por gravimetria foi de $96,3 \pm 1,1\%$ para o CCMDMS e $95,1 \pm 1,8\%$ para o CCPDMS.

5.4 Identificação de CCs via cicloadição de CO₂ por ressonância magnética nuclear

As estruturas apresentadas na figura 20 foram utilizadas para identificar e determinar a formação de CCs via reação de cicloadição do CO₂ em oxiranos por ressonância magnética nuclear (RMN). Todas as estruturas moleculares apresentadas na figura 20 contêm simetria, assim, só uma parte da molécula é numerada para identificação e quantificação das moléculas por RMN ¹H e RMN ¹³C.

A técnica de RMN também foi utilizada para estimar a cadeia siloxânica no EPDMS e CCPDMS, já que, o EPDMS é uma mistura de diglicidil éter com cadeias siloxânicas variadas. O número de segmentos siloxânicos foi determinado por Aguiar com as técnicas de cromatografia por permeação em gel (GPC) e espectrometria de massa por ionização e dessorção a laser assistida por matriz: tempo de voo (MALDI-TOF-MS), o número de –(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂– considerados foi dez.¹¹⁰ Neste trabalho utilizou-se os espectros quantitativos do EMDMS, CCMDMS e EPDMS para estimar esse valor.

A reação de cicloadição de CO₂ ao anel oxirânico promove a obtenção de sinais característicos representados pelo deslocamento químico (δ ppm). O deslocamento químico é regido principalmente pelo ambiente químico no entorno do elemento químico. A análise dos espectros de RMN neste trabalho começou-se primeiramente pelo ¹³C, posteriormente o ¹H, pelo simples fato dos hidrogênios sofrerem acoplamento pronunciado e sobreposição dos sinais.¹³⁷

O clorofórmio deuterado (CDCl₃) foi utilizado como o ponto de referência para análise de RMN. A figura 21 mostra os espectros de ¹³C para o EMDMS, CCMDMS, EPDMS e CCPDMS. Para as metilas do EMDMS e CCMDMS foram encontrados o valor de 0,24 ppm com duas casas decimais, enquanto, as metilas do EPDMS e CCPDMS para o C9 e o C10 com uma casa decimal foram iguais a 1,1 e 1,0 ppm, respectivamente. Os valores encontrados para C8 foram 0,5 e -0,1 ppm, respectivamente para o EPDMS e CCPDMS.¹³⁸ Sendo a medida para o CCPDMS qualitativa, a diferença de 0,6 ppm foi desconsiderada.

Figura 20 - Perfil cinético das áreas integradas do pico carbonílico do CCMDMS e CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

A integração dos sinais corresponde as metilas do EMDMS, corroboradas pelas metilas do CCMDMS (figura 4B e 6B, apêndice B), fornece um número de 4 carbonos e, assim, confirma a presença de uma unidade siloxânica nestes compostos. Partindo deste princípio, o número de segmentos siloxânicos no EPDMS, e consequentemente no CCPDMS, foi estimado entre 9 e 10 unidades siloxânicas de acordo com os valores integrados de 18,72 e 4,27 no espectro de RMN ^{13}C (figura 5B, apêndice B).

Figura 21 - Espectros de RMN ^{13}C para a identificação do EMDMS, EPDMS, CCMDMS e CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

Os valores de 14,1 e 23,3 ppm, aproximadamente, foram encontrados para os C7 e C6, respectivamente, do EMDMS, CCMDMS, EPDMS e CCPDMS. Os valores de 71,4 e 74,3 ppm foram encontrados para os C5 e C4, respectivamente, do EMDMS e EPDMS, enquanto, foram observados valores de 69,5 e 74,6 ppm para o CCMDMS e, 69,7 e 74,0 ppm para o CCPDMS. Essa pequena variação no deslocamento químico ocorreu pela mudança de ambiente químico. Os valores de 44,3 e 66,3 ppm foram encontrados para os C2 e C3, respectivamente, do EMDMS e EPDMS, já, os valores de 50,8 e 75,5 ppm para o CCMDMS e CCPDMS.¹³⁸ Essa mudança abrupta está condicionada a incorporação de grupos retiradores de densidade eletrônica (CO₂).¹³⁹

Os valores encontrados para o carbono carbonílico (C1) foram 155,1 e 155,4 ppm para o CCMDMS e CCPDMS, respectivamente.^{27, 138, 140}

A confirmação da estimativa dos dez segmentos siloxânicos no EPDMS e CCPDMS foi realizada pela análise do δ e integração dos sinais nos espectros de RMN ¹H. As figuras 22 e 23 mostram os sinais encontrados para o EMDMS, CCMDMS, EPDMS e CCPDMS. Com base na figura 20 são esperados sinais simpletos para os hidrogênios metílicos (C8, C9 e C10), tripletos para os hidrogênios metilênicos dos C5 e C7, já, os dos C4 e C6 podem gerar no máximo nove sinais, e os C2 um duplete de dupletos (dd), e dd para os hidrogênios metínicos (C3).¹⁴¹ Os sinais dos hidrogênios metílicos e metilênicos dos C6 e C7 foram bem semelhantes para todos os compostos, exceto o CCPDMS, onde os sinais metílicos do C9 e C10 se sobrepõem e o C8 não tem uma boa resolução.

Os valores encontrados para os simpletos e tripletos (C7) do EMDMS e CCMDMS foram 0,01 e 0,45 ppm (figura 22a), e suas integrações correspondem a 12 e 4 hidrogênios (figura 1A e 3A, apêndice A) para um erro experimental de no máximo 10%. Os tripletos correspondentes ao C5 se sobrepõem com os sinais do C4 no EMDMS sendo bem definido no CCMDMS, 3,43 ppm (figura 22b). Os metilênicos referentes ao C6 geraram um sinal septeto com deslocamento químico de 1,54 ppm (figura 22a). Os metilênicos pertencentes aos C2 e C4 produziram um desdobramento mais complexo, além do dd esperado (2,58 ppm), o C2 no EMDMS gerou tripleto (2,77 ppm) com uma diferença de 0,19 ppm no δ , já, no CCMDMS gerou um dubleto de quintetos com δ em 4,34 e 4,46 ppm (figura 22).

Figura 22 - Espectros de RMN ^1H para a identificação do EMDMS e CCMDMS.

Fonte: Autoria própria

Para o C4, o dd no EMDMS foi em torno de 3,68 ppm e a outra contribuição sobreposta com o sinal do C5, já no CCMDMS, também foi gerado um dubleto de quintetos, 3,56 e 3,64 ppm (figura 22). Esse desdobramento está intimamente relacionado aos acoplamentos geminais e vicinais, além de mudanças causadas na blindagem eletrônica com o acréscimo dos dois oxigênios puxadores de densidade eletrônica.^{142, 143} Os metínicos apresentaram sinais sextetos em 3,12 ppm para o EMDMS e 4,79 ppm para o CCMDMS (figura 22).¹⁴⁴

Os valores da integração dos sinais dos hidrogênios pertencentes ao C2, C3, C4, C5 e C6 para o CCMDMS (figura 3B, apêndice B) foram 4,30, 2,04, 4,26, 3,99 e 3,94, os quais estão de acordo com a estrutura exibida na figura 20. Os correspondentes ao EMDMS também concordaram com sua estrutura, entretanto, os valores correlacionados ao C4 se desdobraram em 2,06 e 2,08 e, o C2 em 2,07 com sua outra parcela embutida em 6,23 (figura 1B, apêndice B). A ausência desses sinais no espectro do CCMDMS confirma que eles pertencem aos hidrogênios metilênicos do C2 e C4.¹⁴⁴

O padrão de sinais dos hidrogênios metilênicos e metínicos obtidos para o EMDMS e CCMDMS foram idênticos para o EPDMS e CCPDMS (figura 22 e 23). A integração dos sinais metílicos do EPDMS foi utilizada para corroborar com os dados de RMN ¹³C. O valor da integração dos hidrogênios metílicos foram 11,34 e 47,08 (C9 e C10, figura 2B, apêndice B), os quais correspondem à 4 carbonos esperado para o C8 e 16 para o C9 e C10.

O total de hidrogênios determinados para a cadeia de PDMS equivale à nove segmentos siloxânicos, contudo, considerando-se um erro de 10% e o valor determinado por Aguiar, foi utilizado para as demais sínteses 10 unidades siloxânicas.^{110, 145}

Sinais de residuais de oxiranos foram observados apenas para o CCPDMS (figura 23b), concordando com o grau de conversão (90%) determinado com a técnica de ART-FTIR. Aguiar também observou a presença de epóxi residuais no CCPDMS, isso indica que processo de purificação utilizado não afeta o EPDMS.¹¹⁰

Figura 23 - Espectros de RMN ^1H para a identificação do EPDMS e CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

5.5 Sínteses de hidroxiuretanos por aminólise

A formação do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 consistem na reação de abertura do anel de carbonatos cíclicos orgânicos ou híbridos por aminas orgânicas ou híbridas, tal reação é denominada aminólise. Essa reação foi utilizada neste trabalho sem o manuseio de catalisadores e solventes.

Para explicar a velocidade relativamente rápida de formação dos HUs e sua ordem de reação foi proposto um mecanismo autocatalítico da reação de aminólise (figura 24). Na aminólise, o nucleófilo (amina) ataca o carbono com maior deficiência de elétrons (eletrófilo) e promove a formação dos grupamentos uretânico e hidróxido primário ou secundário (hidroxiuretanos).^{146, 147} A complexidade de formação dos hidroxiuretanos aumenta com o aumento de grupos reativos (anel) na molécula de ciclocarbonato. A figura 24 ilustra a reação de aminólise em um bis(ciclocarbonato), sendo destacado apenas a reação de um anel da molécula do CC com um amino da diamina. Para a reação de aminólise autocatalítica, o CC passa por quatro intermediários (I₁, I₂, I₃ e I₄) para formar o HU, após a formação do I₂, vem a etapa responsável pela formação de álcool primário ou secundário. Assim, espera-se uma mistura de hidroxiuretanos primários e secundários ao fim da reação de aminólise.^{148, 149, 150}

5.5.1 Extensão dos HUs por isoforonodiamina

Para fornecer uma melhoria nas propriedades mecânicas dos hidroxiuretanos foi realizado um aumento no tamanho do HU. A isoforonodiamina foi utilizada para estender a massa molecular e promover entrelaçamento estrutural, por meio da não linearidade dos grupos amino na IDA (figura 14). Além de um reforço mecânico, a extensão do HU pode melhorar as características térmica do material final.

Figura 24 - Mecanismo de aminólise autocatalisada para a formação de hidroxiuretanos.

Fonte: Autoria própria

A extensão do HU foi verificada pelo aparecimento dos picos referentes aos movimentos vibracionais das ligações C=O e N-H dos uretanos ($\nu_{\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{NH}}$).^{112, 151} A formação do grupamento uretânico foi monitorado pelo aumento de intensidade do pico relativo à carbonila uretânica, estiramento $\nu_{\text{N}(\text{C}=\text{O})}$ em torno de 1700 - 1730 cm^{-1} . Os valores de $\nu_{\text{N}(\text{C}=\text{O})}$ para a extensão com IDA foram 1709 e 1705 cm^{-1} para o CC-HUMDMS e CC-HUPDMS, respectivamente (figura 25).

A figura 25 mostra o perfil cinético dos espectros de ATR-FTIR para determinação do tempo de síntese de extensão para a formação do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2. Assim como para os CCs, o tempo cinético de extensão foi determinado pela integração da área dos picos das carbonilas. Observa-se que $\nu_{\text{N}(\text{C}=\text{O})}$ ascende e $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ declina, além da ascensão da banda representativa dos álcoois primários, secundários e estiramento ν_{NH} , 3348 e 3341 cm^{-1} para o CC-HUMDMS e CC-HUPDMS, respectivamente.^{152, 153}

Figura 25 - Determinação do tempo cinético para a extensão dos HUs por IDA, (a) CC-HUMDMS e (b) CC-HUPDMS.

Fonte: Autoria própria

A figura 26 mostra os perfis cinéticos de consumo do CCMDMS e CCPDMS e de formação do CC-HUMDMS e CC-HUPDMS. De acordo com o perfil cinético observado na figura 26, o tempo de extensão de 2 horas é mesmo para ambos CCs. O aumento da viscosidade com transcorrer da reação pode estar influenciando neste fenômeno, a reação passa a depender mais da difusão das moléculas de IDA do que dos CCs. O tempo de 3 horas foi utilizado para realizar o processo de extensão dos HUs.

Figura 26 - Perfil cinético da integração dos picos relacionados $\nu\text{N}(\text{C}=\text{O})$ e $\nu\text{C}=\text{O}$: (a) CCMDMS e CC-HUMDMS e (b) CCPDMS e CC-HUPDMS.

Fonte: Autoria própria

5.5.2 Determinação da extensão dos HUs por RMN ^{13}C

Tendo em vista, a possibilidade de polimerização da IDA com os CCs, a RMN ^{13}C foi utilizada para estimar a propagação da extensão (CC-HUMDMS e CC-HUPDMS).

Para a RMN de prótons observa-se uma pequena escala em comparação a RMN ^{13}C com sobreposição de sinais bastante evidenciados. Devido a pureza do precursor e grau conversão foi utilizado apenas o CCMDMS para a análise do processo de extensão. A técnica de intensificação de distorção por transferência de polarização, DEPT 135 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), também foi utilizado para auxiliar na identificação dos sinais de carbonos metílicos, metilênicos, metínicos e quirais ou proquirais. Considerando a diminuição na intensidade do sinal da carbonila com a introdução de nitrogênio, e visando manter a proporcionalidade do dobro de reagente de um em relação ao outro, foi também utilizado o dobro da concentração de IDA (HU-2IDA) para analisar a extensão.¹⁵⁴ As estruturas químicas utilizadas na análise de extensão estão representadas na figura 27.

De acordo com estrutura do CCMDMS (figura 20), o espectro do DEPT 135 deve conter dois sinais ascendentes (C3 e C8) e cinco descendentes (C2, C4, C5, C6 e C7). A figura 28 mostra os sinais ascendentes metínico e metílico, assim como, os descendentes metilênicos. O sinal da carbonila (C1) não apresenta intensidade no espectro DEPT 135 (figura 28, imagem interna).¹⁵⁵

A reação do CCMDMS com IDA mostrou-se complexa, visto que, a molécula de IDA apresenta duas aminas primárias na sua estrutura, uma na posição de carbono primário (N_P) e outra na posição de carbono secundário (N_S), além de exibir duas conformações estruturais (E e Z). A molécula de CC-HUMDMS formada não se apresentou simétrica, outro aspecto desfavorável para a análise da reação consistiu na diferença de reatividade dessas aminas. O mecanismo de aminólise (figura 24) mostra que há duas possibilidades de abertura do anel CC realizado por amina, sendo assim, no máximo oito estruturas estarão presentes no processo de extensão com IDA.^{156, 157}

A figura 27 mostra a formação do HU-CCMDMS de forma aleatória, já para o HU-2IDA foi organizada em quatro estruturas de acordo com o álcool formado e posição das aminas. A estrutura 1, proveniente da formação de álcool primário e posição N_P , a estrutura 2 da concepção de álcool secundário e posição N_P , a estrutura 3, decorrente da formação de álcool primário e posição N_S , e a estrutura 4 é derivada da geração de álcool secundário e posição N_S . A numeração em verde representa a configuração E, em vermelho a Z e com apóstrofe, carbonos ligados às aminas livres.

Figura 27 - Estruturas químicas utilizadas para avaliar a possibilidade de polimerização pelo uso de IDA.

Fonte: Autoria própria

O sinal do C1 (155,01 ppm) está presente no espectro de RMN ^{13}C do CC-HUMDMS e ausente no HU-2IDA (figura 28, imagem interna). Isto indica que a reação com o dobro de IDA ocorre com o consumo total do CCMDMS.

Figura 28 - Espectros de RMN ^{13}C e DEPT 135 para avaliar a possibilidade de polimerização pelo uso de IDA.

Fonte: Autoria própria

Os sinais de C5, C6, C7 e C8 não são alterados, já os sinais de C1, C2, C3 e C4 mudam seus deslocamentos químicos com a abertura do anel. Os deslocamentos químicos 23,48 (C21), 27,87 (C19), 31,77 (C15), 35,06 (C20), 36,34 (C17), 41,55 (C18), 44,69 (C13), 46,11 (C14), 46,92 (C16) e 54,85 ppm (C22) são da IDA no HU-CCMDMS.^{157, 158} O sinal do C21 está aproximadamente sobreposto ao do C6 (figura 28).

Para a abertura do anel formando álcool secundário os valores de deslocamentos químicos são 66,36 (C11), 68,80 (C10), 74,23 (C9) e 156,00 ppm (C12), e para álcool primário são 61,55 (C26), 71,44 (C24), 73,63 (C25) e 157,28 ppm (C23).¹⁵⁷

O mecanismo para a reação de aminólise mostra duas possibilidades de abertura do anel CC (figura 24), amina na posição N_P pode ser mais reativa por ser menos impedida do que N_S, logo, N_P terá maior preferência para reagir com anel do CC. A figura 29 mostra que a IDA reage preferencialmente pela parte N_P, bem como, a abertura do anel ocorre formando de preferência álcool secundário. Assim como, na figura 27, a parte primária é destacada em azul e a secundária em amarelo, enquanto que, o álcool primário em vermelho e o secundário em verde na figura 29.

Figura 29 - Determinação da amina e abertura do anel preferenciais da reação de aminólise.

Fonte: Autoria própria

Como se observa nos espectros de ^{13}C presente na figura 29, as duas possibilidades de abertura do anel ocorrem, e as estruturas 2 e 4 são preferencialmente formadas (figura 27), ou ainda uma estrutura com álcool secundário.

Para determinar a possibilidade de polimerização foram integrados os sinais mais importantes, sem interferência ou sobreposição de outro sinal. Os sinais escolhidos foram dos carbonos metílicos e metilênicos ligados ao Si, os proquirais e quirais da IDA, os carbonílicos do CC e os carbonílicos do HU. Considerou-se no máximo três IDA intercaladas entre o CCMDMS ou três CCMDMS intercalados entre a IDA.

Para a reação sem polimerização (CCMDMS–IDA–CCMDMS ou HU–CCMDMS) são esperados oito carbonos metílicos, quatro metilênicos, um proquiral, um quiral, dois carbonílicos do CC e dois carbonílicos do HU. As integrações destes sinais exibem os valores 8,00, 4,03, 1,09, 0,98, 2,17 e 1,83 (0,81 + 1,03) respectivamente para os carbonos citados (figura 1C, apêndice C). Para o processo de polimerização com a inserção de mais molécula de IDA (CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS) são esperados 12 metílicos, 6 metilênicos, 2 proquirais, 2 quirais, 2 carbonílicos_{CC} e 4 carbonílicos_{HU}, as integrações apresentam os valores 12,00, 5,75, 1,56, 1,40, 3,09 e 2,60 (figura 2C, apêndice C), já, para a inserção de mais duas moléculas (CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS) são esperados 16 metílicos, 8 metilênicos, 3 proquirais, 3 quirais, 2 carbonílicos_{CC} e 6 carbonílicos_{HU}, os valores integrados foram 16,00, 7,67, 2,08, 1,86, 4,12 e 3,47 (figura 3C, apêndice C). De acordo com os valores dos sinais integrados e o número de carbonos esperados, a reação do CCMDMS e IDA ocorre sem polimerização.

Devido à falta de definição dos sinais para a formação de álcoois primários juntos às aminas nas posições N_P e N_S ($N_P A_P$ e $N_S A_P$), a extensão foi também avaliada pelo dobro de IDA. A reação sem polimerização é representada por IDA–CCMDMS–IDA (HU–2IDA), espera-se 4 carbonos metílicos, 2 metilênicos, 2 proquirais, 2 quirais e 2 carbonílicos (HU). Os valores integrados dos sinais correspondentes a estes carbonos foram respectivamente 4,00, 1,95, 2,30, 2,24 e 2,16 (figura 4C, apêndice C). Para a polimerização com a inserção de mais uma molécula de CCMDMS (IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA) são esperados 8 metílicos, 4 metilênicos, 3 proquirais, 3 quirais e 4 carbonílicos, os valores da integração foram 8,00, 3,88, 4,57, 4,46 e 4,27 (figura 5C, apêndice C), e para a inserção de duas moléculas (IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA) são esperados 12 metílicos, 6 metilênicos, 4 proquirais, 4 quirais e 6 carbonílicos, os valores dos sinais integrados foram 12,00, 5,97, 7,04, 6,86 e 6,59 (figura 6C, apêndice C). Apesar dos valores para os carbonos metílicos, metilênicos e carbonílicos sugerirem uma provável polimerização, os carbonos

proquirais e quirais evidenciam a ausência de polimerização. Então, se houver alguma polimerização, será numa extensão muito baixa e para a inserção de mais uma molécula. O processo de obtenção do HU-CCMDMS e HU-CCPDMS ocorre sem o fenômeno de polimerização.

5.5.3 Finalização da síntese dos HUs por aminossiloxanos

A figura 30 apresenta uma das trinta e duas estruturas químicas possíveis de serem obtidas na reação de aminólise para cada HU sintetizado (HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2). Após o processo de extensão, o aminossilaxano pode finalizar cada produto gerado na extensão de quatro maneiras, os CCs nas extremidades podem gerar exclusivamente álcool primário ou secundário, da mesma forma, podem fornecer um álcool primário em uma extremidade e um álcool secundário na outra, neste caso, o produto depende da posição das aminas N_P e N_S .

Semelhantemente a extensão, a formação do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 prosseguiu pelo acompanhamento dos sinais vibracionais das ligações C=O e N–H dos uretanos ($\nu_{O(C=O)-NH}$). Tal como na extensão, a finalização do processo de formação dos HUs foi monitorada por dados cinéticos. A figura 31 mostra o perfil cinético dos espectros de ATR-FTIR para determinação do tempo de síntese do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2. Observa-se que $\nu_{N(C=O)}$ continua ascendente até ficar constante e $\nu_{C=O}$ declina até desaparecer o sinal vibracional.¹⁵³

A figura 32 mostra os perfis cinéticos de consumo do CCMDMS e CCPDMS e de formação do HUMDMS e HUPDMS. De acordo com o perfil cinético observado na figura 32, são necessárias 2 horas para a síntese completa do HUMDMS e 3 horas para o HUPDMS. Assim como na extensão, o aumento da viscosidade com transcorrer da reação influencia na velocidade de formação, a reação passa a depender mais da difusão das moléculas de APTES do que das HU-CCs.¹⁵⁹ O tempo de 3 horas também foi considerado como o tempo mínimo necessário para a síntese do HUPDMS2 utilizado AEPTMS como finalizador da reação de aminólise. Visto que, a amina secundária contida no AEPTMS é mais impedida e menos reativa que a amina primária, a reação de aminólise ocorrerá preferencialmente com a parte primária.¹⁶⁰

Figura 30 - Estrutura química aleatória para HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 dentre os trinta e dois produtos possíveis de serem obtidos durante a reação de aminólise.

Fonte: Autoria própria

Figura 31 - Determinação do tempo cinético para a reação de aminólise por APTES, (a) HUMDMS e (b) HUPDMS.

Fonte: Autoria própria

Figura 32 - Perfil cinético da integração dos picos relacionados $\nu\text{N}(\text{C}=\text{O})$ e $\nu\text{C}=\text{O}$: (a) CCMDMS e HUMDMS e (b) CCPDMS e HUPDMS.

Fonte: Autoria própria

5.5.4 Caracterização dos HUs por RMN ^{13}C

Os espectros de RMN ^{13}C relativos a HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 (figura 30) são apresentados na figura 33. As imagens internas na figura 33 corresponde a função uretano, os quatro sinais (155-158 ppm) representantes das duas possibilidades de abertura do anel CC e isomerismo da IDA, estão bem definidos apenas no HUMDS, já, no HUPDMS e HUPDMS2 podem ser confundidos como ruídos inerentes da RMN ^{13}C .

Figura 33 - Espectros de RMN ^{13}C das amostras de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2.

Fonte: Autoria própria

Em todos os espectros os sinais por volta de 0, 14 e 23 ppm correspondentes a metila e aos carbonos na posição alfa e beta em relação ao Si dos segmentos MDMS e PDMS estão presentes. Os sinais dos carbonos IDA estão no deslocamento químico entre 23 e 60 ppm, enquanto, os sinais correspondentes a éteres e álcoois primários e secundários da reação de aminólise estão entre 60 e 75 ppm. A reação de aminólise com APTES e AEPTMS foi evidenciada pelos grupamentos etila e metila dos respectivos alcoxissilanos. Os deslocamentos químicos em 18,15 e 57,46 ppm correspondem ao carbono metílico e metilênico na posição alfa ao metílico no grupamento etila do APTES, enquanto, o sinal em 49,86 ppm pertence ao carbono metílico do AEPTMS. O sinal em 7,71 ppm é referente ao carbono metilênico na posição alfa ao Si sem formação de silanol e 8,83 ppm com formação de silanol, os demais carbonos metilênicos do APTES e AEPTMS se encontram no mesmo intervalo referente a IDA (figura 33).¹⁶¹ Em relação a umidade relativa do ar contida no frasco apresentar-se muito baixa pelo aquecimento dos CCs à 50 °C por 10 min, ainda assim, observou-se o processo de hidrólise e condensação no HUMDMS e HUPDMS. Os sinais em 18,15 e 58,14 ppm são do etanol gerado na hidrólise e condensação do APTES. A visualização da formação de metanol a partir do AEPTMS foi dificultada por causa da sobreposição dos sinais dos carbonos metílicos do AEPTMS e do metanol (figura 33).¹⁶² Outra possibilidade para desencadear o processo de hidrólise e condensação advém da purificação dos CCs, contudo, os percentuais encontrados estão abaixo do limite de detecção do equipamento de titulação Karl Fischer (0,01-0,05%).

5.5.5 Caracterização dos HUs por XPS

As figuras 34, 35 e 36 mostram os espectros de alta resolução para as amostras de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2. Os ajustes foram realizados baseando-se nas estruturas presentes na figura 30. Todas as estruturas apresentam ligações do tipo C–C, C–N, C–O e C–Si, entretanto, essas ligações estão inseridas em diversos ambientes químicos dentre as funções químicas, tais como, álcoois, aminas, éteres, siloxanos e uretanos. Para determinação dos percentuais atômicos foi utilizado os espectros de XPS em toda sua extensão (figuras 1D, 2D e 3D, apêndice D).

Os espectros de fotoelétrons do nível de caroço C1s apresentaram cinco sinais distinguíveis. O sinal em aproximadamente 285 eV, foi atribuído a hidrocarbonetos (C–H₂C*–C) e as metilas siloxânicas (H₃C*–Si(O)₂–CH₃). O sinal por volta de 286,0 eV sendo referente às funções álcool e éter. Os sinais de mesma intensidade e maior energia correspondem ao

grupo funcional uretano e o carbono ligado ao oxigênio deste grupo (aproximadamente, 289 eV $-\text{H}_2\text{C}-\text{O}(\text{C}^*\text{O})-\text{NH}_2-$ e 287 eV $-\text{H}_2\text{C}^*-\text{O}(\text{CO})-\text{NH}_2-$). O sinal 284,2 eV é inerente aos carbonos na posição alfa ao Si e as metilas ligadas ao mesmo ($-\text{C}^*\text{Si}(\text{C}^*\text{H}_3)_2-\text{O}-$), correspondem a ^{12}C em todas as estruturas. No HUMDMS são os carbonos do segmento MDMS e no HUPDMS e HUPDMS2 são os carbonos das extremidades do segmento PDMS.¹¹⁰ Os valores de 285 e 282 eV são atribuídos as ligações C–C e C–Si, respectivamente, então, os ^{12}C contribuem para um valor próximo de 284 eV.¹⁶³

Figura 34 - Espectros de XPS obtidos do HUMDMS na região C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

A estrutura química do HUMDMS apresenta dois ambientes químicos para o Si, um ligado a um átomo de oxigênio e outro ligado a três, os valores de Si2p correspondentes foram determinados em 101,7 e 102,7 eV, respectivamente. O HUPDMS e HUPDMS2 apresentam um terceiro ambiente químico, Si ligado a dois oxigênios, o qual seu valor foi de aproximadamente 102 eV e o valor próximo 103 eV foi atribuído ao Si com três oxigênio, um

pouco que o HUMDMS, o qual pode ser relacionado a formação de silanol e a condensação de silanóis.¹⁶⁴

Figura 35 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS na região C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

Os espectros de fotoelétrons do nível de caroço O1s foram ajustados a três sinais para todas as estruturas químicas. O primeiro tendendo a 534 eV, foi atribuído ao oxigênio da função uretano ($-O^*(CO)-NH_2-$), o segundo em aproximadamente 533 eV, pertencem as funções álcool e éter e o terceiro ao redor de 532 eV, provém do oxigênio com ligação π do uretano e dos segmentos MDMS e PDMS.¹⁶⁵

Baseando-se nas estruturas químicas do HUMDMS e HUPDMS (figura 30), as quais contêm apenas ambiente químico advindo do grupo uretano é esperado apenas um sinal. Contudo, além do sinal por volta de 400 eV pertencente ao grupo, foi encontrado um sinal de menor intensidade em aproximadamente 401 eV, no qual, foi considerado como decorrência de um percentual de ligações de hidrogênio realizada por este grupo. No HUPDMS2, além dos

dois sinais mencionados, um terceiro em 399,5 eV é oriundo da amina secundária do AEPTMS.^{165, 166}

Figura 36 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS2 na região C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

A tabela 3 mostra os valores teóricos e experimentais das porcentagens atômicas de C, N, O e Si das amostras. Em todas as amostras foram realizados experimentos de coletas de fotoelétrons nos filmes de duas maneiras, a primeira, com a superfície do exposto a umidade relativa do ar, a segunda, advém da superfície em contato com um substrato de teflon. A designação HUMDMS_{Invertido}, HUPDMS_{Invertido} e HUPDMS2_{Invertido} se refere a superfície dos filmes que não teve contato com o ar atmosférico. Os valores percentuais de C, O, N e Si para os filmes expostos e não expostos a umidade relativa do ar são relativamente diferentes. Essa diferença pode advir do aumento do processo de hidrólise e condensação na superfície exposta a umidade,¹⁶⁷ a RMN ¹³C mostra a ocorrência deste fenômeno, o que também pode corroborar para explicar as diferenças encontradas entre os percentuais teóricos e experimentais.

Tabela 3 - Porcentagens atômicas teóricas e experimentais de C, O, N e Si nas amostras de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2.

Amostra	Elemento	% atômica teórica	% atômica experimental
HUMDMS/ HUMDMS _{Invertido}	C	65,31	61,04/ 58,17
	O	24,49	24,48/ 24,48
	N	4,08	3,15/ 2,57
	Si	6,12	11,33/ 14,79
HUPDMS/ HUPDMS _{Invertido}	C	58,82	57,99/ 53,02
	O	24,71	22,39/ 25,89
	N	2,35	2,36/ 2,09
	Si	14,12	17,26/ 19,00
HUPDMS2/ HUPDMS2 _{Invertido}	C	56,98	61,63/ 55,80
	O	24,42	21,76/ 22,76
	N	4,65	3,12/ 3,34
	Si	13,95	13,49/ 18,10

Fonte: Autoria própria

5.6 Sínteses de hidroxiuretanos incorporados com nanopartículas

Para a incorporar nanopartículas de prata no HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 foram utilizadas duas metodologias, como descrito na parte experimental.

5.6.1 Caracterização das nanoAg coloidais por UV-Vis

O espectro de banda plasmônica das nanoAg (cerca de 415 nm) obtida pelo procedimento coloidal é mostrado na figura 37, imagem interna ilustra a coloração dos filmes sobre a superfície do vidro e do aço inox sem (incolor) e com (amarelo) nanoAg.

Figura 37 - Espectro da banda plasmônica das nanoAg coloidais. Filmes com (direita) e sem (esquerda) incorporação de nanopartículas de prata.

Fonte: Autoria própria

O aparecimento da coloração amarela à laranja, após 1 hora da adição Ag^+ alcoólico, evidencia que as matrizes HUMDS, HUPDMS e HUPDMS2 agem na redução dos íons Ag^+ à Ag^0 .¹⁶⁸

Para a redução de Ag^+ à Ag^0 por fotorradiação foi primeiramente realizado um estudo da capacidade de sorção do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 no melhor valor de pH e, a concentração de prata nos filmes para a fotorradiação foi determinada pelos dados isotérmicos.

5.6.2 Determinação da concentração de prata por ICP-OES

A figura 38 ilustra as características de sorção do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2. Na figura 38a pode-se observar que a sorção dos íons Ag^+ dependem do valor de pH ao qual os filmes de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 estão inseridos, sendo aparentemente o pH neutro o melhor valor. As linhas de tendência mostram que a melhor condição de sorção se encontra entre os valores de pH 7 e 8. Uma tendência esperada deveria ser, quanto maior valor de pH, maior seria a sorção dos filmes, pois os sítios de adsorção ficariam totalmente desprotonado facilitando o processo de sorção. Contudo, há uma tendência inversa que ocorre devido os sítios de adsorção não terem capacidade de deslocar a prata presente no complexo diamino argentato (I) formado pela adição de hidróxido de amônio. O hidróxido de amônio foi adicionado para evitar a formação de precipitado (Ag_2O) com a elevação do pH.¹⁶⁹

Figura 38 - Capacidade sortiva de íons Ag^+ pelo HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 foi obtida a 25 °C. (a) influência do pH e (b) isotermas de sorção.

Fonte: Autoria própria

A figura 38b mostra que a ordem de capacidade sortivas de íons Ag^+ pelos filmes foi HUPDMS2 > HUMDMS > HUPDMS. As teorias de Freundlich, Langmuir e Sips foram aplicadas aos dados isotérmicos.^{128, 129, 130} A tabela 4 mostra os parâmetros determinados pelas respectivas equações de Freundlich, Langmuir e Sips por método de regressão não-linear.

Tabela 4 - Modelagem dos dados isotérmicos de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 às teorias de Freundlich, Langmuir e Sips.

Modelo	Parâmetro	HUMDMS	HUPDMS	HUPDMS2
Freundlich	K_F (mL/g)	$3,9 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$
	n	3,02	3,19	5,21
	R^2	0,951	0,970	0,932
Langmuir	$\Gamma_{Máx}$ ($\mu\text{mol/g}$)	90,0	60,0	110,0
	K_L (L/mmol)	$9,9 \times 10^2$	$1,0 \times 10^3$	$4,7 \times 10^3$
	R^2	0,962	0,934	0,992
Sips	$\Gamma_{Máx}$ ($\mu\text{mol/g}$)	101,0	80,0	110,0
	K_S (L/mmol)	$1,1 \times 10$	$3,4 \times 10$	$6,8 \times 10^2$
	m	0,48	0,48	0,77
	R^2	0,962	0,967	0,997

Fonte: Autoria própria

A adequação da teoria aos dados é feita pelo coeficiente de regressão não-linear (R^2), quanto mais próximo de 1, mais adequado estar os parâmetros teóricos aos dados experimentais. As equações de Langmuir e Sips foram as que forneceram R^2 mais próximo de 1, entretanto, a proposta de Langmuir preconiza a formação de uma monocamada obtida a partir de sítios de adsorção como mesma energia, o qual é inviável para o HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2, já que, estes apresentam sítios nitrogenados e oxigenados para realizar o processo de sorção dos íons Ag^+ . Sendo assim, a teoria idealizada por Sips é mais condizente com a complexidade dos HUs, um processo de sorção com sítios energeticamente equivalentes só ocorrerá se o valor de m for igual a 1.¹⁷⁰ Deste modo, considerou-se os parâmetros obtidos pela equação de Sips mais adequados aos dados isotérmicos.

As quantidades sorvidas na concentração 10 mmol/L foram 80, 55 e 104 $\mu\text{mol/g}$ para o HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2, respectivamente. A concentração de 10 mmol/L é mesma utilizada no processo de redução coloidal. Para facilitar a redução de íons Ag^+ por fotorradiação foram adicionadas nanoZnO, estas além de agentes redutores, também aumenta a resistência mecânica dos filmes.

5.6.3 Caracterização das nanoAg fotoirradiadas por UV-Vis

O espectro de banda plasmônica das nanoAg (cerca de 440 nm) obtida pelo procedimento fotorradiação é mostrado na figura 39, imagem interna ilustra o filme de HU incorporado com nanoZnO (branco) para ajudar na redução do Ag^+ e o filme com uma camada superficial de nanoAg (marron amarelado).¹⁷¹

Figura 39 - Espectro da banda plasmônica das nanoAg obtidas por fotorradiação. Filmes de HU incorporados com nanoZnO e com nanoAg formado sobre o mesmo.

Fonte: Autoria própria

O pico por volta de 370 nm é referente a absorção das nanoZnO.¹⁷² A coloração laranja amarronzada é um indicativo de que o tamanho médio das nanoAg sintetizadas por fotorradiação é maior que as nanoAg sintetizadas por redução com HU. O comprimento de onda de 440 nm em relação 415 nm corrobora com esse indicativo.

5.6.4 Caracterização dos materiais com nanoAg por difração de raios-X

Os filmes de HUs incorporados com nanoAg foram analisados por difração de raios-X. A figura 40a mostra o padrão cristalino das nanoZnO comercial e nanoAg sintetizada com APTES em meio alcoólico.^{173, 174} Cinco planos cristalográficos estão presentes nas

nanoAg, (111), (200), (220), (311) e (222), os quais correspondem aproximadamente às posições 38, 44, 65, 77 e 82°, respectivamente no eixo 2θ .^{174, 175}

Figura 40 - Difrátogramas dos filmes de HUs incorporados com nanoAg. (a) nanoZnO comercial e nanoAg derivada de APTES em etanol, (b) filmes de HUMDMS_{Col} e HUMDMS_{Irr}, (c) filmes de HUPDMS_{Col} e HUPDMS_{Irr} e (d) filmes HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr}.

Fonte: Autoria própria

Ao contrário das nanoZnO que apresentaram claramente seus picos de difração no HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Irr} e HUPDMS2_{Irr}, as nanoAg não exibiram nenhum sinal cristalográfico em todas as amostras. Em todas as amostras observou-se um pico ao redor de 22,5°, atribuído a regiões nos HUs com maior densidade de ligações $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, a figura 1E (apêndice E) mostra a formação de picos provenientes da hidrólise e condensação do APTES na obtenção de nanoAg em meio aquoso.^{176, 177, 178} As amostras HUMDMS_{Col} e HUMDMS_{Irr} proporcionam um caráter amorfo maior comparado aos materiais com segmento PDMS, devido o número de carbonos ser superior ao de silício nestas amostras.¹⁷⁹ A ausência de sinais de prata

nas amostras pode ser devido ao tamanho reduzido das nanoAg. Como o tamanho das nanoAg pode ser aumentado pela elevação da temperatura nesse tipo de síntese, duas temperaturas foram utilizadas na síntese do HUPDMS_{Col} para aumentar o tamanho das nanoAg. A figura 41 mostra o efeito da elevação da temperatura na formação das nanoAg, na temperatura de 80 °C não há nenhuma mudança no difratograma do HUPDMS_{Col} em relação ao HUPDMS, já, em 150 °C foi possível observar um pico referente ao plano (111) das nanoAg. Observou-se também o aumento na definição dos picos com a elevação da temperatura, indicando uma maior organização molecular no HUPDMS_{Col}.

Figura 41 - Difratogramas do HUPDMS e HUPDMS_{Col} tratado à 80 e 150 °C.

Fonte: Autoria própria

5.6.5 Caracterização da incorporação de nanoAg por XPS

A tabela 5 mostra os valores experimentais das porcentagens atômicas de Ag, C, N, O, Si e Zn nas amostras incorporadas com nanopartículas. Os percentuais de C, N, O e Si no HUPDMS_{ZnO} com a superfície exposta ao ar e invertida são aproximadamente iguais aos percentuais determinados para os filmes de HUPDMS (tabela 3), os espectros de XPS utilizados na determinação dos percentuais estão no apêndice D (figuras 4D, 5D, 6D e 7D). Sendo relevante o fato, ao contrário do que ocorreu na difração de raios-X, os espectros de XPS do

HUPDMS_{ZnO} invertido e não invertido não apresentam sinais referentes às nanoZnO (figura 4D). Desta maneira, foi possível concluir que as nanoZnO estão dentro da matriz, em decorrência dos grupos OH na superfície das nanoZnO não terem boa interação com os segmentos hidrofóbicos do PDMS.

Tabela 5 - Porcentagens atômicas experimentais de C, O, N, Si, Ag e Zn nas amostras de HUPDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr}.

Amostra	C%	O%	N%	Si%	Ag%	Zn%
HUPDMS _{ZnO}	56,93	22,84	2,65	17,58		0,00
HUPDMS _{ZnO} Invertido	51,28	26,93	2,50	19,29		0,00
HUMDMS _{Col}	55,89	24,23	2,83	16,93	0,12	
HUMDMS _{Irr}	60,39	23,77	3,53	11,76	0,55	
HUPDMS _{Col}	60,74	24,54	3,01	11,67	0,04	
HUPDMS _{Irr}	56,58	22,90	2,82	17,13	0,57	
HUPDMS2 _{Col}	56,61	23,02	3,35	16,90	0,12	
HUPDMS2 _{Irr}	57,65	22,34	3,32	16,02	0,67	

Fonte: Autoria própria

Não foi observado mudanças nos percentuais de C, N, O e Si quando se compara os HUs incorporados com nanoAg com os sem incorporação de nanopartículas (tabelas 3 e 5). As variações nos percentuais atômicos destes constituintes nos materiais obtidos por rota coloidal e foto-assistida podem ser inerentes a camada de prata superficial mais espessa obtida

pelo processo de sorção. O maior e menor valor nos percentuais de prata na superfície dos HUs foram para o HUPDMS_{2Irr} e HUPDMS_{Col}, respectivamente, sendo que a rota fotoinduzida produz uma maior concentração de prata superficial (tabela 5).

A figura 42 mostra os espectros de XPS de alta resolução dos níveis 3d_{5/2} e 3d_{3/2} da prata nas amostras obtidas por rota coloidal e fotorradiação. Em todas as amostras foram observados dois sinais em cada nível. Sinais ao redor de 368 e 374 eV correspondem a Ag⁰, enquanto que, sinais por volta de 369 e 375 eV podem ser atribuídos ao Ag⁺.¹⁸⁰ Os filmes obtidos apresentam os sinais equivalentes a Ag⁺ e Ag⁰. Contudo, para filmes obtidos por fotorradiação é improvável que a baixa concentração de Ag⁺ (1 mmol/L) sorvido não esteja na forma de Ag⁰ frente a concentração de grupos redutores, nanoZnO e radiação eletromagnética. Assim, o par de sinais por volta de 369 e 375 eV podem ser provenientes das interações das nanoAg com elementos ou grupos mais eletronegativos dos materiais, tal como, o oxigênio com ligação π do uretano.

Observando-se a intensidade, a ordem de redução para o sistema coloidal foi HUPDMS_{2Col} > HUMDMS_{Col} > HUPDMS_{Col}, enquanto que, para o sistema foto-assistido foi HUMDMS_{Irr} > HUPDMS_{2Irr} > HUPDMS_{Irr}. A mudança na ordem de redução dos materiais é um indicativo de reorganização molecular com a adição de nanoZnO, os dados do Zn na tabela 5 justificam a hipótese já mencionada anteriormente.¹⁷⁵

As figuras 43, 44, 45, 46, 47 e 48 mostram os espectros de XPS para todas as amostras com nanopartículas nos níveis de caroço C1s, N1s, O1s e Si2p. Não houve mudanças distinguíveis nos sinais de C1s, N1s e O1s quando comparados aos obtidos sem incorporação de nanopartículas. Apenas os sinais Si2p apresentaram alguma mudança em seus espectros quando contraposto aos do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS₂.

Para os espectros de Si, as maiores mudanças estão no HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col} e HUPDMS_{2Col}. No filme de HUMDMS, foram observados apenas dois sinais distinguíveis, enquanto que nos materiais com nanoAg são percebíveis três sinais. O sinal por volta de 103 eV é atribuído aos grupos silanóis formados com o avanço do processo de hidrólise e condensação, já o valor próximo de 102 eV é correlacionado a reticulação Si–O–Si do APTES. O sinal em 101,3 eV foi considerado a formação de ligações entre silício, oxigênio e prata (Si–O–Ag).¹⁸¹⁻¹⁸³ Nos demais materiais, a mudança foi promovida pela Si–O–Ag, contudo, o sinal em 101,3 eV tem baixa intensidade no HUPDMS_{Irr} e HUPDMS_{2Irr} e poderia

ser ajustado sem este sinal. Provavelmente, isto é, devido a camada mais espessa de nanoAg ou a maior coalescência de cátions Ag^+ no $\text{HUPDMS}_{\text{Irr}}$ e $\text{HUPDMS2}_{\text{Irr}}$.

Figura 42 - Espectros de XPS obtidos do $\text{HUMDMS}_{\text{Col}}$, $\text{HUMDMS}_{\text{Irr}}$, $\text{HUPDMS}_{\text{Col}}$, $\text{HUPDMS}_{\text{Irr}}$, $\text{HUPDMS2}_{\text{Col}}$ e $\text{HUPDMS2}_{\text{Irr}}$ na região Ag3d.

Fonte: Autoria própria

Figura 43 - Espectros de XPS obtidos do HUMDMS_{Col} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

Figura 44 - Espectros de XPS obtidos do HUMDMS_{Irr} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

Figura 45 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS_{Col} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

Figura 46 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS_{Irr} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

Figura 47 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS2_{Col} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

Figura 48 - Espectros de XPS obtidos do HUPDMS2_{Irr} nas regiões C1s, N1s, O1s e Si2p.

Fonte: Autoria própria

O sinal em torno de 401 eV da ligação de hidrogênio dificulta a interpretação do espectro de N1s, pois há possibilidade de ajustar os espectros com dois sinais.¹⁸⁴ A amina secundária no HUPDMS_{2Col} e HUPDMS_{irr} pode atuar como agente redutor dos cátions Ag⁺, assim, o sinal em aproximadamente 399,5 eV poderia não existir.¹⁸⁵ A ordem de redução de Ag⁺ à Ag⁰ por aminas ocorre da seguinte forma: terciária > secundária > primária.

5.6.6 Caracterização das nanoAg por microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas nas figuras 49 e 50 mostram a dispersão das nanoAg nos filmes de HUs. Para todos os filmes, as nanoAg apresentaram-se dispersas, com tamanhos não uniformes. As formas que podem ser atribuídas as nanoAg pela rota coloidal são esferas e discos. De acordo com os histogramas a maior dispersão foi observada para os filmes de HUPDMS_{Col}, e a menor, para o HUPDMS_{2Col}. Os tamanhos médios estão centrados em 8, 7 e 17 nm para filmes de HUMDMS_{Col}, HUPDMS_{Col} e HUPDMS_{2Col}, respectivamente. O maior tamanho das nanoAg obtidas pela redução com HUPDMS₂ foi decorrente das aminas secundárias presentes no AEPTMS, já, o maior tamanho das nanoAg no HUMDMS_{Col} em relação ao HUPDMS_{Col} justifica-se pela quantidade de moléculas do APTES conter quase o dobro no HUMDMS.¹⁶⁸

A distribuição de tamanho médio apresentou variação inferior a 20 nm, sendo um indicativo de atividade antimicrobiana elevada, pois, quanto menor o tamanho, mais a atividade das nanoAg se assemelha a atividade dos íons Ag⁺.^{186, 187} Dessa forma, espera-se que todos os filmes sintetizados pela rota coloidal apresentem elevada atividade antibacteriana e antifúngica.

Vale ressaltar que, as técnicas de espectroscopia na região do visível, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X (150 °C) permitiram inferir a formação das nanoAg pela redução dos cátions Ag⁺ por HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS₂.

Figura 49 - Micrografias das nanoAg incorporadas no HUMDMS e HUPDMS. Histograma de distribuição de tamanho das nanoAg a partir 250 medidas.

Fonte: Autoria própria

Figura 50 - Micrografias das nanoAg incorporadas no HUPDMS2. Histograma de distribuição de tamanho das nanoAg de 250 medidas.

Fonte: Autoria própria

5.6.7 Mecanismo de formação das nanoAg por redução com HUs

Diversos grupos funcionais, além dos amplamente utilizados, borohidreto, citrato e hidrazina,¹⁸⁸ são relatados na literatura como agentes redutores de íons Ag^+ , tais como, álcoois, aldeídos, amidas, aminas, cetonas, silanóis.¹⁸⁹⁻¹⁹³ O mecanismo de redução dos íons Ag^+ iniciou-se com a reação de Tollens, comumente denominada de espelho de prata.¹⁹⁴ A equação 14 representa a reação global de prata metálica.

Observa-se que o aldeído consegue deslocar e reduzir a prata coordenada no diamino argentato (I). As equações 15 a 20 ilustram o mecanismo de obtenção de prata metálica na reação de Tollens.

O mecanismo inicia-se com a formação de um hidrato que reage com hidroxila para gerar um íon alcóxido. Este reduz o Ag^+ e forma um radical que atacará a prata coordenada e, a reduzirá com a formação de um ácido carboxílico que em meio básico produz o íon carboxilato.¹⁹⁴ Com base neste mecanismo podemos propor mecanismos para obtenção de nanoAg por HUs.

A primeira proposta, consiste na abstração do hidrogênio do etanol ou da água pelo par de elétrons do nitrogênio presente no HU.¹⁷⁵ A figura 51 ilustra o processo de abstração e formação de íon alcóxido ou hidroxila pelo par de elétrons do nitrogênio. Esse processo corresponde a etapa representada pela equação 16 do mecanismo de reação de Tollens.

A OH^- formada pode desprotonar os álcoois primários e secundários obtidos na reação de aminólise, mas se a doação eletrônica do C uretânico for prejudicada pelo efeito indutivo dos oxigênios, pois o N poderá ficar com um caráter mais ácido, consequentemente, dificultará a doação eletrônica para o H do etanol ou da água. O HUPDMS2 não tem esse empecilho, pois contém aminas secundárias em sua composição. Contudo, há a possibilidade delas atuarem diretamente na redução dos íons Ag^+ , tendo em vista que, aminas terciárias agem como agente redutor e a amônia como agente estabilizante.^{185, 195, 196}

Figura 51 - Mecanismo de formação de alcóxido ou hidroxila por abstração de hidrogênio.

Fonte: Autoria própria

Na segunda proposta, os silanóis gerados na hidrólise e condensação sofrem um ataque nucleofílico, o qual, pode ser do N uretânico, mas, preferencialmente, pela hidroxila gerada. O impedimento estérico do N uretânico com o alcoxissilano dificulta bastante essa interação. A equação 21 e 22 mostra o ataque nucleofílico da OH^- e o ataque eletrofílico do Ag^+ .¹⁸¹

O silanol formado também pode ser atacado diretamente pelo Ag^+ , a equação 23 ilustra o ataque eletrofílico.

A formação das nanoAg ocorrerá pela coalescência dos íons Ag^+ sobre a prata ligada (RSiOAg).¹⁹³

Uma terceira proposta é aplicada exclusivamente para o método por fotorradiação, consiste na promoção de elétrons da banda valência para banda de condução das nanoZnO pela

radiação ultravioleta. A heteroestrutura das nanoZnO, tais como, lacunas de oxigênio e átomos intersticiais de zinco são responsáveis pela doação e recepção de elétrons. A incidência de fótons sobre a superfície das nanoZnO promove elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), conseqüentemente, geram lacunas (h^+) na BV. Os e^- podem ser transferidos para os íons Ag^+ ou para um outro receptor (O_2) de e^- e as h^+ podem interagir com OH^- ou algum doador de e^- presente no HU (N uretânico e amina secundária).^{197, 198, 199} O mecanismo de reação fotocatódica do processo de recombinação nas nanoZnO é mostrada nas equações de 24 a 30.

Além de desencadear a formação de nanoAg por recombinação elétron-buraco, a excitação das nanoZnO promove a formação de espécies oxigenadas reativas. Estas estão intimamente ligadas a atividade antimicrobiana.²⁰⁰

Apesar de não ter sido observado nanoZnO na superfície do HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Irr} e HUPDMS2_{Irr} por XPS, o processo de sorção de íons Ag^+ ocorre via difusão da solução de nitrato de prata em camadas mais internas dos filmes de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2. Desse modo, o mecanismo de recombinação das nanoZnO ocorre concomitantemente com os mecanismos citados anteriormente.

5.7 Resistência e estabilidade dos hidroxiuretanos por aminólise

A estabilidade térmica dos materiais incorporados com nanoZnO, nanoAg por rota coloidal e sem incorporação foi avaliada por análise termogravimétrica, enquanto que, a resistência mecânica foi analisada pelo teste de escovação. O perfil dos filmes após a escovação foi visualizado e estimado por análise perfilométrica.

5.7.1 Estabilidade térmica dos materiais

O perfil de perda de massa dos materiais híbridos com a elevação de temperatura é mostrado na figura 52. Em todas as amostras a perda de massa é elevada após a temperatura de 200 °C. Observa-se na primeira derivada da análise termogravimétrica (DTG) uma pequena perda de massa no HUMDMS_{ZnO} e HUPDMS_{2ZnO} em torno de 100 °C, a qual, pode ser relacionada aos subprodutos da hidrólise e condensação, água, etanol e metanol gerados pelos APTES e AEPTMS, como mostra análise de RMN, tendo maior probabilidade de ser água, pois, a maior volatilidade dos dois álcoois em relação a água permite inferir que todo metanol e etanol gerado foi evaporado com a secagem à 60 °C.

A faixa de temperatura de 200 a 600 °C mostra a conversão total das amostras a subprodutos inorgânicos. Nesta faixa são observados dois a três eventos de degradação térmica, o primeiro, está relacionado a estruturas orgânicas (álcool, amina, éter e uretano), o segundo, aos segmentos MDMS e PDMS (ligação da metila com silício), e o terceiro, as estruturas formadas no processo de hidrólise e condensação (formação de silicatos). Nos materiais com nanoZnO, a ligação SiOZn pode ser formada pela interação dos silanóis com hidroxilas presentes na superfície das nanoZnO, essa ligação e o rearranjo estrutural do HU com as nanoZnO podem contribuir para uma melhor estabilidade térmica e, conseqüentemente, uma menor perda de massa. A separação dos picos nestes materiais (figura 52) é um indicativo que as nanoZnO não interage integralmente em toda extensão dos HUs, a não detecção de Zn no XPS corrobora com essa perspectiva.²⁰¹⁻²⁰³

Figura 52 - Perfis de decomposição do HUMDMS, HUPDMS, HUPDMS2, HUMDMS_{ZnO}, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS2_{ZnO}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS2_{Col}.

Fonte: Autoria própria

As perdas de massa do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 foram aproximadamente 87, 84 e 85%, respectivamente, enquanto, para o HUMDMS_{Col}, HUPDMS_{Col} e HUPDMS2_{Col} foram 85, 82 e 83%, respectivamente. Isso implica em 2% de prata em relação à massa de HU no HUMDMS_{Col}, HUPDMS_{Col} e HUPDMS2_{Col}. As perdas de massa no HUMDMS_{ZnO}, HUPDMS_{ZnO} e HUPDMS2_{ZnO} no intervalo de aquecimento de 200 a 360 °C foram 33, 21 e 20%, enquanto, na faixa de aquecimento de 361 a 600 °C foram 34, 36 e 35%, respectivamente. A maior perda de massa do HUMDMS_{ZnO} até a temperatura de 360 °C confirma a degradação das estruturas orgânicas, pois, HUMDMS contém mais grupos uretânicos, éteres e álcoois do que o HUPDMS e HUPDMS2, que têm silício em abundância no segmento siloxânico (PDMS).

5.7.2 Resistência a abrasão e perfilometria dos materiais híbridos

Para se utilizar materiais de revestimento em bráquetes, estes devem resistir aos atritos diários de higienização oral, principalmente, os ocasionados por cerdas macias ou não de escovas dentais. Todos os HUs sintetizados foram submetidos a abrasão produzida por escova e creme dental.

A figura 53 mostra que os filmes sofrem desgaste não homogêneo durante o processo abrasivo de fricção das cerdas e creme dental sobre a superfície dos filmes. O desgaste aumenta com o transcorrer do tempo de escovação, a adição de nanoZnO aumenta a resistência dos filmes a fricção. Os filmes de HUMDMS são mais resistentes que os produzidos a partir do CCPDMS, conforme a ordem de resistência, HUMDMS > HUPDMS2 > HUPDMS. Esta ordem ocorre devido ao maior número de ligações de hidrogênio no HUMDMS seguido pelo HUPDMS2.²⁰⁴ No HUPDMS2, o processo de hidrólise e condensação mais rápido do AEPTMS que o APTES, também contribui para o aumento de resistência.²⁰⁵

As medidas de espessura obtidas por perfilometria (figura 53) mostram que o HUMDMS, HUMDMS_{ZnO} e HUPDMS2_{ZnO} sofrem pouco desgaste para o procedimento de escovação tempo de três anos, sendo este período, o intervalo máximo necessário para um tratamento ortodôntico nos tempos atuais.²⁰⁶ O desgaste foi mais pronunciado no HUPDMS, HUPDMS_{Col} e HUPDMS_{Irr}, provavelmente, devido ao comprimento do PDMS, a interação entre estes segmentos é promovida por forças de van der Waals.²⁰⁷

A perda de resistência exibida nas placas e evidenciada nas medidas perfilométricas pelo HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr} deve ocorrer pela a quebra ou diminuição das ligações de hidrogênio durante a formação das nanoAg.

Figura 53 - Espessura dos filmes de HU aderidos sobre a superfície de placas de aço inoxidável. Medidas perfilométricas realizadas no lado esquerdo, direito e centro dos filmes.

Fonte: Autoria própria

5.8 Energia superficial, liberação de prata e formação de biofilme

A energia superficial e liberação dos cátions Ag^+ e Zn^{2+} foram utilizadas para averiguar o comportamento do *E. coli*, *E. feacalis*, *E. mutans* e *C. albicans* frente a essa propriedade química e a quantidade destes cátions liberadas dos filmes.

5.8.1 Determinação da energia superficial dos materiais híbridos por ângulo de contato

Na tabela 6 estão resumidos os valores de energia superficial (σ_s), componente polar (σ_s^P) e componente dispersiva (σ_s^D) dos filmes determinados pelo método da gota sésil. O ajuste do método aos dados foi realizado por regressão linear, o coeficiente de regressão linear (R^2) indica quão bom foi o ajuste. As regressões são mostradas nas figuras 1F, 2F e 3F (apêndice F).

Tabela 6 - Energia superficial dos filmes híbridos determinada por ângulo de contato.

Amostra	σ_s^D (mN/m)	σ_s^P (mN/m)	σ_s (mN/m)	R^2
Parâmetro				
HUMDMS	14,5	5,4	19,9	0,987
HUMDMS _{ZnO}	15,2	5,8	21,0	1,000
HUMDMS _{Col}	14,5	5,5	20,1	0,991
HUMDMS _{Irr}	14,7	6,9	21,6	0,999
HUPDMS	18,0	1,9	19,9	0,977
HUPDMS _{ZnO}	18,3	1,2	19,5	0,999
HUPDMS _{Col}	17,3	1,7	19,0	0,993
HUPDMS _{Irr}	16,1	2,9	19,0	0,994
HUPDMS2	16,7	3,4	20,1	0,984
HUPDMS2 _{ZnO}	15,9	3,4	19,3	1,000
HUPDMS2 _{Col}	15,0	3,6	18,6	0,999
HUPDMS2 _{Irr}	14,1	5,2	19,3	0,999

Fonte: Autoria própria

As variações na energia superficial determinadas por ângulo de contato não permitem uma interpretação lógica dos dados, contudo, as componentes dispersivas e polares proporcionam uma racionalização dos mesmos. Os valores de σ_s^D mostram que o HUPDMS tem a superfície mais hidrofóbica que o HUPDMS2 e HUMDMS, assim como, a incorporação de nanoAg diminui a hidrofobicidade dos materiais híbridos. Os valores de σ_s^P corroboram com os σ_s^D . A superfície do HUMDMS_{Irr} apresenta-se como o mais polar entre todos os materiais sintetizados, seguido do HUPDMS2_{Irr} e os demais materiais sintetizados a partir do CCMDMS.

Considerando-se que, a hidrofobicidade, inerente ao segmento PDMS, esperava-se que os materiais derivados dele fossem mais hidrofóbicos do que os produzidos a partir do MDMS. A adição de um N na terminação dos materiais com PDMS aumentou a hidrofilicidade destes. Se considerarmos que, σ_s dos materiais com nanoZnO não aumentou ou diminuiu significativamente, então, se pode inferir que as nanoZnO estão distribuídas dentro da matriz,¹¹⁰ corroborando com os dados de XPS para o HUPDMS_{ZnO}.

5.8.2 Dessorção de cátions dos materiais híbridos

A figura 54 mostra a capacidade de dessorção dos íons Ag^+ e Zn^{2+} dos filmes de HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr} em PBS a temperatura ambiente (25 °C). A cinética de dessorção mostra que os filmes cessam a liberação de Ag^+ e Zn^{2+} em uma semana, excetuando-se o HUPDMS2_{Irr}, sua liberação prossegue até o máximo intervalo de tempo aplicado (1 mês). O processo de liberação dos cátions pelos filmes revelou-se muito inferior a capacidade de sorção (80,08 $\mu\text{mol/g}$ HUMDMS, 55,13 $\mu\text{mol/g}$ HUPDMS e 104,38 $\mu\text{mol/g}$ HUPDMS2) ou a concentração utilizada no método coloidal (10 mmol). Liberação máxima de 3,6% dos cátions Ag^+ e Zn^{2+} com base nas curvas analíticas (figura 54 d).

As maiores quantidades de Ag^+ liberados foram do HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr}, a liberação dos demais foram praticamente iguais, no entanto, o HUMDMS_{Col} e HUMDMS_{Irr} têm cinética de dessorção mais rápida do que o HUPDMS_{Col} e HUPDMS_{Irr} (figura 54 a e b). A rápida liberação do HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr} comparada a do HUPDMS_{Col} e HUPDMS_{Irr} pode estar associada a maior hidrofilicidade destes.

Figura 54 - Dessorção de cátions dos filmes de HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr}. (a e b) Dessorção de Ag⁺, (c) liberação Zn²⁺ e (d) curva analítica.

Fonte: Autoria própria

Também foram testados a influência da elevação de temperatura e diminuição do pH na capacidade de dessorção de Ag⁺ e Zn²⁺ pelos filmes. A figura 55 *a* mostra a liberação dos cátions com a elevação da temperatura de 25 para 37 °C, observou-se um aumento em relação à temperatura ambiente. A figura 55 *b* mostra a liberação do Ag⁺ e Zn²⁺ com a diminuição do potencial hidrogeniônico. A liberação de Ag⁺ foi praticamente a mesma, contudo, a liberação de Zn²⁺ apresentou-se muito superior em relação ao pH aproximadamente neutro, no mínimo 15 vezes superior.^{208, 209, 210} Indicando assim que, as nanoAg nas matrizes são extremamente estáveis às variações de temperatura e pH moderadas.^{211, 212, 213} A maior liberação de Zn²⁺ mostra que a água permeia os filmes.

Figura 55 - Dessorção de Ag^+ e Zn^{2+} dos filmes de HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr} na (a) temperatura de 37 °C e (b) potencial hidrogeniônico igual 4.

Fonte: Autoria própria

5.8.3 Avaliação do potencial antibiofilme dos materiais híbridos

A figura 56 ilustra o crescimento dos microrganismos pelo método de microgotas. O método consistiu em dividir a placa com ágar em quatro quadrantes e, em cada quadrante foram adicionadas quatro “microgotas” (10 μL). As figuras de 57 a 60 mostram a ação dos filmes frente aos microrganismos.

Todos os filmes apresentaram alguma resistência à formação de biofilme por *E. coli*, *E. faecalis*, *E. mutans* e *C. albicans*. Os filmes de HUMDMS, HUMDMS_{ZnO}, HUPDMS, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS2 e HUPDMS2_{ZnO} evidenciaram menor eficácia que os de HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr}, sendo estes dois últimos os mais eficientes contra a formação de biofilme.

Para avaliar as diferenças dos materiais contra a formação de biofilme foram aplicados os testes ANOVA e Kruskal-Wallis. Como o número de réplicas foi pequeno, 16 para cada amostra, não sendo viável a construção de um histograma para decidir se o espaço amostral segue uma distribuição normal ou não.^{214, 216} Ambos os testes apresentaram diferença estatística na efetividade dos filmes contra o desenvolvimento do biofilme. Sendo assim, os testes de Tukey e Mann-Whitney foram aplicados separadamente para cada microrganismo.

Figura 56 - Recuperação de *Escherichia coli*, *Enterococos faecalis*, *Streptococos mutans* e *Candida albicans* dos ensaios microbiológicos. (a) *E. coli*, (b) *E. faecalis*, (c) *E. mutans* e (d) *C. albicans* recuperadas da superfície do HUMDMS_{irr}. *C. albicans* recuperadas da superfície de (e) aço inoxidável e (f) HUPDMS2_{ZnO}.

Fonte: Autoria própria

Figura 57 - Desenvolvimento de biofilme de *Escherichia coli* na superfície de aço inoxidável, HUMDMS, HUMDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Irr}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS2, HUPDMS2_{ZnO}, HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}.

Fonte: Autoria própria

O teste tukey ($F = 72,0$) para o desenvolvimento de biofilme de *E. coli* mostrou que não há diferença estatística entre o HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2, e nem dentro do grupo formado por HUMDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Irr}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS2_{ZnO}, HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}. No entanto, o teste de Mann-Whitney ($\chi^2 = 133,9$) organizou as não diferenças estatísticas em três grupos, matrizes, matrizes incorporadas com nanoZnO e matrizes com nanoAg incorporadas. Observando os dados na figura 57, era de se esperar diferença estatística do HUPMS_{Col} (10^2 UFC/mL) e HUPMS_{Irr} (0 UFC/mL) em relação aos demais materiais com nanoAg.

Figura 58 - Desenvolvimento de biofilme de *Enterococcus faecalis* na superfície de aço inoxidável, HUMDMS, HUMDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Irr}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS2, HUPDMS2_{ZnO}, HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}.

Fonte: Autoria própria

Para o desenvolvimento do biofilme *E. faecalis* o teste Tukey ($F = 139,8$) mostrou haver diferença estatística entre as matrizes e um grupo formado pelos demais materiais. Todavia, o teste de Mann-Whitney ($\chi^2 = 140,3$) indicou a formação de 1 grupo e três pares sem diferença estatística, matrizes, HUMDMS_{ZnO} e HUPDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Irr} e HUPDMS_{Col}, e HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}.

Em relação ao desenvolvimento do biofilme de *E. mutans* o teste Tukey ($F = 216,6$) mostrou não haver diferença estatística apenas para o HUMDMS_{Irr}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}. Para este biofilme o teste de Mann-Whitney ($\chi^2 = 138,4$) revelou não haver diferença estatística entre o mesmo grupo citado, assim como, matrizes incorporadas com nanoZnO e HUPDMS com HUPDMS2.

Figura 59 - Desenvolvimento de biofilme de *Streptococcus mutans* na superfície de aço inoxidável, HUMDMS, HUMDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Irr}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS2, HUPDMS2_{ZnO}, HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}.

Fonte: Autoria própria

Para o fungo o teste Tukey ($F = 143,9$) revelou não haver diferença estatística entre HUMDMS_{Irr}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}, assim como, nas matrizes incorporadas com nanoZnO. Em contrapartida, o teste de Mann-Whitney ($\chi^2 = 133,5$) mostrou que não há diferença estatística ao desenvolvimento do biofilme de *C. albicans* entre HUMDMS_{Irr}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}, HUMDMS_{ZnO}, HUPDMS_{ZnO} e HUPDMS2_{ZnO}, e HUPDMS_{Irr} e HUPDMS_{Col}.

O teste não paramétrico mostra-se mais coerente que o teste paramétrico, os valores de qui-quadrado (χ^2) variam menos que os coeficientes de Fischer (F) na análise dos dados. Em suma, as matrizes são iguais, as matrizes com nanoZnO são similares e os materiais com nanoAg semelhantes, com oscilação do HUPDMS_{Irr} e HUPDMS_{Col}.

Figura 60 - Desenvolvimento de biofilme de *Candida albicans* na superfície de aço inoxidável, HUMDMS, HUMDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Irr}, HUMDMS_{Col}, HUPDMS, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS2, HUPDMS2_{ZnO}, HUPDMS2_{Irr} e HUPDMS2_{Col}.

Fonte: Autoria própria

O PDMS foi utilizado para evitar a formação de biofilme devido a sua baixa energia superficial,^{216, 217} valores próximos de 25 mJ/m² (mN/m), indicam que a superfície exerce um forte caráter antibiofilme.²¹⁸ Contudo, o HUMDMS contém apenas uma unidade siloxânica e, segundo a análise estatística, exerce o mesmo potencial antibiofilme do HUPDMS, sugerindo assim, que o efeito não está diretamente ligado ao PDMS, mas, sim, a energia superficial do composto. A energia superficial para todos os materiais foi inferior a 25 mN/m (tabela 6), indicando resistência à formação de biofilme. Entretanto, o mecanismo de adesão microbiana apresenta-se elevada complexidade para depender apenas da energia superficial. Outros fatores tais como, porosidade, rugosidade, hidratação, pH, temperatura, eletrólitos, grupos funcionais, viscosidade, morfologia, tipo e forma do microrganismo, expressões gênicas e adesinas devem ser considerados.²¹⁹

O potencial antibiofilme dos materiais com nanoZnO deveria exibir melhor eficácia, pois há muitos relatos na literatura da atividade antimicrobiana das nanoZnO.^{120, 121} Provavelmente, o fato das nanoZnO não estarem na superfície e a incubação ser realizada na ausência de luz, tenha diminuído a produção de ROS e,²²² assim, a atividade antibiofilme fique em função dos Zn^{2+} liberados. A liberação de Zn^{2+} aumenta com diminuição do pH (figura 55 *b*), então, pode se utilizar materiais incorporados com nanoZnO para revestir a superfície do dente e evitar a formação de cáries, já que o processo se inicia pela acidificação da superfície dentária, assim, quanto maior a produção de ácidos pelas bactérias acidófilas, mais Zn^{2+} será liberado e, conseqüentemente, maior atividade antimicrobiana do revestimento.²²³

O mecanismo de ação antimicrobiana das nanoAg está intimamente relacionado a liberação de Ag^+ . Neste caso, o caráter de ácido mole da prata permite sua interação com S, P e N presentes nas bases do DNA bacteriano, como consequência, causa inibição no sinal de transdução.²²⁴ Mas, antes de interagir com o DNA, o Ag^+ pode se ligar à parede celular e sofrer redução, conseqüentemente, neste local poderá haver a formação de nanoAg e, assim, gerar uma bioacumulação e danos a parede celular. Também, afeta o potencial de gradiente elétrico, denominado de bomba de sódio e potássio, alterando o sistema de transporte dos cátions.²²⁵ Contudo, a liberação de Ag^+ nas matrizes incorporadas com nanoAg transcorreu em baixa intensidade, isso talvez indique que a maior contribuição para o efeito antibiofilme seja originado das nanoAg presente na superfície dos HUs.

Ainda há pontos a ser discutidos por parte dos pesquisadores sob o mecanismo de atuação das nanopartículas, devido as muitas propriedades químicas envolvidas para explicar o mecanismo, tais como, área superficial, reatividade, permeabilidade, solubilidade, e também, as características inerentes dos microrganismos.²²⁶ Outra propriedade, que pode ser incluída no mecanismo antibiofilme das nanoAg é a energia superficial. Se o microrganismo colonizador não consegue aderir a superfície dos filmes com nanoAg e a produção da matriz polimérica extracelular é evitada, então, ficou claro que a energia superficial tem sua parcela de contribuição no mecanismo antibiofilme. A diminuição de UFC exibida pelos os filmes de HUMDMS, HUPDMS e HUPMDS2 em comparação ao aço inoxidável apoia a conclusão.

6 CONCLUSÃO

Os filmes dos HUs incorporados com nanoAg apresentaram excelente atividade antibiofilme, principalmente, os de HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr}. A forma de sintetizar as nanoAg não apresentaram diferença estatística quanto a inibição dos biofilmes de *E. coli*, *E. faecalis*, *E. mutans* e *C. albicans*. O processo coloidal apresentou maior simplicidade do que o fotoassistido, pois, consistiu em menos etapas, bem como, possibilita aumentar a concentração de prata no material. A incorporação de nanopartículas nos HUs não afetou significativamente a hidrofobicidade do HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2. A baixa liberação de Ag⁺ deve proporcionar uma maior segurança na aplicação destes filmes na cavidade oral, tendo em vista, a diminuição de prováveis transtornos ocasionados por uma elevada concentração de Ag⁺. A maior resistência abrasiva do HUMDMS_{Irr} e HUPDMS2_{Col} proporcionará aos pacientes proteção a tratamento ortodôntico prolongado. Neste contexto, estes materiais podem revestir a superfície de bráquetes metálicos viabilizando proteção contra biofilme durante o tratamento ortodôntico.

A síntese de hidroxiuretanos realizada com CC, amina, sem solvente e livre de isocianato configura-se em uma rota ecologicamente correta que o tradicional poliuretano. Contudo, o processo de polimerização não ocorre para esse tipo de sistema, a análise de RMN ¹³C mostrou que a reação de aminólise do CCMDMS com IDA não sofreu polimerização. Todavia, propriedades, tal como, a resistência abrasiva não está diretamente ligada ao tamanho molecular, assim, as interações inter e intramolecular desempenham papel fundamental na resistência do material à abrasão. Sendo o HUMDMS mais resistente que maioria dos derivados do PDMS.

A síntese de ciclocarbonatos derivados de éteres cíclicos por fixação do CO₂ mostrou-se viável a produção de CC para fins diversos. O CCMDMS exibiu melhores propriedades em relação ao CCPDMS, pois, comprovou-se que, seu grau de conversão foi maior para um tempo reacional menor, e reagiu completamente com a IDA no processo de extensão. Desta forma, o CCMDMS pode ser utilizado em larga escala, pois, primeiramente, seu precursor atuará como sequestrante de CO₂, assim, minimizará problemas causados pela emissão de CO₂, posteriormente, aplica-se na produção de HUs, pois, há uma tendência para substituição da PU por HU.

7 PERSPETIVAS FUTURAS

Visando dar continuidade a esta pesquisa, propõe-se desenvolver materiais incorporados com nanoAg utilizando como matriz hidroxietilenos com elevada densidade de ligações de hidrogênio. Para tal propósito, utilizar-se-á, poliaminas e metoxissilanos ricos em nitrogênio.

Inicialmente, recomenda-se quantificar a capacidade de sorção deste HU, assim como, verificar a concentração ideal de prata a ser adicionada. Posteriormente, testar suas propriedades mecânicas e antimicrobianas. Adicionalmente, sugere-se avaliar a citotoxicidade do material com ação antibiofilme. Por fim, aplicar na superfície de dentes e avaliar o comportamento dos filmes em saliva. E, finalmente, introduzir o material na cavidade oral.

REFERÊNCIAS

- 1 MONTEIRO, D. R.; GORUP, L. F.; TAKAMIYA, A. S.; RUVOLLO-FILHO, A. C.; CAMARGO, E. R.; BARBOSA, D. B. The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 34, p. 103-110, 2009.

- 2 WEIR, E.; LAWLOR, A.; WHELAN, A.; REGAN, F. The use of nanoparticles in anti-microbial materials and their characterization. **Analyst**, v. 133, p. 835-845, 2008.

- 3 SUKONTAPATIPARK, W.; EL-AGROUDI, M. A.; SELLISETH, N. J.; THUNOLD, K.; SELVIG, K. A. Bacterial colonization associated with fixed orthodontic appliances. A scanning electron microscopy study. **European Journal of Orthodontics**, v. 23, p. 475-484, 2001.

- 4 AAS, J. A.; J. PASTER, B. J.; STOKES, L. N.; OLSEN, I.; DEWHIRST, F. E. Defining the normal bacterial flora of the oral cavity. **Journal of Clinical Microbiology**, v. 43, p. 5721-5732, 2005.

- 5 LOESCHE, W. J. Role of *Streptococcus mutans* in human dental decay. **Microbiological Reviews**, v. 50, p. 353-380, 1986.

- 6 EBY, D. M.; SCHAEUBLIN, N. M.; FARRINGTON, K. E.; HUSSAIN, S. M.; JOHNSON, G. R. Lysozyme catalyzes the formation of antimicrobial silver nanoparticles. **ACS Nano**, v. 3, p. 984-994, 2009.

- 7 STUART, C. H.; SCHWARTZ, S. A.; BEESON, T. J.; OWATZ, C. B. *Enterococcus faecalis*: Its role in root canal treatment failure and current concepts in retreatment. **Journal of Endodontics**, v. 32, p. 93-98, 2006.

- 8 LOVE, R. M. *Enterococcus faecalis* - a mechanism for its role in endodontic failure. **International Endodontic Journal**, v. 34, p. 399-405, 2001.

- 9 TRIEU-CUOT, P.; CARLIER, C.; COURVALIN, P. Conjugative plasmid transfer from *Enterococcus faecalis* to *Escherichia coli*. **Journal of Bacteriology**, v. 170, p. 4388-4391, 1988.

- 10 CHANDRA, J.; KUHN, D. M.; MUKHERJEE, P. K.; HOYER, L. L.; McCORMICK, T.; GHANNOUM, M. A. Biofilm formation by the fungal pathogen *Candida albicans*: development, architecture, and drug resistance. **Journal of Bacteriology**, v. 183, p. 5385-5394, 2001.

- 11 HARRISON, J. J.; CERI, H. YERLY, J.; RABIEI, M.; HU, Y.; MARTINUZZI, R.; TURNER, R. J. Metal ions may suppress or enhance cellular differentiation in *Candida albicans* and *Candida tropicalis* biofilms. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, p. 4940-4949, 2007.

- 12 SOUZA, G. D.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Prata: breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación Química**, v. 24, p. 14-16, 2013.

- 13 MELAIYE, A.; YOUNGS, W. J. Silver and its application as an antimicrobial agente. **Expert Opinion on Therapeutic Patents**, v. 15, p. 125-130, 2005.

- 14 FERNÁNDEZ, A.; PICOUE, P.; LLORE, E. Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut melon. **International Journal of Food Microbiology**, v. 142, p. 222-228, 2010.

- 15 CASTELLANO, J. J.; SHAFII, S. M.; KO, F.; DONATE, G.; WRIGHT, T. E.; MANNARI, R. J.; PAYNE, W. G.; SMITH, D. J.; ROBSON, M. C. Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressings and drugs. **International Wound Journal**, v. 4, p. 114-122, 2007.

- 16 ARAÚJO, E. A.; RIBEIRO, L.; BERNARDES, P. C.; DORES, M. T.; FIALHO JÚNIOR, J. F. Q. Sanitização de cenoura minimamente processada com nanopartículas de prata. **Ciência Rural**, v. 45, p.1681-1687, 2015.

- 17 ROE, D.; KARANDIKAR, B.; BONN-SAVAGE, N.; GIBBINS, B.; ROULLET, J-B. Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 61, p. 869-876, 2008.

- 18 AHN, S-J.; LEE, S-J.; KOOK, J-K.; LIM, B-S. Experimental antimicrobial orthodontic adhesives using nanofillers and silver nanoparticles. **Dental Materials**, v. 25, p. 206-213, 2009.

- 19 ESPITIA, P. J. P.; SOARES, N. F. F.; COIMBRA, J. S. R.; ANDRADE, N. J.; CRUZ, R. S.; MEDEIROS, E. A. A. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1447-1464, 2012.

- 20 WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. R829-R858, 2004.
- 21 DALLAS, P.; SHARMA, V. K.; ZBORIL, R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, p. 119-135, 2011.
- 22 GUO, L.; YUAN, W.; LU, Z.; LI, C. M. Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 69-83, 2013.
- 23 CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 352-418, 2007.
- 24 ROKICKIA, G.; PARZUCHOWSKIA, P. G.; MAZUREK, M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, p. 707-761, 2015.
- 25 BESSE, V.; CAMARA, F.; MÉCHIN, F.; FLEURY, E.; CAILLOL, S.; PASCAULT, J.-P.; BOUTEVIN, B. How to explain low molar masses in polyhydroxyurethanes (PHUs). **European Polymer Journal**, v. 71, p. 1-11, 2015.
- 26 BLATTMANN, H.; FLEISCHER, M.; BÄHR, M.; MÜLHAUPT, R. Isocyanate- and phosgene-free routes to polyfunctional cyclic carbonates and green polyurethanes by fixation of carbon dioxide. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 35, p. 1238-1254, 2014.
- 27 AGUIAR, K. R.; SANTOS, V. G.; EBERLIN, M. N.; RISCHKA, K.; NOESKE, M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Efficient green synthesis of bis(cyclic carbonate) poly(dimethylsiloxane) derivative using CO₂ addition: a novel precursor for synthesis of urethanes. **RSC Advances**, v. 4, p. 24334-24343, 2014.
- 28 BEZUIDENHOUT, D.; WILLIAMS, D. F.; ZILLA, P. Polymeric heart valves for surgical implantation, catheter-based technologies and heart assist devices. **Biomaterials**, v. 36, p. 6-25, 2015.
- 29 KLENKLER, B. J.; GRIFFITHB, M.; BECERRILB, C.; WEST-MAYSC, J. A.; SHEARDOWN, H. EGF-grafted PDMS surfaces in artificial cornea applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 7286-7296, 2005.

30 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, p. 3459-3464, 2010.

31 MAMMERI, F.; BOURHIS, E.; ROZESA, L.; SANCHEZ, C. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3787-3811, 2005.

32 BORZABADI-FARAHANI, A.; BORZABADI, E.; LYNCH, E. Nanoparticles in orthodontics, a review of antimicrobial and anti-caries applications. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 72, p. 413-417, 2014.

33 DARVELL, B. W. **Ciência dos materiais para odontologia restauradora**. Tradução de Eduardo Schimith. 9. ed. São Paulo: Santos, 2012. 688p.

34 PADOVANI, G. C.; FEITOSA, V. P.; SAURO, S.; TAY, F. R.; DURÁN, G.; PAULA, A. J.; DURÁN, N. Advances in dental materials through nanotechnology: facts, perspectives and toxicological aspects. **Trends in Biotechnology**, v. 33, p. 621-636, 2015.

35 REIDY, B.; HAASE, A.; LUCH, A.; DAWSON, K. A.; LYNCH, I. Mechanisms of silver nanoparticle release, transformation and toxicity: a critical review of current knowledge and recommendations for future studies and applications. **Materials**, v. 6, p. 2295-2350, 2013.

36 ALLAKER, R. P.; MEMARZADEH, K. Nanoparticles and the control of oral infections. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 43, p. 95-104, 2014.

37 MELO, M. A. S.; CHENG, L.; WEIR, M. D.; HSIA, R-C.; RODRIGUES, L. K. A.; XU, H. H. K. Novel dental adhesives containing nanoparticles of silver and amorphous calcium phosphate. **Dental Materials**, v. 29, p. 199-210, 2013.

38 MELO, M. A. S.; CHENG, L.; WEIR, M. D.; HSIA, R-C.; RODRIGUES, L. K. A.; XU, H. H. K. Novel dental adhesive containing antibacterial agents and calcium phosphate nanoparticles. **Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials**, v. 101B, p. 620-629, 2013.

39 ZHANG, K.; LI, F.; IMAZATO, S.; CHENG, L.; LIU, H.; AROLA, D.D.; BAI, Y.; XU, H. H. K. Dual antibacterial agents of nano-silver and 12-methacryloyloxydodecylpyridinium bromide in dental adhesive to inhibit caries. **Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials**, v. 101B, p. 629-638, 2013.

- 40 ZHANG, K.; MELO, M. A. S.; CHENG, L.; WEIR, M. D.; BAI, Y.; XU, H. H. K. Effect of quaternary ammonium and silver nanoparticle-containing adhesives on dentin bond strength and dental plaque microcosm biofilms. **Dental Materials**, v. 28, p. 842-852, 2012.
- 41 AHNA, S.-J.; LEE, S.-J.; KOOK, J.-K.; LIM, B.-S. Experimental antimicrobial orthodontic adhesives using nanofillers and silver nanoparticles. **Dental Materials**, v. 25, p. 206-213, 2009.
- 42 METIN-GÜRSOY, G.; TANER, L.; AKCA, G. Nanosilver coated orthodontic brackets: *in vivo* antibacterial properties and ion release. **European Journal of Orthodontics**, p. 1-8, 2016.
- 43 MAGALHÃES, A. P. R.; SANTOS, L. B.; LOPES, L. G.; ESTRELA, C. R. A.; ESTRELA, C.; TORRES, E. M.; BAKUZIS, A. F.; CARDOSO, P. C.; CARRIÃO, M. S. Nanosilver application in dental cements. **International Scholarly Research Network**, p. 1-6, 2012.
- 44 SANTOS JUNIOR, V. E.; VASCONCELOS FILHO, A.; TARGINO, A. G. R.; FLORES, M. A. P.; GALEMBECK, A.; CALDAS JUNIOR, A. F.; ROSENBLATT, A. A new “silver-bullet” to treat caries in children – nano silver fluoride: a randomised clinical trial. **Journal of Dentistry**, v. 42, p. 945-951, 2014.
- 45 ESPINOSA-CRISTÓBAL, L. F.; MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G. A.; TÉLLEZ-DÉCTOR, E. J.; NIÑO-MARTÍNEZ, N.; ZAVALA-ALONSO, N. V.; LOYOLA-RODRÍGUEZ, J. P. Adherence inhibition of *Streptococcus mutans* on dental enamel surface using silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 2197-2202, 2013.
- 46 CHENG, L.; ZHANG, K.; WEIR, M. D.; LIU, H.; ZHOU, X.; XU, H. H. K. Effects of antibacterial primers with quaternary ammonium and nano-silver on *Streptococcus mutans* impregnated in human dentin blocks. **Dental Materials**, v. 29, p. 462-72, 2013.
- 47 ZHANG, K.; CHENG, L.; IMAZATO, S.; ANTONUCCI, J. M.; LIN, N. J.; LIN-GIBSON, S.; BAI, Y.; XU, H. H. K. Effects of dual antibacterial agents MDPB and nano-silver in primer on microcosm biofilm, cytotoxicity and dentine bond properties. **Journal of Dentistry**, v. 41, p. 464-474, 2013.
- 48 WADY, A. F.; MACHADO, A. L.; ZUCOLOTTI, V.; ZAMPERINI, C. A.; BERNI, E.; VERGANI, C. E. Evaluation of *Candida albicans* adhesion and biofilm formation on a denture base acrylic resin containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Microbiology**, v. 112, p. 1163-1172, 2012.

- 49 ACOSTA-TORRES, L. S.; MENDIETA, I.; NUÑEZ-ANITA, R. E.; CAJERO-JUÁREZ, M.; CASTAÑO, V. M. Cytocompatible antifungal acrylic resin containing silver nanoparticles for dentures. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 4777-4786, 2012.
- 50 MONTEIRO, D. R.; GORUP, L. F.; TAKAMIYA, A. S.; CAMARGO, E. R.; RUVOLO FILHO, A. C.; BARBOSA, D. B. Silver Distribution and release from an antimicrobial denture base resin containing silver colloidal nanoparticles. **Journal of Prosthodontics**, v. 21, p. 7-15, 2012.
- 51 FAN, C.; CHU, L.; RAWLS, H. R.; NORLING, B. K.; CARDENAS, H. L.; WHANG, K. Development of an antimicrobial resin-A pilot study. **Dental Materials**, v. 27, p. 322-328, 2011.
- 52 KASSAEE, M. Z.; AKHAVAN, A.; SHEIKH, N.; SODAGAR, A. Antibacterial effects of a new dental acrylic resin containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1699-1703, 2008.
- 53 YOSHIDA, K.; TANAGAWA, M.; MATSUMOTO, S.; YAMADA, T.; ATSUTA, M. Antibacterial activity of resin composites with silver-containing materials. **European Journal of Oral Sciences**, v. 107, p. 290-296, 1999.
- 54 NEVES, P. B. A.; AGNELLI, J. A. M.; KURACHI, C.; SOUZA, C. W. O. Addition of silver sanoparticles to composite resin: effect on physical and bactericidal properties *in vitro*. **Brazilian Dental Journal**, v. 25, p. 141-145, 2014.
- 55 HUANG, H-L.; CHANG, Y-Y.; LAI, M-C.; LIN, C-R.; LAI, C-H.; SHIEH, T-M. Antibacterial TaN-Ag coatings on titanium dental implants. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 1636-1641, 2010.
- 56 TOLEDANO, M.; SAURO, S.; CABELLO, I.; WATSON, T.; OSORIO, R. A Zn-doped etch-and-rinse adhesive may improve the mechanical properties and the integrity at the bonded-dentin interface. **Dental Materials**, v. 29, p. e142-e152, 2013.
- 57 SAFFARPOUR, M.; RAHMANI, M.; TAHRIRI, M.; PEYMAN, A. Antimicrobial and bond strength properties of a dental adhesive containing zinc oxide nanoparticles. **Brazilian Journal of Oral Sciences**, v. 15, p. 66-69, 2016.

58 OSORIO, R.; YAMAUTI, M.; SAURO, S.; Tim F. WATSON, T. F.; TOLEDANO, M. Zinc incorporation improves biological activity of beta-tricalcium silicate resin-based cement. **Journal of Endodontics**, v. 40, p. 1840-1845, 2014.

59 MEMARZADEH, K.; SHARILI, A. S.; HUANG, J.; RAWLINSON, S. C. F.; ALLAKER, R. P. Nanoparticulate zinc oxide as a coating material for orthopedic and dental implants. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 103A, p. 981-989, 2015.

60 SOUSA, C. J. A.; PEREIRA, M. C.; ALMEIDA, R. J.; LOYOLA, A. M.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O. Synthesis and characterization of zinc oxide nanocrystals and histologic evaluation of their biocompatibility by means of intraosseous implants. **International Endodontic Journal**, v. 47, p. 416-424, 2014.

61 SEVINÇ, B. A.; HANLEY, L. Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles. **Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials**, v. 94B, p. 22-31, 2010.

62 JAVIDI, M.; ZAREI, M.; NAGHAVI, N.; MORTAZAVI, M.; NEJAT, A. H. Zinc oxide nano-particles as sealer in endodontics and its sealing ability. **Contemporary Clinical Dentistry**, v. 5, p. 20-24, 2014.

63 VERSIANI, M. A.; RACHED-JUNIOR, F. J. A.; KISHEN, A.; PÉCORA, J. D.; SILVA-SOUSA, Y. T.; SOUSA-NETO, M. D. Zinc oxide nanoparticles enhance physicochemical characteristics of grossman sealer. **Journal of Endodontics**, v. 42, p. 1804-1810, 2016.

64 CASEMIRO, L. A.; MARTINS, C. H. G.; PIRES-DE-SOUZA, F. C. P.; PANZERI, H. Antimicrobial and mechanical properties of acrylic resins with incorporated silver-zinc zeolite - part I. **Gerodontology**, v. 25, p. 187-194, 2008.

65 HUI-DERKSEN, E. K.; CHEN, C-F.; MAJEWSKI, R.; TOOTLA, R. G. H.; BOYNTON, J. R. Reinforced zinc oxide-eugenol pulpotomy: a retrospective study. **Pediatric Dentistry**, v. 35, p. 43-46, 2013.

66 WOELBER, J. P.; RATKA-KRUEGER, P.; VACH, K.; FRISCH, E. Decementation rates and the peri-implant tissue status of implant-supported fixed restorations retained via zinc oxide cement: a retrospective 10–23-year study. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, v. 18, p. 917-925, 2016.

67 NISHIO, C.; MOTTA, A. F. J.; ELIAS, C. N.; MUCHA, J. N. In vitro evaluation of frictional forces between archwires and ceramic brackets. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 125, p. 56-64, 2004.

68 ANHOURY, P.; NATHANSON, D.; HUGHES, C. V.; SOCRANSKY, S.; FERES, M.; CHOU, L. L. Microbial profile on metallic and ceramic bracket materials. **Angle Orthodontist**, v. 72, p. 338-343, 2002.

69 HOUDT, R. V.; MICHIELS, C. W. Role of bacterial cell surface structures in *Escherichia coli* biofilm formation. **Research in Microbiology**, v. 156, p. 626-633, 2005.

70 NICOLAU, J. **Fundamentos de bioquímica oral**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 163 p. (Fundamentos de odontologia).

71 DUNNE Jr, W. M. Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately? **Clinical Microbiology Reviews**, v. 15, p. 155-166, 2002.

72 LIM, B-S.; LEE, S-J.; LEE, J-W.; AHN, S-J. Quantitative analysis of adhesion of cariogenic streptococci to orthodontic raw materials. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 133, p. 882-888, 2008.

73 KATSIKOIANNI, M.; MISSIRLIS, Y. F. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteriamaterial interactions. **European Cells and Materials**, v. 8, p. 37-57, 2004.

74 DÍAZ, C.; SCHILARDI, P. L.; CLARO, P. C. S.; SALVAREZZA, R. C.; MELE, M. A. F. L. Submicron trenches reduce the *Pseudomonas fluorescens* colonization rate on solid surfaces. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 1, p. 136-143, 2009.

75 ELIAS, C. N.; OSHIDA, Y.; LIMA, J. H. C.; MULLER, C. A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 1, p. 234-242, 2008.

76 SANTOS, S. N. C.; GONÇALVES, D. Cambios en la mojabilidad en superficies de maderas tratadas térmicamente: ángulo de contacto y energía libre superficial. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 18, p. 383-394, 2016.

77 VICENTE, C. M. S.; ANDRÉ, P.S.; FERREIRA, R. A. S. Simple measurement of surface free energy using a web cam. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 3312-3315, 2012.

78 MICHALSKI, M-C.; HARDY, J.; SARAMAGO, B. J. V. On the surface free energy of PVC/EVA polymer blends: comparison of different calculation methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, p. 319-328, 1998.

79 FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 40-52, 1964.

80 BUSSCHER, H. J.; WEERKAMP, A. H.; MEI, H. C.; PELT, A. W. J.; JONG, H. P.; ARENDS, J. Measurement of the surface free energy of bacterial cell surfaces and its relevance for adhesion. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 48, p. 980-983, 1984.

81 PITTS, N. B.; ZERO, D. T.; MARSH, P. D.; EKSTRAND, K.; WEINTRAUB, J. A.; RAMOS-GOMEZ, F.; TAGAMI, J.; TWETMAN, S.; TSAKOS, G.; ISMAIL, A. Dental caries. **Nature Reviews Disease Primers**, v. 3, p. 1-16, 2017.

82 KLEINBERG, I. A mixed-bacteria ecological approach to understanding the role of the oral bacteria in dental caries causation: an alternative to *Streptococcus mutans* and the specific-plaque hypothesis. **Critical Reviews in Oral Biology and Medicine**, v. 13, p.108-125, 2002.

83 TEIXEIRA, K. I. R.; BUENO, A. C.; CORTÉS, M. E. Processos físico-químicos no biofilme dentário relacionados à produção da cárie. **Química Nova na Escola**, v. 32, p. 145-150, 2010.

84 STRUŻYCKA, I. The oral microbiome in dental caries. **Polish Journal of Microbiology**, v. 63, p. 127-135, 2014.

85 RUIZ-LINARES, M.; FERRER-LUQUE, C. M.; ARIAS-MOLIZ, T.; CASTRO, P.; AGUADO, B.; BACA, P. Antimicrobial activity of alexidine, chlorhexidine and cetrimide against *Streptococcus mutans* biofilm. **Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials**, v. 13, p. 1-6, 2014.

86 VOLLMER, W.; BLANOT, D.; PEDRO, M. A. Peptidoglycan structure and architecture. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 32, p. 149-167, 2008.

87 VOLLMER, W.; SELIGMAN, S. J. Architecture of peptidoglycan: more data and more models. **Trends in Microbiology**, v.18, p. 59-66, 2010.

88 MICROBIOENERGÉTICA. **Bacterias gram positivas y gram negativas**. Disponível em: <<http://microbioenergetica.squarespace.com/bacteriologa/2014/7/21/bacterias-gram-positivas>>. Acesso em: 31 dez. 2017.

89 RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARÃES, J. R. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 37, p. 868-885, 2014.

90 LATGÉ, J-P. The cell wall: a carbohydrate armour for the fungal cell. **Molecular Microbiology**, v. 66, p. 279-290, 2007.

91 BROWN, A. J. P.; BROWN, G. D.; NETEA, M. G.; GOW, N. A. R. Metabolism impacts upon *Candida* immunogenicity and pathogenicity at multiple levels. **Trends in Microbiology**, v. 22, p. 614-622, 2014.

92 GOW, N. A. R.; HUBE, B. Importance of the *Candida albicans* cell wall during commensalism and infection. **Current Opinion in Microbiology**, v. 15, p. 406-412, 2012.

93 NICHOLSON, W. L.; MUNAKATA, N.; HORNECK, G.; MELOSH, H. J.; SETLOW, P. Resistance of *Bacillus* endospores to extreme terrestrial and extraterrestrial environments. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 64, p. 548-572, 2000.

94 KARASENKOV, Y.; FROLOV, G.; POGORELSKY, I.; LATUTA, N.; GUSEV, A.; KUZNETSOV, D.; LEONT'EV, V. Colloidal metal oxide nanoparticles systems: the new promising way to prevent antibiotic resistance during treatment of local infectious processes. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 98, p. 1-7, 2015.

95 COMFORT, K. K.; BRAYDICH-STOLLE, L. K.; MAURER, E. I.; HUSSAIN, S. M. Less is more: Long-term in vitro exposure to low levels of silver nanoparticles provides new insights for nanomaterial evaluation. **ACS Nano**, v. 8, p. 3260-3271, 2014.

96 KON, K.; RAI, M. Metallic nanoparticles: mechanism antibacterial action and influencing factors. **Journal of Comparative Clinical Pathology Research**, v. 1, p. 160-174, 2013.

- 97 XIU, Z-M.; ZHANG, Q-B.; PUPPALA, H. L.; COLVIN, V. L.; ALVAREZ, P. J. J. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles. **Nano Letters**, v. 12, p. 4271-4275, 2012.
- 98 XIE, Y.; HE, Y.; IRWIN, P. L.; JIN, T.; SHI, X. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, p. 2325-2331, 2011.
- 99 CARBONE, M.; DONIA, D. T.; SABBATELLA, G.; ANTIOCHIA, R. Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. **Journal of King Saud University – Science**, v. 28, p. 273-279, 2016.
- 100 CHATURVEDI, D. Perspectives on the synthesis of organic carbamates. **Tetrahedron**, v. 68, p. 15-45, 2012.
- 101 RANDALL, D.; LEE, S. **The polyurethanes book**. New York: John Wiley & Sons, 2010. 494 p.
- 102 GHOSH, A. K.; BRINDISI, M. Organic carbamates in drug design and medicinal chemistry. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 58, p. 2895-2940, 2015.
- 103 NOHRA, B.; CANDY, L.; BLANCO, J-F.; GUERIN, C.; RAOUL, Y.; MOULOUGUI, Z. From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. **Macromolecules**, v. 46, p. 3771-3792, 2013.
- 104 CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, p. 159-164, 2009.
- 105 LOULERGUE, P.; AMELA-CORTES, M.; CORDIER, S.; MOLARD, Y.; LEMIÈGRE, L.; AUDIC, J-L. Polyurethanes prepared from cyclocarbonated broccoli seed oil (PUcc): new biobased organic matrices for incorporation of phosphorescent metal nanocluster. **Journal Applied Polymer Science**, v. 134, p. 1-10, 2017.
- 106 HUO, L.; LI, T.; GUO, J. Preparation and characterization of polyhydroxyurethane/attapulgit nanocomposites via in-situ surface-initiated polymerization. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 47, p. 457-460, 2010.

107 LEITSCH, E. K.; BENIAH, G.; LIU, K.; LAN, T.; HEATH, W. H.; SCHEIDT, K. A.; TORKELSON, J. M. Nonisocyanate thermoplastic polyhydroxyurethane elastomers via cyclic carbonate aminolysis: critical role of hydroxyl groups in controlling nanophase separation. **ACS Macro Letters**, v. 5, p. 424-429, 2016.

108 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.

109 HOLANDA, C. A.; RODRIGUES FILHO, U. P.; IMASATO, H. Dimethylsiloxane-based cyclocarbonates from CO₂ chemical fixação. In: WORLD CHEMISTRY CONGRESS, 46., 2017, São Paulo. **Livro de resumos...** São Paulo: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2017. Ref. GB-1220.

110 AGUIAR, Kelen Menezes Flores Rossi de. **Síntese de hidroxiuretana-poli(dimetilsiloxano) com diferentes terminações de cadeia via fixação de CO₂**: síntese, caracterizações e aplicações. 2015. 171 f. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

111 AGUIAR, K. R.; RISCHKA, K.; GÄTJEN, L.; NOESKE, P-L. M.; CAVALCANTI, W. L.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Biomimetic PDMS-hydroxyurethane terminated with catecholic moieties for chemical grafting on transition metal oxide-based surfaces. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 166-175, 2018.

112 AGUIAR, K. M. F. R. FERREIRA-NETO, E. P.; BLUNK, S.; SCHNEIDER, J. F.; PICON, C. A.; LEPIENSKI, C. M.; RISCHKA, K.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Hybrid urethanesil coatings for inorganic surfaces produced by isocyanate-free and sol-gel routes: synthesis and characterization. **RSC Advances**, v. 6, p. 19160-19172, 2016.

113 AGUIAR, K. M. F. R. SPECHT, U.; MAASS, J. F.; SALZ, D.; PICON, C. A.; NOESKE, P-L. M.; RISCHKA, K. RODRIGUES-FILHO, U. P. Surface modification by physical treatments on biomedical grade metals to improve adhesion for bonding hybrid non-isocyanate urethanes. **RSC Advances**, v. 6, p. 47203-47211, 2016.

114 MATINLINNA, J. P.; LUNG, C. Y. K.; TSOI, J. K. H. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: a review. **Dental Materials**, v. 34, p. 13-28, 2018.

115 ALOTHMAN, Z. A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, p. 2874-2902, 2012.

116 OSTERHOLTZ, F. D.; POHL, E. R. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 6, p. 127-149, 1992.

117 ŠEFČÍK, J.; McCORMICK, A. V. Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides. **Catalysis Today**, v. 35, p. 205-223, 1997.

118 SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

119 QIAN, M.; SOUTAR, A. M.; TAN, X. H.; ZENG, X. T.; WIJESINGHE, S. L. Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 5237-5242, 2009.

120 GUÉHENNEC, L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v. 23, p. 844-854, 2007.

121 ODEGARDA, G. M.; CLANCY, T. C.; GATES, T. S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. **Polymer**, v. 46, p. 553-562, 2005.

122 TAO, A. R.; HABAS, S.; YANG, P. Shape control of colloidal metal nanocrystals. **Small**, v. 4, p. 310-325, 2008.

123 KORA, A. J.; SASHIDHAR, R. B.; ARUNACHALAM, J. Gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): a template for the green synthesis and stabilization of silver nanoparticles with antibacterial application. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 670-679, 2010.

124 ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? **Chemical Reviews**, v. 102, p. 3757-3778, 2002.

125 XU, H.; ZEIGER, B. W.; SUSLICK, K. S. Sonochemical synthesis of nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 2555-2567, 2013.

126 LU, Y.; MEI, Y.; SCHRINNER, M.; BALLAUFF, M.; MÖLLER, M. W.; BREU, J. *In situ* formation of ag nanoparticles in spherical polyacrylic acid brushes by UV irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7676-7681, 2007.

127 ZARROUK, A.; HAMMOUTI, B.; ZARROK, H.; AL-DEYAB, S. S.; MESSALI, M. Temperature effect, activation energies and thermodynamic adsorption studies of L-cysteine methyl ester hydrochloride as copper corrosion inhibitor in nitric acid 2M. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 6261-6274, 2011.

128 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

129 FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

130 SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

131 GONÇALVES, Lidiane Patricia. **Ormosils fotoativos com fosfotungstato dopados com nanopartículas SiO₂@TiO₂ e NP de Ag: avaliação fotocromica e potencial de inibição bacteriana frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Pseudomona aeruginosa***. 2015. 153 f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia, Instituto de Física e Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

132 LU, X-B.; DARENSBOURG, D. J. Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 1462-1484, 2012.

133 OMAE, I. Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, p. 1384-1405, 2012.

134 JU, H-Y.; MANJU, M-D.; KIM, K-H.; PARK, S-W.; PARK, D-W. Catalytic performance of quaternary ammonium salts in the reaction of butyl glycidyl ether and carbon dioxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, p. 157-160, 2008.

135 WANG, J-Q.; DONG, K.; CHENG, W-G.; SUN, J.; ZHANG, S-J. Insights into quaternary ammonium salts-catalyzed fixation carbon dioxide with epoxides. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, p. 1480-1484, 2012.

136 LEITE, Daniel Fujimura. **Estudo teórico/experimental comparativo do catalisador 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**. 2015. 195 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

137 GOVINDARAJU, V.; YOUNG, K.; MAUDSLEY, A. A. Proton NMR chemical shifts and coupling constants for brain metabolites. **NMR in Biomedicine**, v. 13, p.129-153, 2000.

138 CHAKRABORTY, R.; SOUCEK, M. D. Synthesis of telechelic methacrylic siloxanes with cycloaliphatic substituents groups for UV-curable applications. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3326-3334, 2008.

139 NEUVONEN, H.; NEUVONEN, K.; KOCH, A.; KLEINPETER, E.; PASANEN, P. Electron-withdrawing substituents decrease the electrophilicity of the carbonyl carbon. An investigation with the aid of ¹³C NMR chemical shifts, $\nu(\text{C}=\text{O})$ frequency values, charge densities, and isodesmic reactions to interpret substituent effects on reactivity. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 67, p. 6995-7003, 2002.

140 RUTNAKORNPITUK, M. Modification of epoxy–novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups: synthesis and characterization. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1043-1052, 2005.

141 BREITMAIER, E. **Structure elucidation by NMR in organic chemistry: a practical guide**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons LTDA, 2002. 258p.

142 SCHWARCZ, J. A.; PERLIN, A. S. Orientational dependence of vicinal and geminal ¹³C–¹H coupling. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 50, p. 3667-3676, 1972.

143 HELGAKER, T.; JASZUŃSKI, M.; RUUD, K. Ab initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin–spin coupling constants. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 293-352, 1999.

144 HOU, S-S.; CHUNG, Y-P.; CHAN, C-K.; KUO, P-L. Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy–siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A. **Polymer**, v. 41, p. 3263-3272, 2000.

145 IZUNOBI, J. U.; HIGGINBOTHAM, C. L. Polymer molecular weight analysis by ¹H NMR spectroscopy. **Journal of Chemistry Education**, v. 88, p. 1098-1104, 2011.

146 ZABALOV, M. V.; TIGER, R. P.; BERLIN, A. A. A. Reaction of cyclocarbonates with amines as an alternative route to polyurethanes: a quantum-chemical study of reaction mechanism. **Doklady Chemistry**, v. 441, p. 355-360, 2011.

147 ZABALOV, M. V.; TIGER, R. P.; BERLIN, A. A. A. Mechanism of urethane formation from cyclocarbonates and amines: a quantum chemical study. **Russian Chemical Bulletin**, v. 61, p. 518-527, 2012.

148 ZABALOV, M. V.; TIGER, R. P. The supermolecule method, as applied to studies of liquid-phase reaction mechanisms taking cyclocarbonate aminolysis in dioxane as an example: specific features. **Russian Chemical Bulletin**, v. 65, p. 631-639, 2016.

149 BENIAH, G.; HEATH, W. H.; TORKELESON, J. M. Functionalization of hydroxyl groups in segmented polyhydroxyurethane eliminates nanophase separation. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 55, p. 3347-3351, 2017.

150 SALANTI, A.; ZOIA, L.; MAURI, M.; ORLANDI, M. Utilization of cyclocarbonated lignin as a bio-based cross-linker for the preparation of poly(hydroxyurethane)s. **RSC Advances**, v. 7, p. 25054-25065, 2017.

151 LEVINA, M. A.; KRASHENINNIKOV, V. G.; ZABALOV, M. V.; TIGER, R. P. Nonisocyanate polyurethanes from amines and cyclic carbonates: kinetics and mechanism of a model reaction. **Polymer Science**, v. 56, p. 139-147, 2014.

152 MATSUMOTO, K.; KOKAI, A.; ENDO, T. Synthesis and properties of novel poly(hydroxyurethane) from difunctional alicyclic carbonate and m-xylylenediamine and its possibility as gas barrier materials. **Polymer Bulletin**, v. 73, p. 677-686, 2016.

153 GENNEN, S.; GRIGNARD, B.; THOMASSIN, J-M.; GILBERT, B.; VERTRUYEN, B.; JEROME, C.; DETREMBLEUR, C. Polyhydroxyurethane hydrogels: synthesis and characterizations. **European Polymer Journal**, v. 84, p. 849-862, 2016.

154 CONSTATINO, M. G. **Química orgânica: curso básico universitário**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 3. 521 p.

155 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010. 490 p.

156 SUQING, L.; JINGBO, Z.; ZHIYUAN, Z.; JUNYING, Z.; WANTAI, Y. Influence of crystallizable units on the properties of aliphatic thermoplastic poly(ether urethane)s synthesized through a non-isocyanate route. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 49, p. 738-757, 2017.

157 PRABHAKAR, A.; CHATTOPADHYAY, D. K.; JAGADEESH, B.; RAJU, K. V. S. N. Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, p. 1196-1209, 2005.

158 LI, S.; ZHAO, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, J.; YANG, W. Synthesis and characterization of aliphatic thermoplastic poly(ether urethane) elastomers through a non-isocyanate route. **Polymer**, v. 57, p. 164-172, 2015.

159 BENYAHYA, S.; BOUTEVIN, B.; CAILLOL, S.; LAPINTE, V.; HABAS, J-P. Optimization of the synthesis of polyhydroxyurethanes using dynamic rheometry. **Polymer International**, v. 61, p. 918-925, 2012.

160 CHATTOPADHYAY, D. K.; ZAKULA, A. D.; WEBSTER, D. C. Organic-inorganic hybrid coatings prepared from glycidyl carbamate resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and tetraethoxyorthosilicate. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 128-137, 2009.

161 SALON, M-C. B.; BAYLE, P-A.; ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, p. 83-91, 2008.

162 SALON, M-C. B.; ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Silane adsorption onto cellulose fibers: hydrolysis and condensation reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 249-261, 2005.

163 SERRE, C.; CALVO-BARRIO, L.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R. Ion-beam synthesis of amorphous SiC films: structural analysis and recrystallization. **Journal of Applied Physics**, v. 79, p. 6907-6913, 1996.

164 O'HARE, L-A.; PARBHOO, B.; LEADLEY, S. R. Development of a methodology for XPS curve-fitting of the Si 2p core level of siloxane materials. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, p. 1427-1434, 2004.

- 165 MIN, H.; GIRARD-LAURIAULT, P.-L.; GROSS, T.; LIPPITZ, A.; DIETRICH, P.; UNGER, W. E. S. Ambient-ageing processes in amine self-assembled monolayers on microarray slides as studied by ToF-SIMS with principal component analysis, XPS, and NEXAFS spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 403, p. 613-623, 2012.
- 166 HUANG, Z.; ZHOU, J.; HU, C.; FU, H.; PENG, X. Role and mechanism of formic acid in stripping of paint comprising epoxy primer and polyurethane topcoat. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, p. 385-394, 2018.
- 167 JIANG, H.; ZHENG, Z.; SONG, W.; LI, Z.; WANG, X. Alkoxysilane functionalized polyurethane/polysiloxane copolymers: synthesis and the effect of end-capping agente. **Polymer Bulletin**, v. 59, p. 53-63, 2007.
- 168 FRATTINI, A.; PELLEGGRI, N.; NICASTRO, D.; SANCTIS, O. Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 94, p. 148-152, 2005.
- 169 EL BOURAIE, M. M. Preconcentration and determination of copper(II) and silver(I) onto polyurethane foam functionalized with salycilate. **Sustainable Environment Research**, v. 25, p. 171-176, 2015.
- 170 HOLANDA, C. A.; SOUZA, J. L.; SANTOS, C. C.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, M. C. P.; SCHULTZ, M. S.; BEZERRA, C. W. B. Remoção do corante têxtil turquesa de remazol empregando aguapé (*Eichhornia crassipes*) como adsorvente. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, p. 141-154, 2015.
- 171 NOVELLETTO, Julia Cristina. **Síntese foto-assistida de nanopartículas de prata metálica em filmes híbridos de ormosil-fosforotungstato**. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia, Instituto de Física de São Carlos e Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- 172 PORTO, R. C. T.; UCHÔA, P. Z.; PESCHEL, L. T.; JUSTI, B.; KOSŁOWSKI, L. A. D.; NOGUEIRA, A. L. Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: caracterização e avaliação da atividade antibacteriana. **Revista Matéria**, v. 22, supl. 1, e11912, 2017.
- 173 GRASSET, F.; SAITO, N.; LI, D.; PARK, D.; SAKAGUCHI, I.; OHASHI, N.; HANEDA, H.; ROISNEL, T.; MORNET, S.; DUGUET, E. Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 360, p. 298-311, 2003.

174 ZHAO, T.; SUN, R.; YU, S.; ZHANG, Z.; ZHOU, L.; HUANG, H.; DU, R. Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, p. 197-202, 2010.

175 JANARDHANAN, R.; KARUPPAIAH, M.; HEBALKAR, N.; RAO, T. N. Synthesis and surface chemistry of nano silver particles. **Polyhedron**, v. 28, p. 2522-2530, 2009.

176 XIAOJUAN, L.; XIAORUI, L.; LEI, W.; YIDING, S. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Polymer Bulletin**, v. 65, p. 45-57, 2010.

177 CHEN, J. H.; LIU, Q. L.; ZHANG, X. H.; ZHANG, Q. G. Pervaporation and characterization of chitosan membranes cross-linked by 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Membrane Science**, v. 292, p. 125-132, 2007.

178 COUTINHO, D.; XIONG, C.; BALKUS Jr, K. J. Mesoporous benzene silica functionalized with various amine groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, p. 86-94, 2008.

179 ROY, N.; BHOWMICK, A. K. Novel in situ silica/polydimethylsiloxane nanocomposites: Facile one-pot synthesis and characterization. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 85, p. 92-107, 2012.

180 AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: elucidation of the mechanism of bactericidal action of silver. **Nanoscale**, v. 5, p. 7328-7340, 2013.

181 MUNDRY, T.; SURMANN, P.; SCHURREIT, T. Surface characterization of polydimethylsiloxane treated pharmaceutical glass containers by X-ray-excited photo- and Auger electron spectroscopy. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 368, p. 820-831, 2000.

182 HAN, G-J.; KIM, J-H.; KIM, C-K.; CHUNG, S-N.; CHUN, B-H.; CHO, B-H. Sequential deposition of hexamethyldisiloxane and benzene in non-thermal plasma adhesion to dental ceramic. **Macromolecular Research**, v. 21, p. 1118-1126, 2013.

183 KIM, Y. H.; LEE, D. K.; CHA, H. G.; KIM, C. W.; KANG, Y. S. Synthesis and characterization of antibacterial Ag-SiO₂ nanocomposite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 3629-3635, 2007.

184 MATINLINNA, J. P.; AREVA, S.; LASSILA, L. V. J.; VALLITTU, P. K. Characterization of siloxane films on titanium substrate derived from three aminosilanes. **Surface and Interface Analasys**, v. 36, p. 1314-1322, 2004.

185 ZHU, X.; BAI, R.; WEE, K-H.; LIU, C.; TANG, S-L. Membrane surfaces immobilized with ionic or reduced silver and their anti-biofouling performances. **Journal of Membrane Science**, v. 363, p. 278-286, 2010.

186 AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. **RSC Advances**, v. 4, p. 3974-3, 2014.

187 MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G. A.; NIÑO-MARTÍNEZ, N.; MARTÍNEZ-GUTIERREZ, F.; MARTÍNEZ-MENDOZA, J. R.; RUIZ, F. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p. 1343-1348, 2008.

188 ZIELINSKA, A.; SKWAREK, E.; ZALESKA, A.; GAZDAC, M.; HUPKA, J. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. **Procedia Chemistry**, v. 1, p. 1560-1566, 2009.

189 GOMES, J. F.; GARCIA, A. C.; FERREIRA, E. B.; PIRES, C.; OLIVEIRA, V. L.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GASPAROTTO, L. H. S. New insights into the formation mechanism of Ag, Au and AgAu nanoparticles in aqueous alkaline media: alkoxides from alcohols, aldehydes and ketones as universal reducing agentes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 21683-21693, 2015.

190 PASTORIZA-SANTOS, I.; Liz-Marzán, L. M. Formation and stabilization of silver nanoparticles through reduction by *N,N*-dimethylformamide. **Langmuir**, v. 15, p. 948-951, 1999.

191 AGASTI, N.; KAUSHIK, N. K. A Facile route for synthesis of octyl amine capped silver nanoparticle. **International Journal of Nanoscience**, v. 13, p. 1-5, 2014.

192 HALACIUGA, I.; LAPLANTE, S.; GOIA, D. V. Precipitation of dispersed silver particles using acetone as reducing agent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, p. 620-623, 2011.

193 KIM, Y. H.; KIM, C. W.; CHA, H. G.; LEE, D. K.; JO, B. K.; AHN, G. W.; HONG, E. S.; KIM, J. C.; KANG, Y. S. Bulklike thermal behavior of antibacterial Ag-SiO₂ nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 5105-5110, 2009.

194 BENET, W. E.; LEWIS, G. S.; YANG, L. Z.; HUGHES, D. E. P. The mechanism of the reaction of the Tollens reagent. **Journal of Chemical Research**, p. 675-677, 2011.

195 CHAKI, N. K.; SUDRIK, S. G.; SONAWANE, H. R.; VIJAYAMOHANAN, K. Single phase preparation of monodispersed silver nanoclusters using a unique electron transfer and cluster stabilising agent, triethylamine. **Chemical communications**, p. 76-77, 2002.

196 WU, J-T.; HSU, S. L-C. Preparation of triethylamine stabilized silver nanoparticles for low-temperature sintering. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 3877-3883, 2011.

197 LIU, H. R.; SHAO, G. X.; ZHAO, J. F.; ZHANG, Z. X.; Y. ZHANG, Y.; LIANG, J.; LIU, X. G.; JIA, H. S.; XU, B. S. Worm-like Ag/ZnO core-shell heterostructural composites: fabrication, characterization, and photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 16182-16190, 2012.

198 GONÇALVES, L. P.; MIÑÁN, A.; BENÍTEZ, G. MELE, M. F. L.; VELA, M. E.; SCHILARDI, P. L.; FERREIRA-NETO, E. P.; NOVELETTO, J. C.; CORRER, W. R.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Self-sterilizing ormosils surfaces based on photo-synthesized silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 164, p. 144-154, 2018.

199 RAVICHANDRAN, K.; SATHISH, P.; SNEGA, S.; KARTHIKA, K.; RAJKUMAR, P. V.; SUBHA, K.; SAKTHIVEL, B. Improving the antibacterial efficiency of ZnO nanopowders through simultaneous anionic (F) and cationic (Ag) doping. **Powder Technology**, v. 274, p. 250-257, 2015.

200 DHARMARAJA, A. T. Role of reactive oxygen species (ROS) in therapeutics and drug resistance in cancer and bacteria. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 60, p. 3221-3240, 2017.

201 KATHALEWAR, M.; SABNIS, A.; WAGHOO, G. Effect of incorporation of surface treated zinc oxide on non-isocyanate polyurethane based nano-composite coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1215-1229, 2013.

202 ABDOLMALEKI, A.; MALLAKPOUR, S.; BORANDEH, S. Effect of silane-modified ZnO on morphology and properties of bionanocomposites based on poly(ester-amide) containing tyrosine linkages. **Polymer Bulletin**, v. 69, p. 15-28, 2012.

203 KIM, D.; JANG, M.; SEO, J.; NAM, K-H.; HAN, H.; KHAN, S. B. UV-cured poly(urethane acrylate) composite films containing surface-modified tetrapod ZnO whiskers. **Composites Science and Technology**, v. 75, p. 84-92, 2013.

204 CHEN, L.; QIN, Y.; WANG, X.; ZHAO, X.; WANG, F. Plasticizing while toughening and reinforcing poly(propylene carbonate) using low molecular weight urethane: role of hydrogen-bonding interaction. **Polymer**, v. 52, p. 4873-4880, 2011.

205 SALON, M-C. B.; BELGACEM, M. N. Hydrolysis-condensation kinetics of different silane coupling agents. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon**, v. 186, p. 240-254, 2011.

206 MAVREAS, D.; ATHANASIOU, A. E. Factors affecting the duration of orthodontic treatment: a systematic review. **European Journal of Orthodontics**, v. 30, p. 386-395, 2008.

207 DRUMMOND, C. J.; CHAN, D. Y. C. Van der Waals interaction, surface free energies, and contact angles: dispersive polymers and liquids. **Langmuir**, v. 13, p. 3890-3895, 1997.

208 BIAN, S-W.; MUDUNKOTUWA, I. A.; RUPASINGHE, T.; GRASSIAN, V. H. Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid. **Langmuir**, v. 27, p. 6059-6068, 2011.

209 MUDUNKOTUWA, I. A.; RUPASINGHE, T.; WU, C-M.; GRASSIAN, V. H. Dissolution of ZnO nanoparticles at circumneutral pH: a study of size effects in the presence and absence of citric acid. **Langmuir**, v. 28, p. 396-403, 2012.

210 OMAR, F. M.; AZIZ, H. A.; STOLL, S. Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: influence of pH and adsorption of Suwannee River humic acid. **Science of the Total Environment**, v. 468-469, p. 195-201, 2014.

211 PERETYAZHKO, T. S.; ZHANG, Q.; COLVIN, V. L. Size-controlled dissolution of silver nanoparticles at neutral and acidic pH conditions: kinetics and size changes. **Environmental Science and Technology**, v. 48, p. 11954-11961, 2014.

212 EL BADAWY, A. M.; LUXTON, T. P.; SILVA, R. G.; SCHECKEL, K. G.; SUIDAN, M. T.; TOLAYMAT, T. M. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions. **Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 1260-1266, 2010.

- 213 FABREGA, J.; FAWCETT, S. R.; RENSHAW, J. C.; LEAD, J. R. Silver nanoparticle impact on bacterial growth: effect of pH, concentration, and organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 7285-7290, 2009.
- 214 LUENGO, J.; GARCÍA, S.; HERRERA, F. A study on the use of statistical tests for experimentation with neural networks: analysis of parametric test conditions and non-parametric tests. **Expert Systems with Applications**, v. 36, p. 7798-7808, 2009.
- 215 VICKERS, A. J. Parametric versus non-parametric statistics in the analysis of randomized trials with non-normally distributed data. **BMC Medical Research Methodology**, v. 5, p. 1-12, 2005.
- 216 CHUNG, K. K.; SAMPSON, E. M.; BURNE, R. A.; ANTONELLI, P. J.; BRENNAN, A. B. Impact of engineered surface microtopography on biofilm formation of *Staphylococcus aureus*. **Biointerphases**, v. 2, p. 89-94, 2007.
- 217 DŽUNUZOVIĆ, J. V.; PERGAL, M. V.; POREBA, R.; VODNIK, V. V.; SIMONOVIĆ, B. R.; ŠPIRKOVÁ, M.; JOVANOVIĆ, S. Analysis of dynamic mechanical, thermal and surface properties of poly(urethane-ester-siloxane) networks based on hyperbranched polyester. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 3161-3169, 2012.
- 218 LIU, C.; ZHAO, Q. Influence of surface-energy components of Ni-P-TiO₂-PTFE nanocomposite coatings on bacterial adhesion. **Langmuir**, v. 27, p. 9512-9519, 2011.
- 219 CAMPOCCIA, D.; MONTANARO, L.; ARCIOLA, C. R. A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces. **Biomaterials**, v. 34, p. 8533-8554, 2013.
- 220 SIRELKHATIM, A.; MAHMUD, S.; SEENI, A.; KAUS, N. H. M.; ANN, L. C.; BAKHORI, S. K. M.; HASAN, H.; MOHAMAD, D. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, p. 219-242, 2015.
- 221 SEVINÇ, B. A.; HANLEY, L. Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles. **Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials**, v. 94B, p. 22-31, 2010.
- 222 SHARMA, R. K.; AGARWAL, M.; BALANI, K. Effect of ZnO morphology on affecting bactericidal property of ultra high molecular weight polyethylene biocomposite. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 843-851, 2016.

- 223 PASQUET, J.; CHEVALIER, Y.; PELLETIER, J.; COUVAL, E.; BOUVIER, D.; BOLZINGER, M-A. The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 263-274, 2014.
- 224 PRABHU, S.; POULOSE, E. K. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. **International Nano Letters**, v. 2, p. 1-10, 2012.
- 225 HOLT, K. B.; BARD, A. J. Interaction of silver(I) ions with the respiratory chain of *Escherichia coli*: an electrochemical and scanning electrochemical microscopy study of the antimicrobial mechanism of micromolar Ag⁺. **Biochemistry**, v. 44, p. 13214-13223, 2005.
- 226 QAYYUM, S.; KHAN, A. U. Nanoparticles vs. biofilms: a battle against another paradigm of antibiotic resistance. **Medicinal Chemistry Communications**, v. 7, p. 1479-1498, 2016.

APÊNDICE A – Determinação do grau de conversão dos CCs

Para calcular o grau de conversão dos CCs foi utilizada uma curva analítica feita com propileno carbonato 99,7% de pureza. A curva analítica foi realizada simulando a quantidade de solvente e catalisador utilizados nas sínteses dos CCs dentro reator. Essa condição foi realizada para proporcionar uma melhor exatidão no grau de conversão dos CCs.

Figura 1A - Curva analítica de PC obtida em EE (1:1 v/v) com 3% mol de BHTMA. Estrutura química do propileno carbonato.

APÊNDICE B – Integração de espectros de RMN ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C quantitativos para o EMDMS, o EPDMS e o CCMDMS foram integrados utilizando como referência o clorofórmio deuterado (CDCl_3). O deslocamento químico do hidrogênio simpleto do CDCl_3 é 7,260 ppm, enquanto, o ^{13}C é 77,160 ppm. O processo de integração dos picos foi realizado expandindo-se o zoom e elevando-se a intensidade do deslocamento químico. A normalização da integral foi feita no C8 (figura 20) para o EMDMS e CCMDMS, já o EPDMS, realizado no C7 por ser mistura de oxiranos com tamanho de cadeia siloxânica variada. As figuras 1A, 2A e 3A mostram os espectros de RMN ^1H , enquanto, as figuras 4A, 5A e 6A exibem os espectros de RMN ^{13}C para o EMDMS, EPDMS e CCMDMS.

Figura 2B - Espectro de RMN ^1H do EPDMS com os seus sinais protônicos integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 2B - Espectro de RMN ^1H do EPDMS com os seus sinais protônicos integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 3B - Espectro de RMN ^1H do CCMDMS com os seus sinais protônicos integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 4B - Espectro de RMN ^{13}C do EMDMS com os seus sinais metílicos, metilênicos e metínicos integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 5B - Espectro de RMN ^{13}C do EPDMS com os seus sinais metílicos, metilênicos e metínicos integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 6B - Espectro de RMN ^{13}C do CCMDMS com os seus sinais metílicos, metilênicos, metínicos e carbonílicos integrados.

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE C – Integração de espectros de RMN ^{13}C

Os espectros de RMN ^{13}C quantitativos para o HU-CCMDMS e HU-2IDA foram integrados utilizando como referência o clorofórmio deuterado (CDCl_3). O processo de integração dos picos foi realizado expandindo-se o zoom e elevando-se a intensidade do deslocamento químico. A normalização da integral foi feita no C8 (figura 27), para a reação de aminólise sem polimerização se utilizou o valor 8, para a formação de CCMDMS–IDA–CCMDMS o valor 12 e para a geração de CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS o valor 16. As figuras 1B, 2B e 3B ilustram a possibilidade de polimerização com ciclocarbonatos finalizado as moléculas, enquanto, as figuras 4B, 5B e 6B delineiam a polimerização com aminas terminais.

Figura 1C - Espectro de RMN ^{13}C do HU-CCMDMS com os seus sinais de C8, C7, C15, C17, C1, C12 e C23 integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 2C - Espectro de RMN ^{13}C relativo à CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS com os seus sinais de C8, C7, C15, C17, C1, C12 e C23 integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 3C - Espectro de RMN ^{13}C relativo à CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS com os seus sinais de C8, C7, C15, C17, C1, C12 e C23 integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 4C - Espectro de RMN ^{13}C do HU-2IDA com os seus sinais metílicos, metilênicos, proquirais, quirais e carbonílicos integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 5C - Espectro de RMN ^{13}C relativo à IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA com os seus sinais metílicos, metilênicos, proquirais, quirais e carbonílicos integrados.

Fonte: Autoria própria

Figura 6C - Espectro de RMN ^{13}C relativo à IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA–CCMDMS–IDA com os seus sinais metílicos, metilênicos, proquirais, quirais e carbonílicos integrados.

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE D – Espectros de fotoelétrons excitados por raios-X

Os espectros de XPS para o HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2 foram analisados, com o auxílio do programa casaXPS, para determinar os percentuais atômicos de C, N, O e Si nas amostras de HUMDMS, HUPDMS e HUPDMS2. Os sinais de C1s, N1s, O1s e Si2p foram encontrados e calibrados com o sinal de referência do C1s (284,6 eV). As figuras 1C, 2C e 3C ilustram os conjuntos de dados (survey) da contagem de fotoelétrons por segundo (cps). O mesmo processo foi realizado para determinar os percentuais atômicos de Ag, C, N, O e Si nos filmes de HUPDMS_{ZnO} (exceto Ag), HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr}, HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr}.

Figura 1D - Espectro de XPS exibindo os sinais de C1s, N1s, O1s e Si2p para o HUMDMS.

Fonte: Autoria própria

Figura 2D - Espectro de XPS exibindo os sinais de C1s, N1s, O1s e Si2p para o HUPDMS.

Fonte: Autoria própria

Figura 3D - Espectro de XPS exibindo os sinais de C1s, N1s, O1s e Si2p para o HUPDMS2.

Fonte: Autoria própria

Figura 4D - Espectro de XPS exibindo os sinais de C1s, N1s, O1s e Si2p para o HUPDMS_{ZnO}.

Fonte: Autoria própria

Figura 5D - Espectro de XPS exibindo os sinais de C1s, N1s, O1s, Si2p e Ag3d para o HUMDMS_{Col} e HUMDMS_{Irr}.

Fonte: Autoria própria

Figura 6D - Espectro de XPS exibindo os sinais de C1s, N1s, O1s, Si2p e Ag3d para o HUPDMS_{Col} e HUPDMS_{Irr}.

Fonte: Autoria própria

Figura 7D - Espectro de XPS exibindo os sinais de C1s, N1s, O1s, Si2p e Ag3d para o HUPDMS2_{Col} e HUPDMS2_{Irr}.

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE E – Difração de raios-X de nanoAg obtidas em meio aquoso e alcoólico

Os difratogramas de nanoAg sintetizadas pela redução de Ag^+ à Ag^0 por APTES em etanol e também em água são mostrados na figura 1D. As nanoAg obtidas em sistema alcoólico têm um padrão cristalino bem definido do que em meio aquoso. O processo de centrifugação não consegue separar eficientemente as nanoAg do APTES que sofreu hidrólise e condensação. Os picos inferiores ao plano cristalográfico (111) da nanoAg são referentes à estrutura formada a partir das ligações --Si--O--Si-- durante o processo sol-gel.

Figura 1E - Difratogramas de nanoAg sintetizadas com APTES em sistema alcoólico e aquoso.

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE F – Determinação de energia superficial por regressão linear

Os gráficos com as regressões lineares dos dados obtidos a partir das medidas de ângulo de contato estão representados pelas figuras 1E, 2E e 3E. Os valores são a média de três medidas realizadas com um tensiômetro, foram utilizados os valores obtidos com os cossenos dos ângulos da água, etanol e metanamida para a determinação dos parâmetros de energia superficial.

Figura 1F - Regressão dos dados HUMDMS, HUMDMS_{ZnO}, HUMDMS_{Col}, HUMDMS_{Irr} para dos parâmetros de energia superficial.

Fonte: Autoria própria

Figura 2F - Regressão dos dados HUPDMS, HUPDMS_{ZnO}, HUPDMS_{Col}, HUPDMS_{Irr} para dos parâmetros de energia superficial.

Fonte: Autoria própria

Figura 3F - Regressão dos dados HUPDMS2, HUPDMS2_{ZnO}, HUPDMS2_{Col}, HUPDMS2_{Irr} para dos parâmetros de energia superficial.

Fonte: Autoria própria