Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós-graduação em Química
Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Síntese de hidroxiuretana-poli(dimetilsiloxano) com diferentes terminações de cadeia via fixação de CO₂: síntese, caracterizações e aplicações.

Candidata: Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar

Orientador: Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos
2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Kelen Aguiar

Data:

23 de Outubro de 2015

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Aguiar, Kelen Menezes Flores Rossi de

Síntese de hidroxiuretana-poli(dimetilsiloxano) com diferentes terminações de cadeia via fixação de CO₂: síntese, caracterizações e aplicações. / Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar. — São Carlos, 2015.
170 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2015.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

1. Polímeros (materiais). 2. Polidimetilsiloxano. 3. Uretanas livres de isocianato. 4. Fixação de dióxido de carbono. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Esta tese está submetida a pedido de Patente sob Número **BR 10 2015 024615 3** junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar

Hidroxiuretanos-poli(dimetilsiloxano) com diferentes terminações de cadeia obtidas via fixação de CO₂: síntese, caracterizações e aplicações.

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: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Exemplar revisado

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

São Carlos
2015

AGRADECIMENTOS

Ao final desta etapa, vejo que muitas pessoas se juntaram à minha trajetória e outras sempre fizeram parte dela, e que cada uma trouxe um pouco ou muito de contribuição para que este trabalho hoje pudesse estar finalizado. Agradeço Àquele que define os nossos caminhos, agradeço àqueles que me deram educação, amor e me mostraram a importância do trabalho árduo na busca dos meus objetivos. Obrigada aos meus pais Eva e Valdir! Agradeço àquele que sempre me apoiou e com muito amor me deu suporte nas horas em que desistir era idéia iminente. Um obrigada muito especial ao meu marido Cassius! Agradeço muito aos meus irmãos Douglas e Elen pelo apoio de sempre! Um agradecimento à uma pessoa, *in memoriam*, que sei que sempre foi um incentivador no quesito “estudos”. Ainda guardo o anel de formatura com muito carinho! Agradeço àqueles que me fizeram companhia no laboratório e me auxiliaram em milhares de análises, afinal são quatro anos e em quatro anos dá pra fazer alguns amigos e muitas análises! Aqui vão alguns nomes: pensando bem são muitos, melhor não escrever! Quando algum deles ler essa tese saberá que teve participação e que deixo aqui meus profundos agradecimentos. Agradeço ao meu orientador, professor Ubirajara por ter me aceitado como aluna no seu grupo. *Meinen Freunden* do IFAM agradeço à acolhida e apoio técnico para o andamento desta tese. Ao instituto de Química e São Carlos e a USP por toda a infra-estrutura oferecida. À FAPESP pelo apoio financeiro dentro dos projetos 2011/06019-0 e 2013/05279-3.

RESUMO

DE AGUIAR, K.M.F.R. **Hidroxiuretanos-poli(dimetilsiloxano) com diferentes terminações de cadeia obtidas via fixação de CO₂: síntese, caracterizações e aplicações.** 2015. X f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Neste trabalho uretanos livres de isocianatos produzidas a partir de um precursor bis(ciclocarbonato) oligomérico contendo segmentos de poli(dimetil siloxano) (CCPDMS) foram sintetizadas. Para tal, utilizou-se diferentes aminas primárias como a 3-aminometil-3,5,5 trimetilciclohexilamina (IPDA) e as monoaminas 3-aminopropil(trietóxisilano) (APTES), feniletilamina (PEA), catecol amina (dopamina) e um decapeptídeo derivado da proteína de adesão de mariscos (*mefp-1*). O precursor oligomérico CCPDMS foi produzido por fixação de dióxido de carbono em anéis epóxi catalisado por um sal quaternário de amônio, o brometo de tetraetilamônio (BTA). O precursor CCPDMS foi então reagido com as aminas por meio de polimerização por abertura de anel formando hidroxiuretanos derivadas de PDMS (PDMSUr) com diferentes terminações de cadeia. Tendo como terminador de cadeia o APTES, foi possível produzir um material híbrido com domínios inorgânicos de sílica organicamente modificada (ormosil) interligadas com a parte orgânica de PDMS por meio de ligações uretana. Nesta matriz híbrida foram adicionadas diferentes porcentagens mássicas de ácido fosfotúngstico (PWA), variando entre 1% a 55%. Os materiais foram caracterizados quanto à sua estrutura química por técnicas espectroscópicas (Ressonância Magnética Nuclear, Infravermelho, Espectroscopia de Fotoelétrons, MALDI-ToF), propriedade anti-corrosão (espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica), propriedades superficiais (energia livre superficial, nanoindentação), análise morfológica (Microscopia Eletrônica de Varredura), estabilidade térmica (Análise Termogravimétrica), testes de adesão (*pull-off-test* e cisalhamento), testes microbiológicos (adesão de bactérias, tecidos e citotoxicidade), além de ensaios de fotocromismo. O polioxometalato PWA conferiu propriedades fotocromáticas aos filmes híbridos de PDMSUr com máxima absorvância de 1,6 u.a após irradiação por luz ultra-violeta (UV). PDMSUr híbridas com ou sem PWA foram testadas como adesivos para vidro, alumínio, aço (SS316L) e liga de titânio (Ti6Al4V) apresentando valores de força de adesão entre 2-7 MPa. Filmes de PDMSUr preparados em diferentes substratos apresentaram comportamento bacteriostático frente à adesão de *Escherichia coli* (*E.coli*) e *Lactobacillus casei* (*L.casei*). A PDMSUr biomimética terminada por grupos catecóis foi capaz de formar camadas em superfícies metálicas apresentando boa estabilidade frente à remoção da camada depositada por lavagem com etanol.

Palavras-chave: hidroxiuretanos, polidimetilsiloxano, fixação de CO₂, filmes híbridos

ABSTRACT

DE AGUIAR, K.M.F.R. **Hydroxyurethanes-poly(dimethylsiloxane) with different chain terminations obtained via CO₂ fixation: Synthesis, characterizations and applications.** 2015. X f. Thesis (PhD) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Free isocyanate urethanes produced from an oligomeric precursor bis(cyclic carbonate) bearing poly(dimethylsiloxane) (CCPDMS) were synthesized in this work. Different primary amines such as 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine (IPDA) and monoamines 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), phenylethylamine (PEA), catechol amine (dopamine) and a decapeptide derived from marine mussel foot protein (*mefp-1*). The precursor cyclic carbonate CCPDMS was obtained from carbon dioxide fixation into epoxy rings catalized by a quaternary ammonium salt, tetraethylammonium bromide (TEAB). The precursor CCPDMS was reacted with the different amines by ring opening polymerization affording the formation of hydroxyurethanes PDMS derived (PDMSUr) with different chain terminations. Using APTES as chain terminator was feasible to obtain a hybrid material containing inorganic domains of organically modified silica (ormosil) interconnected to the organic part PDMS through urethane bond. In this hybrid matrix different mass percentages, varying from 1%wt to 55 wt%, of phosphotungstic acid (PWA) were added. The materials were characterized regarding their chemical structure by spectroscopic techniques (Nuclear Magnetic Resonance, Infrared, and X-ray photoelectron spectroscopy), mass spectrometry (MALDI-ToF and GPC), anti corrosive property (Electrochemical Impedance Spectroscopy and potentiodynamic polarization), surface properties (free surface energy, nanoindentation), morphology (Scanning Electron Microscopy), thermal stability (Thermogravimetric analysis), adhesion strength measurements (pull-off-test and lap-shear), microbiologic assays (bacteria adhesion, tissue adhesion and cytotoxicity test) besides photochromic assays. The polyoxometalate PWA provided photochromic property to the PDMSUr hybrid films presenting a maximum absorbance of 1.6 a.u after ultraviolet (UV) irradiation. Hybrids PDMSUr with or without PWA were tested as adhesive for glass, aluminium, steel (SS316L) and titanium alloy (Ti6Al4V) showing adhesion strength values ranging from 2-7 MPa. PDMSUr films prepared on different substrates showed bacteriostatic behavior against *Escherichia coli* (*E.coli*) and *Lactobacillus casei* (*L.casei*). The biomimetic PDMSUr catechol endcapped was able to form a layer on metallic surfaces showing good stability after rinsing with ethanol.

Keywords: hydroxyurethanes, polydimethylsiloxane, CO₂ fixation, hybrid films

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Níveis anuais de CO ₂ na atmosfera	29
Figura 2 - Algumas reações orgânicas que utilizam CO ₂ como reagente	31
Figura 3- Síntese genérica de unidades uretana a partir de fosgênio e isocianato. Abaixo a reação entre isocianato e água gerando CO ₂ , responsável pela formação dos poros nas espumas de PU.	33
Figura 4 - Ilustração da síntese de poliuretanas a partir de um bis(ciclocarbonato) e uma diamina.	34
Figura 5 - Esquema simplificado das etapas de hidrólise e condensação.....	37
Figura 6 - Estrutura do polioxometalato tipo Keggin. M-O _C é o oxigênio ligado ao metal pelo vértice. P-O é o metal central ligado ao oxigênio. M-O-M é o oxigênio ligado o metal pelas arestas. M=O são as ligações terminais do metal ao oxigênio.	39
Figura 7 - Organelas extracelulares para adesão e mobilidade incluindo pili, fimbria, curli e flagelo.	43
Figura 8 - Espécies redox de catecol.....	46
Figura 9. Curva de calibração usando soluções de 3-5% de policarbonato em NMP.....	53
Figura 10. Unidade repetitiva do PDMS.....	54
Figura 11 - Esquema de preparação da amostra para análise de adesão de bactérias.	61
Figura 12 - <i>Set-up</i> experimental da microbalança de quartzo QCM-D.....	63
Figura 13 - Ilustração dos corpos-de-prova para ensaios de adesão.	65
Figura 14 - Porta-amostras contendo os filmes de PDMSUr utilizados nas análises de nanoindentação.	66
Figura 15 - Fluxograma de síntese de PDMSUr.....	68
Figura 16 - Fluxograma de síntese de PDMSUr com IPDA como extensor de cadeia.	69
Figura 17 - Fluxograma de síntese de PDMSUr contendo decapeptídeo <i>Mytilus edulis</i> foot protein (Mefp-1) (PDMSUr 8) e dopamina (PDMSUr 7).....	70
Figura 18 - Esquema reacional para obtenção do CCPDMS.....	71
Figura 19 - Mecanismo de reação de cicloadição de CO ₂ em anel epóxi catalisado por BTA.....	72
Figura 20 - Sobreposição de espectros de FTMIR/T do CCPDMS (preto) e do E-PDMS (cinza).....	72
Figura 21 - Ilustração esquemática dos modos vibracionais simétrico (sim) e antissimétrico (antisim) do modo de deformação axial (estiramento) da ligação siloxano em oligosiloxanos e polisiloxanos.	73
Figura 22 - Componentes Gaussianos obtidos pelo ajuste de curvas dos espectros de absorção na região do infravermelho do CCPDMS e PDMS na região de 1100-800 cm ⁻¹ . Nos gráficos inferiores mostra-se a diferença entre o espectro calculado e o experimental, chamada de resíduo.	74
Figura 23. Rendimento do CCPDMS em função da pressão e do tempo.....	75
Figura 24 - Estrutura do PDMS e estrutura proposta para o CCPDMS. Os carbonos e hidrogênios estão numerados para facilitar sua correlação com os picos de RMN.	76

Figura 25 - Espectros de RMN ^{13}C comparativo entre o CCPDMS e E-PDMS e em detalhe uma ampliação da região do carbono carbonílico.	77
Figura 26 - Espectro de RMN ^1H 500 MHz (CDCl_3) do CCPDMS.	77
Figura 27 - Espectro de RMN ^{29}Si a 400 MHz do CCPDMS (CDCl_3).	78
Figura 28 - Espectro de massas (MALDI) do ciclocarbonato PDMS segmentado.	79
Figura 29 - Distribuição de massa molar do CCPDMS obtido por cromatografia por exclusão de tamanho.	80
Figura 30 - Curva termogravimétrica do bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS, em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	81
Figura 31 - Ajuste de curvas com componentes Gaussianos-Lorentzianos no espectro de XPS na região de O1s e C1s do CCPDMS.	82
Figura 32 - Mecanismo genérico de polimerização por abertura de anel ciclocarbonato por meio de ataque nucleofílico ao anel.	84
Figura 33 - Esquema de reação entre dopamina e bis(ciclo carbonato) CCPDMS.	85
Figura 34 - Espectro de infravermelho obtido por refletância total atenuada (FTMIR/ATR) de PDMSUr 7.	86
Figura 35 - RMN de ^1H da amostra PDMSUr 7 dissolvida em CDCl_3	87
Figura 36 - RMN de ^{13}C da amostra PDMSUr 7 dissolvida em CDCl_3	88
Figura 37 - Espectro de Maldi-Tof de PDMSUr 7 em matriz DHB. O espectro na parte de baixo está expandido na região de 696-1141 mostrando a separação m/z de 74 que corresponde a $[-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$	89
Figura 38 - Possíveis espécies oxidadas de dopamina.	90
Figura 39 - Espectro de UV-vis de uma solução etanólica de PDMSUr 7.	90
Figura 40 - Curva de calibração com soluções 1,05 E-3 M; 5,27 E-4 M; 2,6 E-4 M; 1,32E-4 M e 6,6 E-5 M de hidrocloreto de dopamina em etanol.	91
Figura 41 - Resposta do sensor de TiO_2 em função da deposição de PDMSUr 7 e CCPDMS. Variação da frequência e coeficiente de dissipação em função do tempo, dados pelo 7º harmônico para a) solução de CCPDMS; b) solução de PDMSUr 7 e c) Massa de CCPDMS e PDMSUr 7 adsorvida no sensor em função do tempo.	93
Figura 42. Ângulo de contato estático dos substratos puros (Ti6Al4V , SS 316L e vidro) e dos substratos modificados com PDMSUr 7 em solução etanólica 1 mg mL^{-1}	94
Figura 43 - Representação da camada de PDMSUr 7 graftizada na superfície de titânio e expondo o segmento hidrofóbico PDMS.	94
Figura 44 -Elementos químicos C, O, N, Si e Ti encontrados na superfície de Ti6Al4V tratada com PDMSUr 7, determinados por XPS.	95
Figura 45 - Estrutura química proposta para a PDMSUr 8 após reação entre o decapeptídeo derivado da <i>Mefp-1</i> protegido e CCPDMS.	96

Figura 46 - Espectro de infravermelho da amostra PDMSUr 8 contendo peptídeo <i>Mefp-1</i>	97
Figura 47 - Espectros de infravermelho obtidos a cada 10 minutos para o acompanhamento da reação entre o CCPDMS e APTES produzindo a PDMSUr 2.....	98
Figura 48 – Acompanhamento do consumo da banda de carbonila durante a reação entre o CCPDMS e FEA para obtenção da PDMSUr 3.....	99
Figura 49 - Espectros de infravermelho sobrepostos obtidos por transmissão das uretanas PDMSUr 1, PDMSUr 2, PDMSUr3 e do precursor ciclocarbonato. Bandas características dos grupos funcionais presentes na cadeia estão evidenciadas nos espectros.....	100
Figura 50 - Expansão do espectro das uretanas PDMSUr 1, 2 e 3 e do CCPDMS na região de 700-1000 cm ⁻¹ mostrando duas bandas características de etóxi e do anel benzênico.	101
Figura 51 - Estruturas esperadas para as uretanas PDMSUr 1, PDMSUr 2 e PDMSUr 3.	102
Figura 52 - Espectros de RMN de ¹³ C das amostras líquidas de PDMSUr 1 e PDMSUr 3 em CDCl ₃ . Abaixo, uma ampliação dos espectros na região 160-100 ppm mostrando o desaparecimento do carbono carbonílico do CCPDMS em aproximadamente 154 ppm.	103
Figura 53 – Ajuste de curvas dos espectros de XPS obtidos para a PDMSUr 1 e PDMSUr 3 na região de C1s, O1s e N1s.....	104
Figura 54 - Esquema genérico estrutural da PDMSUr híbrida com IPDA como espaçador de cadeia. As elipses em amarelo representam as regiões de Ormosil e os retângulos em verde mostram as pontes uretanas interligando as duas regiões quimicamente distintas.....	107
Figura 55 - Espectros de infravermelho no modo transmissão das amostras antes da adição de catalisador PWA.	108
Figura 56 - Espectros de infravermelho no modo ATR dos filmes de PDMSUr 2 preparados com 35, 45 e 55% de PWA.....	110
Figura 57 - Possíveis interações por pontes e hidrogênio em uretanas e as respectivas adsorções no infravermelho.	111
Figura 58 – Ajuste de curvas na região 1800-1640 cm ⁻¹ do espectro de infravermelho da PDMSUr 2 revelando quatro componentes Gaussianos referentes as absorções do grupo carbonila de uretana livre e uretana ligada por interações hidrogênio. O resíduo do ajuste pode ser visto na parte inferior do espectro.	112
Figura 59 - Espectro de RMN ²⁹ Si no estado sólido de amostras com diferentes quantidades molares de APTES, correspondendo as amostras PDMSUr 2, PDMSUr 4 e PDMSUr 5. A estrutura ao lado representa uma espécie de silício T ₃	113
Figura 60 – Ressonância magnética nuclear no estado sólido RMN ¹³ C com polarização cruzada das amostras PDMSUr 2, 4 e 5 na região de 170 ppm a -1 ppm.	115
Figura 61 – Curvas termogravimétricas de PDMSUr 2, PDMSUr 2_35% PWA, PDMSUr 4 e PDMSUr 5. O gráfico do lado direito mostra a derivada primeira (DTG) das curvas TG mostrando os eventos térmicos em detalhe.....	116

Figura 62 – Seção transversal do material híbrido PDMSUr 2 contendo 35%, 45% e 55% em massa de PWA incorporado na matriz. Na parte inferior, uma microanálise por EDX mostra a composição química dos aglomerados.	117
Figura 63–Curvas representativas de carregamento das amostras PDMSUr 2, PDMSUr 4, PDMSUr 2_35%, PDMSUr 2_45%, PDMSUr 2_55%.	118
Figura 64 - Dureza (<i>H</i>) e modulo de elasticidade (<i>E</i>) das amostras contendo diferentes concentrações em massa de PWA e APTES.	120
Figura 65 - Micrografias da região da fratura criogênica mostrando aglomerados de PWA na borda do filme.	121
Figura 66–Resultados de força de adesão após <i>pull-off-test</i> das amostras PDMSUr 2_1% PWA, PDMSUr 2_35% PWA, PDMSUr 4_1% PWA e PDMSUr 4_35% PWA em vidro, aço e liga de titânio.	123
Figura 67–Esquema da ligação adesiva entre a PDMSUr/vidro e entre PDMSUr/substrato metálico (alumínio, no exemplo ilustrativo).	124
Figura 68 - Força de adesão das amostras PDMSUr 2, 4 e 5 obtidos por teste de cisalhamento de juntas em vidro/vidro e vidro/alumínio.	124
Figura 69 - Resultados de adesão por cisalhamento após envelhecimento dos corpos-de-prova a 105 °C, 130 °C, 155 °C e 180 °C durante 10 dias em estufa.	125
Figura 70 - Imagens das gotas (água) utilizadas para medir o ângulo de contato dos materiais híbridos PDMSUr.	127
Figura 71 - Porcentagem atômica dos elementos Si, C, O, W presentes na superfície das amostras de PDMSUr quantificados por EDX.	128
Figura 72 - Espectros de XPS ajustados na região de C1s das amostras de PDMSUr contendo 1 ou 35% de PWA.	129
Figura 73 - Espectros de XPS ajustados na região de N1s das amostras de PDMSUr contendo 1 ou 35% de PWA.	130
Figura 74 - Espectros de XPS ajustados na região de W4f das amostras de PDMSUr contendo 1 ou 35% de PWA.	132
Figura 75 - Espectros de XPS ajustados na região de O1s das amostras de PDMSUr contendo 1 ou 35% de PWA.	133
Figura 76 - Resposta fotocromica do material híbrido contendo 35% em massa do componente fotocromico PWA, irradiado em diferentes tempos.	134
Figura 77 - Curva de descoloração pelo tempo, da amostra PDMSUr 2_35% irradiada durante 5 minutos.	135
Figura 78 – Ciclos de coloração-descoloração da amostra PDMSUr 2_35%.	135
Figura 79 – Curvas potenciodinâmicas comparativas do substrato e do substrato recoberto pelo filme de PDMSUr 2_35% em água do mar, solução alcalina e solução ácida.	136

Figura 80 - Gráficos de Bode (abaixo) e Nyquist (acima) obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras PDMSUr 2_35% e PDMSUr 4_35%.....	139
Figura 81– Cinética de crescimento bacteriano <i>E.colie L.casei</i> acompanhada por 24 horas e 48 horas, respectivamente, após 4 horas de contato nos filmes de PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 1 ou 35% de PWA. Os gráficos da parte direita mostram a curva cinética de crescimento das soluções de lavagem (rinse) das amostras.....	140
Figura 82 - Imagens de microscopia confocal das amostras de PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 1% ou 35% de PWA	143
Figura 83– Células de fibroblastos aderidas na superfície dos filmes de PDMSUr após 24 horas de contato. Os núcleos estão corados em azul e o citoplasma em vermelho. As imagens foram feitas com ampliação de 200X e a barra de escala corresponde a 50 μ m.....	144
Figura 84– Imagens de microscopia óptica de células de osteoblastos aderidas nos filmes de PDMSUr.	145
Figura 85 - Densidade de células de osteoblastos e fibroblastos calculadas pela média de 5 regiões na amostra.	146
Figura 86 – Biocompatibilidade das PDMSUr em comparação com o controle positivo (PC) e o controle negativo (NC).Para cada amostra foi feita uma diluição de 2 vezes.	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas químicas das aminas utilizadas na síntese de PDMSUr.	51
Tabela 2. Absorbâncias médias das soluções de PC e CCPDMS sintetizados.	54
Tabela 3. Fator de sensibilidade relativa dos elementos determinados por XPS.	55
Tabela 4 - Quantidades molares de aminas utilizadas na síntese de PDMSUr's.	68
Tabela 5 - Porcentagem dos elementos C, H e Br em amostras de CCPDMS.	74
Tabela 6 - Porcentagens atômicas teóricas e experimentais de C, O, N e Si das amostras PDMSUr 1 e PDMSUr 3. Razão Si/uretana experimental e teórica.	105
Tabela 7 - Dados de FTIR dos filmes contendo diferentes quantidades de PWA.	109
Tabela 8 – Espécies de silício observadas por RMN de ^{29}Si e sua quantificação. δ : deslocamento químico (ppm). I: população das espécies correlacionadas obtidas pela quantificação das áreas de ressonância (%).	114
Tabela 9 – Módulo e elasticidade (E) e dureza (H) das amostras preparadas neste trabalho.	122
Tabela 10- Energia superficial calculada para os filmes de PDMSUr e ângulos de contato.	127
Tabela 11 - Porcentagem atômica elementar teórica e experimental de C, N, Si e O das hidroxietranas híbridas PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 1% e 35%PWA. Também é mostrado as porcentagens de espécies protonadas e de ligações uretanais obtidas dos espectros de XPS.	131
Tabela 12 - Relação dos potenciais ($E_{\text{corrosão}}$) e corrente de corrosão ($J_{\text{corrosão}}$) do aço com e sem camada de PDMSUr 2_35%.	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAPS	N-(2-aminoetil) aminopropiltrimetoxisilano
AETPE	N1-[(2-aminoetil)]-N2-[3-(trimetoxisilil)propil-1,2- etanodiamina]
ALA	Alanina
APTES	3-amino propiltriétoxisilano
APTMS	Aminopropiltrimetoxisilano
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATCC	American Type Culture Collection
ATR	Refletância total atenuada
ATW	Atmosphere Thin Window
BTA	Brometo de tetraetilamônio
CAQI	Central de Análises Químicas Instrumentais
CCPDMS	Ciclocarbonato derivado de PDMS
DBU	1,8-diazobiciclo[5.4.0]undec-7-eno
DHB	Ácido 2,5-diidroxibenzóico
DIN	German Institute for Standardization
DMAc	N,N-Dimetilacetamida
DOPAMINA	Cloridrato de dopamina
DMF	Dimetilformamida
L-DOPA	3,4 hidroxifenilalanina
EDX	Energy Dispersive X-ray
E-PDMS	Poli(dimetil siloxano) diglicidil éter
EG	2-etoxietanol
EIS	Eletrochemical Impedance Spectroscopy
EPS	Extracelular Polymeric Substance
FBS	Soro Fetal Bovino
FTMIR	Espectroscopia na região do infravermelho médio
FEA	Feniletilamina
FEG	Field Emission Gun
FWHM	Full-Width-at-Half-Maximum
GPC	Gel Permeation Chromatography
GPES	General Purpose Electrochemical System
HBTU	(2-(1H-benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetrametiluronio hexafluorofosfato
HEMA	2-hidroxietil metacrilato

HOBt	1-hidroxi benzotriazol
H12MDI	Metileno difenil diisocianato hidrogenado
HYP	Hidroxiprolina
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPDA	Isoforeno diamina
IPDI	Isoforeno diisocianato
JIS	Japanese Industrial Standards
LYS	Lisina
LB	Luria- Bertani
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mefp-1	<i>Mytilus edulius foot protein</i>
MDI	Metileno difenil diisocianato
MRS	Man, Rogosa e Sharpe
NMP	N-metilpirrolidona
NIPU	Non-isocyanate urethane
NDI	1,5-naftaleno diisocianato
ORMOSIL	Organically Modified Silica
OCP	Open Circuit Potential
PBS	Phosphate-Buffered saline
PDMSUr	Uretana derivada de PDMS
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PRO	Prolina
PWA	Ácido fosfotúngstico
POM	Polioxometalato
PU	Poliuretana
QCM-D	Quartz Crystal Microbalance with Dissipation
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPMI	Roswell Park Memorial Institute
RSF	Relative Sensitivity Factors
SER	Serina
SEM	Scannning Electron Microscopy
SDD	Silicon Drift Detector
SiOH	Silanol
TBME	tert-butilmetiléter
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TDI	Tolueno diisocianato
TFA	Ácido trifluoroacético

TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TIS	Triisopropil silano
TYR	Tirosina
UFC	Unidade Formadora de Colônia
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UHPLC	Ultra High Performance Liquid Chromatography
UV-Vis	Ultravioleta-visível
XDI	Xileno diisocianato
WST-1	[2-(4-iodofenil)-3-(4-nitrofenil)-5-(2,4-disulfofenil-2H-tetrazolio
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	Uso de dióxido de carbono como reagente	29
2.1.1	Dióxido de carbono na produção de ciclocarbonatos e policarbonatos	30
2.2	Ciclocarbonatos para a produção de hidroxietanais livres de isocianato	32
2.3	Polímeros de polidimetilsiloxano-PDMS	34
2.4	Matriz de hidroxietana híbrida compósita	35
2.4.1	Processo sol-gel	36
2.4.2	Heteropoliácido tipo Keggin	38
2.5	Matrizes híbridas de hidroxietanais para aplicações biológicas e tecnológicas	40
2.5.1	Aplicações como adesivos e revestimentos	40
2.5.2	Aplicações biológicas	41
2.5.3	Adesão de bactérias e tecidos	42
2.6	Materiais biomiméticos	45
3	OBJETIVOS	47
4	PARTE EXPERIMENTAL	49
4.1	<i>Materiais</i>	49
4.1.1	<i>Síntese de bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS (CCPDMS)</i>	49
4.1.2	<i>Síntese de etanais derivadas de PDMS (PDMSUr)</i>	49
4.1.3	<i>Síntese de PDMSUr biomimética (PDMSUr-Dopamina)</i>	49
4.1.4	<i>Síntese de PDMSUr-Mefp</i>	50
4.1.5	<i>Revestimentos de PDMSUr</i>	50
4.1.6	<i>Testes microbiológicos</i>	51
4.2	<i>Caracterizações</i>	52
4.2.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio – FTMIR</i>	52
4.2.2	<i>UV-Vis</i>	52

4.2.3	<i>Ajuste de curvas</i>	53
4.2.4	<i>Curva de calibração para o cálculo do rendimento</i>	53
4.2.5	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X – XPS</i>	55
4.2.6	<i>Ionização/dessorção de matriz assistida por laser – MALDI-TOF</i>	55
4.2.7	<i>Cromatografia por permeação em gel – CPG</i>	56
4.2.8	<i>Análise elementar– C,H,N</i>	56
4.2.9	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – FEG/SEM</i>	57
4.2.10	<i>Microscopia confocal a laser</i>	57
4.2.11	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS – MEV</i>	57
4.2.12	<i>Fluorescência de raios-X</i>	58
4.2.13	<i>Energia dispersiva de raios-X – EDX</i>	58
4.2.14	<i>Ressonância Magnética Nuclear no estado líquido – RMN ¹H, ¹³C e ²⁹Si</i>	58
4.2.15	<i>Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – RMN</i>	59
4.2.16	<i>Análise termogravimétrica – TGA</i>	59
4.2.17	<i>Adesão de tecidos</i>	60
4.2.18	<i>Teste de citotoxicidade</i>	60
4.2.19	<i>Teste de adesão de bactérias Gram + e Gram -</i>	61
4.2.20	<i>Microbalança de cristal de quartzo com dissipação – QCMD</i>	62
4.2.21	<i>Ângulo de contato e energia superficial</i>	63
4.2.22	<i>Corrosão</i>	64
4.2.23	<i>Teste de impedância eletroquímica</i>	64
4.2.24	<i>Teste de força de adesão de PDMSUr– Pull-off-Test e cisalhamento</i>	65
4.2.25	<i>Determinação de temperatura de uso do adesivo PDMSUr</i>	66
4.2.26	<i>Nanoindentação</i>	66
4.2.27	<i>Fotocromismo</i>	67
4.3	Procedimento Experimental	67
4.3.1	<i>Síntese de bis(ciclocarbonato)derivado de PDMS (CCPDMS)</i>	67
4.3.2	<i>Síntese de Uretanas derivadas de PDMS (PDMSUr)</i>	68
4.3.3	<i>Síntese de Uretanas bio-inspiradas derivadas de PDMS</i>	69

5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	71
4.1	<i>Síntese de bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS (CCPDMS)</i>	71
4.1.1	<i>Espectroscopia na região do infravermelho médio - FTMIR</i>	71
4.1.2	<i>Rendimento da síntese de CCPDMS</i>	75
4.1.3	<i>Ressonância magnética nuclear – RMN</i>	76
4.1.4	<i>Maldi-Tof</i>	78
4.1.5	<i>Cromatografia por permeação em gel – GPC/SEC</i>	79
4.1.6	<i>Análise Termogravimétrica – TGA</i>	80
4.1.7	<i>Espectroscopia de fotoelétrons – XPS</i>	81
4.2	<i>Síntese de uretanas biomiméticas</i>	84
4.2.1	<i>Síntese de PDMSUr-Dopamina</i>	84
4.2.2	<i>Síntese de PDMSUr-Mefp</i>	95
4.3	<i>Síntese de hidroxietananas livres de isocianato e derivadas de PDMS - PDMSUr</i>	98
4.3.1	<i>Determinação do tempo reacional por espectroscopia na região do infravermelho médio/FTIR</i>	98
4.3.2	<i>Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho médio/FTIR</i>	100
4.3.3	<i>Caracterização por ressonância magnética nuclear – ¹³C RMN</i>	102
4.3.4	<i>Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons – XPS</i>	104
4.4	<i>Síntese de hidroxietananas híbridas livres de isocianato e derivadas de PDMS - PDMSUr</i> 106	
4.4.1	<i>Caracterizações espectroscópicas de hidroxietananas híbridas livres de isocianato e derivadas de PDMS - PDMSUr</i>	107
4.4.2	<i>Análise termogravimétrica de PDMSUr-TGA</i>	115
4.4.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo –FEG/SEM</i>	117
4.4.4	<i>Caracterização mecânica por nanoindentação</i>	118
4.4.5	<i>Ensaio de adesão em superfícies</i>	122
4.4.6	<i>Cálculo de energia superficial - σ_s</i>	126
4.4.7	<i>Microanálise por energia dispersiva - EDX</i>	128
4.4.8	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X - XPS</i>	129
4.5	<i>Identificação de propriedades dos materiais híbridos PDMSUr</i>	133

4.5.1	<i>Demonstração de propriedade fotocromica</i>	133
4.5.2	<i>Demonstração de propriedade anticorrosiva</i>	136
4.5.3	<i>Demonstração de propriedade bacteriostática</i>	140
4.5.4	<i>Demonstração de citotoxicidade e citocompatibilidade</i>	143
6	CONCLUSÕES	149
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

1 INTRODUÇÃO

É bem conhecido que o dióxido de carbono (CO_2) é um relevante contribuidor para o efeito estufa e sua emissão continua aumentando a cada ano¹. O CO_2 é um gás emitido em grande escala por atividades antropogênicas, tais como queima de combustíveis fósseis, extração mineral, processamento de gás natural, produção de H_2 , indústria eletroeletrônica, de cimento, siderúrgicas e produção de bioetanol^{1;2}. Certamente a solução em longo prazo passa pela re-educação na utilização de fontes de energia emissoras e num consumo mais moderado de recursos naturais, entretanto, estas soluções dependem de políticas educacionais que costumam responder no longo prazo.

No intuito de amenizar o impacto da emissão de CO_2 no curto prazo é importante desenvolver soluções de armazenamento de grandes quantidades, como aquelas envolvendo armazenamento geológico, assim como soluções que passem pelo uso do CO_2 emitido e/ou armazenado por grandes fontes poluidoras na forma de um processo de reciclagem. Dentro desta perspectiva, torna-se relevante a procura de processos industriais que utilizem CO_2 como insumo³. A utilização do dióxido de carbono como matéria-prima em outros processos industriais pode ser viabilizada via rotas físicas, químicas e bioquímicas. O uso do CO_2 em estado supercrítico é uma utilização promissora e já é aplicada na indústria alimentícia (descafeinação, extração de lúpulo e óleos essenciais). No que diz respeito à rota bioquímica, o uso do CO_2 proveniente da fermentação para crescimento de microalgas é um processo bastante promissor⁴. Nosso interesse recai sobre as rotas químicas de aproveitamento do CO_2 , como a produção de carbonatos e policarbonatos via reação entre CO_2 e grupos epóxi^{5;6}.

O processo convencional de síntese de policarbonatos envolve a condensação de fosgênio altamente tóxico e dióis aromáticos ou alifáticos. O CO_2 pode ser um substituto ao fosgênio e permitir uma síntese mais barata e menos agressiva ao ser humano e ao meio ambiente. Esforços consideráveis têm sido feitos no sentido de produzir policarbonatos e ciclocarbonatos com uso de CO_2 . Carbonatos cíclicos, mono, oligo ou poliméricos podem ser utilizados como intermediários na síntese de outros produtos/polímeros com valor comercial agregado⁷. A reação do ciclocarbonato com aminas possibilita a geração de uretanas sem uso de isocianatos tóxicos, conhecidas por Non-Isocyanate Urethanes (NIPU's)^{8;9}.

Dependendo da funcionalidade do carbonato cíclico e da amina pode-se produzir uretanas lineares ou ramificadas. Muito embora estes NIPU's não sejam comercializados ainda, a pesquisa está sendo devotada para métodos de preparação de polímeros ou oligômeros contendo grupos carbonato cíclicos e estudo de sua potencial aplicação¹⁰. Recentemente, uma rota de produção de poli(uretanas) baseado na Química Verde foi desenvolvida usando-se CO₂ e epóxidos de óleos vegetais aumentando o interesse nesta rota de produção de NIPU's¹¹.

As poli(uretanas) e elastômeros baseados em silicones, além de possuírem propriedades físicas interessantes, elas também apresentam boa compatibilidade com o sangue, baixa toxicidade, estabilidade térmica e oxidativa e baixo módulo de elasticidade¹², sendo frequentemente estudados como válvulas cardíacas, balões intra-aórticos, dispositivos cardíacos, cateteres e como um componente do marca-passo¹³. O principal interesse associado ao seu uso a longo prazo está na sua susceptibilidade a degradação química (hidrólise e oxidação). Apesar das características físicas e funcionalidades desejadas das poli(uretanas), o processo para sua manufatura envolve reagentes altamente tóxicos, principalmente o fosgênio e isocianato. Atualmente, a demanda por polímeros exige que estes apresentem propriedades inalteradas, mas produzidas a partir de outras fontes, que não o isocianato.

Dentro deste contexto, foi sintetizado um precursor bis(ciclocarbonato) derivado de polidimetilsiloxano, o qual pode ser polimerizado com diferentes aminas primárias alifáticas, obtendo-se um polímero contendo segmentos de polidimetilsiloxano interligados covalentemente por ligações uretana, combinando assim importantes propriedades químicas e físicas dos silicones, tal como boa resistência a altas temperaturas e agentes oxidantes, baixa temperatura de transição vítrea e biocompatibilidade, com propriedades mecânicas e elásticas das ligações uretanas. A utilização de um alcóxisilano amino-funcionalizado não permite somente à formação de ligações uretana como também a obtenção de um material híbrido de Classe II. O processo sol-gel gera regiões de silicato organicamente modificado (ORMOSIL), sendo uma região apropriada para hospedar polioxometalatos, como o ácido fosfotúngstico (PWA), além de apresentar propriedades de adesão em vidros e em alguns substratos metálicos.

Ainda, com o precursor ciclocarbonato foi possível obter um material uretânico biomimético pela reação com dopamina, uma pequena molécula encontrada nas proteínas adesivas de mariscos sendo um dos principais elementos responsáveis por esta propriedade. A

molécula final apresentou afinidade por substratos metálicos sendo capaz de formar uma camada resistente a remoção por etanol na superfície do material em contato, mudando propriedades de molhabilidade, por exemplo. A versatilidade do precursor ciclocarbonato, como uma alternativa ao isocianato ficou evidenciada neste trabalho, onde se obtiveram uretanas com diversas possibilidades de aplicação como adesivos e recobrimentos para aplicações biomédicas, protetivos anticorrosão, revestimento fotocromico e, além das aplicações os materiais híbridos produzidos são evidentemente interessantes pela presença de segmentos de poli(dimetilsiloxano) conhecidos pela sua alta estabilidade oxidativa, biocompatibilidade e flexibilidade.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Uso de dióxido de carbono como reagente

Cada vez mais se têm buscado alternativas aos processos industriais clássicos poluidores no âmbito industrial que sejam menos agressivos ao meio ambiente e aos seres humanos. A utilização de fontes renováveis na fabricação de produtos surge como uma alternativa no desenvolvimento de uma sociedade sustentável. Dentro deste contexto, uma fonte renovável de carbono é o dióxido de carbono (CO_2), presente na atmosfera em altas concentrações, como resultado de vários processos industriais e biológicos. Esta abundância faz o CO_2 uma das matérias-primas mais baratas e de baixa toxicidade. Em virtude do aquecimento global, vários esforços têm sido feitos para que haja uma redução na emissão deste gás para a atmosfera. Obviamente, não se busca a eliminação total do dióxido de carbono da atmosfera, uma vez que é um gás essencial à vida na terra, porém se busca um equilíbrio na quantidade de CO_2 emitida por processos biológicos naturais, que somada com as fontes antropogênicas, atinge atualmente cerca de 400 ppm. A concentração média de CO_2 na atmosfera registrada em Abril de 2015 pelo Mauna Loa Observatory foi de 403,26 ppm. O gráfico da Figura 1 mostra a evolução anual de emissão de CO_2 .

Figura 1 - Níveis anuais de CO_2 na atmosfera

Fonte: ¹

¹ <http://co2now.org>

Além do sucesso comercial do CO₂ supercrítico na indústria alimentícia, há ainda a sua utilização na produção de policarbonatos, carbonatos cíclicos, uréia N,N-di substituída¹⁴ e uretanas¹¹, os quais têm servido para manter o interesse científico no CO₂ como um potencial reagente^{3; 5; 15}. Neste contexto, a reciclagem do CO₂ cresce como alternativa aos petroquímicos, uma vez que este gás é não tóxico e abundante fonte de carbono além de ser especialmente útil como substituto ao fosgênio usado como intermediário químico na síntese de isocianatos. Porém, a baixa reatividade do dióxido de carbono restringe seu uso em reações químicas, sendo um obstáculo para estabelecer processos industriais baseados em CO₂. Porém, o uso de catalisadores permite a aplicação de CO₂ como reagente na síntese de carbonatos cíclicos, por exemplo. Nas décadas recentes, numerosos sistemas catalíticos como aminas, sais de amônio quaternário, líquidos iônicos, porfirinas, ftalocianinas, polioxometalatos e bases de Schiff têm sido desenvolvidos para esta reação^{16; 17; 18}.

2.1.1 Dióxido de carbono na produção de ciclocarbonatos e policarbonatos

A ideia de que o CO₂ é tanto termodinamicamente quanto cineticamente estável que o seu completo potencial raramente é utilizado. Entretanto, devido a deficiência em elétrons do grupo carbonila, o CO₂ tem uma forte afinidade frente aos nucleófilos e reagentes doadores de elétrons. Água, alcóxidos e aminas são exemplos de nucleófilos potenciais que se adicionam ao CO₂ para produzir compostos com grupos carboxilados. Essas reações convenientemente produzem carbonatos e carbamatos⁶. A Figura 2 sumariza exemplos de síntese orgânica usando dióxido de carbono como reagente.

Os ciclocarbonatos são obtidos por diversos processos, a partir de dióis e fosgênio com alquiltricloroacetato¹⁹, oxidação direta de olefinas com CO₂^{20; 21} transesterificação de alquilenoglicol com alquilenocarbonato^{22; 23; 24; 25; 26}. O uso de alquilenocarbonatos (1,3-dioxolan-2-ona) de cinco membros como intermediário reativo tem sido relatado na literatura a mais de 50 anos. Entretanto, a sua aplicação industrial tem sido explorada apenas nas últimas décadas como solvente, diluente para epóxi e componente de tintas e revestimentos^{27; 28; 29}.

Dentre os diversos procedimentos para sintetizar ciclocarbonatos de cinco membros, a inserção de dióxido de carbono no epóxi apropriado³⁰ tem sido utilizada industrialmente, pela indústria Huntsman com o nome comercial Jeffsol®, aplicada para a síntese dos mais comuns: etileno carbonato, propileno carbonato e butileno carbonato. O uso de um haleto de

alquilamonio como catalisador, entre outros, tem sido empregado na cicloadição de CO_2 ^{31; 32;}
³³. A carbonatação direta de anéis epóxi têm sido demonstrada como um rota verde para a síntese de carbonatos cíclicos de cinco membros^{34; 35}.

Figura 2 - Algumas reações orgânicas que utilizam CO_2 como reagente

Fonte: [6]

Existem vários exemplos que descrevem a preparação de carbonatos cíclicos a partir de um anel oxirano e CO_2 . Kim *et al* prepararam bis(ciclocarbonatos) de cinco membros reagindo diglicidil éter de bisfenol S com CO_2 usando cloreto de benziltrimetilamônio como

catalisador³⁶. Geralmente, a síntese de bis(ciclocarbonatos) a partir de diglicidil éter com dióxido de carbono têm sido realizada na presença de um ácido de Lewis, complexos de metais de transição ou compostos de metais alcalinos em altas pressões de CO₂ (>20 atm)^{37; 38}. Tamami *et al* transformaram óleo de soja epoxidado ao seu respectivo ciclocarbonato. O monômero de ciclocarbonato foi polimerizado em etapas subsequentes com várias diaminas aromáticas ou alifáticas para formar polihidroxiuretan³⁹. Trabalho similar foi feito por Parzuchowski e colaboradores, os quais produziram óleo de soja com grupos ciclocarbonatos a partir da reação entre CO₂ e óleo de soja epoxidado, na presença de KI ativado por 18-crown-6⁴⁰.

Intermediários ciclocarbonatos derivados de poli(dimetilsiloxano) podem ser produzidos no âmbito da utilização de dióxido de carbono e já foram reportados em [41; 42]. Hanada e colaboradores propuseram a síntese de um bis(ciclocarbonato) com segmentos PDMS em tempos reacionais relativamente altos (10-20 horas) em pressões moderadas⁴³.

2.2 Ciclocarbonatos para a produção de hidroxiiuretan³⁹as livres de isocianato

Carbonatos cíclicos escassamente polimerizam devido a alta estabilidade do anel. Porém, eles eficientemente reagem com aminas dando origem às hidroxiiuretan³⁹as que são aplicadas na síntese de poliuretan^{44; 45}as. Poliuretan^{44; 45}as são amplamente utilizadas em diferentes setores industriais tais como revestimentos, tintas, adesivos de alta performance, isolantes elétricos, espumas, compósitos e biomateriais por apresentarem baixa toxicidade e biocompatibilidade⁴⁶. Poliuretan^{44; 45}as (PU) lideram o mercado mundial de polímeros, desde a sua descoberta por Otto Bayer em 1937, abrangendo uma vasta gama de aplicações tecnológicas, de espumas para estofados e recobrimentos a adesivos para aplicação biomédica^{47; 48}. Em geral, as poliuretan^{44; 45}as oferecem excelentes propriedades mecânicas, tais como dureza, módulo de elasticidade, resistência à compressão entre outras.

As poliuretan^{44; 45}as são industrialmente produzidas pela reação exotérmica entre um diol ou poliol (polieters, poliéster poliol ou poliol acrílico) e diisocianato ou poliisocianato (metileno difenil diisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), tolueno diisocianato (TDI), isoforeno diisocianato (IPDI), xileno diisocianato (XDI), e 1,5-naftaleno diisocianato (NDI)⁴⁹. De acordo com as características do poliol, como números de grupos -OH reativos, massa

molar e estrutura molecular, diferentes propriedades podem ser obtidas no produto final. As poliuretanas podem possuir alta porosidade⁵⁰ ou serem livres de poros⁵¹, conforme processo de produção destas e do tipo de catalisador empregado. Um dos atributos mais desejados das poliuretanas é a sua capacidade de adquirir o formato de espuma. Fazer espuma requer a formação de gás ao mesmo tempo em que a polimerização ou gelificação da uretana está ocorrendo. O gás nesse caso pode ser o dióxido de carbono gerado pela reação do isocianato com água ou adicionado ou ainda, produzido por líquidos voláteis. A Figura 3 mostra as reações genéricas de formação de poliuretanas.

Figura 3- Síntese genérica de unidades uretana a partir de fosgênio e isocianato. Abaixo a reação entre isocianato e água gerando CO₂, responsável pela formação dos poros nas espumas de PU.

Fonte: Autoria própria

A toxicidade dos isocianatos é bastante conhecida e sua mais importante síntese industrial é pela fosgenação de aminas primárias. O fosgênio é um gás altamente tóxico e inflamável, com grande impacto ambiental. A reação de fosgenação ocorre com formação de ácido clorídrico como sub-produto e demanda um alto consumo de energia. Devido à alta toxicidade do isocianato, diversos estudos têm emergido com a intenção de substituir o seu tradicional uso. Existe um substancial interesse em desenvolver alternativas e métodos para a preparação de PU's que não agridam o meio ambiente; um dos possíveis métodos é reagindo ciclocarbonatos com aminas. Os fundamentos da química e tecnologia das poliuretanas livres de isocianato (NIPU) com base em carbonatos policíclicos e poliaminas foram desenvolvidos em detalhe por Figovski nos anos 60. A reação se dá por polimerização por abertura de anel⁵², conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Ilustração da síntese de poliuretanais a partir de um bis(ciclocarbonato) e uma diamina.

Fonte: Autoria própria

Onde R^1 pode ser uma cadeia alifática $(-CH_2)_n$, aromática ou ainda um segmento de polidimetilsiloxano (PDMS). De acordo com Hanada, é possível obter uma resina de uretana/PDMS reagindo um ciclocarbonato/PDMS e diaminas como 1,3-diaminopropano, hexametileno diamina, diaminas aromáticas tais como fenilenodiamina, 3,3-dicloro-4,4-diaminofenil éter, 4,4-diaminodifenil éter, 4,4-diaminofenil sulfona, meta-xileno diamina, diaminas alicíclicas, tais como isoforeno diamina, 1,4-ciclohexano diamina, entre outras aminas secundárias na presença de um solvente orgânico e temperaturas de 20 a 150 °C⁴³.

2.3 Polímeros de polidimetilsiloxano-PDMS

Polímeros de polidimetilsiloxano (PDMS) têm muitas aplicações devido à suas propriedades únicas, as quais surgem principalmente da natureza da ligação siloxano. A unidade repetitiva, $-O-Si(CH_3)-$, é dotada de propriedades não usuais tais como flexibilidade, alta estabilidade oxidativa e excelentes propriedades térmicas⁵³ comparado com polímeros como polietileno, PVC, entre outros. Outras propriedades incluem baixa temperatura de transição vítrea (T_g), baixa energia superficial, hidrofobicidade, podendo ser aplicados como membranas, isolantes elétricos, repelentes de água, agentes antiespumantes, antimofos, adesivos, recobrimentos protetivos, agentes de liberação controlada de produtos químicos na agricultura, fluidos, entre outros^{54; 55}.

Existem numerosa aplicações médicas de polímeros de siloxano. Próteses, órgãos artificiais, implantes cardiovasculares, vasos sanguíneos artificiais, reconstrução facial e cateteres, por exemplo, tomam a vantagem da inércia, estabilidade, flexibilidade e capacidade de modificar superfícies e interfaces dos polisiloxanos^{56; 57; 58}. Essas vantagens também permitem o uso de PDMS como um segmento flexível em poliuretanais para equipamentos biomédicos⁵⁹.

A exposição à água, soluções e dispersões aquosas podem iniciar parcialmente a hidrólise de poliuretanas, particularmente em temperaturas elevadas. A hidrólise das ligações uretana forma como subprodutos aminas, álcool e CO_2 ⁶⁰. Como é normalmente conhecido, os grupos éter resistem melhor à hidrólise que os grupos éster, os quais fazem das poli(éter uretanas) relativamente mais estáveis em meios aquosos. A ligação éster em uma cadeia de poli(uretana) é a mais susceptível à hidrólise, revertendo-se em ácidos carboxílico e álcool⁶¹. Poliuretanas com segmentos éter mostram bom comportamento em água do mar em baixas temperaturas e podem ser usadas por longos períodos⁶².

As hidroxiuretanas livres de isocianato, já mencionadas anteriormente, são resultados da reação entre um oligômero ciclocarbonato e aminas. Essa estrutura química de cadeia forma ligações de hidrogênio intramoleculares entre o grupo hidroxila no β -carbono da cadeia de poliuretana. O bloqueio do oxigênio da carbonila pela interação de hidrogênio diminui consideravelmente a susceptibilidade do grupo uretana de sofrer hidrólise. Além disso, materiais contendo ligações de hidrogênio intramolecular apresentam resistência química a soluções aquosas de ácidos e álcalis cerca de 2 vezes maior que materiais similares sem tais ligações^{63;64}.

2.4 Matriz de hidroxiuretana híbrida compósita

Materiais bem estabelecidos, como os metálicos, cerâmicos e poliméricos muitas vezes não preenchem as necessidades tecnológicas para novas aplicações. Porém, a mistura destes materiais entre si pode gerar um novo material com propriedades melhoradas. Surge assim, o termo material compósito, onde temos diferentes classes de materiais formando o material final. Entre os materiais compósitos, temos os materiais híbridos, cuja terminologia é usada para classificar sistemas compostos de frações orgânicas e inorgânicas.

O conceito de material híbrido organo-inorgânico surgiu para atender as exigências encontradas no desenvolvimento de novos materiais e processos. Esse tipo de material é preparado pela combinação de precursores orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais funcionais. São materiais de grande interesse devido à combinação de propriedades térmicas e químicas das cerâmicas e a processabilidade e flexibilidade dos polímeros⁶⁵. A formação *in situ* de uma ou mais frações (orgânica ou

inorgânica) permite uma maior dispersão do agente modificador na matriz e uma maior área de contato entre eles.

Nestes materiais pode haver ligações covalentes ou apenas interações intermoleculares entre os componentes. No caso da existência de interações por ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas, estes são classificados como híbridos de Classe I. Os híbridos Classe II têm os componentes orgânico e inorgânico ligados covalentemente entre si⁶⁶. Compostos alcóxisilanos são exemplos de compostos modificadores de rede, os quais podem fazer a junção entre as fases por meio de um processo chamado sol-gel.

Além da natureza da interface, as dimensões das fases orgânica e inorgânica podem provocar variações nas propriedades dos híbridos, como alteração no comportamento térmico, reologia, estabilidade de soluções e na morfologia do material⁶⁶. O controle da morfologia e a grande variedade de propriedades físicas destes materiais trazem novas perspectivas de aplicações, como: biosensores, fase estacionária em cromatografia⁶⁷, membranas⁶⁸, em ótica não-linear⁶⁹, eletrólitos sólidos⁷⁰, suporte para catalisador e biomateriais⁷¹.

2.4.1 Processo sol-gel

Os grupos alcóxisilanos reagem através de um mecanismo de duas etapas sendo a primeira referente à hidrólise (a) e a segunda, à condensação (b,c). A etapa de condensação ainda é dividida em dois tipos: a que gera água (b) e outra que gera álcool (c), como subprodutos⁷². A Figura 5 mostra um esquema simplificado das etapas de formação de polisiloxanos.

Figura 5 - Esquema simplificado das etapas de hidrólise e condensação.

Condensação

Fonte: Autoria própria

A hidrólise consiste no ataque de moléculas de água ao grupo alcóxido ligado ao silício, levando a ruptura dessa ligação e a formação de grupos silanóis reativos (-Si-OH) e moléculas de álcool⁷³. A condensação envolve a eliminação de uma molécula de água ou álcool em detrimento da formação das ligações siloxano (-Si-O-Si-). Do mecanismo sol-gel, apenas a etapa da hidrólise é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes da hidrólise total, o que torna o mecanismo muito complexo^{74; 75}. Tanto a reação de hidrólise como a condensação ocorrem via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2-Si) com inversão do silício tetraédrico. A hidrólise e condensação de alcóxissilanos, especificamente tetraetilortosilicato e tetrametóxisilano, leva a formação de uma rede de óxido, sugerindo um possível caminho para formar materiais vítreos e cerâmicos. Mais recentemente, investigações neste tipo de química foram focadas no uso de alcóxidos e monômeros orgânicos alcóxissilanos terminais ou macromonômeros M-Si(OR)₃ para diferentes aplicações tais como agentes de acoplamentos, revestimentos, eletrólitos e adesivos.

O conceito de gerar sílica a partir de alcóxissilanos pelo método sol-gel dentro de uma matriz orgânica é amplamente conhecido. Os componentes orgânicos e inorgânicos dentro deste sistema apresentam-se como uma fase co-continua, ou seja, cada fase apresenta-se como parte de uma estrutura única ou entrelaçada, com tamanho de alguns nanômetros lateralmente. Figovski e colaboradores estudaram novos tipos de uretanas livres de isocianato baseados no sistema ciclocarbonato-epóxi e aminoalcóxissilanos como endurecedor. O aminosilano

possibilita a introdução de segmentos siloxano na estrutura aromática do bis-fenol A⁷⁶. A adicional hidrólise do organosilano cria uma rede polimérica nanoestruturada. Esse sistema híbrido resina epóxi, endurecedor, silanos funcionais e ou polisiloxanos curam na presença de água em quantidade suficiente para executar a policondensação do silano³⁰.

Os alcóxisilanos necessitam de um catalisador ácido ou básico para promover a polimerização em temperaturas baixas. Ácido clorídrico e hidróxido de amônio são frequentemente usados como catalisadores⁷⁷. A ação catalítica de heteropoliácidos incorporados em sílica, como ácido fosfotúngstico (PWA), já foi reportada anteriormente⁷⁸. Os heteropoliácidos, especialmente o PWA tem sido utilizado em membranas híbridas para célula a combustível devido a sua alta condutividade de prótons. O PWA hidratado é altamente solúvel em água, sendo bem estabilizado na presença de redes inorgânicas, como rede de silicatos, através de fortes interações Coulombicas⁷⁹.

2.4.2 Heteropoliácido tipo Keggin

Heteropolioxometalatos tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ constituem a mais familiar e mais importante classe de polioxometalatos (POM). A estrutura Keggin consiste de 12 octaedros de MO_6 (tipicamente WO_6) dividindo vértices e arestas com o tetraedro central de XO_4 . O heteroátomo na coordenação tetraédrica inclui elementos como: P, Ge, Si, Fe, Co, Cu, B, V, Al, Zn, Ga, As⁸⁰. A Figura 6 mostra uma representação da estrutura do íon Keggin.

A acidez dos heteropoliácidos é de natureza Brønsted em meios não aquosos ou em reações heterogêneas com gases, porém eles podem atuar como ácidos de Arrhenius em meio aquoso. Uma vez que as unidades Keggin possuem carga negativa, a compensação de carga com prótons ou cátions deve estar presente para que haja eletroneutralidade⁸¹. Eles são aceptores de múltiplos elétrons resultando em espécies mono ou polireduzidas que são *oxoclusters* de valência mista. Isso possibilita a formação de materiais híbridos onde elétrons delocalizados coexistem em ambas as redes orgânica e nos clusters inorgânicos⁸².

Figura 6 - Estrutura do polioxometalato tipo Keggin. M-O_c é o oxigênio ligado ao metal pelo vértice. P-O é o metal central ligado ao oxigênio. M-O-M é o oxigênio ligado o metal pelas arestas. M=O são as ligações terminais do metal ao oxigênio.

Fonte: [81]

Os íons polioxometalatos são bons candidatos para a preparação de materiais fotocromicos porque os oxoclusters reduzidos de valência mista apresentam absorção no visível (banda *d-d*) e uma banda de transferência de carga intervalência (IVCT $W^{+5}-W^{6+}$) na região de infravermelho próximo, portanto, são espécies coloridas (*heteropolyblue* ou *heteropolybrown*)^{83; 84; 85; 86; 87; 88}. Atualmente, muitos estudos mostram a introdução de nanopartículas de polioxometalatos em redes poliméricas para obter filmes transparentes e finos e aumentar as suas propriedades fotocromicas e estabilidade⁸⁹.

Além de propriedades fotocromicas os polioxometalatos podem apresentar outras funções. Akshminarayana e Nogami observaram um melhoramento nas propriedades mecânicas de membranas de Nafion® após adição de ácido fosfotúngstico PWA⁹⁰. Ânions tungstato também são inibidores de corrosão, mostrando excelente proteção ativa em meios corrosivos⁹¹. Ainda apresentam funções catalíticas e fotocatalíticas⁹². O efeito catalítico do PWA e as interações do heteropoliânion $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ com regiões de silicato e interações entre grupos carregados positivamente ($-NH_3^+$, por exemplo)⁹³ são uma alternativa interessante de obtenção de uma matriz híbrida compósita com novas características e propriedades.

2.5 Matrizes híbridas de hidroxietranas para aplicações biológicas e tecnológicas

2.5.1 Aplicações como adesivos e recobrimentos

No âmbito da obtenção de hidroxietranas, a presença de grupos funcionais reativos como epóxi, hidroxilas, isocianatos, ácido carboxílico, podem fornecer novas propriedades ao material final. Estes grupos são muito explorados em materiais para recobrimento protetivo, adesivos e em compósitos. Grupos alcóxisilanos em geral, são modificadores de superfície, aumentam as propriedades adesivas e a estabilidade térmica e oxidativa do material, devido à alta estabilidade das ligações Si-O-Si. A energia de ativação para o processo de depolimerização térmica foi determinada por Thomas e Kendrick como sendo de 43 kcal/mol⁹⁴. Compostos aminosilanos, como 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES), N-(2-aminoetil) aminopropiltrimetoxissilano (AEAPS), ou N1-(2-aminoetil)-N2-[3-(trimetoxissilil)propil]-1,2-etanodiamina (AETPE) são nucleófilos que podem atuar na abertura de anel ciclocarbonato além grupos alcóxisilanos reativos passarem pelo processo sol-gel, formando uma rede de silicato organicamente modificada (ORMOSIL) de uma forma bastante simples.

A presença de moléculas como 3-APTES possibilita aumentar a estabilidade térmica dos polímeros^{95; 96} além de fornecer uma unidade de *crosslink* capaz de aumentar a resistência mecânica do filme obtido. Jeon e colaboradores relataram em 2007 a síntese de poliuretanais híbridas compósitas obtidas pelo processo sol-gel utilizando 3-APTES como agente de acoplamento, porém os autores utilizaram o processo tradicional de síntese de poliuretanais; preparando um pré-polímero a partir de isocianato e poliol⁹⁷.

Adesivos de poliuretanais e silicones são tradicionalmente aplicados em diversos setores industriais e de construção. A cura destes adesivos é feita pela mistura de um componente endurecedor ou por cura acética. Pode-se citar diversos exemplos de adesivos comerciais neste escopo: Loctite® 5033™, ADOS RTV Silicone, PL® Premium Fast Grab, Loctite® 5900® Flange, entre outros.

2.5.2 Aplicações biológicas

Os biomateriais se encaixam de maneira geral em quatro categorias: os metais e ligas metálicas, as cerâmicas, os polímeros sintéticos e os materiais naturais. Metais e ligas metálicas usadas em implantes orais, por exemplo, incluem o titânio, tântalo e ligas de Ti-Al-V, Co-Cr-Mb, Fe-Cr-Ni. Os fatores que afetam a biocompatibilidade são: químicos, mecânicos, elétricos e propriedades de superfície^{28; 98}. Como efeitos químicos tem-se a corrosão, que é a perda de íons metálicos da superfície do metal para a solução. Os implantes podem sofrer os três tipos de corrosão: pitting, crevice e corrosão geral. O efeito da corrosão e formação de culturas bacterianas afetam as propriedades estruturais dos implantes metálicos, levando a falha mecânica do implante. A relação entre a falha mecânica e a presença de diferentes tipos de bactérias na fratura dos implantes tem sido investigada, uma vez que a colonização da superfície por bactérias é a principal causa de alguns processos patológicos, tais como mucosites ou peri-implantitis^{99; 100} e isso também afeta as propriedades estruturais dos implantes.

Biomateriais poliméricos apresentam muitas utilizações importantes na reconstrução de tecidos. Exemplos incluem o poli(metilmetacrilato) para calcificação de ossos, poli(ácido glicólico) em suturas degradáveis, poli(ácido láctico co-glicólico) para parafusos ósseos e poli(vinil siloxano) em materiais de moldagem dentária. Polímeros tais como poli(etileno glicol) são frequentemente utilizados para aumentar a meia-vida de circulação de drogas. Poli(hidroxiethyl metacrilato) é usado para criar lentes de contato. Silicones e poliuretanas apresentam aplicabilidade na área biomédica como implantes estéticos e reconstrutivos, utilizados em conjunto (Silimed Polyurethane Breast Implants, por exemplo) ou separadamente.

Como mencionado anteriormente, um dos maiores problemas enfrentados pelos biomateriais, sejam polímeros ou metais, é a infecção por bactérias. Equipamentos médicos ou implantes têm predisposição ao crescimento de microrganismos servindo como um reservatório. O implante age como um substrato para a colonização bacteriana, a qual ocorre em pelo menos 30 minutos de exposição após exposição do implante à cavidade oral¹⁰¹. Essa deficiência, a qual pode resultar em uma infecção resistente, inflamações crônicas e necrose dos tecidos são as maiores objeções à extensão do uso de implantes¹⁰². Nestes casos, a

prevenção da colonização bacteriana na superfície dos implantes pode ser dada pela liberação de antibióticos ou utilizando uma superfície que evite a adesão bacteriana.

2.5.3 Adesão de bactérias e tecidos

Bactérias rapidamente se adaptam às condições extracelulares, o que tem permitido que elas se estabeleçam em quase todos os habitats na biosfera, incluindo humanos. Para sobreviver em condições ambientais diversas e flutuantes, as células desenvolveram um mecanismo de fixação em superfícies formando comunidades, incluindo biofilmes¹⁰³. A adesão de bactérias em substratos é a primeira etapa de formação de biofilme. A formação de biofilme bacteriano é um processo dinâmico, caracterizado por cinco estágios: **(1)** as células se fixam reversivelmente na superfície^{104; 105}. Nesta etapa, a bactéria utiliza uma variedade de organelas extracelulares e proteínas para adsorver na superfície, incluindo flagelos, pili, fimbria, curli e proteínas da membrana externa (Ver Figura 7); **(2)** adesão irreversível dada pela secreção de uma substância polimérica extracelular (EPS) que consiste de proteínas, lipídeos e lipopolissacarídeos e que facilita a adesão entre as células e a superfície¹⁰⁶; **(3)** as células adsorvidas na superfície replicam e crescem em micro colônias, as quais são nomeadas assim pelas suas dimensões físicas de dezenas ou centenas de microns de diâmetro¹⁰⁷; **(4)** A comunidade bacteriana cresce em uma estrutura tridimensional e matura em um biofilme ao passo que as células replicam e o EPS acumula; **(5)** Algumas células se descolam de regiões do biofilme e se dispersam no meio extracelular, onde podem adsorver em outras partes da superfície e formar um novo biofilme^{103; 108}.

Muitas interações físicas, químicas e biológicas facilitam a adesão de bactérias em superfícies. Interações específicas (e.g., ligante receptor) e não específicas (e.g., hidrofobicidade) participam na fixação de células. Esses fatores podem variar com a cepa de bactéria e as condições extracelulares, incluindo os arredores do substrato e as condições para o crescimento celular (temperatura, fonte de carbono, composição do meio nutriente e fatores de crescimento). As interações físicas entre a parede celular bacteriana e a superfície são primariamente influenciadas por forças eletrostáticas (atração, repulsão) e forças de van der Waals^{109; 110}. Além disso, a adesão sofre influência de forças de hidratação, interações hidrofóbicas e estéricas. Características hidrofóbicas e interações eletrostáticas são as mais estudadas no fenômeno de fixação de bactérias em superfícies. As propriedades dos substratos

que influenciam a adsorção, adesão, difusão e regulam a fisiologia da bactéria e seu crescimento em biofilme incluem dureza, estabilidade mecânica, elasticidade e topografia¹⁰⁶.

Figura 7 - Organelas extracelulares para adesão e mobilidade incluindo pili, fimbria, curli e flagelo.

Fonte: [107]

Forças eletrostáticas estão entre as forças que influenciam a adesão bacteriana em superfícies. A maioria das bactérias tem carga superficial negativa, como determinado pelo potencial zeta¹¹¹. Bactérias aderem firmemente e rapidamente em superfícies carregadas positivamente, e a repulsão eletrostática em superfícies negativamente carregadas desestabiliza o contato da bactéria no substrato. Essas desestabilizações entre células e superfícies aniônicas durante os estágios iniciais de adesão podem ser superadas pelas organelas extracelulares que promovem adesão, como a fimbria, flagelos, curli e pili (Figura 7). A influência da energia superficial na fixação de bactérias continua não completamente entendida e a sua extrapolação em um princípio geral ou regra para design de superfícies e prevenção da adesão não foi alcançada. Apesar disso, há indícios que a adesão inicial de bactérias em superfícies hidrofóbicas e maturação em biofilmes é reduzida quando comparada a outras superfícies comumente utilizadas em aplicações industriais como aço, vidro, polipropileno¹¹².

A rugosidade e topografia são características de uma determinada superfície, sendo esses dois parâmetros influenciáveis na adesão de bactérias e células de tecidos¹¹³. Bactérias são mais rígidas que células e não se deformam para se acomodar aos detalhes topográficos da superfície. Essa observação feita por Volle *et al* suporta a hipótese de que o mecanismo pelo qual a topografia afeta a adesão bacteriana e a formação de biofilme é diferente do mecanismo de adesão de células de tecidos vivos¹¹⁴.

A adesão celular é um fenômeno importante em muitos processos fundamentais tais como angiogênese, metástase de células cancerígenas e relacionadas ao processo de cicatrização¹¹⁵. A topografia, composição química, energia superficial de implantes são fortes determinantes que governam a integração do implante com os tecidos ao redor^{116; 117}. É sabido que uma inadequada adesão de tecidos conectivos à região transmucosal de implantes dentários pode ocasionar uma falha no dispositivo e a adesão de tecidos gengivais é importante na prevenção de peri-implantites¹¹⁸.

Fibroblastos são as células mais comuns do tecido conectivo. Sua principal função é manter a integridade estrutural do tecido conectivo por continuamente excretar proteínas como colágeno, glicosaminoglicanos e glicoproteínas. A composição da matriz celular determina as propriedades dos tecidos conectivos. Os fibroblastos são morfologicamente heterogêneos com aparências diversas dependendo da sua localização no corpo e atividade. Injúrias de tecidos apresentam um estímulo proliferativo para fibroblastos e os induz a produzir proteínas de cicatrização. Portanto, os fibroblastos são células-modelo adequadas para estudos do processo de cicatrização de tecidos danificados.

O osso é um órgão vivo que está continuamente sendo reconstruído num processo chamado remodelagem. Neste processo, células chamadas osteoclastos reabsorvem tecidos ósseos e células chamadas osteoblastos depositam novos tecidos ósseos. Os osteoblastos podem ficar aprisionados dentro da matriz óssea que eles mesmos secretam, promovendo a diferenciação em osteócitos. Imagina-se que estas células desempenham um importante papel no remodelamento ósseo por um esforço mecânico imposto ao osso. Em altas condições de carregamento, os osteoblastos aumentam a massa óssea, sendo que em condições de baixo carregamento, os osteoclastos removem tecido, otimizando a sua estrutura¹¹⁹.

Poliuretanas segmentadas vêm sendo utilizadas como biomateriais devido a sua biocompatibilidade, resistência mecânica e flexibilidade. Comercialmente, encontra-se disponível poliuretanas elastoméricas e termoplásticas PurSil™ 35 83A produzidas pela DSM com aplicações na área de saúde e alimentos. Também é comercializada para fins de uso como implantes de longa duração a Elast-Eon™ 2-852, uma poliuretana contendo segmentos flexíveis de siloxano/poliéter produzida pela Aortech Biomaterials. Como outros exemplos de poliuretana segmentada, as poliéster-poliuretanas têm sido usadas como cateteres, balões gástricos, porém apresentaram instabilidade em meio acidificado¹²⁰. Mathur e colaboradores estudaram a influência dos segmentos flexíveis, como PDMS, na estabilidade hidrolítica das

ligações uretanos durante testes *in vivo*¹²¹. Hergenrother *et al* encontraram que aumentando o conteúdo do segmento flexível resultou em uma diminuição na adsorção de fibrinogênio mas, que segmentos PDMS terminadores de cadeia podem ser os responsáveis pela distinta adesão de células sanguíneas¹²².

2.6 Materiais biomiméticos

Os materiais biomiméticos são aqueles que se inspiram na natureza. O termo biomimético, o qual foi introduzido nos anos 60, se refere ao estudo de estrutura e funções de sistemas biológicos como modelo para o design sustentável de materiais e soluções de engenharia¹²³. A transição da ciência básica para aplicada é onde as soluções bio-inspiradas se destacam. A bio-inspiração extrai idéias fundamentais e princípios a partir de sistemas biológicos e estabelece uma ponte entre a ciência básica e a engenharia aplicada¹²⁴. Sistemas e materiais bioinspirados fazem parte do desenvolvimento científico e tecnológico de membranas, engenharia de tecidos, modificação de superfícies de biomateriais, energia solar, adesivos, entre outros^{125; 126}. No campo da adesão, mariscos marinhos mostram uma forte adesão em uma variedade de substratos embaixo d'água através de fixação bissal. A formação do bisso é rápida, robusta e nele são secretadas proteínas para um sulco central e moldadas em placas. As placas são formadas por proteínas adesivas, como Mefp (*M. edulis* foot protein) e todas essas proteínas precursoras contêm DOPA (3,4 dihidroxifenilalanina) (0,1 mol% a 30 mol%) e outros análogos¹²⁷ que contribuem na adesão e *crosslink*. Muitos estudos têm sido feitos para provar a função dos grupos catecóis na adesão interfacial. Catecóis e seus derivados podem se auto-organizar em camadas na superfície de metais e óxidos metálicos^{128;}

129

De todas as proteínas, a proteína adesiva *Mefp-1* é a mais intensivamente estudada, com propriedades adesivas comparadas às resinas sintéticas baseadas em grupos cianoacrilato e epóxi. Ela consiste de 897 aminoácidos sendo, portanto uma proteína grande. Dentro desta proteína, uma sequência de 10 aminoácidos aparece repetidamente, sendo este “decapeptídeo” identificado como uma subunidade principal responsável pelo efeito aderente. Como parte deste decapeptídeo, por sua vez, o aminoácido L-DOPA executa um papel importante no efeito adesivo¹³⁰. Apesar do mecanismo de adesão não ser completamente entendido, uma alta concentração de unidades catecóis na interface substrato-adesivo sugere que este grupo funcional possa estar envolvido na promoção da adesão¹³¹.

A análise das proteínas do bisso se torna difícil pela reticulação irreversível e limite de solubilidade. Muitos destes problemas estão relacionados à química redox de uma simples funcionalidade nas proteínas: 3,4 dihidroxifenilalanina (DOPA). Recentemente, um número de copolímeros randômicos de DOPA e outros aminoácidos foram sintetizados e testados^{132; 133}. Os resultados mostraram que a força adesiva está diretamente correlacionada ao conteúdo de DOPA e que a oxidação abaixo de 5-10 mol% da DOPA total compromete a adesão. Grupos catecóis são susceptíveis à oxidação para gerar a funcionalidade o-quinona. A função catecol da dopamina é responsável principalmente pela adesão resistente à umidade e a funcionalidade *o*-semi-quinona pela reticulação/formação de polidopamina¹³⁴.

Em solução alcalina fraca, a dopamina é susceptível a auto-polimerização e produz um filme aderente de polidopamina em diversos substratos e os grupos catecóis são oxidados à forma quinona. A ilustração da Figura 8 mostra espécies oxidadas do grupo catecol.

Figura 8 - Espécies redox de catecol.

Fonte: Autoria própria

Catecóis e seus derivados abrem novas rotas à modificação de substratos e a preparação de materiais compósitos funcionais^{135; 136}. Catecóis podem reagir com metais como titânio por meio de formação de quelatos de natureza muito estável e ligações covalentes. Grupos TiOH localizados na superfície de TiO₂ podem sofrer substituição rápida por ligantes nucleófilos como os fenóis e fenolatos levando a formação de compostos de coordenação interfaciais ou superficiais. Essa reação envolve a substituição de um grupo hidroxila da superfície por um ligante deprotonado¹³⁷.

3 OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral desta tese foi sintetizar novas hidroxiuretanais derivadas de poli(dimetilsiloxano) sem uso de isocianato, utilizando a fixação de dióxido de carbono como rota substituinte a rota tradicional de produção de poliuretanais. Esses materiais são obtidos por meio do uso de uma diamina como extensor de cadeia ou monoaminas com grupos adesivos e/ou formadores de rede de silicatos organicamente modificados (ormosils).

Objetivos específicos

- Aperfeiçoamento da rota de produção e caracterização de um precursor ciclocarbonato oligomérico derivado de poli(dimetilsiloxano) sintetizado por cicloadição de CO₂ em anel epóxi sem o uso de catalisadores metálicos;
- Produção de hidroxiuretanais a partir do precursor ciclocarbonato oligomérico e 3-aminometil-3,5,5 trimetilciclohexilamina como extensor de cadeia e as monoaminas: 3-aminopropil(trietóxisilano), feniletilamina, catecol amina (dopamina) e peptídeo derivado da proteína adesiva secretada por mariscos *Mytilus edulis* (*mefp-1*);
- Caracterização química estrutural (ressonância magnética nuclear RMN, espectroscopia na região do infravermelho FTIR, espectroscopia de fotoelétrons XPS, espectrometria de massas Maldi-Tof, cromatografia por exclusão de tamanho);
- Caracterização das propriedades mecânicas dos filmes como força de adesão, módulo de elasticidade (E) e dureza (H) por nanoindentação;
- Estudo de propriedade inibidora de corrosão em aço 307 e liga de titânio dos filmes das hidroxiuretanais híbridas terminadas por ormosil;
- Estudo do comportamento dos filmes híbridos frente a adesão de *E.coli* e *L.casei*;
- Avaliação da adesão de fibroblastos e osteoblastos nos filmes de PDMSUr assim como a avaliação da citotoxicidade destes filmes.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

4.1.1 Síntese de bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS (CCPDMS)

Para a síntese do bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS, identificado como CCPDMS, os seguintes reagentes foram utilizados: poli(dimetil siloxano) diglicidil éter (*E-PDMS*, 15 cSt a 25 °C, $M_n \sim 800 \text{ g.mol}^{-1}$, $0,99 \text{ g.ml}^{-1}$ a 25 °C), brometo de tetraetilamônio (*BTA*, 98%) e 2-etóxi-etanol (*EG*, 99%). N-metil pirrolidona (NMP, Sigma Aldrich), policarbonato (PC, Sigma Aldrich) Todos utilizados sem tratamento prévio e fornecidos por Sigma Aldrich. O dióxido de carbono (CO_2) 99,99% foi fornecido por Linde gás.

4.1.2 Síntese de uretanas derivadas de PDMS (PDMSUr)

Para a síntese de uretanas derivadas de PDMS, identificadas como PDMSUr, os seguintes reagentes foram utilizados: CCPDMS sintetizado na etapa anterior; 3-(aminopropil)triétoxissilano (APTES, >98%, $0,946 \text{ g.ml}^{-1}$ a 25 °C, Sigma Aldrich); 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexano metilamina (IPDA, >99%, mistura de cis/trans, Sigma Aldrich); 2-fenil etilamina 99% (FEA, $0,92 \text{ g/mL}$ a 20 °C, Sigma Aldrich); N,N-dimetilacetamida (DMAc, > 99%, Sigma Aldrich). Ácido 12-tungstofosfórico (PWA, Sigma Aldrich) macerado e seco por uma noite em estufa a 60 °C. As estruturas químicas das aminas utilizadas estão mostradas na Tabela 1.

4.1.3 Síntese de PDMSUr biomimética (PDMSUr-Dopamina)

Para a síntese da uretana biomimética (identificada como *PDMSUr-Dopamina*) utilizou-se 2-(3,4-dihidroxifenil) etilamina (*Dopamina*, Sigma Aldrich), catalisador 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno (*DBU*, Sigma Aldrich), acetonitrila UHPLC (Sigma Aldrich), água deionizada e acetato de etila (Synth, 99%).

4.1.4 Síntese de PDMSUr-Mefp

Para a síntese do peptídeo derivado das proteínas adesivas de *Mytilus edulis* (Mefp) os seguintes aminoácidos foram utilizados: alanina (Ala), lisina (Lys), prolina (Pro), serina (Ser), tirosina (Tyr), hidroxiprolina (Hyp), treonina (Thr), 2,3-dihidroxi fenilalanina (DOPA), lisina (Lys). Os aminoácidos protegidos adquiridos foram: *Fmoc-DOPA-acetonide* (Merck-NovaBiochem, Hohenbrunn Germany), *Fmoc-Thr-t-Butyl*, *Fmoc-Hyp-t-Butyl*, *Fmoc-Tyr-t-Butyl*, *Fmoc-Ser-t-Butyl*, *Fmoc-Pro*, *Fmoc-Lys-Boc*, *Fmoc-Ala* (IRIS Biotech, Marktredwitz, Alemanha), resina poliéster TCP (PepChem, Tübingen, Alemanha) com grau de substituição=0,54 mmol.g⁻¹. Piperidina, TFA, triisopropilsilano, dimetilformamida DMF (todos de Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanha); N-metilpirrolidona (NMP, Geyer, Renningen, Alemanha), (2-(1H-benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetrametiluronio hexafluorofosfato (HBTU, IRIS Biotech, Marktredwitz, Alemanha), 1-hidroxi benzotriazol (HOBt, IRIS Biotech, Marktredwitz, Alemanha), tert-butilmetiléter (TBME, Carl-Roth, Karlsruhe, Alemanha). O CCPDMS sintetizado previamente e o peptídeo Mefp protegido foram usados na síntese de PDMSUr-Mefp.

4.1.5 Revestimentos de PDMSUr

Como substratos para preparação dos revestimentos foram utilizados os seguintes materiais: aço-inox grau biomédico (SS316L, 25x25x1 mm; 0,03 %m C; 2 %m Mn; 0,75 %m Si; 16-18 %m Cr; 10-14 %m Ni; 2-3% m Mo; 0,045 %m P; 0,030 %m S; 0,10% m N), liga de titânio Ti6Al4V (*Ti6Al4V*, 25x25x1 mm; 5,5-6,75 %m Al; 3,5-4,5 %m V; 0,30 %m Fe; Ti restante) ambos fornecidos por Rocholl GmbH, Alemanha. Substratos de vidro temperado de dimensões (100x24,8x5 mm e 25x25x1 mm; 70 %m sílica, 15 %m óxido de sódio; 9 %m óxido de cálcio) também foram utilizados. Para a limpeza dos substratos metálicos, uma solução alcalina Turco® (495 g.L⁻¹, Henkel) foi preparada e os substratos imersos a 90 °C durante 5 minutos; substratos de vidro foram limpos com isopropanol.

Os filmes de PDMSUr foram preparados pipetando-se 0,5 mL de uma solução de PDMSUr (dissolvida em 5 mL de DMAc) em uma face de cada substrato de Ti6Al4V, SS316L, SS307 ou vidro, limpos como descrito previamente. As amostras foram secas a 60 °C por 1 h em chapa de aquecimento e depois em estufa por 24 h.

Tabela 1 - Estruturas químicas das aminas utilizadas na síntese de PDMSUr.

Designação	Estrutura química	Designação	Estrutura química
<i>IDA</i>		<i>FEA</i>	
<i>APTES</i>		<i>DOPAMINA</i>	
<i>Mefp-1</i>			

Fonte: Autoria própria

4.1.6 Testes microbiológicos

Para os testes com microrganismos, utilizou-se os seguintes materiais: placas de Petri descartáveis esterilizadas, meio de cultura Roswell Park Memorial Institute (RPMI 1640, Lonza) com L-glutamina, fibroblastos L929, osteoblastos MG-63, soro fetal bovino (FBS, Biochrom AG), penicilina (Lonza), estreptomicina (Lonza), tampão fosfato (PBS, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA, > 90%, Sigma-Aldrich), [2-(4-iodofenil)-3-(4-nitrofenil)-5-(2,4-disulfofenil-2H-tetrazolio] (WST-1, Roche), corante Alexa Fluor 568 (Life Technologies), corante NucBlue (Life Technologies),

Escherichia coli ATCC 15766 (DSM 10290, DSMZ), *Lactobacillus casei* ATCC 393 (DSM-20011, DSMZ), caldo Man, Rogosa e Sharpe (*MRS*, Sigma Aldrich), caldo Luria-Bertani (*LB*, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemanha), meio mínimo (*MM*, 1:100 de *LB* em PBS), lâminulas de vidro, placas Greiner CellStar® 96 poços de poliestireno (CellStar, Sigma-Aldrich) e jarra anaeróbica.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio – FTMIR

Para obtenção dos espectros, utilizou-se um espectrômetro BOMEM –MB102 localizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no instituto de Química de São Carlos (faixa de $250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans) no modo transmissão (FTMIR/T) e um espectrofotômetro Bruker Equinox 55 localizado no instituto Fraunhofer IFAM, Bremen, Alemanha, Divisão de Tecnologia de Adesivos e Superfícies (faixa de $650 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans) no modo refletância total atenuada (FTMIR/ATR). Para os filmes de uretanas utilizou-se um espectrômetro NICOLET NEXUS 470 (faixa de $650 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} , 64 scans) operando no modo de reflexão interna ou reflexão total atenuada (FT-MIR/ATR) localizado no Grupo de Polímeros do IFSC. Espectros adquiridos no modo transmissão, foram feitos com filmes das amostras depositados em pastilha de silício, após evaporação de DMAc. Espectros em modo ATR foram adquiridos pela deposição de uma gota de amostra no cristal diamante.

4.2.2 UV-Vis

Os espectros de absorbância no UV-Vis foram adquiridos em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 Scan. Foram utilizadas as seguintes soluções de dopamina em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico: 1,05 mM; 0,527 mM; 0,26 mM; 0,132 mM e 0,066 mM em água deionizada. A faixa de varredura foi de 180 nm-500 nm, velocidade de aquisição 600 nm s^{-1} .

4.2.3 Ajuste de curvas

O ajuste de curvas de infravermelho foi obtido com o programa *Winspec* desenvolvido no laboratório LISE da Facultes Universitaires Notre Dame de la Paix em Namur, Bélgica. Neste software é possível inserir curvas teóricas utilizando funções Gaussianas-Lorentzianas, com controle de altura e largura a meia altura dos picos inseridos. O resíduo é calculado ponto a ponto pela diferença entre a intensidade da curva experimental e a teórica.

4.2.4 Curva de calibração para o cálculo do rendimento

O cálculo do rendimento da síntese do CCPMDS foi feito por dois métodos: 1) gravimétrico e 2) espectrofotométrico. Neste último, foi feita uma curva de calibração, utilizando soluções padrões de PC dissolvidos em NMP. Primeiramente preparou-se uma solução estoque de 5% de PC dissolvido em NMP por 24 horas a 30 °C e depois diluiu-se para as concentrações: 3; 3,5; 4; 4,5 e 5% de policarbonato. Mediu-se a absorbância da carbonila do policarbonato em 1774 cm^{-1} para todas as diluições e foi traçada a curva de calibração, mostrada na Figura 9.

Figura 9. Curva de calibração usando soluções de 3-5% de policarbonato em NMP.

Fonte: Autoria própria

Com o uso da equação da reta obtida ($y = 0,1012x - 0,1072$) e considerando-se 1264 g.mol^{-1} a massa molar teórica do CCPDMS, pôde-se calcular o rendimento do CCPDMS produzido em três diferentes pressões $0,551 \text{ MPa}$, $0,827 \text{ MPa}$ e $1,10 \text{ MPa}$. Para a pressão fixada de $1,1 \text{ MPa}$, retiraram-se alíquotas a cada 1 hora, durante 8h de reação.

No método gravimétrico, foi utilizado a massa pesada de bis(ciclocarbonato) obtido após evaporação do solvente e a massa teórica de CCPDMS, calculada com base na unidade repetitiva do PDMS, mostrada na Figura 10.

Figura 10. Unidade repetitiva do PDMS.

Fonte: Autoria própria

Considerando a massa molar da unidade repetitiva do PDMS igual a 74 g.mol^{-1} e 800 g.mol^{-1} a massa molar média, calcula-se o valor de n ($n = 800/74 \approx 11$). Com o valor de n encontra-se a massa molar teórica do CCPDMS somando o número de átomos de C, H, O e Si na cadeia ($\text{C}_{40}\text{O}_{20}\text{Si}_{13}\text{H}_{100} = 1264 \text{ g.mol}^{-1}$). A Tabela 2 mostra os valores de absorbância em 1774 cm^{-1} para o ciclocarbonato e 1800 cm^{-1} para os ciclocarbonato-PDMS sintetizados em diferentes pressões.

Tabela 2. Absorbâncias médias das soluções de PC e CCPDMS sintetizados.

<i>Soluções de polycarbonato (%m/v)</i>				
	<i>3%</i>	<i>3,5%</i>	<i>4%</i>	<i>4,5%</i> <i>5%</i>
Absorbância média (1774 cm^{-1})	0,203	0,243	0,287	0,355 0,400
Desvio padrão	0,037	0,030	0,015	0,013 0,008
<i>CCPDMS</i>				
	<i>0,55 MPa</i>	<i>0,83 MPa</i>	<i>1,10 MPa</i>	
Absorbância média (1800 cm^{-1})	0,278	0,302	0,309	
Desvio padrão	0,022	0,031	0,038	

Fonte: Autoria própria

4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X – XPS

Espectros de XPS foram obtidos usando um espectrômetro Kratos Ultra System, aplicando os seguintes parâmetros de aquisição: pressão de base na câmara: $4 \cdot 10^{-8}$ Pa; a neutralização da amostra foi feita aplicando elétrons de baixa energia (< 5 eV), modo híbrido (lentes eletrostáticas e magnéticas foram usadas), ângulo de *take off* de 0° em relação à superfície normal da amostra, energia de passagem nas análises de 160 eV, excitação de fotoelétrons por radiação monocromática $Al_{K\alpha}$ (1,486keV). A área analisada na superfície das amostras teve formato elíptico com eixos principais de $300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$. A calibração das energias de ligação do polímero eletricamente isolado foi feita referenciando ao C1s de espécies alifáticas (285 eV). As energias de ligação foram dadas com precisão de ± 0.1 eV e as larguras dos picos determinadas pela máxima largura a meia altura (FWHM) com precisão de ± 0.05 eV. A razão dos elementos nas amostras de PDMSUr foi calculada com base na área dos picos e no fator de sensibilidade relativa (RSF) dos picos, considerando as porcentagens dos elementos dadas por XPS. A Tabela 3 relaciona o elemento químico com seu respectivo RSF para fins de cálculo de concentração atômica de elementos.

Tabela 3. Fator de sensibilidade relativa dos elementos determinados por XPS.

Elemento	RSF
O	0,780
N	0,477
C	0,278
P	0,486
Si	0,324
W	3,523
Ti	2,001

Fonte: Autoria própria

4.2.6 Ionização/deessorção de matriz assistida por laser – MALDI-TOF

As medidas de Maldi-Tof para PDMSUr-Dopamina foram feitas em um espectrômetro de massas Voyager-DE PRO (Applied Biosystems, Foster, CA, USA). A matriz para todos os experimentos foi o ácido 2,5-diidroxibenzóico (DHB) (10 mg/mL) dissolvido em THF/ $CHCl_3$ (1:1) + NaI em $CHCl_3$ (5 mg/mL) como agente cationizante. As amostras foram preparadas dissolvendo o polímero em clorofórmio com posterior adição de 10 μL desta solução à 10 μL da matriz + 1 μL de iodato de sódio. Uma alíquota de 1 μL da mistura resultante foi aplicada

no porta amostras para evaporação do solvente e criação de um filme fino de matriz/amostra. Os íons foram acelerados a 20 kV (95%), tensão da rede de 79%, tensão no fio 0,08%, tempo de extração 80 ns e medidos no modo positivo.

Para análise do CCPDMS, foi espalhada no porta-amstras uma alíquota de 1 μL de amostra dissolvida em clorofórmio e deixado secar. A amostra seca foi coberta por 9-aminoacridina (10 mg/mL em 60/40 v/v de isopropanol/acetonitrila). Os experimentos foram realizados em um Maldi-Tof/Tof AutoFlex III (Bruker Daltonics, Germany) equipado com laser de nitrogênio ($\lambda=332$ nm). Cada espectro foi resultado da soma de 500 tiros de laser em abertura simples no modo positivo linear. A faixa de massa/carga foi m/z 700 a 3000. As medidas foram feitas nas seguintes condições de operação: fonte 1= 19,00 kV, fonte 2= 16,72 kV, tensão da lente= 8,30 kV, tensão no refletor 1= 21,00 kV, tensão no refletor 2= 9,70 kV, tempo de extração= 40 ns, supressão = 500 Da e os íons foram acelerados a 19 kV.

4.2.7 Cromatografia por permeação em gel – CPG

Primeiramente, uma curva de calibração com padrão poliestireno (PSS Poly 5) foi construída e a massa molar e sua distribuição foi calculada com base na curva de calibração interna. Uma solução de 5 g.L⁻¹ de amostra foi preparada e deixada em repouso por 1 h. Sem que houvesse precipitação, a amostra foi medida sem filtragem. O eluente utilizado foi o tetrahidrofurano (THF), o volume injetado foi de 20 μL , fluxo de 1 mL.min⁻¹ e temperatura de 23 °C. A coluna utilizada foi PSS SDVO 5 μm e detector de índice de refração (RID).

4.2.8 Análise elementar– C,H,N

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada em um analisador elementar CHN2400 series ii (Perkin-Elmer) na central analítica da Universidade de São Paulo IQ-USP. Os elementos foram quantificados pelo método de Pregl-Dumas¹³⁸, no qual as amostras são submetidas à combustão em atmosfera de oxigênio e os gases liberados são detectados em um detector de condutividade térmica (TCD).

4.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – FEG/SEM

Imagens microestruturais das amostras foram obtidas utilizando um FEG/SEM modelo INSPECT/F50, detector de elétrons secundários Everhardt Thornley, detector de EDX da marca Apollo X. Os filmes de PDMSUr foram metalizados por abrasão iônica de grafite (60 s, 50 A; evaporação 2 pulsos de 1,5-2,0 s a 70 A) com uma metalizadora Sputtering Q150R ES.

4.2.10 Microscopia confocal a laser

O microscópio confocal a laser utilizado foi da marca Keyence modelo VK 9700. O modelo emprega duas fontes de luz: laser de onda curta e uma fonte de luz branca. As imagens foram tratadas por correção de ruído e *tilt*. A rugosidade foi medida ao longo de uma linha de 282 μm e em uma área de 56944 μm^2 de acordo com JIS B0601:2001 (ISO 4287:1997). A ampliação usada para as medidas de rugosidade foi de 50x.

4.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS – MEV

As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um microscópio ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 15kV, corrente de 2,82A e I probe de 200pA. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro ou carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição 0,60nm/s.

Análise de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10mm², acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 15 kV, distância focal de 25

mm, dead time de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de 320x320µm.

4.2.12 Fluorescência de raios-X

Os experimentos de fluorescência de raios-x foram feitos em um analisador de fluorescência MiniPal 4 (Panalytical), aplicando 9W a um tudo de ródio (Rh) com tempo de aquisição de 15 minutos, sob atmosfera de He.

4.2.13 Energia dispersiva de raios-X – EDX

A composição elementar das uretanas PDMSUr foi avaliada por EDX em um microscópio Oxford INCA com detectores de silício (Oxford X-max 80 silicon-drift-detector, SDD) com resolução de 130 eV. As imagens foram adquiridas em uma distância de trabalho de 4,9 mm, energia do feixe de elétrons de 20 keV, magnificação de 10000x, usando detector de elétrons secundários (SE) avaliados em três regiões diferentes da amostra. O software utilizado para o processamento dos espectros foi Aztec. As amostras foram primeiramente depositadas em substrato de silício e o recobrimento feito com Pt/Pd em um Cressington 208HR Sputter Coater de alta resolução.

4.2.14 Ressonância Magnética Nuclear no estado líquido – RMN ^1H , ^{13}C e ^{29}Si

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do CCPDMS foram adquiridos em um Agilent 500 MHz com os seguintes parâmetros de aquisição: (^1H) número de scans (NS)=16, largura do pulso (P1)=3,95 µs, tempo de relaxação (d1)= 1s; (^{13}C) NS= 4096, P1= 6,6 µs e D1= 3s. Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do E-PDMS foram obtidos em um Agilent 400 MHz com os seguintes parâmetros: (^1H) NS= 16, P1= 4,45 µs, d1= 1s; (^{13}C) NS= 10000, P1= 5,85 µs e D1= 3s. Todos os espectros foram referenciados ao CDCl_3 em 7,26 ppm. Para adquirir o espectro de RMN ^{29}Si foi utilizado um espectrômetro Varian Innova. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado com 99,96% de átomos de deutério e os seguintes

parâmetros foram usados: (^{29}Si) NS= 1989, P1= 9,88 μs e D1= 25 s. Tetrametilsilano (TMS) foi usado como padrão interno (0 ppm).

Para amostras líquidas de PDMSUr-Dopamina, cerca de 50 mg de amostra foi dissolvida em CDCl_3 (99,98% de átomos de deutério) e os espectros de ^1H NMR e ^{13}C NMR foram adquiridos em um espectrômetro Bruker Avance DPX-200 com os seguintes parâmetros: (^1H) NS= 32, tempo de aquisição (AT)= 3 s e d1= 6 s; (^{13}C)NS= 44032, AT= 1 μs e d1= 0,1s.

4.2.15 Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – RMN

Os espectros de RMN de alta resolução em estado sólido foram obtidos num espectrômetro Varian UNITY Inova com campo magnético de 9,4 Tesla. As amostras foram cortadas manualmente em placas pequenas (<1 mm), dispersas em KBr e empacotadas em rotores de zircônia de 7 mm de diâmetro. Os experimentos foram realizados na condição de rotação em ângulo mágico (MAS) com frequência de 5 KHz. Os espectros de ^{29}Si foram obtidos com pulso de $\pi/2$ de 3,5 μs e tempo de espera de 100 s, sendo coletados 800 sinais para cada amostra. Os espectros de ^{13}C foram obtidos com a técnica de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C (CP), com tempo de contato de Hartmann- Hahn de 1 ms e pulso $\pi/2$ de ^1H de 3 μs . Para cada espectro foram coletados 2000 sinais com tempo de espera de 5 s. Os desvios químicos de ^{29}Si e ^{13}C foram referenciados com relação ao TMS, usando respectivamente amostras sólidas dos padrões secundários caulim (-91,5 ppm) e adamantano (maior frequência de ressonância de -38,6 ppm).

4.2.16 Análise termogravimétrica – TGA

O comportamento térmico do CCPDMS foi investigado em um analisador termogravimétrico 2950 TGA HR V5.4A variando-se a temperatura entre a ambiente e 1000 $^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio (50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$) e cerca de 30 mg de amostra. Cerca de 12 mg de PDMSUr foram avaliadas no equipamento STA i1500 (ISI Instruments) com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em ar sintético, desde a temperatura ambiente até 1000 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.17 Adesão de tecidos

As amostras preparadas em superfícies de Ti6Al4V, SS316L ou vidro foram esterilizadas por imersão em isopropanol 70% durante 15 minutos em uma placa de 12 poços. Após, as amostras foram lavadas duas vezes com água deionizada esterilizada e transferidas para uma nova placa. 1 ml de solução fresca de células em meio de cultura RPMI, na concentração de 5×10^4 cels.mL⁻¹, foi pipetada em cima de cada amostra. As amostras foram então levadas a incubadora por 24 h, 37 °C e 5% de CO₂, que após esse período tiveram o meio de cultura removido e as amostras lavadas com 2 mL de PBS. 1 mL de formaldeído 4%v foi adicionado sobre cada amostra e deixado por pelo menos 10 minutos para fixação das células. As amostras foram lavadas com água mais uma vez e coradas com Alexa Fluor 568 e NucBlue seguindo instruções do fabricante. Depois do protocolo de coloração, as amostras foram lavadas com PBS e observadas em microscópio de fluorescência (Zeiss), capturando imagens de fluorescência de 5 regiões diferentes de cada amostra em duplicata. As células aderidas foram contadas utilizando o software *Image J*. Todos os testes foram realizados no laboratório de células do instituto Fraunhofer IFAM, em Bremen, Alemanha.

4.2.18 Teste de citotoxicidade

O teste foi executado de acordo com protocolos padrões (DIN-ISO 10993-5 e 10993-12). As amostras foram esterilizadas conforme descrito na etapa anterior, imersas em 1 mL de meio de cultura RPMI em placa de 12 poços e levadas para pré-incubação durante 24 h para extração de compostos provenientes dos filmes (extratos). Ao mesmo tempo, 100 µL da suspensão de células contendo 5×10^4 células foi pipetada em placa de 96 poços e incubada por 24 h, 37 °C e 5% de CO₂. Depois da pré-incubação, o meio de cultura foi removido da placa e substituído pelos extratos. Os extratos foram pipetados sem diluição (100%) e diluídos com meio de cultura RPMI fresco a 50%. Como controle positivo, HEMA foi usado na forma pura (100%) e diluído a 10%. Como controle negativo apenas meio de cultura RPMI foi utilizado. Depois de 24 h de incubação as soluções foram removidas dos poços e substituídas pelo reagente de proliferação WST-1 (10 µL WST-1/mL RPMI). Depois de 2 h de incubação com WST-1, a placa foi levada ao leitor de absorbância (Mithras LB 940, Berthold Technologies),

sendo as leituras feitas em 450 nm. Esses testes foram realizados no laboratório de células do instituto Fraunhofer IFAM, em Bremen, Alemanha.

4.2.19 Teste de adesão de bactérias Gram + e Gram -

Com base na norma JIS Z 2801:2000 e ISO 22196, o teste de adesão procedeu-se conforme descrição subsequente. As lamínulas e amostras foram esterilizadas com isopropanol 70% por 10 minutos e secas sob luz ultravioleta também por 10 minutos. Meios de cultura, solução salina, tubos e pinças foram autoclavados por 15 minutos a 120 °C. A partir de uma cultura de *E.coli*, preparada 16 horas antes, ajustou-se a densidade óptica para que se obtivesse entre 10^5 - 10^6 UFC.mL⁻¹ (Considera-se a relação: 0,06 u.a--- 2×10^8 UFC.mL⁻¹). Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis Specord 200 Analytic Jena. Colocou-se 50 µL da suspensão de *E.coli* em cima de cada amostra e dos controles, sendo esta coberta com uma lamínula esterilizada e incubada por 4 h a 37 °C. Em volta da amostra colocou-se 2 mL de PBS para manter a umidade do sistema. A Figura 11 mostra uma ilustração do sistema montado para a análise de adesão de bactérias.

Figura 11 - Esquema de preparação da amostra para análise de adesão de bactérias.

Fonte: Autoria própria

Após 4 h, a lamínula foi removida e a superfície da amostra ou controle foi lavada 3 vezes com 200 µL de PBS. A amostra lavada foi colocada em tubo Falcon plástico e submersa com aproximadamente 10 mL de PBS. O tubo foi levado por 2 minutos ao ultrassom e 1 minuto no vórtex para retirar as células aderidas. A partir desta solução, 200 µL foram colocados em uma microplaca, juntamente com alíquotas de PBS, MM, LB e solução contendo a bactéria em análise. A placa contendo as amostras foi levada ao leitor de microplacas e a cinética de crescimento foi acompanhada por 24 h com leituras a cada 30

minutos, em 620 nm a 37 °C em um leitor de microplacas Mithras LB. A cultura de *L. casei* foi preparada 2 dias antes do teste de adesão em superfícies de PDMSUr, em condições anaeróbicas. O procedimento de adesão com *L. casei* foi o mesmo que para *E.coli*; as amostras ficaram em contato com a solução 10^5 - 10^6 UFC.mL⁻¹ (Considera-se a relação: 0,07 u.a--- 3×10^7 UFC.mL⁻¹) por 4 h em jarra anaeróbica e o acompanhamento da cinética de crescimento foi feita durante 48 h, 620 nm e leituras a cada 30 minutos. Esses testes foram realizados no grupo de Materiais Bioinspirados (BIMa Group) do instituto Fraunhofer IFAM, em Bremen, Alemanha.

4.2.20 *Microbalança de cristal de quartzo com dissipação – QCMD*

A técnica QCMD foi utilizada para acompanhar a adsorção de PDMSUr-Dopamina em sensor de titânio assim como medir a quantidade de massa depositada (ng.cm⁻²). Sensores de titânio (Qsx 310, QSense) com eletrodos de ouro foram colocados na câmara e as medidas de variação de frequência (Δf) e dissipação (ΔD) foram adquiridas em meio líquido. Após a estabilização dos sensores por uso de etanol (*baseline*), uma solução etanólica de PDMSUr-Dopamina (1 mg.mL⁻¹) ou CCPDMS foi utilizada com fluxo 10 µL.min⁻¹ em um QCM-D E4 (Q-Sense, Biolin Scientific). Para analisar a formação de camada na superfície do sensor, a solução contendo a amostra foi injetada durante uma hora e após este período a lavagem foi feita com etanol para observar o desprendimento da camada. A Figura 12 mostra o esquema experimental para as medidas na QCM-D.

Figura 12 -Set-up experimental da microbalança de quartzo QCM-D.

Fonte: Autoria própria

4.2.21 Ângulo de contato e energia superficial

Medidas estáticas de ângulo de contato das superfícies modificadas por PDMSUr-Dopamina e superfícies não modificadas foram feitas em um goniômetro OCA15 Plus (Data Physics Instruments, Germany). O volume das gotas foi mantido constante em 10 μL para cada medida e o valor final do ângulo de contato foi a média de três medidas em três regiões diferentes da amostra. As imagens foram adquiridas com uma câmera CCD e as imagens analisadas com o software SCAN 20 Data Physics.

A energia livre superficial dos filmes de PDMSUr foi estimada usando um goniômetro Krüss G2 (Krüss, GmbH, Germany), por gota estática de três líquidos diferentes: diiodometano (tensão superficial 50,80 mN/m), água deionizada (72,80 mN/m) e etileno glicol (47,70 mN/m). O valor do ângulo de contato para cada amostra foi uma média de três medidas. A energia superficial foi estimada pelo método Owens, Wendt, Rabel e Kaelble (OWRK).

4.2.22 Corrosão

As medidas eletroquímicas foram executadas no laboratório do Grupo de Eletroquímica do IQSC, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, contendo um contra eletrodo de platina (CE), o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência (EC) e o eletrodo de trabalho foi o SS307 ou liga de Ti revestido com PDMSUr, na forma de um quadrado de 5 cm² de área¹³⁹. A área de trabalho foi de 1 cm² e os parâmetros eletroquímicos como E_{corr} (potencial de corrosão) e I_{corr} (densidade de corrente) foram adquiridos utilizando o software General Purpose Electrochemical System (GPES 4.9). O potencial foi varrido com velocidade de 1 mV.s⁻¹ na faixa de -1,0 V a 1,2 V e controlado por um potenciostato PGSTAT 302 (Autolab). As curvas potenciodinâmicas das amostras PDMSUr 2_35% PWA em SS307 e Ti6Al4V foram obtidas em meio básico NaOH (0,5 M), meio ácido H₂SO₄ (0,5 M), água do mar natural e solução de Hank's.

4.2.23 Teste de impedância eletroquímica

Os revestimentos de PDMSUr 2_3% e PDMSUr 4_35% foram estudados por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de NaCl 3,5%, que simulou um meio corrosivo ao substrato. Apesar da baixa espessura dos revestimentos escolheu-se um eletrólito forte, capaz de promover rapidamente a corrosão ou a passivação da liga a partir de um período inicial de exposição¹⁴⁰. Nestes ensaios, os revestimentos intactos foram expostos à solução salina por 12h medindo-se o potencial de circuito aberto (OCP). As medidas de impedância foram conduzidas a OCP em um potenciostato modelo PG STAT 30, aplicando-se uma amplitude de 10 mV e frequência de 0,1 a 10 MHz e sob uma área de 1 cm². Nestes ensaios foi utilizada uma célula convencional com três eletrodos, sendo Ag/AgCl saturado (+0,199 V vs SCE) utilizado como eletrodo de referencia, platina como contra eletrodo e a liga aço 307 como eletrodo de trabalho. Todas as medidas foram realizadas em duplicata.

4.2.24 Teste de força de adesão de PDMSUr– Pull-off-Test e cisalhamento

A força de adesão dos revestimentos de PDMSUr em substratos de liga de titânio, aço e vidro foi determinada utilizando um medidor de adesão portátil da marca Elcometer 506, pinos de alumínio de 10,2 g, resina epóxi Scotch-Weld™ Epoxy Potting Compound/Adhesive. Em cada espécime preparada para o teste, como reportado na seção 3.2.20, colou-se um pino de alumínio com resina epóxi e deixou-se curar por 7 dias em temperatura ambiente. Para cada composição preparou-se 5 espécimes e os resultados de força de adesão são expressos como a média destas cinco medidas. Os corpos-de-prova (CP) para os ensaios de cisalhamento foram feitos de vidro/alumínio com base na ASTM D1002-10. A Figura 13 mostra as dimensões dos corpos-de-prova para os ensaios de cisalhamento e uma imagem do corpo-de-prova para o *pull-off-test*.

Os ensaios foram realizados em triplicata em máquina universal de tração (EMIC 10000) com célula de carga de 500 N, velocidade de 1 mm/min até a fratura em temperatura ambiente (26 °C). Carga, deformação e tempo foram adquiridos. A equação 1 é usada para o cálculo da força de cisalhamento¹⁴¹

$$\tau = \frac{P}{A} \quad (1)$$

Onde P é a tensão de cisalhamento na ruptura e A é a área de sobreposição da junta adesiva. A área de contato adesivo/substrato foi de aproximadamente 5 cm². Os CPs foram cisalhados após cura em estufa por 24 h a 60 °C.

Figura 13 - Ilustração dos corpos-de-prova para ensaios de adesão.

Fonte: Autoria própria

4.2.25 *Determinação de temperatura de uso do adesivo PDMSUr*

Para conhecer a temperatura de uso do adesivo, executou-se o teste em quatro temperaturas maiores que a utilizada para a cura dos corpos-de-prova. Os CPs para cisalhamento foram preparados conforme descrito anteriormente e levados à estufa por 10 dias nas seguintes temperaturas: 105 °C, 130 °C, 155 °C e 180 °C. Após esse período o teste de cisalhamento foi feito nos 5 espécimes envelhecidos. Este teste segue procedimento sugerido por especialistas da 3M® do Brasil.

4.2.26 *Nanoindentação*

As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando o equipamento Nanoindenter®XP da MTS Instruments, no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR. Para medida da dureza e módulo de elasticidade foi utilizado o método de Oliver e Pharr e o programa Test Works 4 da MTS Systems Corporation. Vinte e cinco (25) indentações dispostas numa matriz (5 x 5) com espaçamento de 200 µm entre elas foram feitas com um penetrador de geometria Berkovich. Os ensaios foram realizados com carga de 25 mN e 10 ciclos de carga-descarga em todas as amostras, em gabinete com umidade e temperatura controladas em aproximadamente 50% e 23 °C, respectivamente. As amostras foram feitas com 3 cm de diâmetro e aproximadamente 300 µm de espessura e coladas com parafina no porta-amostras de alumínio, conforme pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 - Porta-amostras contendo os filmes de PDMSUr utilizados nas análises de nanoindentação.

4.2.27 Fotocromismo

A propriedade fotocromica dos filmes híbridos foi demonstrada utilizando um simulador de luz solar 16S (Solar Light Co., USA) baseado em uma lâmpada de arco de xenônio de 150 W, comprimento de onda medido entre 290-400 nm com abertura automática e filtro interno usado juntamente com um radiômetro PMA 2100 equipado com detectores PMA 2110 UVA e PMA 2106 UVB. A distância entre a lâmpada e a amostra foi de 7,3 cm e o diâmetro do feixe de radiação incidente foi de 1 cm. As mudanças na coloração foram acompanhadas através da aquisição de espectros de absorção na faixa de 400-1000 nm antes e após a exposição das amostras à radiação UV. De maneira similar, o processo de descoloração foi monitorado pela queda de absorbância em função do tempo, após o cessar da irradiação. Os espectros foram coletados em um espectrofotômetro USB4000 (Ocean Optics, FL, U.S.A.) equipado com uma fibra ótica modelo UV/Vis P400-2 e uma lâmpada de tungstênio halogênio modelo LS1. O processo de coloração-descoloração foi repetido por 10 vezes, medindo a absorbância do filme após a irradiação UV, de acordo com procedimento mencionado anteriormente.

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Síntese de bis(ciclocarbonato)derivado de PDMS (CCPDMS)

A síntese do CCPDMS foi realizada em um reator PARR tipo autoclave (2192HC4) com capacidade para 100 mL, fabricado em aço-inox (T316 SS), máximas temperatura e pressão de operação de 225 °C e 13 MPa, respectivamente. A temperatura, pressão e agitação foram ajustadas usando um controlador modelo PARR 4843. 9,94 g de *E*-PDMS e 1% m de catalisador *BTA* foram pesados e dissolvidos em 40 mL de *EG*. Após, foram transferidos para o copo do reator e uma purga com CO₂ por 10 minutos em temperatura ambiente foi feita. Ajustou-se o reator para 1,10 MPa de pressão de CO₂ e 150 °C por 8 h. Após o tempo de reação estipulado, o produto obtido foi extraído três vezes com água e acetato de etila (1:3 v).

4.3.2 Síntese de Uretanas derivadas de PDMS (PDMSUr)

Foram usadas cinco diferentes aminas para síntese das PDMSUr, incluindo um peptídeo contendo amina livre e uma catecolamina cujas estruturas estão representadas na Tabela 1. As razões molares entre aminas e CCPDMS estão discriminadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidades molares de aminas utilizadas na síntese de PDMSUr's.

Código	IPDA	APTES	FEA	DOPA	Mefp-1	CCPDMS
PDMSUr 1	3 mmol	-	-			1 mmol
PDMSUr 2	-	3 mmol	-			1 mmol
PDMSUr 3	-	-	3 mmol			1 mmol
PDMSUr 4	0.75 mmol	2.25 mmol	-			1 mmol
PDMSUr 5	1.5 mmol	1.5 mmol	-			1 mmol
PDMSUr 6	2.25 mmol	0.75 mmol	-			1 mmol
PDMSUr 7				4 mmol		1 mmol
PDMSUr 8					2 mmol	1 mmol

Fonte: Autoria própria

Para todas as composições molares de PDMSUr, a síntese foi realizada em um frasco de vidro previamente purgado com nitrogênio. CCPDMS e aminas foram pesados, misturados e a mistura reacional permaneceu entre 40 e 80 minutos a 70 °C, em banho de silicone. O fluxograma da Figura 15 mostra as etapas utilizadas para sintetizar PDMSUr 1, 2 e 3. Para se produzir o material híbrido contendo PWA, este foi dissolvido em 2 mL de DMAc e misturado com uma solução de PDMSUr dissolvida em 3 mL de DMAc.

Figura 15 - Fluxograma de síntese de PDMSUr.

Fonte: Autoria própria

A matriz PDMSUr 2 foi utilizada para a incorporação de 1, 35, 45 e 55% em massa de PWA. IPDA foi utilizada em sínteses subsequentes para promover a extensão do tamanho da cadeia de PDMSUr por meio da formação de ligações uretânicas. A adição de 1% e 35% em massa de PWA foi feita em matrizes com maior teor de APTES, como PDMSUr 4, e se deu da mesma forma que para a PDMSUr 2. O fluxograma da Figura 16 mostra as etapas envolvidas na síntese de PDMSUr com IPDA como extensor de cadeia.

Figura 16 - Fluxograma de síntese de PDMSUr com IPDA como extensor de cadeia.

Fonte: Autoria própria

4.3.3 Síntese de Uretanas bio-inspiradas derivadas de PDMS

O fluxograma da Figura 17 mostra a rota de síntese de PDMSUr contendo dopamina ou decapeptídeo *Mytilus edulis foot protein* (Mefp-1) previamente obtido por rota tradicional de síntese de peptídeos em fase sólida (433A Solid Phase Peptide Synthesizer, Applied Biosystems, Farmington, USA) aplicando o protocolo FastMoc-protocol. A síntese foi feita em escala de 0,1 mmol ou 10 µmol usando resina Fmoc-lisina pré-carregada.

Para a obtenção da PDMSUr 7, inicialmente dissolveu-se 23 mg de dopamina (0,125 mmol) e 60 mg (0,053 mmol) de CCPDMS em mistura degaseificada de acetonitrila e água (10:1). 20 µl de DBU foram adicionado à mistura, em atmosfera de N₂, e o pH mantido entre

8,5-9,0. Após o período de 4 dias a 55 °C, a mistura final foi levada à pH entre 6,0-7,0 e o produto extraído três vezes com acetato de etila e água deionizada (3:1).

Figura 17 - Fluxograma de síntese de PDMSUr contendo decapeptídeo *Mytilus edulis* foot protein (Mefp-1) (PDMSUr 8) e dopamina (PDMSUr 7).

Fonte: Autoria própria

Para a síntese da PDMSUr 8, utilizou-se o mesmo procedimento de síntese da PDMSUr 7 e as seguintes quantidades: 48 mg de *Mefp-1* (0,03 mmol); 14,3mg (0,01 mmol) de CCPDMS e 20 µL de DBU. Passado os quatro dias, a mistura reacional foi extraída três vezes com água/acetato de etila (1:3). Para a de-proteção dos grupos catecóis, utilizou-se 3600µL de TFA, 200 µL de TIS e 200 µL de água ultra-pura para aproximadamente 150 mg de peptídeo. Esta mistura foi deixada por 2 h sob agitação e após este período, o produto foi filtrado através de uma seringa com filtro (13 mm, PTFE, 0,45 µm). O sobrenadante é coletado em 60 mL de metil-ter-butil éter gelado e separado em 4 tubos de centrifuga. Estes tubos são levados ao freezer por 4 horas adicionais ou por uma noite e centrifugados novamente (4000 rpm, 5 minutos). O precipitado sólido é seco em vácuo.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Síntese de bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS (CCPDMS)

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio - FTMIR

O processo reacional de síntese do precursor CCPDMS consistiu na cicloadição de CO_2 em anel epóxi, de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 18. A reação acontece pela adição de dióxido de carbono no anel epoxídico na presença de um catalisador.

Figura 18 - Esquema reacional para obtenção do CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

Sais de amônio quaternário são frequentemente utilizados como catalisador homogêneo na preparação industrial de ciclocarbonatos. Caló e colaboradores reportaram a formação de ciclocarbonatos a partir de CO_2 e oxirano catalisado por haletos de tetrabutílamônio¹⁴². Sais de haleto mostram alta atividade catalítica seguindo a ordem: cloreto>brometo>iodeto, em concordância com a nucleofilicidade do ânion¹⁴³. A reação procede via ataque nucleofílico do haleto ao anel oxirano para formar um β -haloalcóxido, o qual reage com CO_2 seguido de ciclização. A taxa reacional depende da nucleofilicidade do íon haleto assim como da estrutura do cátion^{142; 143}. O esquema da Figura 19 mostra o mecanismo de reação de cicloadição.

Figura 19 - Mecanismo de reação de cicloadição de CO₂ em anel epóxi catalisado por BTA.

Fonte: Autoria própria

Para verificar inicialmente a formação do ciclocarbonato, o composto foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FTMIR) no modo transmissão para visualizar a presença da banda referente ao estiramento da ligação C=O($\nu_{C=O}$) do carbonato cíclico esperado, com ocorrência em aproximadamente 1800 cm⁻¹¹⁴⁴. A sobreposição entre os espectros do CCPDMS e o PDMS puro está demonstrada na Figura 20. Os espectros mostram um duplete em 1100 cm⁻¹ e 1020 cm⁻¹ correspondente ao estiramento assimétrico e simétrico (ν_{ass} e ν_s , respectivamente) de duas ligações siloxano vizinhas (Figura 21).

Figura 20 - Sobreposição de espectros de FTMIR/T do CCPDMS (preto) e do E-PDMS (cinza).

Fonte: Autoria própria

As absorções em 1260 cm^{-1} e 800 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular no plano e fora do plano da ligação Si-CH₃ ($\delta_{\text{Si-CH}_3}$ e $\rho_{\text{Si-CH}_3}$, respectivamente)^{145; 146}.

Figura 21 - Ilustração esquemática dos modos vibracionais simétrico (sim) e antissimétrico (antisim) do modo de deformação axial (estiramento) da ligação siloxano em oligosiloxanos e polisiloxanos.

Fonte:147

A região de vibração da ligação Si-O se sobrepõe à região da ligação do anel epóxido, resultando no aparecimento de bandas largas e/ou assimétricas sendo, portanto, necessário um ajuste de curvas para separação dos componentes convoluídos. Neste caso, o ajuste foi obtido usando funções Gaussianas para simular os picos experimentais e uma linha de base linear com uso do programa Winspec². A Figura 22 mostra o ajuste da curva de FTMIR/T do CCPDMS e do E-PDMS na região entre $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, assim como o resíduo. Para o espectro do CCPDMS e do PDMS, o melhor ajuste de curvas na região de $1100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ foi obtido por cinco gaussianas principais, com o centróide das funções em aproximadamente $1090, 1022, 911, 821$ e 800 cm^{-1} .

As bandas intensas entre 1090 e 1020 cm^{-1} são correspondentes às absorções da ligação siloxano. As bandas em 800 e 821 cm^{-1} são características dos grupos metila da cadeia de PDMS $(\text{-Si(CH}_3)_2\text{O-})$ ^{145; 148; 149}. Pelo ajuste, observou-se a banda correspondente à deformação axial do oxirano (aproximadamente 911 cm^{-1})^{150; 151}, assim como o seu desaparecimento no espectro do CCPDMS¹⁵² após reação com dióxido de carbono, sendo um indicativo da formação do ciclocarbonato.

²Gentilmente cedido pelo professor Jean-Jacques Pireaux da Facultes Universitaires Notre Dame de la Paix em Namur, Bélgica

Figura 22 - Componentes Gaussianos obtidos pelo ajuste de curvas dos espectros de absorção na região do infravermelho do CCPDMS e PDMS na região de 1100-800 cm^{-1} . Nos gráficos inferiores mostra-se a diferença entre o espectro calculado e o experimental, chamada de resíduo.

Fonte: Autoria própria

O processo de purificação por extração com solvente e água para remoção do catalisador TEBA foi eficiente na diminuição da quantidade molar de bromo no ciclocarbonato. Após a lavagem com água, conseguiu-se eliminar 73% de bromo ou de catalisador da mistura final de CCPDMS. Este valor foi encontrado utilizando medidas de fluorescência de raios-X (XRF). Quantidades em massa dos elementos C e H foram determinadas por análise elementar e estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Porcentagem dos elementos C, H e Br em amostras de CCPDMS.

Elemento	% (m/m) teórica	%(m/m) experimental	Nº de átomos (teórico)	Nº de átomos (experimental)
Carbono ^b	38,3	39,4/43,8 ^a	38,0	39,7
Hidrogênio ^b	7,8	7,9	94,0	94,5
% (mol) Antes da extração			% (mol) Depois da extração	
Bromo ^c	3,6		0,96	

^aDeterminado por XPS

^bDeterminado por análise elementar

^cDeterminado por fluorescência de Raios-X

Fonte: Autoria própria

Os resultados encontrados para porcentagem em massa de carbono e hidrogênio confirmam as quantidades esperadas para esses elementos, considerando o número de unidades repetitivas (n) no CCPDMS igual a 10. No caso da quantidade molar de bromo encontrada depois do processo de purificação por extração com água e acetato de etila, esta foi consideravelmente menor que antes da purificação (3,6 mol%), indicando uma remoção eficiente do catalisador TEBA.

4.1.2 Rendimento da síntese de CCPDMS

Pela massa pesada e a massa molar teórica do CCPDMS calculou-se o rendimento de ciclocarbonato CCPDMS. Não se observou aumento significativo de rendimento para as três pressões de CO₂ avaliadas, sendo estes de 83%, 83,26% e 94,5% para 0,551 MPa, 0,827 MPa e 1,10 MPa, respectivamente. O outro método baseou-se em uma curva de calibração construída com padrões de policarbonato em N-metil pirrolidona. Com o uso da equação da reta obtida ($y = 0,1012x - 0,1072$) e considerando-se 1264 g.mol⁻¹ a massa molar do CCPDMS, encontrou-se os seguintes valores de rendimento para 0,551, 0,827 e 1,10 MPa de pressão de CO₂, respectivamente: 101% ± 1,2; 107% ± 1,1 e 109% ± 1,03.

Figura 23. Rendimento do CCPDMS em função da pressão e do tempo.

Fonte: Autoria própria

4.1.3 Ressonância magnética nuclear – RMN

A estrutura do CCPDMS foi avaliada por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si . A Figura 24 mostra a estrutura proposta para o CCPDMS e a estrutura química do E-PDMS, assim como a identificação numérica dos H e C. Os espectros de RMN ^{13}C do CCPDMS e PDMS são comparados na Figura 25.

Figura 24 - Estrutura do PDMS e estrutura proposta para o CCPDMS. Os carbonos e hidrogênios estão numerados para facilitar sua correlação com os picos de RMN.

Fonte: Autoria própria

A cicloadição do CO_2 no anel epóxi resulta em sinais característicos de ciclocarbonato em $\delta 154,85$ ppm (carbono 1, $\text{C}=\text{O}$)^{153; 154}, $\delta 66,32$ ppm (carbono 2, $-\text{CH}_2-\text{O}-$) e $\delta 74,76$ ppm ($-\text{CH}-$, carbono 3)^{153; 155}. Entre $\delta 69-75$ ppm é observado sinais dos carbonos da ligação éter (carbonos 4 e 5)^{153; 154; 155}. Os carbonos 6 e 7 aparecem em $\delta 23,33$ ppm e $\delta 14,08$ ppm, respectivamente, e os carbonos 8 e 9 estão entre $\delta 2-0,54$ ppm^{145; 153}. Os carbonos 2 e 3 do PDMS têm suas intensidades reduzidas drasticamente após cicloadição do CO_2 , devido a alta conversão dos grupos epóxi em ciclocarbonato¹⁵⁴.

A Figura 26 mostra o espectro de RMN de ^1H para o CCPDMS mostrando os sinais característicos do anel ciclocarbonato, assim como os sinais dos grupos epóxi residuais do PDMS, marcados pelas setas. Os sinais de 0 a 1,6 ppm são atribuídos aos prótons dos grupos CH_2 e $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (hidrogênios 6, 7, 8 e 9) da cadeia de polidimetilsiloxano. O sinal dos hidrogênios do grupo CH_2 da função éter (hidrogênios 4 e 5) ocorrem entre 3,3 e 3,6 ppm. Os prótons (2 e 3) que identificam o ciclocarbonato estão localizados entre 4,2-4,8 ppm^{155; 156}.

Figura 25 - Espectros de RMN ^{13}C comparativo entre o CCPDMS e E-PDMS e em detalhe uma ampliação da região do carbono carbonílico.

Fonte: Autoria própria

Figura 26 - Espectro de RMN ^1H 500 MHz (CDCl_3) do CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

O espectro de ^{29}Si do CCPDMS é mostrado na Figura 27 e são observados sinais em 7,76 ppm, -21,79 ppm e -112 ppm. Este último corresponde aos sinais do tubo de vidro de RMN, sendo todos referenciados ao TMS (0 ppm). Esses sinais de ressonância correspondem aos dois tipos de silícios presentes na cadeia molecular do CCPDMS, referentes ao silício (2) $[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ em -22 ppm¹⁵⁷ e em aproximadamente 7,80 ppm que corresponde ao silício (1) ligado à três carbonos¹⁴⁶. O segmento PDMS e grupos laterais permanecem inalterados após a reação dos grupos epóxi terminais e dióxido de carbono. De maneira geral, os resultados de FTIR e RMN revelam a formação de um bis(ciclo carbonato) de cinco membros derivado de PDMS.

Figura 27 - Espectro de RMN ^{29}Si a 400 MHz do CCPDMS (CDCl_3).

Fonte: Autoria própria

4.1.4 Maldi-Tof

Para determinar a distribuição dos oligômeros de CCPDMS, foi utilizado a técnica MALDI-TOF-MS. No espectro da Figura 28, pode-se notar uma distribuição Gaussiana para

oligômeros protonados de CCPDMS [CCPDMS+2Na⁺], na faixa de m/z 600–2800, a qual corresponde a uma distribuição oligomérica com n variando entre 3-30 centralizado por volta de 10.

Figura 28 - Espectro de massas (MALDI) do ciclocarbonato PDMS segmentado.

Fonte: Autoria própria

A separação m/z de 74 unidades é consistente com incrementos de unidades dimetilsiloxano $[-O-Si(CH_3)_2]$ compreendendo os isótopos mais prováveis de O, Si, C e H levando a uma massa de 74 Da¹⁵⁸. O perfil característico apresentado pela técnica de MALDI-TOF permitiu determinar a distribuição oligomérica de CCPDMS, sendo a massa molar média (M_n) calculada pela média das moléculas protonadas detectadas, sendo igual a $M_n=1182$ Da.

4.1.5 Cromatografia por permeação em gel – GPC/SEC

A Figura 29 mostra o cromatograma de uma solução de CCPDMS em THF, obtido por cromatografia em gel por exclusão de tamanho (GPC). Esse cromatograma mostra que o

CCPDMS tem um pico máximo no volume de eluição de 25,8 mL, o que corresponde a uma massa molar média, estimada pela curva universal de calibração da GPC, de 1130 Da. Também nota-se que a extremidade de baixa massa molar (correspondendo a volumes de eluição entre 27 e 30 mL) é bastante baixa, sugerindo que oligômeros de massa molar menor que 10^3 Da não são abundantes na amostra de CCPDMS e indica uma pequena diferença (4,4%) do valor de M_n apresentado por MALDI-TOF. Um valor de polidispersividade (PD) de 1,30 foi encontrado por GPC e 1,24 por MALDI-TOF. A distribuição dos tamanhos de cadeia (M_w/M_n) é considerada média¹⁵⁹.

Figura 29 - Distribuição de massa molar do CCPDMS obtido por cromatografia por exclusão de tamanho

Fonte: Autoria própria

4.1.6 Análise Termogravimétrica – TGA

A estabilidade térmica do CCPDMS foi avaliada por meio da técnica de análise termogravimétrica (TGA) sendo a curva de perda de massa e a derivada da perda de massa (DTG) mostradas na Figura 30. Pela curva DTG é possível ver dois eventos térmicos. A pequena perda de massa (~3,44%) acontecendo entre 185 °C (T_{onset}) e 216 °C (T_{offset}) com máximo em 206 °C é devido à evaporação de solvente, água e de componentes residuais de baixa massa molar (monômeros), entre outras impurezas^{160; 161}. O segundo estágio com início do evento térmico em aproximadamente 325 °C (T_{onset}) e com máximo em 383 °C pode estar

associada à cisão homolítica da ligação Si-CH₃, evolução de gás metano e outros hidrocarbonetos para produzir oligômeros cíclicos de silsesquioxanos^{161; 162; 163; 164}. Abaixo de 200 °C não há degradação da cadeia polimérica, visto que nenhuma perda de massa é observada.

Figura 30 - Curva termogravimétrica do bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS, em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 10° C.min⁻¹.

Fonte: Autoria própria

4.1.7 Espectroscopia de fotoelétrons – XPS

No espectro de XPS do CCPDMS, picos correspondentes a C, O e átomos de Si foram detectados. O sinal de Si2p claramente observado com energia de ligação de 102,3 eV é atribuído ao segmento PDMS¹⁶⁵. O sinal do oxigênio foi ajustado com três picos Gaussianos-Lorentzianos em 533 eV, 532,4 eV e 534,6 eV os quais correspondem à átomos de O* das ligações éter C-O*-C, C=O*/Si-O* e O*-CO-O*, respectivamente^{166; 167; 168; 169}. A Figura 31 mostra o espectro ajustado nas regiões do O1s e C1s, assim como uma tabela com a concentração atômica teórica e experimental dos elementos. Com base nas áreas obtidas após ajuste de curvas na região de O1s, a razão da concentração atômica $[-O^*-CO-O^*]/[C-O^*-C]$ encontrada foi de 1,9. Este valor experimental está em boa concordância com a expectativa

teórica de 2 átomos de oxigênio do grupo ciclocarbonato para uma ligação éter (2:1) entre o ciclocarbonato e segmentos PDMS, de acordo com a estrutura química proposta na Figura 22.

Figura 31 - Ajuste de curvas com componentes Gaussianos-Lorentzianos no espectro de XPS na região de O1s e C1s do CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

A região de C1s mostrou várias contribuições, sendo três delas em aproximadamente 291,3 eV, 287,5 eV e 285 eV. Baseado na estrutura química proposta, estes picos são interpretados como correspondentes aos átomos de carbono do carbonato $\text{O-C}^*=\text{O-O}$ (nomeado como C1 na representação molecular do CCPDMS na Figura 22), átomos de

carbono O-C*-C*-O no anel carbonato (nomeado **C2** e **C3**) e carbonos alifáticos C-C* ou C*-H¹⁶⁷. Notavelmente, o sinal do ciclocarbonato é identificado devido à sua única energia de ligação C1s em 291,3 eV obtida para um sinal com largura à meia altura de 0,95 eV¹⁷⁰. Além disso, a contribuição do sinal do C1s em energia de ligação 287,5 eV e largura de 1,15 eV é atribuída ao átomos de carbono com hibridização sp³ ligado ao oxigênio (C*-O).

A particularmente alta energia de ligação do C*O do ciclocarbonato e deslocada de +2,6 eV em relação ao carbono alifático é relativamente maior que o deslocamento reportado para policarbonatos aromáticos¹⁶⁶. Isto pode estar relacionado à ausência de conjugação de elétrons π nas vizinhanças do grupo ciclocarbonato. Além disso, as contribuições resultantes dos carbonos do grupo éter C*O (carbono **4** e **5**) foram ajustados com igual intensidade. Desta forma, as energias de ligação de 287,5 eV para o carbono **C2** e **C3**, 286,6 eV para o **C4** e 285 eV para o **C5** são sugeridas, conforme Figura 31. A notável alta energia de ligação do **C4** é tentativamente atribuída a um deslocamento secundário exercido pelos carbonos do tipo **C3**. Com base no ajuste feito, a razão atômica de carbono [O-C*O-O]:[O-C*-C*-O] foi de 2,6 a qual está em boa concordância com a razão calculada (2) usando a estrutura química proposta na Figura 24.

A razão [Si]:[C*=O] foi obtida a partir do ajuste na região de sinal de C1s e considerando a porcentagem atômica de carbono como 57,3 at%. Comparando então os resultados determinados experimentalmente de **6,1** e a razão estequiométrica de **6** baseada na fórmula química da Figura 24 e nas investigações feitas por FTIR e RMN, há uma concordância entre as técnicas. Isso significa que em caso de $n=10$ para cada segmento PDMS na cadeia existem dois grupos carbonatos. XPS foi uma técnica adequada para se obter informações sobre a completa estrutura do composto sintetizado CCPDMS. Considerando o comprimento de cada ligação presente na estrutura de CCPDMS para estimar o tamanho total da cadeia, encontrou-se o valor de 4,5 nm. A profundidade de informação assegurada por XPS é de aproximadamente 10 nm, a qual é maior que a estimativa da cadeia de CCPDMS, sendo assim obtida por XPS a informação sobre a molécula completa¹⁷¹.

4.2 Síntese de uretanas biomiméticas

4.2.1 Síntese de PDMSUr-Dopamina

Os carbonatos cíclicos podem sofrer reações com vários nucleófilos. A reação mais explorada de ciclocarbonatos tem sido a aminólise, via polimerização por abertura de anel (Ring Opening Polymerization, *ROP*), a qual consiste na adição nucleofílica de uma amina na função ciclocarbonato¹⁷². Conforme pode ser visto no mecanismo da Figura 32, o início da reação compreende o ataque nucleofílico no carbono carbonílico do ciclo carbonato seguido da clivagem da ligação C-O do grupo acila e a formação de uma espécie ativa, um alcólato¹⁷³. Quando um ciclocarbonato de cinco membros reage com um composto aminado, o produto gerado é uma β -hidroxiuretana¹⁷⁴, ou seja, a cadeia conterá um grupo hidroxila na posição *beta* à ligação uretana¹⁷⁵.

Figura 32 - Mecanismo genérico de polimerização por abertura de anel ciclocarbonato por meio de ataque nucleofílico ao anel.

Fonte: Autoria própria

A Figura 33 ilustra o esquema reacional para a obtenção do material uretânico biomimético contendo dopamina em seus terminais de cadeia (PDMSUr 7). Para favorecer ou acelerar a reação entre o CCPDMS e dopamina, foi utilizado uma amina terciária, o DBU, como catalisador. Estudos feitos por Lima e colaboradores sugerem que o DBU age na etapa determinante estabilizando o estado de transição na etapa de adição nucleofílica¹⁷⁶. Além disso, há uma competição entre os grupos amina e as hidroxilas do catecol, as quais poderiam agir na abertura do anel formando policarbonato. De acordo com Matsuo e colaboradores, a reação com hidroxilas é favorecida em meio ácido, com altos rendimentos quando na presença de ácido trifluoracético (TFA) e baixos rendimentos na ausência de TFA¹⁷⁷. Por isso, o uso do catalisador DBU mantém o pH da reação básico, não favorecendo a abertura do anel ciclocarbonato pela hidroxilas da dopamina. A síntese de PDMSUr-Dopamina foi

realizada em atmosfera de N_2 para evitar que os grupos catecóis sofram reações redox alternando entre catecóis, radicais semi-quinona e orto-benzoquinona^{178; 179}.

Figura 33 - Esquema de reação entre dopamina e bis(ciclo carbonato) CCPDMS.

Fonte: Autoria própria

O espectro de infravermelho da Figura 34 mostra o produto final PDMSUr 7, o qual foi obtido na forma de um gel. A banda característica em 1800 cm^{-1} relativa à carbonila do ciclocarbonato⁴¹ desaparece após 4 dias nas condições reacionais propostas. O desaparecimento da banda de carbonila é uma clara indicação de que grupos terminais catecóis foram adicionados à cadeia principal do CCPDMS pelo processo de abertura de anel e adição nucleofílica da dopamina *via* grupo amina. Outro indicativo da ocorrência da reação é a presença de uma banda por volta de 1700 cm^{-1} característica de estiramento $\nu(\text{C=O})$ de fragmento uretânico¹⁸⁰.

Um segundo estiramento $\nu(\text{C-O})$ de uretana que normalmente aparece em aproximadamente 1250 cm^{-1} ¹⁸¹. Como a molécula sintetizada possui segmentos de polidimetilsiloxano (Si-CH_3) que absorvem na mesma região (1256 cm^{-1}), não é claro a separação destas duas bandas, porém é nítido um alargamento de banda nesta região conforme observado no espectro ampliado na Figura 34.

O restante da cadeia, a qual contém segmentos PDMS, está de acordo com a estrutura proposta na Figura 33 e em concordância com as bandas de infravermelho em 1256 cm^{-1} e

800 cm^{-1} , as quais são atribuídas à deformação axial no plano e fora do plano da ligação Si-CH₃ ($\delta\text{Si-CH}_3$ e $\rho\text{Si-CH}_3$, respectivamente)^{145; 146}. Para ambos os espectros, existe um duplete entre 1100 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} causado pelo estiramento assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_{s}) de duas ligações siloxano vizinhas, respectivamente¹⁴⁷.

Figura 34 - Espectro de infravermelho obtido por refletância total atenuada (FTMIR/ATR) de PDMSUr 7.

Fonte: Autoria própria

Ressonância magnética nuclear de próton (^1H) e carbono (^{13}C) foi executada como uma segunda avaliação da formação das ligações uretanas, ou da adição de dopamina aos terminais de cadeia do ciclocarbonato. Os sinais entre 0 e 1,6 ppm mostrados no espectro de ^1H da PDMSUr 7, são atribuídos aos prótons $[-\text{Si-CH}_2-]$ e $[-\text{Si-}(\text{CH}_3)_2-]$ da cadeia de poli(dimetilsiloxano). Os sinais dos átomos de hidrogênio do grupamento éter correspondem aos sinais entre 3,3 a 3,6 ppm^{155; 156}. Prótons da hidroxila e do anel aromático puderam ser observados por volta de 5 ppm¹⁸² e entre 6,0-7,0 ppm¹⁸³, respectivamente. A formação da ligação uretana é indicada pelo sinal e está situada em torno de 2,6 ppm de acordo com a literatura¹⁸⁴.

Figura 35 - RMN de ^1H da amostra PDMSUr 7 dissolvida em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria

A Figura 36 contempla o espectro de RMN de ^{13}C após extração com acetato de etila. Carbonos aromáticos (**12**, **13**, **14**, **15** e **16**) foram identificados entre 114,3-116,3 ppm e carbonos **10** (adjacente ao nitrogênio) e **11**, ambos do segmento dopamina, aparecem em 35 ppm e 42 ppm, respectivamente^{185; 186}. O sinal do carbono uretânico (**9**) é observado no espectro de PDMSUr 7 em 156 ppm^{186; 187; 188} assim como os sinais provenientes do segmento PDMS correspondentes aos carbonos **1** e **2**, encontrados entre 2,0-0,54 ppm¹⁴⁶. Os picos detectados em 14 ppm e 23 ppm são resultantes dos carbonos alifáticos **3** e **4**¹⁴⁶ e os picos entre 69-75 ppm são atribuídos aos carbonos da ligação éter (**5** e **6**)¹⁸⁹. Finalmente, o pico em 64 ppm pode ser associado ao carbono **8**¹⁴⁴.

Figura 36 - RMN de ^{13}C da amostra PDMSUr 7 dissolvida em CDCl_3 .

Fonte: Autoria própria

A distribuição de massa molar da PDMSUr 7 foi avaliada por MALDI-TOF e o espectro está mostrado na Figura 37, assim como o espectro expandido na região de 696-1141. PDMSUr 7 mostrou oligômeros protonados na região de massa/carga (m/z) 600-2500 com n variando entre 1 e 30. A separação m/z de 74 é consistente com segmentos siloxano⁴¹ e cada pico observado no espectro corresponde a uma molécula protonada $[\text{PDMSUr 7} + 2\text{Na}^+]$, em concordância com a estrutura química proposta na Figura 33.

Figura 37 - Espectro de Maldi-Tof de PDMSUr 7 em matriz DHB. O espectro na parte de baixo está expandido na região de 696-1141 mostrando a separação m/z de 74 que corresponde a $[-O-Si(CH_3)_2]$.

Fonte: Autoria própria

Avaliando o espectro de MALDI-TOF da Figura 37 observa-se uma diferença de 1 e 2 unidades de massa próximos aos picos de maior intensidade (marcados em azul), o que pode caracterizar a formação de espécies oxidadas, como ao-semiquinona ouo-quinona derivadas da dopamina, formadas pela abstração de um H. A dopamina, como outras catecolaminas, pode ser oxidada às correspondentes orto-quinonas na presença de oxigênio e pH básico, enzimas ou metais de transição^{190; 191}. O esquema da Figura 38 ilustra as possíveis espécies oxidadas da dopamina¹⁹².

Figura 38 - Possíveis espécies oxidadas de dopamina

Fonte: Autoria própria

A fim de verificar a presença de espécies de dopamina oxidada, realizou-se qualitativamente a análise de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). O espectro de UV-Vis de uma solução de PDMSUr 7 ($1,14 \times 10^{-4}$ M) está exibido na Figura 39. Neste espectro observa-se espécies reduzidas (catecol) em 280 nm e espécies oxidadas (quinona) em 325 nm^{193; 194}. A banda de absorção dos grupos quinona neste caso, correspondeu a 29% dos grupos catecóis não oxidados da estrutura PDMSUr, com base nas intensidades das bandas mostradas no espectro abaixo.

Figura 39 - Espectro de UV-vis de uma solução etanólica de PDMSUr 7

Fonte: Autoria própria

Para quantificar o número de mols de grupos catecóis presentes na solução de PDMSUr 7, foi traçada uma curva de calibração com cinco soluções de dopamina. A partir da equação da reta obtida pelo ajuste linear dos pontos, extrai-se o valor em mmols de grupos catecóis presentes na PDMSUr 7, conhecendo-se a absorbância de uma solução deste material. Na Figura 40 está exibida a curva de calibração assim como a equação de reta obtida. O número de mols de grupos catecóis presentes na solução de PDMSUr 7 ($1,14 \times 10^{-4}$ M) foi de 0,00247 mmol. Considerando uma solução de dopamina de concentração semelhante à PDMSUr 7, esta deve apresentar pelo menos a metade do número de moles de catecol que a PDMSUr 7, sabendo que a dopamina apresenta um grupo catecol na cadeia e a uretana apresenta dois, conforme estrutura da Figura 33. Neste caso, a curva de calibração foi eficiente na determinação do número de mols de catecol em solução de PDMSUr visto que o número de mols de catecol encontrado para a uretana foi quase o dobro do de uma solução de dopamina de concentração semelhante.

Figura 40 - Curva de calibração com soluções $1,05 \times 10^{-3}$ M; $5,27 \times 10^{-4}$ M; $2,6 \times 10^{-4}$ M; $1,32 \times 10^{-4}$ M e $6,6 \times 10^{-5}$ M de hidrocloreto de dopamina em etanol.

Fonte: Autoria própria

Com os dados experimentais obtidos anteriormente, foi possível comprovar a obtenção de um material uretânico biomimético livre de isocianato, uma vez que possui em sua estrutura química segmentos de polidimetilsiloxano ligados por pontes uretana e terminações inspiradas em proteínas adesivas encontradas em organismos vivos, como é o caso de mariscos e mexilhões. Essas características definem o material como sendo

biomimético, pois este apresenta propriedades que imitam funções desempenhadas por seres vivos e que no caso dos mexilhões é a sua alta adesividade em superfícies de natureza diferente, como metais, madeira, concreto, plástico entre outras. Sendo assim, a PDMSUr 7 foi investigada quanto a sua afinidade à superfícies metálicas por meio da técnica de QCM-D.

Para investigar a adsorção da uretanesil biomimética em superfícies metálicas a partir de uma solução etanólica, utilizou-se um sensor de Ti para monitorar *in situ* a deposição de camada de PDMSUr 7 e de CCPDMS na superfície do sensor. Quando a substância é adsorvida na superfície do cristal, a frequência ressonante diminui com o aumento de massa adsorvida. Se a massa adsorvida é igualmente distribuída, suficientemente rígida para não ter dissipação de energia, fina para ter fricção interna negligenciável e pequena massa comparada à massa do cristal, a variação da frequência (Δf) é proporcional à massa adsorvida (Δm) por unidade de área¹⁹⁵. A relação linear para o cálculo, demonstrada por Sauerbrey¹⁹⁶, é dada pela equação 2:

$$\Delta m = -(C \cdot \Delta f) / n \quad (2)$$

Onde C ($17,7 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$ em 5 MHz) é uma constante de sensibilidade a massa e n corresponde ao harmônico usado para as medidas ($n=1,3,5,7$). É também possível estimar a espessura (d) da camada aderente conhecendo-se a densidade (ρ) do material e a variação de massa (Δm) no sensor, pelo uso da equação 3 abaixo:

$$d = \Delta m / \rho \quad (3)$$

A Figura 41 mostra o comportamento de adsorção da PDMSUr 7 e do CCPDMS no sensor de TiO_2 . O perfil de deposição de ciclocarbonato mostrou uma variação na frequência Δf de -9 Hz. Quando quantidades de dopamina são adicionadas à cadeia de PDMS, formando a PDMSUr 7, uma diminuição máxima de frequência é notada ($\Delta f = -15 \text{ Hz}$), cerca de 1,7 vezes maior que o CCPDMS puro. Esse comportamento é devido à presença dos grupos catecóis, os quais inicialmente se ancoram na superfície do sensor de titânio, provavelmente por meio de uma quimissorção do tipo complexação com o óxido metálico naturalmente formado na superfície do sensor. É sabido que a dopamina ou poli(dopamina) formam filmes em

superfícies metálicas, ou de qualquer outra natureza, através de ligações covalentes, ligações de hidrogênio, quelação de metais ou interações π - π ^{135; 136; 197}.

Mesmo após rinsagem com etanol, a monocamada depositada de PDMSUr 7 permaneceu aderida, mostrando uma resistente interação entre a superfície e a uretanesil (Figura 41). A forte adesão desta pequena molécula mimética (dopamina) de uma das proteínas excretadas por *Mytilus edulius* é uma poderosa ferramenta para a deposição de filmes poliméricos ou *building blocks* em superfícies metálicas e inorgânicas. A energia de dissociação da ligação Ti-dopamina fica na faixa de 25-30 kcal.mol⁻¹¹⁹⁸. A massa adsorvida na superfície do sensor de Ti foi medida pela equação de Sauerbrey e está mostrada graficamente em função do tempo na Figura 41c.

Figura 41 - Resposta do sensor de TiO₂ em função da deposição de PDMSUr 7 e CCPDMS. Variação da frequência e coeficiente de dissipação em função do tempo, dados pelo 7º harmônico para a) solução de CCPDMS; b) solução de PDMSUr 7 e c) Massa de CCPDMS e PDMSUr 7 adsorvida no sensor em função do tempo.

Fonte: Autoria própria

Amostras de Ti6Al4V, SS316L e vidro foram imersas por 2 horas em solução 1 mg.mL^{-1} de PDMSUr 7. Após esse período, as superfícies apresentaram características hidrofóbicas, identificadas por medidas de ângulo de contato, os quais ficaram por volta de 100° após imersão, onde antes variavam entre $20\text{-}55^\circ$. As imagens das gotas e os gráficos correlacionando os ângulos de contato estático estão mostrados na Figura 42.

Figura 42. Ângulo de contato estático dos substratos puros (TiAl6V4, SS 316L e vidro) e dos substratos modificados com PDMSUr 7 em solução etanólica 1 mg.mL^{-1} .

Fonte: Autoria própria

A Figura 43 mostra uma representação esquemática da PDMSUr 7 aderida ao substrato de titânio e expondo a parte hidrofóbica da cadeia, proveniente do segmento PDMS.

Figura 43 - Representação da camada de PDMSUr 7 graftizada na superfície de titânio e expondo o segmento hidrofóbico PDMS.

Fonte: Autoria própria

A camada formada na superfície metálica de Ti6Al4V foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS). A análise por XPS indicou a formação de um recobrimento de PDMSUr 7 e a razão entre os picos de nitrogênio e carbono (N/C) encontrada foi de 0,035 a qual é similar àquela calculada teoricamente ($N/C=0,037$) com base na estrutura química esperada, mostrada na Figura 33 e considerando um $n=10$ para a unidade repetitiva de PDMS no ciclocarbonato CCPDMS. A Figura 44 resume a concentração atômica dos elementos principais da PDMSUr 7 encontrados na superfície da liga de titânio modificada (N, C, Ti, O, Si). A quantidade atômica de silício encontrada na superfície da liga de titânio após a imersão em PDMSUr 7 é cerca de 20 vezes maior que o substrato puro. No caso do nitrogênio, também se observou um ligeiro aumento na concentração atômica após imersão. Essas observações, juntamente com QCM-D e ângulo de contato, indicam que a superfície do metal foi modificada pela PDMSUr 7.

Figura 44 -Elementos químicos C, O, N, Si e Ti encontrados na superfície de TiAl6V4 tratada com PDMSUr 7, determinados por XPS.

Fonte: Autoria própria

4.2.2 Síntese de PDMSUr-Mefp

Ainda com intuito de produzir uretanas biomiméticas derivadas de PDMS para uso como adesivo ou revestimento, sintetizou-se a PDMSUr 8 à partir da reação entre o precursor ciclocarbonato e o decapeptídeo derivado da proteína *Mefp-1* e PDMS. A reação envolveu o

mesmo mecanismo de polimerização por abertura de anel catalisado por base (DBU), assim como na síntese da PDMSUr 7 contendo dopamina.

Quantidades da catecol amina L-DOPA contidas na cadeia do peptídeo favorecem a adesão do produto final PDMSUr 8 em diferentes superfícies, como discutido anteriormente. A síntese do peptídeo é feita com os grupos hidroxil e amina protegidos, permanecendo livre para reação apenas o grupamento amina do aminoácido *lisina*. A abertura do anel ciclocarbonato se dá pelo ataque nucleofílico da amina que foi mantida livre no decapeptídeo, da mesma forma que ocorre com a dopamina. A banda utilizada para o acompanhamento da reação foi mais uma vez a banda de estiramento da carbonila $\nu(\text{C=O})$ em 1800 cm^{-1} . A Figura 45 mostra a estrutura sugerida para a PDMSUr 8 após reação com CCPMDS. A molécula é composta por segmentos terminais de cadeia formados por dez peptídeos, incluindo a DOPA, e a cadeia principal constituída de unidades repetidas (n por volta de 10) de PDMS.

Figura 45 - Estrutura química proposta para a PDMSUr 8 após reação entre o decapeptídeo derivado da *Mefp-1* protegido e CCPMDS.

Fonte: Autoria própria

Após 4 dias de reação e após a purificação da PDMSUr 8 por meio de extração com solvente orgânico, o espectro de infravermelho mostrou o desaparecimento da banda de carbonila de ciclocarbonato, indicando a ocorrência da reação. Porém, como as absorções

típicas de uretana, em 1700 e 1534 cm^{-1} estão na mesma região de amida I¹⁹⁹ presente na estrutura do peptídeo protegido, se torna difícil afirmar a produção de ligações uretanas baseando-se nesta região.

O segmento de PDMS é observado estar presente na cadeia principal da PDMSUr 8, conforme as bandas aparentes na região de $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, já discutidas anteriormente. A banda larga por volta de 3320 cm^{-1} caracteriza os grupos OH da β -hidroxiuretana. Nesta região também é observada estiramento da ligação N-H de amina primária, mas esta mostraria um formato de banda mais fino do que o evidenciado na Figura 46¹⁹⁹. Estiramento C-C do anel aromático é observado em entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$; entre $2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ há bandas correspondentes aos modos vibracionais da ligação C-H²⁰¹.

Figura 46 - Espectro de infravermelho da amostra PDMSUr 8 contendo peptídeo *Mefp-1*.

Fonte: Autoria própria

4.3 Síntese de hidroxiuretanais livres de isocianato derivadas de PDMS - PDMSUr

4.3.1 Determinação do tempo reacional por espectroscopia na região do infravermelho médio/FTIR

Como precursores carbonatos são reativos frente à aminas²⁰², é esperado que o CCPDMS também possa ser aplicado como precursor em rotas brandas e ambientalmente corretas de síntese de materiais uretânicos. Para isso, otimizou-se a síntese de uretanais derivadas de PDMS (PDMSUr) a qual envolveu o uso de três aminas: uma amina aromática (FEA), um amino silano (APTES) e uma diamina alicíclica (IDA). A estrutura química destas aminas está demonstrada na Tabela 1. O uso de uma diamina, como a isoforeno diamina, permite a extensão da cadeia²⁰³ visto que as duas aminas podem reagir com o ciclocarbonato formando ligações uretana em duas direções, gerando cadeias maiores.

Inicialmente, para se determinar o tempo reacional, foi feito um acompanhamento por FTIR avaliando alíquotas do meio reacional, a cada 10 minutos. Neste procedimento foi avaliado o consumo ou desaparecimento da banda de carbonila de CCPDMS em aproximadamente 1800 cm^{-1} . A Figura 47 mostra os espectros sobrepostos da PDMSUr 2, produzida com APTES.

Figura 47 - Espectros de infravermelho obtidos a cada 10 minutos para o acompanhamento da reação entre o CCPDMS e APTES produzindo a PDMSUr 2.

Fonte: Autoria própria

Notavelmente, a banda correspondente ao ciclocarbonato ($\nu\text{C=O}$) é consumida com o passar do tempo, sendo que em 40 minutos desaparece completamente, conforme pode ser observado no *inset* da Figura 47. Desta forma, pôde-se estipular o tempo médio de reação entre o bis(ciclo carbonato) e o aminosilano APTES.

No mesmo sentido de determinar o tempo reacional para a síntese da PDMSUr 3, o procedimento de acompanhamento pelo tempo também foi realizado. A Figura 48 mostra a evolução da reação caracterizada pelo desaparecimento da banda de ciclocarbonato, de forma ampliada mostrada no inset da Figura 48. A reação com a amina aromática feniletilamina (FEA) levou cerca de 80 minutos para o completo desaparecimento da banda de ciclocarbonato, um tempo mais longo que aquele mostrado para a síntese da PDMSUr 2. Aminas alifáticas, como é o caso do 3-aminopropil trietóxisilano (APTES), são muito reativas e reagem mais rapidamente que as aminas aromáticas²⁰⁴.

Figura 48 – Acompanhamento do consumo da banda de carbonila durante a reação entre o CCPDMS e FEA para obtenção da PDMSUr 3.

Fonte: Autoria própria

Da mesma forma que com o APTES, a reação com a diamina primária alicíclica isoforeno diamina (IDA) ocorreu de forma completa em 40 minutos, utilizando as quantidades molares determinadas na Tabela 4.

4.3.2 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho médio/FTIR

A Figura 49 agrupa os espectros de infravermelho FTMIR das uretanas sintetizadas PDMSUr 1, PDMSUr 2, PDMSUr 3 do precursor ciclocarbonato. Todas foram obtidas na forma de gel, logo após o tempo reacional determinado. No caso da uretana produzida com APTES, esta ainda não foi submetida ao processo de hidrólise e condensação, o qual será realizado em etapa posterior de formação de uretanas híbridas. As retas tracejadas em azul mostradas no espectro de FTMIR da Figura 49 marcam as posições dos picos característicos das uretanas produzidas. Na região de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ se observa uma banda larga atribuída ao estiramento simétricos e assimétricos da ligação $\nu\text{N-H}$ da uretana^{145; 205; 206} e estiramento assimétrico de O-H ^{207; 208}. A região entre $1700\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ é característica de carbonila de uretanas auto associadas por ponte de hidrogênio e uretanas livre^{206; 209}. Um outro pico de absorção no infravermelho relacionado ao estiramento da ligação N-H de uretana é encontrado por volta de 1537 cm^{-1} . O ciclocarbonato caracterizado pela banda de carbonila $[\nu\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}]$, por volta de 1800 cm^{-1} , é observado desaparecer ao reagir com as aminas.

Figura 49 - Espectros de infravermelho sobrepostos obtidos por transmissão das uretanas PDMSUr 1, PDMSUr 2, PDMSUr3 e do precursor ciclocarbonato. Bandas características dos grupos funcionais presentes na cadeia estão evidenciadas nos espectros.

Fonte: Autoria própria

O duplete entre 1100 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico (ν_{as} e ν_s) das ligações siloxano Si-O-Si. Absorções em 1260 cm^{-1} e 800 cm^{-1} caracterizam o segmento PDMS através de deformações no plano das ligações $\delta(\text{C-H})$ do Si-CH₃^{145; 146}. No caso da PDMSUr 3 sintetizada com feniletilamina foi observado a permanência do anel aromático na estrutura final do produto, evidenciado pela banda característica de benzeno monosubstituído em 748 cm^{-1} ¹²¹¹. Grupos etóxi (C₂H₅O) do APTES não hidrolisados foram identificados no espectro da PDMSUr 2. Esta banda ocorre entre $900\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ ^{1207; 212}. As bandas mencionadas estão identificadas na Figura 50.

Figura 50 - Expansão do espectro das uretanas PDMSUr 1, 2 e 3 e do CCPDMS na região de $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ mostrando duas bandas características de etóxi e do anel benzênico.

Fonte: Autoria própria

A reação entre aminas e ciclocarbonato geraram materiais com pontes uretanas por meio da abertura do anel ciclocarbonato, sem uso de catalisador ou solvente. Estas pontes uretanas ligam os segmentos de polidimetilsiloxano por meio de ligações covalentes. As estruturas esperadas para estes compostos estão demonstradas na Figura 51, com base nos resultados de FTIR encontrados. Adicionalmente, espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e ressonância magnética nuclear (RMN) de PDMSUr 1 e PDMSUr 3 foram utilizadas para corroborar com os resultados de FTIR e obter mais informações sobre o comprimento da cadeia e estequiometria dos materiais uretânicos. A PDMSUr produzida com APTES na forma híbrida será investigada em mais detalhes nos próximos capítulos.

Figura 51 - Estruturas esperadas para as uretanas PDMSUr 1, PDMSUr 2 e PDMSUr 3.

Fonte: Autoria própria

4.3.3 Caracterização por ressonância magnética nuclear – ^{13}C RMN

Os correspondentes espectros de RMN de ^{13}C da PDMSUr 1 e PDMSUr 3 estão apresentados na Figura 52. Em ambos os casos, sinais em 14 ppm e 23 ppm foram observados, os quais correspondem ao carbonos alifáticos ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); os múltiplos sinais entre 2 e 0 ppm correspondem aos carbonos do segmento PDMS^{146; 156}. O espectro da PDMSUr 3 resultante da reação com a amina aromática mostrou sinais dos carbonos aromáticos entre 128-140 ppm²¹³ e também um sinal por volta de 156 ppm atribuído ao carbono característico ($\text{C}=\text{O}$) da ligação uretana, para ambas as composições¹⁸⁸. O deslocamento químico do carbono C- α (adjacente ao nitrogênio, identificado por C-N) é observado em 35 ppm e o C- β (carbono ligado diretamente ao anel aromático, identificado por C-Ar) aparece em 42 ppm²¹³. Nenhum sinal de carbono de ciclocarbonato (gráfico inferior da Figura 52) foi observado nos espectros das PDMSUr 1 e PDMSUr 3, o que indica uma completa conversão dos grupos carbonatos do CCPMDS em ligações uretana.

Figura 52 - Espectros de RMN de ^{13}C das amostras líquidas de PDMSUr 1 e PDMSUr 3 em CDCl_3 .
Abaixo, uma ampliação dos espectros na região 160-100 ppm mostrando o desaparecimento do carbono carbonílico do CCPDMS em aproximadamente 154 ppm.

Fonte: Autoria própria

4.3.4 Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons – XPS

A Figura 53 mostra os espectros típicos de XPS para amostras de PDMSUr 1 e PDMSUr 3 após lavar os materiais com solução de HCl 1M para a remoção de possíveis aminas não reagidas.

Figura 53 – Ajuste de curvas dos espectros de XPS obtidos para a PDMSUr 1 e PDMSUr 3 na região de C1s, O1s e N1s

Fonte: Autoria própria

Para ambas as amostras, os espectros de fotoelétrons do nível do caroço C1s apresentaram três picos claramente distintos. O primeiro, em 285 eV, é atribuído às espécies de hidrocarboneto ($C^*-C/C^*-H/C^*-Ar$)²¹⁴. Um segundo pico por volta de 286,6 eV compreende os sinais das espécies C^*-N , álcool C^*-OH e éter C^*-O-C ^{166; 167; 168} e, um terceiro pico em 289 eV interpretado como o carbono resultante de espécies uretânicas ($-NH-C^*=O-O-$)¹⁶⁷.

O sinal de N1s da PDMSUr 1 apresentou um ombro na região de alta energia de ligação (401,8 eV), ao lado do pico principal em 400 eV e consequentemente foi ajustado em dois picos, entretanto para a PDMSUr 3 foi ajustado um pico único em 400 eV o qual teve um bom ajuste com o sinal medido, como mostrado na Figura 53. Para a PDMSUr 3, 97 % do nitrogênio foi atribuído aos grupos uretanas ($-N^*H-CO-O-$) enquanto que a PDMSUr 1 apresentou uma contribuição de 85% de nitrogênio uretânico. Espécies de nitrogênio com energia de ligação em 401,5 eV contribuíram com 15% do total de nitrogênio na amostra. O nitrogênio em alta energia de ligação (401,8 eV), observado no espectro da Figura 53, pode ser atribuído à espécies de amina protonada ou cloreto de amônio NH_4Cl ²¹⁵, resultante da reação entre aminas remanescentes e HCl utilizado no processo de lavagem.

As porcentagens teóricas foram calculadas com base nas estruturas propostas na Figura 51 assim com as razões nitrogênio/uretana ($[N]/[C^*=O]$) e silício/uretana ($[Si]/[N-C^*O-O]$). Os dados experimentais obtidos por XPS foram calculados baseados nas intensidades dos sinais identificados como descrito anteriormente. Os valores estão demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagens atômicas teóricas e experimentais de C, O, N e Si das amostras PDMSUr 1 e PDMSUr 3. Razão Si/uretana experimental e teórica.

	%at. C		% at. O		% at. N		% at. Si	
	Teórica	Exper.	Teórica	Exper.	Teórica	Exper.	Teórica	Exper.
PDMSUr 1	58,3	63	22,6	21	4,7	3	14,3	13
PDMSUr 3	62,9	62,5	21,3	21,4	2,2	2	13,4	13,9
$[Si]/[N-C^*O-O]$					$[N]/[N-C^*O-O]$			
Teórica			Experimental		Teórica		Experimental	
PDMSUr 1			6		7		1,3	
PDMSUr 3			6		6,6		1,3	

Fonte: Autoria própria

4.4 Síntese de hidroxiuretanas híbridas livres de isocianato e derivadas de PDMS - PDMSUr

O item anterior 4.3 abordou a síntese de hidroxiuretanas derivadas de PDMS obtidas a partir de um aminosilano, uma diamina e uma fenilamina. Neste item, será abordada a síntese de hidroxiuretanas híbridas derivadas de PDMS. O termo híbrido se refere a um material de composição organo-inorgânica, cujas fases estão ligadas covalentemente. A fase inorgânica dos materiais obtidos nesta etapa é proveniente da hidrólise e condensação dos grupos etóxi do 3-aminopropil trietóxisilano (APTES). Esse processo, chamado sol-gel, é responsável pela formação de regiões de sílica organicamente modificada ou ORMOSIL. Informações detalhadas sobre estes tipos de formação inorgânica foi dada na revisão da bibliografia.

As hidroxiuretanas sintetizadas nesta etapa consistiram da reação entre o CCPDMS e APTES (PDMSUr 2) e, entre CCPDMS, IPDA e APTES (PDMSUr 4, PDMSUr 5 e PDMSUr 6). Este último caso foi abordado para obter uretanos de cadeia prolongada e o processo de síntese está demonstrado no fluxograma da Figura 16. Estas hidroxiuretanas são terminadas por grupos alcóxi que compõem a cadeia do APTES. Os grupos alcóxi hidrolisáveis formam silanóis que por sua vez condensam, na presença de um catalisador ácido (ácido fosfotúngstico neste caso), formando as ligações siloxano (-Si-O-Si-) que dão origem a regiões de silicato ou ormosil²¹⁶. A Figura 54 mostra a estrutura proposta para as PDMSUr 4, 5 e 6 após processo sol-gel.

Figura 54 - Esquema genérico estrutural da PDMSUr híbrida com IPDA como espaçador de cadeia. As elipses em amarelo representam as regiões de Ormosil e os retângulos em verde mostram as pontes uretanas interligando as duas regiões quimicamente distintas

Fonte: Autoria própria

As composições PDMSUr 2, 4, 5 e 6 tiveram concentrações molares decrescentes de APTES. A PDMSUr 2 foi produzida apenas com APTES e a PDMSUr 6 com a maior quantidade de isoforeno diamina. A variação composicional teve por objetivo conhecer qual a razão molar entre APTES/IPDA que proporcionaria a formação de um filme flexível autosuportado. Entre todas as composições, aquelas que apresentaram melhor capacidade de formação de filme auto suportado foram as PDMSUr 2 e PDMSUr 4, consequentemente aquelas que possuem maior teor de APTES. As demais foram obtidas na forma de gel ou de um filme bastante pegajoso mesmo após 24 h a 60 °C. Em geral, alcóxissilanos trifuncionais e alcóxidos de silício são excelentes agentes de reticulação e na policondensação eles levam a formação de materiais híbridos com alto Módulo de Young (> 10 GPa) e altas temperaturas de transição vítrea²¹⁷. Essas características podem ter favorecido a formação de filmes mecanicamente estáveis.

4.4.1 Caracterizações espectroscópicas de hidroxiuretanas híbridas livres de isocianato e derivadas de PDMS - PDMSUr

Anteriormente à adição do catalisador ácido, espectros de infravermelho das hidroxiuretanas foram coletados (Figura 55). As bandas que aparecem nestes espectros são

interpretadas da mesma forma que na seção 4.3.2, destacando apenas uma banda em aproximadamente 955 cm^{-1} (destacada pela seta em azul) referente aos grupos alcóxidos (SiOC_2H_5)²¹² aparentes em todas as amostras, exceto pela PDMSUr 6, que possui uma pequena quantidade de APTES.

Após o período de 40 minutos, adicionou-se o catalisador ácido fosfotúngstico para que as reações de hidrólise e condensação ocorressem e o material híbrido fosse obtido. O processo sol-gel envolve o consumo dos grupos etóxi do alcóxisilano e sua transformação em regiões de sílica organicamente modificada e/ou organosilsesquioxanos. O heteropoliácido (PWA), além de ser o catalisador das reações sol-gel no sistema utilizado neste trabalho, ele também fornece outras propriedades interessantes ao material híbrido final, como condutividade de prótons²¹⁸, aumento no módulo elástico e dureza²¹⁹. Este heteropoliácido tipo Keggin tem recebido atenção como reagente ou catalisador de processos redox envolvendo substratos orgânicos²²⁰. O PWA pode ser reduzido na presença de luz Ultra-Violeta (UV) produzindo a sua respectiva espécie reduzida, o heteropolyblue^{85; 87; 88; 92}.

Figura 55 - Espectros de infravermelho no modo transmissão das amostras antes da adição de catalisador PWA.

Fonte: Autoria própria

Diversos estudos mostram que há uma forte interação entre polioxometalatos e rede de sílica^{221; 222}, servindo as regiões de ormosil como uma estrutura hospedeira para moléculas de ácido fosfotúngstico. Materiais aminados podem ser funcionalizados com PWA por meio de

interações eletrostáticas entre PWA e grupos amina^{223; 224}. As hidroxiuretanos PDMSUr apresentam esses grupos funcionais, sendo bons candidatos à incorporação de quantidades de ácido fosfotúngstico, em concentrações em massa muito maiores que a nível catalítico.

Para a incorporação de PWA, escolheu-se as matrizes PDMSUr 2 e PDMSUr 4, as quais foram obtidas na forma de filmes auto suportados. Os espectros de infravermelho da PDMSUr 2 com 35%, 45% e 55% de PWA foram coletados para avaliar a presença de ácido fosfotúngstico na matriz PDMSUr e estes podem ser vistos na Figura 56. Os filmes híbridos mostraram bandas de absorção características de estrutura tipo Keggin do PWA, indicando a preservação destas estruturas no interior do filme. Os correspondentes picos de PWA puro, de acordo com a literatura são 1079 cm^{-1} [$\nu\text{P-O}_a$], 984 cm^{-1} [$\nu\text{W=O}_d$], 889 cm^{-1} [$\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$], 806 cm^{-1} [$\nu_s(\text{W-O}_c\text{-W})$]^{88; 90; 218; 225; 226}. As intensidades e larguras das bandas de PWA incorporado na PDMSUr 2 aumentam ao passo que a quantidade de ácido fosfotúngstico incorporado também aumenta. Além disso, aumentando a concentração de PWA a área do pico em 889 cm^{-1} segue a mesma tendência (9,03; 9,84 e 10,01 para 35, 45 e 55% PWA, respectivamente). A Tabela 7 resume a posição dos picos de absorção no infravermelho dos filmes híbridos e seus deslocamentos em relação ao PWA puro.

Tabela 7 - Dados de FTIR dos filmes contendo diferentes quantidades de PWA.

	$\nu\text{P-O}_a$	$\nu\text{W=O}_d$	$\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$	$\nu_s(\text{W-O}_c\text{-W})$	$\Delta\nu(\text{W=O}_d)$	$\Delta\nu(\text{W-O}_b\text{-W})$
PWA	1080	984	889	802	-	-
PDMSUr 2_35%	1075↓	976↓	895↑	791	8	6
PDMSUr 2_45%	1075↓	976↓	893↑	791	8	4
PDMSUr 2_55%	1075↓	971↓	889	-	13	0

Fonte: Autoria própria

Uma inspeção mais detalhada dos deslocamentos das bandas vibracionais revela que a banda $\nu\text{W=O}_d$ do heteropoliácido PWA dentro da matriz híbrida PDMSUr é deslocada para a região do vermelho no espectro eletromagnético, de 984 cm^{-1} para $976/971\text{ cm}^{-1}$ assim como a banda de $\nu\text{P-O}_a$. As absorções de $\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$ de duas amostras tiveram deslocamentos para o azul, de 889 cm^{-1} para $895/893\text{ cm}^{-1}$ devido a presença de interações Coulombicas entre a matriz orgânica e o heteropoliânion²²⁷.

Comparando-se as bandas do PWA puro com as absorções dos filmes híbridos, há um deslocamento da banda da ligação W=O para menores números de onda, em todos os

espectros mostrados na Figura 56. Esta observação pode indicar uma forte interação entre íons Keggin e regiões de silicato, principalmente silanóis. Os silanóis protonados ($\equiv\text{Si-OH}_2^+$) podem agir como um contra-íon para o poliânion levando a geração de espécies ($\equiv\text{Si-OH}_2^+$)($\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^-$)^{218; 228; 229; 230}. Outra observação que pode ser comentada a partir dos espectros da Figura 56 é o desaparecimento da banda de grupos etóxi hidrolisáveis em aproximadamente 955 cm^{-1} indicando a hidrólise completa do alcóxisilano. O heteropoliácido PWA manteve a sua estrutura Keggin dentro do filme híbrido por meio de interações com a matriz orgânica PDMSUr ou com grupos silanóis da parte inorgânica (Ormosil).

Figura 56 - Espectros de infravermelho no modo ATR dos filmes de PDMSUr 2 preparados com 35, 45 e 55% de PWA.

Fonte: Autoria própria

Interações por pontes de hidrogênio desempenham papel relevante na determinação da morfologia e propriedades em geral, de poliamidas, poliuretanas, poliuretana-uréia^{231; 232} e outros polímeros os quais têm um grupo funcional capaz de formar ligações de hidrogênio tais como álcool poli(vinílico), poli(ácido acrílico), poli(hidroxiéter) e seus copolímeros^{233; 234}. Isso se deve às interações fortes e médias entre os grupos amida, uretana e uréia nestes polímeros ou devido aos grupos tipohidroxila ou ácido. Entretanto, poliuretanas contendo ligações éter mostram interassociação adicional entre N-H e oxigênio^{235; 236}. Nos materiais PDMSUr sintetizados neste trabalho, as interações podem ocorrer nas ligações Si-O-Si ou C-O-C e tais interações foram também observadas por Stanciu e colaboradores²⁰⁵. De acordo

com a literatura, a região entre $1703\text{--}1712\text{ cm}^{-1}$ é característica de interações por pontes de hidrogênio (*H-Bonded*) e entre $1730\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ corresponde à uretanas livres (*H-Free*)^{160; 237; 238}. A ilustração da Figura 57 mostra possíveis interações de grupos carbonila de uretana por ligações hidrogênio.

Figura 57 - Possíveis interações por pontes e hidrogênio em uretanas e as respectivas adsorções no infravermelho.

Fonte: Autoria própria

A fim de detectar as diferentes interações do grupo carbonila, a região $1640\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ foi ajustada com quatro componentes Gaussianos. O ajuste mostrado na Figura 58 revela contribuições de uretanas livre I (1728 cm^{-1} , 1745 cm^{-1}) e uretanas ligada II e III (1704 cm^{-1} e 1662 cm^{-1} , respectivamente)^{209; 238}.

Figura 58 – Ajuste de curvas na região 1800-1640 cm^{-1} do espectro de infravermelho da PDMSUr 2 revelando quatro componentes Gaussianos referentes as absorções do grupo carbonila de uretana livre e uretana ligada por interações hidrogênio. O resíduo do ajuste pode ser visto na parte inferior do espectro.

Fonte: Autoria própria

A Figura 59 apresenta os espectros de ^{29}Si sobrepostos das amostras sintetizadas com diferentes teores molar de APTES para avaliar a formação da estrutura tridimensional do ormosil com o aumento da quantidade de APTES. Um aumento na intensidade do sinal de silício em -67 ppm é facilmente observado na Figura 59, o qual segue a mesma tendência em relação à quantidade de APTES utilizada na preparação da matriz híbrida. Este sinal corresponde a sítios T_3 , onde o silício está ligado a três ligações siloxano ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), conforme representação mostrada na Figura 59^{239; 240}. Além disso, esse sinal é muito mais largo que os sinais de silício menos blindados indicando uma maior rigidez e larga distribuição de ângulos e distâncias de ligação Si-O-Si para as espécies T_3 ^{241; 242}.

Figura 59 - Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido de amostras com diferentes quantidades molares de APTES, correspondendo as amostras PDMSUr 2, PDMSUr 4 e PDMSUr 5. A estrutura ao lado representa uma espécie de silício T_3

Fonte: Autoria própria

Essas características são esperadas para estruturas não cristalinas de ormosils. Estruturas T_1 e T_2 não foram identificadas em suas regiões características, entre 45 ppm...-50 ppm e entre -55 ppm...-60 ppm, respectivamente²³⁹. Com base neste fato, o material híbrido formado possui um arranjo molecular formado principalmente por estruturas T_3 . O sinal em -22 ppm é correspondente ao átomo de silício não hidrolisável ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$) do segmento de PDMS. Por volta de 7,5 ppm, é observada a ressonância do segundo átomo de silício ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$) proveniente do PDMS¹⁵⁶.

A Tabela 8 resume os deslocamentos químicos das espécies de silício identificadas nas amostras de PDMSUr e sua quantificação com base nos cálculos de área embaixo dos sinais de ^{29}Si . Baseando-se nas estruturas apresentadas nos espectros de RMN de ^{29}Si e nas áreas dos picos de silício pode-se concluir que 6-22% das espécies de silício derivam da sua forma condensada (estruturas T_3). Picos de silanol [$\text{R-Si}(\text{OSi})(\text{OH})_2$] não foram detectados em sua região característica que fica entre -55 ppm...-60 ppm^{239; 243}. Isso indica que os grupos etóxi hidrolisáveis condensaram formando a rede de ormosil e caracterizando assim o material

como um híbrido de classe II com ligações covalentes entre a região orgânica (PDMS) e a região inorgânica (silicato).

Tabela 8 – Espécies de silício observadas por RMN de ^{29}Si e sua quantificação. δ : deslocamento químico (ppm). I: população das espécies correlacionadas obtidas pela quantificação das áreas de ressonância (%).

Código	M ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2-$) δ / I	D ($\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}$) δ / I	T_3 ($(\text{SiO})_3\text{-Si-CH}_2$) δ / I
PDMSUr 2	7,5 ppm/ 16,5 %	-22,4 ppm/ 61,8 %	-67,8 ppm/ 21,7 %
PDMSUr 4	7,6 ppm/ 17,6 %	-22,3 ppm/ 69,6 %	-67,7 ppm/ 12,8 %
PDMSUr 5	7,7 ppm/ 18,8 %	-22,3 ppm/ 75,0 %	-66,9 ppm/ 6,2 %

Fonte: Autoria própria

Os espectros de RMN de ^{13}C evidenciam a formação de ligações uretana no sistema PDMSUr proposto. A Figura 60 mostra os espectros de ^{13}C sobrepostos das amostras de PDMSUr 2, PDMSUr 4 e PDMSUr 5. O sinal da carbonila de uretana (carbono **2**) é observado em aproximadamente 157,6 ppm de acordo com a literatura¹⁵⁶ confirmando a formação de ligação uretana. Carbonos identificados como **7** e **8** aparecem por volta de 0-1,6 ppm^{153; 156}. Na região de 69-75 ppm é observado um sinal que é proveniente de carbonos da ligação éter (carbonos **4** e **3**)^{153; 155; 244}. Já os carbonos **5** e **6** são observados em 23,7 ppm e 15 ppm, respectivamente¹⁵³; o carbono **1** em 42,6 ppm é também observado nos espectros mostrados em todas as composições.

Os sinais de carbono dos grupos etóxi (59 ppm [$-\text{O-CH}_2\text{CH}_3$] e 19 ppm [$-\text{O-CH}_2\text{CH}_3$]) não puderam ser identificados e esta observação está em boa concordância com os resultados de RMN de ^{29}Si , mostrados anteriormente. Isso indica que as reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel foram eficientemente catalisadas pelo heteropoliácido PWA.

Figura 60 – Ressonância magnética nuclear no estado sólido RMN ^{13}C com polarização cruzada das amostras PDMSUr 2, 4 e 5 na região de 170 ppm a -1 ppm.

Fonte: Autoria própria

4.4.2 Análise termogravimétrica de PDMSUr-TGA

Na Figura 61 são mostradas as curvas de perda de massa (TG) e a primeira derivada da curva TG (DTG) das amostras PDMSUr 2, PDMSUr 2_35% PWA, PDMSUr 4 e PDMSUr 5. Para todas as amostras uma etapa principal de perda de massa é observada entre 180 °C e 600 °C.

Durante as reações sol-gel, os grupos alcóxisilano hidrolisam formando silanóis os quais condensam gerando ligações siloxano e gerando água e etanol como subprodutos das reações²³⁷. Em temperaturas menores que 150 °C não houve perdas significativas de massa, sendo o pequeno evento térmico observado referente à liberação de etanol e água. Na faixa de temperatura de 200-500 °C a massa das amostras começa a diminuir rapidamente chegando a perder de 54% a 70% da massa inicial. Este intenso evento térmico é devido à depolimerização das ligações uretanas assim como da oxidação da cadeia de PDMS¹⁶³.

Figura 61 – Curvas termogravimétricas de PDMSUr 2, PDMSUr 2_35% PWA, PDMSUr 4 e PDMSUr 5. O gráfico do lado direito mostra a derivada primeira (DTG) das curvas TG mostrando os eventos térmicos em detalhe.

Fonte: Autoria própria

A amostra PDMSUr 2_35% PWA apresentou um máximo de temperatura próximo a 190 °C que pode ser causado pela dessorção de água estrutural do PWA^{245; 246; 247} e água formada na condensação. Uma pequena perda de massa foi observada no segundo evento térmico da amostra contendo PWA. O resíduo após a queima desta amostra foi de aproximadamente 70 % em massa, o que significa que apenas 30% da amostra sofreu decomposição térmica durante a análise. A pequena perda de massa da amostra PDMSUr 2_35% PWA pode ser causada pelas interações entre PWA e aminas/uretanais ou ainda interações de PWA com as regiões de silicato^{248; 249}.

Outra observação retirada da análise termogravimétrica é que conforme a quantidade de APTES aumenta nas amostras as curvas TG se deslocam para altas temperaturas, como mostrado na Figura 61. A PDMSUr 5 foi sintetizada utilizando a menor quantidade molar de APTES e apresentou estabilidade térmica prejudicada em relação às demais. Este comportamento indica que o sistema PDMSUr pode ter sua estabilidade térmica aumentada com o aumento do conteúdo de APTES^{207; 250}. Com o aquecimento contínuo, a formação de um sólido covalente reticulado (silica e oxycarbeto de silício, por exemplo) é favorecida e a mobilidade do polímero remanescente deve ter diminuído retardando a degradação térmica do material²⁵⁰.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo –FEG/SEM

Imagens obtidas na fratura criogênica das amostras de material híbrido compósito PDMSUr 2 contendo 35, 45 ou 55% PWA são mostradas na Figura 62. Conforme a quantidade em massa de fosfotungstato aumenta de 35% a 55% é observada uma mudança dramática na morfologia do *bulk* do material.

Figura 62 – Seção transversal do material híbrido PDMSUr 2 contendo 35%, 45% e 55% em massa de PWA incorporado na matriz. Na parte inferior, uma microanálise por EDX mostra a composição química dos aglomerados.

EDX da PDMSUr 2_55%

Fonte: Autoria própria

Inspeção mais detalhada por microanálise EDX dos aglomerados (área selecionada 3) dentro da matriz, que é livre de poros, revela os principais elementos químicos (O, Si, W e P) presentes na amostra. A área selecionada 2, que corresponde a matriz PDMSUr 2, apresentou maior conteúdo de Si e menor conteúdo de W, quando comparados com os aglomerados. Por isso, os pequenos pontos mais claros presentes em todas as amostras foram atribuídos ser domínios de ácido fosfotúngstico formados provavelmente durante o processo de gelificação. A presença destes aglomerados de PWA reforça o fato mencionado anteriormente de que há a

liberação de água estrutural do fosfotungstato mostrado nas curvas TG, uma vez que o PWA normalmente forma espécies hidratadas, de acordo com Oliveira e colaboradores²⁴⁷.

4.4.4 Caracterização mecânica por nanoindentação

A Figura 63 mostra as curvas de carregamento obtidas por medidas de nanoindentação em amostras de hidroxiuretanais híbridas compósitas utilizando a matriz PDMSUr 2 contendo 35-55% em massa de PWA e amostras de PDMSUr 2 e PDMSUr 4 sem adição do heteropoliácido. Pelo gráfico de carregamento, nota-se que a inclinação de cada curva mostrada na Figura 63 aumenta com a quantidade de APTES ou PWA utilizada na produção do material híbrido. A média da profundidade de penetração na carga máxima ($P_{\max} = 25 \pm 2$ mN) para cada amostra mostrou a seguinte tendência: PDMSUr 4 > PDMSUr 2 > PDMSUr 2_35% > PDMSUr 2_45% > PDMSUr 2_55%. Esses resultados indicam superfícies com elasticidade diferentes, sendo a PDMSUr 4 a amostra com superfície mais macia e a PDMSUr 2_55%PWA com superfície mais rígida.

Figura 63—Curvas representativas de carregamento das amostras PDMSUr 2, PDMSUr 4, PDMSUr 2_35%, PDMSUr 2_45%, PDMSUr 2_55%.

Fonte: Autoria própria

A Figura 64 apresenta as curvas de módulo elástico (E) a dureza (H) das amostras PDMSUr 4, PDMSUr 2, PDMSUr 2_35%, PDMSUr 2_45% e PDMSUr 2_55%. Quando a carga de 25 mN é aplicada na superfície da amostra, o E e a H apresentaram uma dependência com a quantidade de PWA ou APTES envolvidos na síntese do filme híbrido. A PDMSUr 4 e a PDMSUr 2 cuja concentração de APTES é menor e não contém PWA adicionado, respectivamente, tiveram os menores valores de módulo de elasticidade e dureza.

A densidade de reticulação das cadeias contribuiu no enrijecimento ou endurecimento da superfície, sendo o módulo elástico proporcional à densidade de entrecruzamentos, conforme reportado na literatura²⁵¹. A redução da flexibilidade dos segmentos PDMS é afetada pelas reações sol-gel, as quais levam à produção do ormosil ou regiões de sílica proporcionando maior rigidez ao material. Esta tendência foi observada por Al-Namie e co-autores ao adicionarem sílica em um nanocompósito de matriz epoxídica²¹⁹.

A amostra PDMSUr 2 produzida apenas com APTES apresentou valores de E pelo menos cinco vezes maior que o material híbrido produzido com o extensor de cadeia flexível, IPDA. Amostras PDMSUr 2_35, PDMSUr 2_45% e PDMSUr 2_55% de PWA apresentaram a seguinte tendência em relação ao módulo e a dureza: PDMSUr 2_35 < PDMSUr 2_45% < PDMSUr 2_55%; isso significa que a adição de ácido fosfotúngstico como carga inorgânica na formação do material híbrido compósito mudou a resistência ao risco e a deformação na superfície dos filmes de PDMSUr 2. Lakshminarayana e Nogami observaram um melhoramento nas propriedades mecânicas de membranas de Nafion® após a adição de PWA⁹⁰.

Figura 64 - Dureza (H) e módulo de elasticidade (E) das amostras contendo diferentes concentrações em massa de PWA e APTES.

Fonte: Autoria própria

O filme preparado com PDMSUr 2_55% PWA mostrou uma significativa dependência com a profundidade de penetração; descontinuidades na superfície, rugosidade e formação preferencial de aglomerados de PWA ou mesmo de silicatos na camada externa do filme podem contribuir nas variações dos valores de H e E . Os aglomerados de PWA foram identificados por microscopia eletrônica FEG/SEM, como mostrado anteriormente na Figura 62. Esses aglomerados foram encontrados com frequência em regiões próximas às bordas do filme, os quais podem ter sido atingidos ou tocados pela ponta do nanoindentador durante

análise. Algumas imagens foram selecionadas com ampliação menor e estão mostradas na Figura 65.

Figura 65 - Micrografias da região da fratura criogênica mostrando aglomerados de PWA na borda do filme.

Fonte: Autoria própria

Além dessas observações, existe o efeito do tamanho da indentação (*ISE*) que é comumente observado quando ocorre um aumento na dureza com o aumento da profundidade de penetração. Esse efeito tem sido atribuído normalmente ao contato indentador-amostra. Se a área calculada de penetração é subestimada, o *ISE* será aparente^{252; 253}.

As diferentes quantidades de PWA incorporadas na matriz PDMSUr 2 foram capazes de aumentar o módulo de Young ou módulo de elasticidade de modo a alcançar valores maiores que aquele dos materiais formadores isoladamente; neste caso a sílica, a poliuretana e o PDMS. Na literatura, os valores encontrados para módulo de elasticidade medido pela técnica de nanoindentação foram de aproximadamente 200 MPa, 800 MPa e 800kPa para sílica, poliuretana e polidimetilsiloxano, respectivamente^{254; 255; 256; 257}.

Os materiais produzidos neste trabalho reúnem em sua composição duas diferentes classes de materiais que fornecem flexibilidade (PDMS) e rigidez (ormosil/PWA) em um único material. A introdução do PWA tende a favorecer a cinética de hidrólise e policondensação dos grupos alcóxissilanos nos terminais de cadeia da PDMSUr. Isso leva a

um aumento na fração molar de cerâmica e, conseqüentemente no endurecimento do material híbrido. A Tabela 9 resume a média do módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) das amostras de PDMSUr híbridas, obtidos por nanoindentação.

Tabela 9 – Módulo e elasticidade (E) e dureza (H) das amostras preparadas neste trabalho.

Código	% PWA	Módulo elástico (E)	Dureza (H)
PDMSUr 4	0	12,41 MPa $\pm$ 1.02	2,59 MPa $\pm$ 0.258
PDMSUr 2	0	53,67 MPa $\pm$ 4.5	11,08 MPa $\pm$ 1.11
PDMSUr 2	35	356 MPa $\pm$ 0.0194	23,16 MPa $\pm$ 1.31
PDMSUr 2	45	761 MPa $\pm$ 0.0188	38,38 MPa $\pm$ 0.59
PDMSUr 2	55	1280 MPa $\pm$ 0.263	56,30 MPa $\pm$ 7.32

Fonte: Autoria própria

4.4.5 Ensaios de adesão em superfícies

Amostras na forma de filmes preparadas com 35% de PWA apresentaram transparência e estabilidade mecânica. A flexibilidade e transparência são vantagens no aspecto estético do material. Um recobrimento transparente permite enxergar o substrato através do *bulk* polimérico desempenhando um papel benéfico em aplicações médicas e elétricas. Os filmes híbridos PDMSUr 2_35% e PDMSUr 4_35% foram utilizados para preparar corpos-de-prova para ensaios de adesão em vidro, titânio (Ti6Al4V) e aço inox (SS 316L). Também foi testada a adesão destes dois materiais produzidos com uma pequena quantidade de catalisador PWA, 1% em massa neste caso, o qual foi encontrado ser o mínimo teor de heteropoliácido necessário para a formação de um filme/coating transparente, porém mais quebradiço que aqueles produzidos com 35% PWA. Os testes de adesão em superfícies foram feitos por meio de um *pull-off-tester*, conforme descrito anteriormente, e os resultados obtidos da média de cinco corpos-de-prova estão mostrados na Figura 66.

Figura 66—Resultados de força de adesão após *pull-off-test* das amostras PDMSUr2_1%PWA, PDMSUr 2_35%PWA, PDMSUr 4_1%PWA e PDMSUr 4_35%PWA em vidro, aço e liga de titânio.

Fonte: Autoria própria

A partir dos gráficos mostrados na Figura 66, observa-se que a maior força de adesão experimentada pelos recobrimentos foi no substrato de vidro (máximo de 7 MPa para aquelas contendo 35%PWA e máximo de 3,3 MPa para aquelas contendo 1%PWA). Para superfícies metálicas os valores encontrados ficaram entre 0,9 MPa-1,5 MPa. É sabido que o APTES fornece os grupos silanol durante a hidrólise ácida na presença de catalisador e os grupos silanóis do vidro estão disponíveis para condensar em ligações covalentes Si-O-Si originando a ligação adesiva entre o filme e o substrato^{258; 259}. No caso dos substratos metálicos a quantidade molar de APTES não influenciou os valores de adesão; para o vidro uma pequena diferença foi observada. Após a limpeza dos substratos metálicos, uma fina camada de óxido cresce na superfície a qual contém grupos hidroxila (-OH) causados pelo contato com a umidade do ambiente ao qual o metal é exposto^{260; 261}. O mecanismo de adesão pode ser influenciado pela carga da superfície metálica, principalmente pelo óxido metálico positivamente carregado. Grupos silanóis que são carregados negativamente, quando em contato com a superfície positiva eles podem se ligar covalentemente através da ligação Si-O-M^{254; 260}, conforme ilustrado na Figura 67.

Figura 67–Esquema da ligação adesiva entre a PDMSUr/vidro e entre PDMSUr/substrato metálico (alumínio, no exemplo ilustrativo).

Fonte: Autoria própria

As hidroxiuretanos PDMSUr 2, 4 e 5 foram utilizadas na preparação de juntas adesivas em vidro- alumínio e vidro-vidro para ensaios de cisalhamento. Estas composições contêm diferentes quantidades molares de APTES e apresentaram diferenças em relação à adesão nos substratos mencionados. A Figura 68 mostra os resultados de cisalhamento apresentados pelas amostras de hidroxiuretanos PDMSUr 2, PDMSUr 4 e PDMSUr 5, sem PWA.

Figura 68 - Força de adesão das amostras PDMSUr 2, 4 e 5 obtidos por teste de cisalhamento de juntas em vidro/vidro e vidro/alumínio.

Fonte: Autoria própria

Como mostrado na Figura 68, a quantidade molar de APTES tem uma forte influência na adesividade da PDMSUr nos substratos, aumentando em 53% a força de adesão no vidro e de 48% em vidro/alumínio, em relação ao menor teor de APTES usado. Este comportamento é favorecido pela crescente densidade de silício hidrolisável ($-\text{SiOC}_2\text{H}_5$) fornecido pelos grupos aminosilanos terminais, que podem sofrer condensação com óxidos da superfície do metal formando ligações Si-O-Al ou ainda interagir não covalentemente com outros grupos polares e óxidos da superfície do metal. Como a composição PDMSUr 2 exerceu a maior força de adesão em ambas as juntas adesivas, esta foi utilizada para determinar a temperatura de utilização do adesivo por meio do teste de envelhecimento em juntas em vidro. O gráfico da Figura 69 mostra o perfil térmico do adesivo PDMSUr 2 submetido à quatro temperaturas. No gráfico estão apresentados os resultados de cisalhamento após envelhecimento.

Figura 69 - Resultados de adesão por cisalhamento após envelhecimento dos corpos-de-prova a 105 °C, 130 °C, 155 °C e 180 °C durante 10 dias em estufa.

Fonte: Autoria própria

A temperatura usual de cura do adesivo é de 60 °C e a força de adesão foi na ordem de 3 MPa. O objetivo desta avaliação é definir a temperatura adequada de uso, onde o adesivo não perca mais de 50% de algumas de suas propriedades mecânicas. Neste caso, o interesse recai sobre a manutenção das propriedades adesivas do material em função da temperatura. Até 160 °C o material manteve a propriedade de adesão aceitável (1,7 MPa-1,8 MPa), mas começa a ter perdas de propriedade em 180 °C (1 MPa). De acordo com as medidas de TGA

mostradas previamente, o material apresentou degradação térmica por volta dos 200 °C. Materiais siliconados em altas temperaturas sofrem oxidação, hidrólise e rearranjos das ligações siloxano (Tomer 2012). Compostos voláteis pequenos, como CO₂, por exemplo, podem levar à perda de propriedades físicas tais como adesividade observada nos ensaios de envelhecimento. Assim, pode-se concluir que o material híbrido PDMSUr 2 sem PWA pode ser utilizado como adesivo livre de solvente e com tempo de cura de 24 h a 60 °C assim como pode ser utilizado em temperatura máxima de 160 °C. A força de adesão (metais/vidro) dos materiais híbridos compósitos (aqueles contendo 35%PWA), a qual foi entre 5.0-7.0 MPa, comparada aos adesivos comerciais com base em silicones como LOCTITE® 5033™ (0,7 MPa/2.9 MPa) ou ADOS RTV Silicone (1,1 MPa) ou adesivos de poliuretana como PL® Premium Fast Grab (5,9 MPa) é cerca de 2 vezes maior que alguns silicones comerciais e comparável à adesivos de poliuretanas tradicionais^{262; 263}.

4.4.6 Cálculo de energia superficial - σ_s

Para a determinação da energia superficial (σ_s), várias medidas de ângulo de contato com diferentes líquidos foram feitas. Para cada líquido, com componentes dispersivos e não dispersivos conhecidos, foi calculado a média dos ângulos de contato determinados pelo goniômetro por meio de cálculo geométricos. De acordo com a equação de Young (1) há uma relação entre o ângulo de contato θ , a tensão superficial do líquido σ_l , a tensão interfacial sólido-líquido γ_{sl} e a energia superficial σ_s ²⁶⁴.

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos(\theta) \quad (3)$$

Para ser possível calcular a energia superficial a partir do ângulo de contato, a variável desconhecida γ_{sl} precisa ser determinada. O método Fowkes (2) é adequado para calcular a tensão interfacial com base na contribuição dos componentes dispersivo (apolar) σ^D e polar σ^P dos líquidos.

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}) \quad (4)$$

A Tabela 10 resume os ângulos de contato encontrados pelo método da gota séssil e as energias superficiais calculada para as os filmes híbridos de PDMSU 2_1% PWA, PDMSUr 2_35% PWA, PDMSUr 4_1% PWA e PDMSUr 4_35% PWA.

Tabela 10- Energia superficial calculada para os filmes de PDMSUr e ângulos de contato.

Amostra	Energia superficial σ_s (mN.m ⁻¹)	Ângulo de contato (θ)
PDMSUr 2_1% PWA	16,4±0,4	104,7±0,2
PDMSUr 2_35% PWA	16,1±1,1	104,3±0,4
PDMSUr 4_1% PWA	17,0±0,3	102,8±0,3
PDMSUr 4_35% PWA	18,6±0,2	103,3±0,2

Fonte: Autoria própria

As PDMSUr híbridas sintetizadas apresentaram superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato entre 102-104°, próximo ao polidimetilsiloxano puro (95-110°)^{265; 266}. Imagens das gotas de água utilizadas para as medidas dos ângulos de contato estão mostradas na Figura 70.

Figura 70 - Imagens das gotas (água) utilizadas para medir o ângulo de contato dos materiais híbridos PDMSUr.

Fonte: Autoria própria

A hidrofobicidade é inerente aos segmentos de PDMS e dependente do grupo funcional (-CH₃, -CF₃, -OCH₃, -CO₂CH₃, -Br) ligado à cadeia de silicone²⁶⁶. A quantidade de PWA ou IPDA na composição não afetou significativamente a energia superficial dos filmes híbridos, indicando uma repetibilidade da superfície entre as amostras. Então, isso indica que a

superfície deve estar dominada por grupos apolares da PDMSUr estando os grupos polares e o heteropoliácido em posições arranjadas no interior do polímero.

4.4.7 Microanálise por energia dispersiva - EDX

Para detectar os elementos composicionais das amostras de material híbrido PDMSUr, foi realizada microanálise de W, Si, O e C em pelo menos cinco regiões diferentes na superfície das amostras. A distribuição dos elementos C, Si, W e O é homogênea nas diferentes regiões, indicada pelo pequeno erro das medidas da Figura 71. Para a composição PDMSUr 2_1% PWA, o elemento tungstênio (W) não foi confiavelmente quantificado e para a amostra PDMSUr 4_1% PWA a porcentagem atômica de W foi menor que 0,7%. Entretanto, para as uretanas produzidas com 35% em massa de PWA, o elemento tungstênio foi mais facilmente quantificado indicando a presença deste polioxometalato nos primeiros microns do recobrimento. Na Figura 71 têm-se a quantificação, em porcentagem atômica dos elementos principais formadores da matriz PDMSUr e do segundo componente inorgânico adicionado, o PWA.

Figura 71 - Porcentagem atômica dos elementos Si, C, O, W presentes na superfície das amostras de PDMSUr quantificados por EDX.

Fonte: Autoria própria

4.4.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X - XPS

Filmes de hidroxiuretanos híbridos PDMSUr 2_1%, PDMSUr 2_35%, PDMSUr 4_1% e PDMSUr 4_35% foram preparados em cima de um substrato de vidro e analisados por XPS. Da mesma forma como nas hidroxiuretanos (PDMSUr 1 e PDMSUr 3) mostradas nos capítulos anteriores, as duas hidroxiuretanos híbridos PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 1% ou 35% de PWA incorporado apresentaram, no espectro de fotoelétrons de C1s, quatro picos distintos sendo um deles em 285 eV, o qual é atribuído às espécies de carbono da cadeia alifática (C^*-C)²¹⁴; dois picos por volta de 286-288 eV são provenientes de carbonos C^*-N , álcool C^*-OH e éter C^*-O-C ^{166; 167} e o pico com maior energia de ligação (em 289 eV) interpretado como o carbono resultante de espécies uretânicas ($-N-C^*O-O-$)¹⁶⁷. Os espectros de XPS na região do C1s das amostras PDMSUr 2_1%, PDMSUr 2_35%, PDMSUr 4_1% e PDMSUr 4_35% estão mostrados na Figura 72.

Figura 72 - Espectros de XPS ajustados na região de C1s das amostras de PDMSUr contendo 1 ou 35% de PWA.

Fonte: Autoria própria

Avaliando o espectro de N1s, duas espécies principais foram identificadas, as quais podem ser atribuídas à ligação uretânica em aproximadamente 400 eV e às espécies denitrogênio carregado positivamente ou interagindo por ligações de hidrogênio, com energia de ligação entre 401-402 eV^{267; 268; 269}. Aminas livres ocorrem em energias de ligação abaixo de 399 eV²⁶⁹ e não foram identificadas nos espectros dos materiais híbridos PDMSUr. Os espectros N1s das hidroxiuretananas híbridas estão exibidos na Figura 73.

Entre as amostras contendo 1 e 35%PWA notou-se que o sinal de espécies protonadas em 402 eV aumenta naquelas contendo 35%PWA, conforme pode ser visto Tabela 11. O heteropoliácido PWA pode interagir eletrostaticamente com aminas livres ou aminas não reagidas, levando ao surgimento dessas espécies protonadas observadas por XPS na superfície dos filmes híbridos^{223; 248; 270}. Com base na estrutura química proposta para a PDMSUr 2 (mostrada anteriormente na Figura 51) foi possível calcular a porcentagem atômica de C, N, O, e Si teórica esperada para essa amostra.

Figura 73 - Espectros de XPS ajustados na região de N1s das amostras de PDMSUr contendo 1 ou 35% de PWA.

Fonte: Autoria própria

Os valores teóricos e experimentais estão bastante próximos indicando uma boa correlação entre a estrutura esperada e aquela identificada por XPS. No caso da PDMSUr 4, na qual foi utilizada uma diamina (IPDA) como extensor de cadeia, considerou-se a seguinte sequência de segmentos na cadeia terminada por APTES: (-PDMS-IPDA-PDMS-IPDA-PDMS)_x-APTES. Com base nesta estrutura calcularam-se as porcentagens atômicas mostradas na Tabela 11.

O elemento tungstênio (W) proveniente do fosfotungstato foi identificado dentro da faixa de informação dada por XPS (10 nm da superfície) nos filmes híbridos em todas as composições, contendo 1% ou 35%. A porcentagem atômica deste elemento nas amostras com 1% ficou em torno de 0,1% e naquelas contendo 35% por volta de 2,3-2,7%. O duplete característico de W4f_{5/2} e W4f_{7/2} foi identificado nas quatro amostras (PDMSUr 2_1%, PDMSUr 2_35%, PDMSUr 4_1%, PDMSUr 4_35%) em energias de ligação aproximadas de 38 eV e 36 eV, respectivamente^{223; 271}. Esse duplete é devido ao W⁺⁶ que provém do ânion [PW₁₂O₄₀]³⁻ e, além disso, este duplete apresenta uma separação de 2,1 eV característica do estado de oxidação W⁺⁶²⁷².

Tabela 11 - Porcentagem atômica elementar teórica e experimental de C, N, Si e O das hidroxiuretanais híbridas PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 1% e 35%PWA. Também é mostrado as porcentagens de espécies protonadas e de ligações uretanais obtidas dos espectros de XPS.

Amostra	Elemento	%at. teórica	%at. Exp.	Amostra	Espécies protonadas (% at)	Uretana (% at)
PDMSUr 2	C	51,7	51,4±0,6	PDMSUr 2_1%	0,06	2,37
	N	2,3	2,1±0,06	PDMSUr 2_35%	0,67	1,45
	O	29,4	27,5±0,2			
	Si	16,4	16,5±0,3			
PDMSUr 4	C	56	59±0,24	PDMSUr 4_1%	0,05	2,35
	N	2,5	2,25±0,15	PDMSUr 4_35%	0,97	1,53
	O	26	22±0,3			
	Si	16	17±0,3			

Fonte: Autoria própria

O ajuste de curvas das amostras apresentadas na Figura 74 indica a presença de tungstênio reduzido, com W4f_{7/2} por volta de 35 eV²⁷³. Esse pico observado nas amostras contendo 35% PWA é produto da formação de espécies fotorreduzidas (W⁺⁵) geradas pela interação dos raios-x com a amostra contendo este componente fotocromico^{85; 88; 92}.

Figura 74 - Espectros de XPS ajustados na região de W4f das amostras de PDMSUr contendo 1 ou 35% de PWA.

Fonte: Autoria própria

O espectro de XPS na região de O1s para todas as amostras foi ajustado com três funções Gaussianas-Lorentzianas em energias de ligação em aproximadamente 530 eV/532 eV/534 eV as quais são contribuições dos grupos WO^*W , $\text{W}=\text{O}^*/\text{C}^*=\text{O}^*/\text{SiO}^*\text{Si}$ e CO^*C , respectivamente^{41; 167; 271}. Os ajustes de curva na região de 537-527 eV das amostras contendo 1% e 35% de ácido fosfotúngstico estão mostradas na Figura 75.

Figura 75 - Espectros de XPS ajustados na região de O1s das amostras de PDMSUr contendo 1 ou 35% de PWA.

Fonte: Autoria própria

4.5 Identificação de propriedades dos materiais híbridos PDMSUr

4.5.1 Demonstração de propriedade fotocromica

A fim de mostrar a propriedade fotocromica do material híbrido contendo o componente fotocromico PWA, foram preparados filmes de PDMSUr 35% em vidro, com 60 μ L de uma solução 12% em massa de amostra em dimetilacetamida. A Figura 76 mostra os espectros de absorção após 10 s, 30 s, 1 minuto, 2 minutos e 5 minutos de irradiação com luz UV. O filme apresentou alta transparência na região do visível (>95%) alterando para azul a sua coloração após irradiação. Essa mudança é refletida no espectro de absorção com duas bandas largas por volta de 500 nm (transições d-d) e 750 nm (transferência de carga intervalência - IVCT). A cor azul observada é decorrência da fotorredução do W^{+6} a $W^{+5.85; 88; 93}$.

Figura 76 - Resposta fotocromica do material híbrido contendo 35% em massa do componente fotocromico PWA, irradiado em diferentes tempos.

Fonte: Autoria própria

O aparecimento da cor azul e a transferência de carga intervalência mostra que a transferência de elétrons ocorre entre o substrato orgânico e o heteropoliânion, convertendo o heteropoliânion (W^{+6}) a heteropolyblue (W^{+5}) com simultânea oxidação do substrato orgânico^{83; 274}. A descoloração do filme foi acompanhada por medidas de absorbância (em 650 nm) pelo tempo, do filme contendo fosfotungstato fotorreduzido após 5 minutos de exposição à radiação UV. O tempo de descoloração é o tempo requerido para o espectro da amostra irradiada se tornar idêntico ao espectro da amostra não irradiada devido a re-oxidação do fosfotungstato pelo ar⁹³. A Figura 77 mostra a curva de decaimento da absorbância do filme irradiado em função do tempo. A amostra PDMSUr 2_35% levou aproximadamente 8 horas para perder totalmente a coloração.

Figura 77 - Curva de descoloração pelo tempo, da amostra PDMSUr 2_35% irradiada durante 5 minutos.

Fonte: Autoria própria

O processo de coloração-descoloração do filme de PDMSUr 2 contendo 35% de PWA pôde ser repetido pelo menos 10 vezes sem que o filme apresentasse degradação da propriedade fotocromica após cada ciclo de irradiação, conforme Figura 78. O material híbrido PDMSUr apresentou excelente reversibilidade fotocromica e alta resposta fotocromica.

Figura 78 – Ciclos de coloração-descoloração da amostra PDMSUr 2_35%.

Fonte: Autoria própria

4.5.2 Demonstração de propriedade anticorrosiva

Os materiais híbridos produzidos neste trabalho apresentaram algumas características que permitem a sua aplicação como um revestimento protetor à corrosão, como por exemplo, boa aderência em substratos metálicos, livres de poros²⁷⁵, hidrofóbicos²⁷⁶ além de serem ambientalmente amigáveis. Para efetivamente comprovar o efeito anti-corrosivo dos filmes híbridos, foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica em meio ácido, básico e em água do mar. A Figura 79 mostra estas curvas da amostra PDMSUr 2_35% PWA e do substrato metálico SS307.

Figura 79 – Curvas potenciodinâmicas comparativas do substrato e do substrato recoberto pelo filme de PDMSUr 2_35% em água do mar, solução alcalina e solução ácida.

Fonte: Autoria própria

Conforme o perfil das curvas de polarização apresentado pelo material metálico revestido pela PDMSUr e o aço puro, pode-se afirmar que o potencial de corrosão (E) ou o ponto de intersecção das curvas de polarização catódica e anódica foi deslocado para valores

mais positivos na escala de potencial (eixo x) quando a superfície metálica foi recoberta com o material híbrido. Esse comportamento foi observado para todas as soluções oxidativas utilizadas na análise e pode ser tentativamente explicado pela redução da disponibilidade de componentes essenciais à corrosão, como íons H^+ , água e oxigênio, exercido pela camada polimérica de PDMSUr, sendo uma barreira difusional na interface entre metal e meio oxidante. A densidade de corrente (J) atinge valores menores quando há o filme de PDMSUr fazendo a interface metal/eletrolito.

Segundo a literatura que os íons tungstato são inibidores de corrosão e têm sido investigados frequentemente em meios corrosivos, apresentando excelente proteção ativa. Os ânions tungstênio podem difundir para a interface líquido/filme e preencher locais com defeitos, passivando a superfície e evitando a corrosão do metal^{91; 152}. Ainda, é reportado na literatura que aminas orgânicas se encaixam na classe de inibidores de corrosão devido a sua adsorção na superfície do metal. Combinações com polioxometalatos na forma de sais orgânicos ($NH_3^+ \text{---} POM^-$) tem potencial para efeitos sinérgicos combinando a proteção catódica e um inibidor de oxidação²⁷⁷.

A resistência à corrosão de materiais metálicos usados em implantes dentais ou ortopédicos é uma questão importante na área de biomateriais. Esses implantes metálicos de grade biomédica, como titânio e suas ligas, estão em constante contato com o fluido fisiológico, que é rico em íons cloreto capazes de promover a oxidação do metal. Na cavidade oral, por exemplo, ocorre a corrosão galvânica²⁷⁸. Então, a fim de avaliar o comportamento do filme híbrido em meio fisiológico, procedeu-se com o mesmo experimento de corrosão descrito acima, porém em solução de Hanks. A Tabela 12 resume os valores de potencial de corrosão e corrente de corrosão, retirados dos gráficos mostrados acima, na Figura 79, e os resultados expressados pelo filme recobrindo uma superfície de Ti6Al4V, em meio fisiológico.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*EIS*) têm sido amplamente utilizada na investigação da performance e o grau de degradação de revestimentos devido as informações que dela é possível extrair²⁷⁹. Estímulos externos ou propriedades intrínsecas que influenciam na condutividade elétrica de um material como, por exemplo a presença de camadas protetivas, podem ser estudados por *EIS*. A Figura 80 apresenta os gráficos típicos de *EIS* (*Bode* e *Nyquist*) das amostras PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 35% de PWA após 12 horas de exposição a solução salina NaCl 3,5%. O gráfico de *Bode* relaciona o módulo da impedância $|Z|$ em função da frequência e pode ser expresso também em função do ângulo de

fase (θ), enquanto o de *Nyquist* tem na abscissa a parte real (componentes resistivos) e na ordenada a parte imaginária da impedância (componentes capacitivos).

Tabela 12 - Relação dos potenciais ($E_{corrosão}$) e corrente de corrosão ($J_{corrosão}$) do aço com e sem camada de PDMSUr 2_35%

		SS307	Ti6Al4V	PDMSUr 2_35% PWA
$E_{Corrosão}$	Básico	-0.33 V	-	0.0087 V
	Ácido	-0.30 V	-	0.164 V
	Água do mar	-0.29 V	-	-0.11 V
	Hanks	-	-0,42 V	-0,49 V
$J_{corrosão}$	Básico	0.43 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	-	0.008 $\mu\text{A.cm}^{-2}$
	Ácido	14 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	-	0.0021 $\mu\text{A.cm}^{-2}$
	Água do mar	0.15 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	-	0.013 $\mu\text{A.cm}^{-2}$
	Hanks		1.85 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	0.0225 $\mu\text{A.cm}^{-2}$

Fonte: Autoria própria

Do gráfico de Bode é possível extrair a informação de que após 12 horas de imersão das amostras em solução salina, estas apresentaram duas constantes de tempo. Duas constantes de tempo indicam que o eletrólito permeou através de defeitos ou trincas no filme e uma dupla camada capacitiva foi formada²⁸⁰. Ainda do gráfico de Bode pode-se qualitativamente inferir sobre a performance do filme, sendo que uma interseção da curva de fase (θ) com a curva do módulo da impedância ($|Z|$) na parte intermediária do gráfico indica que os filmes de PDMSUr apresentaram performance protetiva intermediária a muito boa. Considerando que o ângulo de fase (θ) é uma medida da defasagem da corrente (I) em relação ao potencial (E) e calculado pela fórmula: $\theta = \text{tg}^{-1}(X_c/R)$, quando o ângulo de defasagem for grande, a reatância X_c também será. Sendo X_c uma componente do plano complexo, esta variável está diretamente relacionada à impedância ($|Z|$), dada pela fórmula: $Z^2 = R^2 + X_c^2$. Ângulos de defasagem maiores correspondem à módulos de impedância também maiores, como se observa no gráfico de Bode da Figura 80. Do gráfico de Nyquist é possível extrair a frequência na qual a impedância do sistema se reduz à metade de seu valor original. Para a amostra PDMSUr 2_35% a frequência foi de 716 Hz e para a mostra PDMSUr 4_35% foi de 88 Hz.

Os correspondentes módulos de impedância encontrados nas respectivas frequências foram de $|Z| = 1,17\text{E}5 \Omega.\text{cm}^{-2}$ e $|Z| = 1,96\text{E}6\Omega.\text{cm}^{-2}$, para PDMSUr 2_35% e PDMSUr 4_35%, respectivamente. Sendo a espessura dos filmes por volta de 40 μm para ambas as

amostras, a diferença de uma ordem de grandeza na resistência do material pode estar relacionada à composição química, uma vez que as duas composições são ligeiramente diferentes. Entretanto, ambos os filmes híbridos apresentaram excelentes propriedades anticorrosiva sendo bons candidatos à aplicação como revestimentos de metais para uso em meios agressivos como meio ácido e água do mar, além de poderem ser aplicados em superfícies metálicas para aplicação na biomedicina.

Figura 80 - Gráficos de Bode (abaixo) e Nyquist (acima) obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras PDMSUr 2_35% e PDMSUr 4_35%.

Fonte: Autoria própria

4.5.3 Demonstração de propriedade bacteriostática

Nesta etapa do trabalho, avaliaram-se as propriedades no âmbito biológico, como adesão de bactérias e tecidos e assim obter informações a respeito da biocompatibilidade do novo material sintetizado e sinalizar mais uma possibilidade de aplicação. A primeira etapa na patogênese de infecções em implantes e próteses é a adesão em superfícies seguida da produção de biofilme bacteriano²⁸¹. A habilidade de adesão de *E.coli* e *L.casei* nos coatings de PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 1% e 35% de PWA foi avaliada durante 4 horas de contato, tendo sido a cinética de crescimento bacteriano acompanhada pela medida da absorbância da solução pelo tempo. A Unidade Formadora de Colônia (UFC) determinada pelo método do microplate é uma medida indireta dada pela absorbância da solução, posteriormente convertida à UFC. As curvas de crescimento após a extração das células com PBS estão apresentadas na Figura 81.

Figura 81–Cinética de crescimento bacteriano *E.coli* e *L.casei* acompanhada por 24 horas e 48 horas, respectivamente, após 4 horas de contato nos filmes de PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 1 ou 35% de PWA. Os gráficos da parte direita mostram a curva cinética de crescimento das soluções de lavagem (rinse) das amostras.

Fonte: Autoria própria

A cinética de crescimento de *E.coli* mostrada nos gráficos da Figura 81, revela um crescimento bacteriano pelo tempo, conforme é dado indiretamente pela absorbância convertida em número de colônias por mL (CFU/mL), nas amostras PDMSUr 2_1% e PDMSUr 4_1%, assim como nos controles (SS316L e Ti6Al4V). O crescimento bacteriano observado é referente às bactérias aderidas na superfície dos filmes e que após vórtex e ultrassom, foram removidas e estavam saudáveis para o crescimento em condições adequadas de nutrientes e temperatura. Estes são típicas curvas cinéticas contemplando três fases: a fase de adaptação (fase lag), fase de crescimento exponencial (fase log) e se mantém na fase estacionária. Já as amostras contendo 35% de PWA não apresentaram crescimento de *E.coli* após o processo de remoção das células, indicando uma não pré-disponibilidade dos filmes PDMSUr 2_35% e PDMSUr 4_35% à adesão de *E.coli*.

Um agente “bacteriostático” é aquele que previne ou inibe a multiplicação bacteriana, *i.e.*, mantém os microrganismos na fase estacionária de crescimento, sem matar as células²⁸²²⁸³. Quando se analisou a solução de PBS utilizada para lavar as amostras e remover células fracamente aderidas, se observou que para todas as composições e controles as bactérias permaneceram vivas. Isso significa que os *coatings* não apresentam propriedade bactericida e sim um efeito bacteriostático inibindo a adesão inicial de bactérias na superfície do substrato revestido e seguido da multiplicação e formação do biofilme. Os ensaios com padrão *E.coli* mostraram que a quantidade de PWA na matriz polimérica teve influência na adesão desta bactéria aos filmes, visto que os filmes feitos com 1% de PWA apresentaram adesão.

A adesão de bactérias às superfícies sólidas artificiais é governada principalmente por interações de grande alcance de van der Waals e interações eletrostáticas entre a superfície sólida e a célula bacteriana²⁸⁴. Esse efeito não aderente pode ser decorrência das múltiplas cargas negativas apresentadas pelo heteropoliácido²⁸⁵, que está localizado nos primeiros 10 nm da interface filme/ar e foi detectado por XPS. O espectro de W mostrou dois picos de fotoemissão correspondentes às energias de ligação características de W4f_{7/2} e W4f_{5/2} em 36,7 e 38,7 eV, respectivamente^{286; 287}. Considerando a *E.coli* uma bactéria Gram-negativa e carregada superficialmente por cargas negativas²⁸⁸, as interações eletrostáticas no sistema são repulsivas devido ao fato que ambos PWA e *E.coli* são naturalmente negativos. Como a maioria das bactérias carrega uma carga superficial negativa²⁸⁴, a adesão de bactérias é desencorajada em superfícies negativamente carregadas²⁸⁹.

A fixação das células bacterianas no primeiro estágio da formação de biofilme é influenciada pelas propriedades da superfície incluindo hidrofobicidade, energia livre superficial, carga da superfície (interações eletrostáticas e Van der Waals) e potencial Zeta²⁹⁰. *L.casei* é uma bactéria Gram-positiva com uma camada de peptidoglicano rígida e espessa a qual é relativamente hidrofílica²⁹¹. As superfícies de PDMSUr apresentaram características hidrofóbicas, de acordo com os cálculos de energia superficial e ângulo de contato. Sendo assim, as contribuições físicas e fatores químicos das superfícies dos coatings podem ter desempenhado um papel relevante na adesão de *L.casei*, mas o mecanismo de colonização permanece obscuro. Eppailard e colaboradores estudaram a adesão de bactérias Gram-negativas em superfícies hidrofóbicas e super hidrofóbicas, observando um efeito repelente a redução do número de células aderentes²⁹². No sistema estudado neste trabalho, os filmes preveniram a adesão de ambas as culturas bacterianas com certa vantagem em relação aos substratos de Ti6Al4V e SS316L não recobertos pelo filme polimérico, os quais apresentaram adesão.

Tem sido mostrado que adesão bacteriana em superfícies é um processo multifatorial²⁹³. O fator dominante (por exemplo, rugosidade, molhabilidade, hidrofobicidade) irá depender da influência de um número de parâmetros. Um fator importante à retenção de microrganismos em superfícies é a topografia da superfície^{294; 295}. Tem-se hipotetizado que as bactérias aderem e são retidas mais em superfícies rugosas que em superfícies lisas devido a grande área superficial disponível para a agregação, proteção de forças cisalhantes e mudanças químicas que causam interações físico-químicas preferenciais^{294; 296}

A rugosidade é um parâmetro bi-dimensional da superfície de um material, a qual é frequentemente caracterizada por valores de rugosidade média (R_a , desvio médio do perfil de altura)²⁹⁵. Os filmes de PDMSUr tiveram o seu parâmetro R_a determinado por microscopia confocal e os resultados foram entre 0,077 μm -0,150 μm e maiores que 0,20 μm para os substratos puros. Medilanski *et al* demonstraram que a adesão microbiana em superfícies lineares foi mínima em $R_a=0,16 \mu\text{m}$ ²⁹⁷. Todas as amostras apresentaram superfícies mais lisas que os substratos de SS316L ou Ti6Al4V. A Figura 82 mostra as imagens de microscopia confocal dos filmes de PDMSUr em substratos de SS316L, utilizadas na determinação da rugosidade das amostras.

Figura 82 - Imagens de microscopia confocal das amostras de PDMSUr 2 e PDMSUr 4 contendo 1% ou 35% de PWA

Fonte: Autoria própria

4.5.4 Demonstração de citotoxicidade e citocompatibilidade

As fotos da Figura 83 são imagens de fluorescência de células de fibroblastos corados e aderidos nos substratos de PDMSUr. Células de osteoblasto também são coradas da mesma forma e apresentam a mesma cor do núcleo (azul) e do citoplasma (vermelho). Os osteoblastos aderidos nos filmes apresentaram tamanho de núcleo entre 15-30 μm , em boa concordância com a literatura²⁹⁸. As células de fibroblastos também estão espalhadas nas superfícies e nas amostras PDMSUr 4 apresentaram uma interligação entre células através do citoplasma; as células têm tamanho de núcleo entre 25-50 μm ²⁹⁹.

Figura 83– Células de fibroblastos aderidas na superfície dos filmes de PDMSUr após 24 horas de contato. Os núcleos estão corados em azul e o citoplasma em vermelho. As imagens foram feitas com ampliação de 200X e a barra de escala corresponde a 50 μm .

Fonte: Autoria própria

Os osteoblastos foram encontrados nas superfícies das amostras em menor número que fibroblastos e em número não muito maior que nos controles. Nenhuma diferença significativa foi observada entre as diferentes composições dos materiais híbridos, uma vez que o componente principal na cadeia é o PDMS o qual apresenta biocompatibilidade, já bem descrito na literatura^{300; 301; 302}. A densidade de células de fibroblastos e osteoblastos ($\text{cel}.\text{mm}^{-2}$) foi calculada com base nas imagens de microscopia óptica, como aquelas mostradas na Figura 84. Os gráficos de barra com as densidades calculadas para os dois tipos e tecidos estão representados na Figura 85. A densidade de células de fibroblastos nos filmes de PDMSUr ficou na faixa de $450\text{-}700 \text{ cels}.\text{mm}^{-2}$ e a densidade de osteoblastos entre $250\text{-}350 \text{ cels}.\text{mm}^{-2}$.

Figura 84– Imagens de microscopia óptica de células de osteoblastos aderidas nos filmes de PDMSUr.

Fonte: Autoria própria

A adesão de células do tecido conectivo é comumente influenciada pela fibronectina, proteína excretada por fibroblastos. Estudos mostram a presença de fibronectina nos sítios de adesão formados por fibroblastos e essa glicoproteína foi proposta ser um componente integral destes sítios de adesão especializados^{303; 304}. É reportado na literatura que proteínas grandes, como fibronectina, adsorvem em superfícies hidrofóbicas (contendo majoritariamente ou exclusivamente grupos metila) e hidrofílicas (contendo grupos hidroxila)³⁰⁵. Apesar de o material apresentar características hidrofóbicas mais acentuadas, ainda há grupos polares na superfície, como hidroxilas e grupos éter, de acordo com dados de XPS. Outras propriedades dos revestimentos incluindo a composição química, molhabilidade, dureza e rugosidade desempenham um papel importante na adesão de tecidos. Sendo assim

apesar do mecanismo de adesão nestes substratos não estar bem definido, os filmes híbridos sintetizados neste trabalho apresentaram relevante citocompatibilidade, não maior que os biometais SS316L e Ti6Al4V.

Figura 85 - Densidade de células de osteoblastos e fibroblastos calculadas pela média de 5 regiões na amostra.

Fonte: Autoria própria

A biocompatibilidade dos filmes híbridos produzidos foi avaliada pela metodologia de coloração WST-1. A contagem de célula em cada poço contendo o substrato recoberto pela PDMSUr está apresentado na Figura 86.

Figura 86 – Biocompatibilidade das PDMSUr em comparação com o controle positivo (PC) e o controle negativo (NC). Para cada amostra foi feita uma diluição de 2 vezes.

Fonte: Autoria própria

A média de viabilidade de célula apresentada pelos filmes híbridos ficou entre 70 e 100%. De maneira geral, os filmes não foram significativamente diferentes do controle negativo (NC, sem HEMA), exceto pelos controles positivos PC e a amostra PDMSUr 2_35% não diluída. Sendo assim, os materiais híbridos propostos neste trabalho não apresentaram citotoxicidade, de acordo com especificações da norma ISO 10993-5, a qual considera um material tóxico quando a redução de células viáveis é maior que 30%.

6 CONCLUSÕES

As uretanas híbridas livres de isocianato e derivadas de PDMS (PDMSUr) desenvolvidas neste trabalho foram produzidas de uma forma muito mais ambientalmente amigável que as tradicionais poliuretanas produzidas pelo uso de isocianato. O processo de síntese aqui apresentado segue uma direção de grande importância e extensivamente explorada: o uso ou reciclagem do CO₂. A fixação de dióxido de carbono no anel epóxi foi um método apropriado para a produção de um precursor bis-ciclocarbonato (CCPDMS). Reagindo o precursor ciclocarbonato com diferentes aminas, uma série de hidroxietananas foi produzida. Condições brandas de temperatura e tempo reacional foram utilizadas. As hidroxietananas híbridas foram comprovadamente ser adequadas à utilização como revestimentos e/ou adesivos em diferentes superfícies. A força de adesão apresentada por esses materiais em superfícies metálicas de uso biomédico, como SS316L e Ti6Al4V, e ainda em superfícies vítreas, variando entre 2 MPa e 7 MPa. Esses resultados foram compatíveis com produtos comerciais de composição semelhante. Devido a sua composição molecular singular, as PDMSUr foram preparadas como um material sem poros e resistentes à decomposição por hidrólise das ligações uretanas. Ainda, os filmes de PDMSUr apresentaram boa citocompatibilidade e comportamento bacteriostático frente à adesão de bactérias Gram positiva (*L.casei*) e Gram-negativa (*E.coli*). Adicionalmente, foi produzida uma hidroxietanana biomimética derivada de PDMS e terminada por grupos catecóis provenientes de um componente das proteínas adesivas de mariscos. Essa uretana biomimética foi capaz de se depositar em superfícies metálicas, modificando características superficiais dos substratos, como energia livre superficial.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2014**. Geneva, 2014, 4 p. (Relatório técnico)
- ² D'ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 35, p. 6058-6082, 2010.
- ³ BECKMAN, E. J. Green chemical processing using CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1598-1602, 2003.
- ⁴ OLIVEIRA, André Belo. **Análise prospectiva da utilização de uma usina como plataforma para uma biorefinaria**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado)- Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2010.
- ⁵ DARENSBOURG, D. J. Making plastics from carbon dioxide: salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2388-2410, 2007.
- ⁶ SAKAKURA, T.; CHOI, J.-C.; YASUDA, H. Transformation of carbon dioxide. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2365-2387, 2007.
- ⁷ ROKICKI, G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 2, p. 259-342, 2000.
- ⁸ KATHALEWAR, M. S.; JOSHI, P.B.; SABNIS, A.S.; MALSHE, V.C. Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 3, n. 13, p. 4110-4129, 2013.
- ⁹ FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L.; LEYKIN, A.; BIRUKOVA, O.; POTASHNIKOVA, R. Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. **PU Magazine** v. 10, n. 4, p. 2-9, 2013.
- ¹⁰ WEBSTER, D. C. Cyclic carbonate functional polymers and their applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 1, p. 77-86, 2003.
- ¹¹ BOYER, A.; CLOUTET, E.; TASSAING, T.; GADENNE, B.; ALFOS, C. Solubility in CO₂ and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: towards novel precursors for polyurethane synthesis. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2205-2213, 2010.
- ¹² KOSSOY, A. **State and Trends of the Carbon Market Report 2011**. Washington: Westland Printers, 2010. 78 p. (Relatório técnico)
- ¹³ HERNANDEZ, R.; WEKSLER, J.; PADSALGIKAR, A.; RUNT, J. Microstructural organization of three-phase polydimethylsiloxane-based segmented polyurethanes. **Macromolecules**, v. 40, n. 15, p. 5441-5449, 2007.
- ¹⁴ ION, A.; PARVULESCU, V.; JACOBS, P.; DE VOS, D. Synthesis of symmetrical or asymmetrical urea compounds from CO₂ via base catalysis. **Green Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 158-161, 2007.

- ¹⁵ INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Tracking industrial energy efficiency and CO₂ emissions. In support of the G8 plan of action : energy indicators.** International Energy Agency. Paris, France. 1v, 2007.
- ¹⁶ SANKAR, M.; TARTE, N. H.; MANIKANDAN, P. Effective catalytic system of zinc-substituted polyoxometalate for cycloaddition of CO₂ to epoxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1-2, p. 217-222, 2004.
- ¹⁷ YASUDA, H. ; HE, L-N.; SAKAKURA, T.; HU, C. Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide catalyzed by polyoxometalate: the remarkable effects of metal substitution. **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 1, p. 119-122, 2005.
- ¹⁸ AHMADI, F.; TANGESTANINEJAD, S.; MOGHADAM, M.; MIRKHANI, V.; MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; KHOSROPOUR, A.R. Electron-deficient tin(IV)tetraphenylporphyrin perchlorate: A highly efficient catalyst for chemical fixation of carbon dioxide. **Polyhedron**, v. 32, n. 1, p. 68-72, 2012.
- ¹⁹ EMMONS, A. H. **Process for making alkylene carbonates.** US 3535342 A, 20 out. 1970.
- ²⁰ MAIS, F.J.; BUYSCH, H.J.; MENDOZA-FROHN, C.; KLAUSENER, A. **Process for the preparation of alkylene carbonates.** US 5391767 A, 21 fev. 1995.
- ²¹ ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; TOMMASI, I. Direct synthesis of organic carbonates by oxidative carboxylation of olefins catalyzed by metal oxides: developing green chemistry based on carbon dioxide. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 14, n. 12, p. 799-802, 2000.
- ²² KOMURA, H.; YOSHINO, T.; ISHIDO, Y. Synthetic studies by the use of carbonates, II. an easy method of preparing cyclic carbonates of polyhydroxy compounds by transesterification with ethylene carbonate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 46, n. 2, p. 550-553, 1973.
- ²³ RENGA, J.M.; PERIANA-PILLAI, R. A. **Preparation of cyclic carbonates.** US 4331604 A, 25 maio. 1982.
- ²⁴ ALBERTSON, A.C.; SJOLING, M. Homopolymerization of 1,8 dioxan-2-one to high molecular weight poly(trimethylene carbonate). **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 29, n. 1, p. 43-54, 1992.
- ²⁵ SAREL, S.; POHORYLES, L. A. The stereochemistry and mechanism of reversible polymerization of 2,2-disubstituted 1,3-propanediol carbonates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 17, p. 4596-4599, 1958.
- ²⁶ SAREL, S.; POHORYLES, L. A.; BEN-SHOSHAN, R. Organic carbonates. IV.1a,b,c factors affecting formation of homologous cyclic carbonates. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 24, n. 12, p. 1873-1878, 1959.
- ²⁷ MARQUIS., H. K. E. T. Cyclic organic carbonates serve as solvent and reactive diluents. **Coatings World**, v. 2, n. 3, p. 38-40, 1997.
- ²⁸ GARCIA, D. A.; SULLIVAN, T. M.; O'NEILL, D. M. Materials science: the biocompatibility of dental implant materials measured in an animal model. **Journal of Dental Research**, v. 60, n. 1, p. 44-49, 1981.
- ²⁹ NODELMAN, N. H. **Polyurea rim systems having improved flow properties and containing an organic cyclic carbonate.** US 5149458 A, 22 set. 1992.

- ³⁰ LEYKIN, A.; BEILIN, D.; BIRUKOVA, O.; FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L. Nonisocyanate Polyurethanes Based on Cyclic Carbonates: Chemistry and Application. Review. **Journal Scientific Israel - Technological Advantages**, v. 11, n. 3-4, p. 160-190, 2009.
- ³¹ COOPER, J. F.; MYRI, L. **Catalytic process for producing alkylene carbonates**. US 2773070 A, 04 dez. 1956.
- ³² JIN, L.; HUANG, Y.; JING, H.; CHANG, T.; YAN, P. Chiral catalysts for the asymmetric cycloaddition of carbon dioxide with epoxides. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 19, n. 16, p. 1947-1953, 2008.
- ³³ DARENSBOURG, D. J.; MONCADA, A. I.; WEI, S.-H. Aliphatic polycarbonates produced from the coupling of carbon dioxide and oxetanes and their depolymerization via cyclic carbonate formation. **Macromolecules**, v. 44, n. 8, p. 2568-2576, 2011.
- ³⁴ KIM, S. C.; KIM, Y. H.; LEE, Y.; YOON, D. Y.; SONG, B. K. Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 49, n. 1-4, p. 75-78, 2007.
- ³⁵ SUN, J.; FUJITA, S.-I.; ARAI, M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 15, p. 3490-3497, 2005.
- ³⁶ KIM, M. R.; KIM, H. S.; HA, C. S.; PARK, D. W.; LEE, J. K. Syntheses and thermal properties of poly(hydroxy)urethanes by polyaddition reaction of bis(cyclic carbonate) and diamines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. 11, p. 2735-2743, 2001.
- ³⁷ ROKICKI, G.; JEZEWSKI, P. Polycarbonates from cyclic carbonates, carbanions, and dihalo compounds. **Polymer Journal**, v. 20, n. 6, p. 499-509, 1988.
- ³⁸ ROKICKI, G.; PAWLICKI, J.; KURAN, W. Poly(ether-carbonate)s from diphenolates, cyclic carbonates, and dihalo Compounds. **Polymer Journal**, v. 17, n. 3, p. 509-516, 1985.
- ³⁹ TAMAMI, B.; SOHN, S.; WILKES, G. L. Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 2, p. 883-891, 2004.
- ⁴⁰ PARZUCHOWSKI, P. G.; JURCZYK-KOWALSKA, M.; RYSZKOWSKA, J.; ROKICKI, G. Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 3, p. 2904-2914, 2006.
- ⁴¹ 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. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, n. 46, p. 24334-24343, 2014.
- ⁴² COTTER, R. J.; WHELAN, J. J. M. **Multiple cyclic carbonate polymers**. US 3072613 A, 8 jan. 1963.
- ⁴³ HANADA, K.; KIMURA, K.; TAKAHASHI, K.; KAWAKAMI, O.; URUNO, M. **Five-membered cyclocarbonate polysiloxane compound and process for preparation of same**. US 20120232289 A1, 13 set. 2012.
- ⁴⁴ VOGDANIS, L.; HEITZ, W. Carbon dioxide as a monomer, 3. The polymerization of ethylene carbonate. **Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**, v. 7, n. 9, p. 543-547, 1986.

- ⁴⁵ VOGDANIS, L.; MARTENS, B.; UCHTMANN, H.; HENSEL, F.; HEITZ, W. Synthetic and thermodynamic investigations in the polymerization of ethylene carbonate. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 191, n. 3, p. 465-472, 1990.
- ⁴⁶ GUELCHER, S. A. Biodegradable polyurethanes: synthesis and applications in regenerative medicine. **Tissue Engineering Part B: Reviews**, v. 14, n. 1, p. 3-17, 2008.
- ⁴⁷ NIMA, R.; MOSHAVERINIA, A.; WASIKIEWICZ, J.M.; PAUL, D.; WILKS, M.; MILLAR, M.; VADGAMA, P. Development of bacterially resistant polyurethane for coating medical devices. **Biomedical Materials**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2012.
- ⁴⁸ KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 6, p. 915-1015, 2007.
- ⁴⁹ CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 10, p. 1068-1133, 2009.
- ⁵⁰ GORNA, K.; GOGOLEWSKI, S. Biodegradable porous polyurethane scaffolds for tissue repair and regeneration. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 79A, n. 1, p. 128-138, 2006.
- ⁵¹ GEORGE, S.; NAIR, P. D. Permselectivity of nonporous polyurethane membranes for immunoisolation. I. The influence of hydrogen bonding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 10, p. 1949-1954, 1999.
- ⁵² TOMITA, H.; SANDA, F.; ENDO, T. Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, n. 21, p. 3678-3685, 2001.
- ⁵³ CHANG, T. C.; WU, K. H. Characterization and degradation of some silicon-containing polyimides. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, n. 1, p. 161-168, 1998.
- ⁵⁴ CLARSON, S.J.; OWEN, M.J.; SMITH, S. D.; VAN DYKE, M.; BROOK, M.; MABRY, J. **Progress in silicones and silicone-modified materials**. Washington: Oxford University Press, 2013. 196 p.
- ⁵⁵ TIAN, X.; CHEN, Q.; SONG, L.; WANG, Y.; LI, H. Formation of alkali resistant PDMS-TiO₂-SiO₂ hybrid coatings. **Materials Letters**, v. 61, n. 22, p. 4432-4434, 2007.
- ⁵⁶ FIDDES, L. K.; RAZ, N.; SRIGUNAPALAN, S.; TUMARKAN, E.; SIMMONS, C. A.; WHEELER, A.R.; KUMACHEVA, E. A circular cross-section PDMS microfluidics system for replication of cardiovascular flow conditions. **Biomaterials**, v. 31, n. 13, p. 3459-3464, 2010.
- ⁵⁷ HERGENROTHER, R. W.; WABERS, H.D.; COOPER, S.L. Effect of hard segment chemistry and strain on the stability of polyurethanes: in vivo biostability. **Biomaterial**, v. 14, n. 6, p. 449-58, 1993.
- ⁵⁸ WU, Y.; ZHAO, Q.; ANDERSON, J. M.; HILTNER, A.; LODOEN, G.A.; PAYET, C. R. Effect of some additives on the biostability of a poly(etherurethane) elastomer. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 25, n. 6, p. 725-739, 1991.
- ⁵⁹ PARK, J. H.; PARK, K. D.; BAE, Y. H. PDMS-based polyurethanes with MPEG grafts: synthesis, characterization and platelet adhesion study. **Biomaterials**, v. 20, n. 10, p. 943-953, 1999.

- ⁶⁰ LE GAC, P.Y.; CHOQUEUSE, D.; MELOT, D. Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore condition. **Polymer Testing**, v. 32, n. 8, p. 1588-1593, 2013.
- ⁶¹ PEGORETTI, A.; FAMBRI, L.; PENATI, A.; KOLARIK, J. Hydrolytic resistance of model poly(ether urethane ureas) and poly(ester urethane ureas). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, n. 3, p. 577-586, 1998.
- ⁶² PETER, D.; GUY, E. Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1455-1464, 2007.
- ⁶³ NANOTECH INDUSTRIES. Green Polyurethane™. catálogo. Daly City, 1.v, 2015.
- ⁶⁴ FIGOVSKY, O. L. **Hybrid nonisocyanate polyurethane network polymers and composites formed therefrom**. US 6120905 A, 19 set. 2000.
- ⁶⁵ MAMEDE JOSÉ, N.; ALMEIDA PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- ⁶⁶ JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- ⁶⁷ GUO, Y.; COLON, L. A. A Stationary phase for open tubular liquid chromatography and electrochromatography using sol-gel technology. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 15, p. 2511-2516, 1995.
- ⁶⁸ SFORÇA, M. L.; YOSHIDA, I. V. P.; NUNES, S. P. Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane. **Journal of Membrane Science**, v. 159, n. 1-2, p. 197-207, 1999.
- ⁶⁹ COLLINSON, M. Analytical applications of organically modified silicates. **Microchimica Acta**, v. 129, n. 3-4, p. 149-165, 1998.
- ⁷⁰ POPALL, M.; ANDREI, M.; KAPPEL, J.; KRON, J.; OLMA, K.; OLSOWSKI, B. ORMOCERs as inorganic-organic electrolytes for new solid state lithium batteries and supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 10-11, p. 1155-1161, 1998.
- ⁷¹ SCHMIDT, H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, n. 1-3, p. 681-691, 1985.
- ⁷² SURIVET, F.; PASCAULT, J.P. Organic-inorganic hybrid materials. 1. Hydrolysis and condensation mechanisms involved in alkoxysilane-terminated macromonomers. **Macromolecules**, v. 25, n. 17, p. 4309-4320, 1992.
- ⁷³ ELANANY, M.; SELVAM, P.; YOKOSUKA, T.; TAKAMI, S.; KUBO, M.; IMAMURA, A.; MIYAMOTO, A. A quantum molecular dynamics simulation study of the initial hydrolysis step in sol-gel process. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 7, p. 1518-1524, 2003.
- ⁷⁴ CARBONNEAU, C.; FRANTZ, R.; DURAND, J.O.; GRANIER, M.; LANNEAU, G.F.; CORRIU, R.J. P. Studies of the hydrolysis of ethyl and tert-butyl phosphonates covalently bonded to silica xerogels. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 540-545, 2002.
- ⁷⁵ CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, n. 13-14, p. 1420-1436, 1996.

- ⁷⁶ FIGOVSKY, O.; SHAPOVALOV, L.; BUSLOV, F. Ultraviolet and thermostable non-isocyanate polyurethane coatings. **Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions**, v. 88, n. 1, p. 67-71, 2005.
- ⁷⁷ BOONSTRA, A. H.; MEEUWSEN, T.P.M.; BAKEN, J.M.E.; ABEN, G.V.A. A two-step silica sol-gel process investigated with static and dynamic light-scattering measurements. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 109, n. 2-3, p. 153-163, 1989.
- ⁷⁸ IZUMI, Y. Hydration/hydrolysis by solid acids. **Catalysis Today**, v. 33, n. 4, p. 371-409, 1997.
- ⁷⁹ MOSA, J.; DURÁN, A.; APARICIO, M. Epoxy-polystyrene-silica sol-gel membranes with high proton conductivity by combination of sulfonation and tungstophosphoric acid doping. **Journal of Membrane Science**, v. 361, n. 1-2, p. 135-142, 2010.
- ⁸⁰ ANYUSHIN, A. V.; SMOLENTSEV, A.I.; MAINICHEV, D.A.; VICENT, C.; GUSHCHIN, A. L.; SOKOLOV, M. N.; FEDIN, V.P. Synthesis and characterization of a new Keggin anion: [BeW₁₂O₄₀]₆. **Chemical Communications**, v. 50, n. 65, p. 9083-9085, 2014.
- ⁸¹ BARDIN, B. B.; BORDAWEKAR, S.V.; NEUROCK, M.; DAVIS, R.J. Acidity of keggins-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10817-10825, 1998.
- ⁸² CORONADO, E.; GÓMEZ-GARCÍA, C. J. Polyoxometalate-based molecular materials. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 273-296, 1998.
- ⁸³ FENG, W.; ZHANG, T.R.; LU, R.; ZHAO, Y.Y.; YAO, J.N. Photochromic behavior of nanocomposite hybrid films of finely dispersed phosphotungstic acid particles into polyacrylamide. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 5, p. 1045-1048, 2003.
- ⁸⁴ TRETINNIKOV, O. N.; SUSHKO, N. I. Preparation and photochromic properties of nanocomposites based on chemically cross-linked polyvinyl alcohol and phosphotungstic acid. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 85, n. 12, p. 2177-2182, 2011.
- ⁸⁵ CHEN, C.; LEI, P.; JI, H.; MA, W.; ZHAO, J. Photocatalysis by titanium dioxide and polyoxometalate/TiO₂ cocatalysts. Intermediates and mechanistic study. **Environmental Science Technology**, v. 38, n. 1, p. 329-337, 2004.
- ⁸⁶ PAPACONSTANTINOU, E.; HISKIA, A. Photochemistry and photocatalysis by polyoxometalates. **Polyoxometalate Molecular Science**, v. 98, p.381-416, 2003.
- ⁸⁷ YAMASE, T.; TAKABAYASHI, N.; KAJI, M. Solution photochemistry of tetrakis(tetrabutylammonium) decatungstate(VI) and catalytic hydrogen evolution from alcohols. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 5, p. 793-799, 1984.
- ⁸⁸ ULLAH, S.; ACUÑA, J. J. S.; PASA, A. A.; BILMES, S.A.; VELA, M. E.; BENITEZ, G.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Photoactive layer-by-layer films of cellulose phosphate and titanium dioxide containing phosphotungstic acid. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 111-120, 2013.
- ⁸⁹ SANCHEZ, C.; RIBOT, F.; LEBEAU, B. Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 35-44, 1999.
- ⁹⁰ LAKSHMINARAYANA, G.; NOGAMI, M. Synthesis and characterization of proton conducting inorganic-organic hybrid nanocomposite membranes based on mixed PWA-PMA-TEOS-GPTMS-

H₃PO₄-APTES for H₂/O₂ Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14540-14550, 2009.

⁹¹ LI, D.; WANG, F.; YU, X.; WANG, J.; LIU, Q.; YANG, P.; HE, Y.; WANG, Y.; ZHANG, M. Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 3, p. 302-309, 2011.

⁹² PAPACONSTANTINO, E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. **Chemical Society Reviews**, v. 18, p. 1-31, 1989.

⁹³ FERREIRA-NETO, E. P.; ULLAH, S.; DE CARVALHO, F.L.S.; DE SOUZA, A.L.; OLIVEIRA JR, M.; SCHNEIDER, J.F.; MASCARENHAS, Y.P.; JORGE JR, A.M.; RODRIGUES-FILHO, U.P. Preparation, characterization and photochromic behavior of phosphotungstic acid-ormosil nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 410-421, 2015.

⁹⁴ THOMAS, T. H.; KENDRICK, T. C. Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres. **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 7, n. 3, p. 537-549, 1969.

⁹⁵ GELEST INCORPORATION. **Silane coupling agents**. Catálogo. Morrisville, 1991. 55 p.

⁹⁶ PEÑA-ALONSO, R.; RUBIO, F.; RUBIO, J. The Role of γ -aminopropyltriethoxysilane (γ -APS) on thermal stability of TEOS-PDMS ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 77-85, 2005.

⁹⁷ JEON, H. T.; JANG, M.K.; KIM, B.K.; KIM, K.H. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, n. 1-3, p. 559-567, 2007.

⁹⁸ WEISS, C. M.; WEISS, A. **Principles and practice of implant dentistry**. New York: MOSBY, 2001. 406 p.

⁹⁹ PIATTELLI, A.; SCARANO, A.; PIATTELLI, M.; VAIA, E.; MATARASSO, S. Hollow implants retrieved for fracture: a light and scanning electron microscope analysis of 4 Cases. **Journal of Periodontology**, v. 69, n. 2, p. 185-189, 1998.

¹⁰⁰ ISIDOR, F. Mobility assessment with the periotest system in relation to histologic findings of oral implants. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 13, n. 3, p. 377-383, 1998.

¹⁰¹ FÜRST, M. M.; SALVI, G. E.; LANG, N.P.; PERSSON, G. R. Bacterial colonization immediately after installation on oral titanium implants. **Clinical Oral Implants Research**, v. 18, n. 4, p. 501-508, 2007.

¹⁰² SCHIERHOLZ, J. M.; BEUTH, J. Implant infections: a haven for opportunistic bacteria. **Journal of Hospital Infection**, v. 49, n. 2, p. 87-93, 2001.

¹⁰³ HALL-STOODLEY, L.; COSTERTON, J. W.; STOODLEY, P. Bacterial biofilms: from the Natural environment to infectious diseases. **Nature Reviews Microbiology**, v. 2, n. 2, p. 95-108, 2004.

¹⁰⁴ SONG, F.; REN, D. Stiffness of cross-linked poly(dimethylsiloxane) affects bacterial adhesion and antibiotic susceptibility of attached cells. **Langmuir**, v. 30, n. 34, p. 10354-10362, 2014.

¹⁰⁵ CHARACKLIS, W. G. Bioengineering report: fouling biofilm development: a process analysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, n. 2, p. 309-347, 2009.

- ¹⁰⁶ FLEMMING, H.C.; WINGENDER, J. The biofilm matrix. **Nature Reviews Microbiology**, v. 8, n. 9, p. 623-633, 2010.
- ¹⁰⁷ RENNER, L. D.; WEIBEL, D. B. Physicochemical regulation of biofilm formation. **MRS bulletin / Materials Research Society**, v. 36, n. 5, p. 347-355, 2011.
- ¹⁰⁸ COSTERTON, J. W.; CHENG, K. J.; GEESEY, G. G.; LADD, T. I.; NICKEL, J. C.; DASGUPTA, M.; MARRIE, T. J. Bacterial biofilms in nature and disease. **Annual Review of Microbiology**, v. 41, n. 1, p. 435-464, 1987.
- ¹⁰⁹ MCCLLAINE, J. W.; FORD, R. M. Reversal of flagellar rotation is important in initial attachment of escherichia coli to glass in a dynamic system with high and low ionic strength buffers. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 3, p. 1280-1289, 2002.
- ¹¹⁰ VIGEANT, M. A. S.; FORD, R.M.; WAGNER, M.; TAMM, L. K. Reversible and irreversible adhesion of motile escherichia coli cells analyzed by total internal reflection aqueous fluorescence microscopy. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 6, p. 2794-2801, 2002.
- ¹¹¹ SONI, K.; BALASUBRAMANIAN, A.K.; BESKOK, A.; PILLAI, S.D. Zeta potential of selected bacteria in drinking water when dead, starved, or exposed to minimal and rich culture media. **Current Microbiology**, v. 56, n. 1, p. 93-97, 2008.
- ¹¹² HYDE, F. W.; ALBERG, M.; SMITH, K. Comparison of fluorinated polymers against stainless steel, glass and polypropylene in microbial biofilm adherence and removal. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 19, n. 2, p. 142-149, 1997.
- ¹¹³ HOFFMAN-KIM, D.; MITCHEL, J. A.; BELLAMKONDA, R. V. Topography, cell response, and nerve regeneration. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 203-231, 2010.
- ¹¹⁴ VOLLE, C.B.; FERGUSON, M. A.; AIDALA, K.E.; SPAIN, E.M.; NÚÑEZ, M.E.. Spring constants and adhesive properties of native bacterial biofilm cells measured by atomic force microscopy. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 67, n. 1, p. 32-40, 2008.
- ¹¹⁵ MARTIN, P. Wound healing-aiming for perfect skin regeneration. **Science**, v. 276, n. 5309, p. 75-81, 1997.
- ¹¹⁶ SMITH, D. C. Dental implants: materials and design considerations. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 6, n. 2, p. 106-117, 1993.
- ¹¹⁷ KIM, T.I.; JANG, J.H.; KIM, H.W.; KNOWLES, J.C.; KU, Y. Biomimetic approach to dental implants. **Current Pharmaceutical Design**, v. 14, n. 22, 2008.
- ¹¹⁸ YEUNG, S. C. H. Biological basis for soft tissue management in implant dentistry. **Australian Dental Journal**, v. 53, p. S39-S42, 2008.
- ¹¹⁹ LOPEZ, J.C.R. R.; FREIRE, F.M.; DALAPICULA, S.S.; CONZ, M.B.; VIDIGAL JR, G. M.. Respostas do tecido ósseo à carga mecânica. **Implantnews**. v. 5, p. 633-636, 2008.
- ¹²⁰ SEIFALIAN, A. M.; SALACINSKI, H.J.; TIWARI, A.; EDWARDS, A.S.B.; BOWALD, S.; HAMILTON, G. In vivo biostability of a poly(carbonate-urea)urethane graft. **Biomaterials**, v. 24, n. 14, p. 2549-2557, 2003.
- ¹²¹ MATHUR, A. B.; COLLIER, T.O.; KAO, W. J.; WIGGINS, M.; SCHUBERT, M. A.; HILTNER, A.; ANDERSON, J.M. In vivo biocompatibility and biostability of modified polyurethanes. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 36, n. 2, p. 246-257, 1997.

- ¹²² HERGENROTHER, R. W.; XUE-HAI, Y.; COOPER, S. L. Blood-contacting properties of polydimethylsiloxane polyureaurethanes. **Biomaterials**, v. 15, n. 8, p. 635-640, 1994.
- ¹²³ SALTA, M. WHARTON, J.M.; STOODLEY, P.; DENNINGTON, S.P.; GOODES, L.R.; WERWINSKI, S.; MART, U.; STOKES, R.K. Designing biomimetic antifouling surfaces. **Philosophical transactions of the Royal Society. Series A**, v. 368, p. 4729-4754, 2010.
- ¹²⁴ VULLEV, V. I. From biomimesis to bioinspiration: what's the benefit for solar energy conversion applications? **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 5, p. 503-508, 2011.
- ¹²⁵ SHEN, Y.X.; SABOE, P.O.; SINES, I.T.; ERBAKAN, M.; KUMAR, M. Biomimetic membranes: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 359-381, 2014.
- ¹²⁶ YE, Q.; ZHOU, F.; LIU, W. Bioinspired catecholic chemistry for surface modification. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 4244-4258, 2011.
- ¹²⁷ WAITE, J. H. Adhesion à la moule. **Integrative and Comparative Biology**, v. 42, n. 6, p. 1172-1180, 2002.
- ¹²⁸ XU, C.; Xu, K.; GU, H.; ZHENG, R.; LIU, H.; ZHANG, X.; GUO, Z.; XU, B. Dopamine as a robust anchor to immobilize functional molecules on the iron oxide shell of magnetic nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 32, p. 9938-9939, 2004.
- ¹²⁹ XIE, J.; XU, C.; XU, Z.; HOU, Y.; YOUNG, K.L.; WANG, S.X.; POURMAND, N.; SUN, S. Linking hydrophilic macromolecules to monodisperse magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles via trichloro-s-triazine. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 23, p. 5401-5403, 2006.
- ¹³⁰ BALLWEG, T.; NIQUE, S. **Dialkoxy- or dihydroxyphenyl radicals containing silanes, adhesives produced therefrom and method for producing silanes and adhesives**. US 20110288252 A1, 24 nov. 2011.
- ¹³¹ WAITE, J. H.; QIN, X. Polyphosphoprotein from the adhesive pads of mytilus edulis. **Biochemistry**, v. 40, n. 9, p. 2887-2893, 2001.
- ¹³² YU, M.; DEMING, T. J. Synthetic polypeptide mimics of marine adhesives. **Macromolecules**, v. 31, n. 15, p. 4739-4745, 1998.
- ¹³³ YU, M.; HWANG, J.; DEMING, T. J. Role of L-3,4-dihydroxyphenylalanine in mussel adhesive proteins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 24, p. 5825-5826, 1999.
- ¹³⁴ LEE, B.P.; DALSIN, J.F.; MESSERESMITH, P.B. Synthesis and gelation of DOPA-modified poly(ethylene glycol) hydrogels. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1038-1047, 2002.
- ¹³⁵ LEE, H.; LEE, B. P.; MESSERSMITH, P. B. A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos. **Nature**, v. 448, n. 7151, p. 338-341, 2007.
- ¹³⁶ LEE, H.; DELLATORE, S.M.; MILLER, W.M.; MESSERSMITH, P. B. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426-430, 2007.
- ¹³⁷ MOSER, J.; PUNCHIHEWA, S.; INFELTA, P.P.; GRAETZEL, M. Surface complexation of colloidal semiconductors strongly enhances interfacial electron-transfer rates. **Langmuir**, v. 7, n. 12, p. 3012-3018, 1991.
- ¹³⁸ PATTERSON, R. K. Automated pregl-dumas technique for determining total carbon, hydrogen, and nitrogen in atmospheric aerosols. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 605-609, 1973.

- ¹³⁹ CASTELETTI, L. C.; FERNANDES, F.A.P.; TAKEYA, G.S.; PICON, C. A.; TREMILIOSI-FILHO, G. Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420 depositado por processos variados de aspersão térmica. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 87-90, 2010.
- ¹⁴⁰ ISAACS, H. S.; LOOI, Y. M.; DE WIT, J. H. W. Behavior of laser welded steel in chloride solution studied using difference imaging. **Corrosion Science**, v. 49, n. 1, p. 53-62, 2007.
- ¹⁴¹ DI BELLA, G.; GALTIERI, G.; POLLICINO, E.; BORSELLINO, C. Mechanical characterization of adhesive joints with dissimilar substrates for marine applications. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 41, p. 33-40, 2013.
- ¹⁴² CALÓ, V.; NACCI, A.; MONOPOLI, A.; FANIZZI, A. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts. **Organic Letters**, v. 4, n. 15, p. 2561-2563, 2002.
- ¹⁴³ KIHARA, N.; HARA, N.; ENDO, T. Catalytic activity of various salts in the reaction of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and carbon dioxide under atmospheric pressure. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 58, n. 23, p. 6198-6202, 1993.
- ¹⁴⁴ PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. **Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data**. 4 ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. 433 p.
- ¹⁴⁵ WANG, FENG. **Polydimethylsiloxane modification of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas**. 1998. 210 f. Tese (Ph.D) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute, 1998.
- ¹⁴⁶ WANG, W. J.; PERNG, L.H.; HSIUE, G.H.; CHANG, F.C. Characterization and properties of new silicone-containing epoxy resin. **Polymer**, v. 41, n. 16, p. 6113-6122, 2000.
- ¹⁴⁷ CHAZALVIEL, J. N.; RODRIGUES-FILHO, U. P. On the νSiO infrared absorption of polysiloxane films. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 11, p. 3918-3921, 2012.
- ¹⁴⁸ TSAO, M.W.; PFEIFER, K.H.; RABOLT, J.F. Formation and characterization of self-assembled films of thiol-derivatized poly(dimethylsiloxane) on gold. **Macromolecules**, v. 30, n. 19, p. 5913-5919, 1997.
- ¹⁴⁹ ENESCU, D.; HAMCIUC, V.; PRICOP, L.; HAMAIDE, T.; HARABAGIU, V.; SIMIONESCU, B.C. Polydimethylsiloxane-modified chitosan I. Synthesis and structural characterisation of graft and crosslinked copolymers. **Journal of Polymer Research**, v. 16, n. 1, p. 73-80, 2009.
- ¹⁵⁰ CHERDOUD-CHIHANI, A.; MOUZALI, M.; ABADIE, M. J. M. Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA systems by FTIR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 13, p. 2033-2051, 2003.
- ¹⁵¹ COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: MEYERS, R.A. (Ed.) **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: John Wiley, 2000. v. 12, p. 10815-10837.
- ¹⁵² NOGUEIRA, RODRIGO. **Obtenção e caracterização de poliuretanos sem o uso de isocianatos (NIPU) e com fixação de CO_2** . 2010. 113 f. Tese (Doutorado em físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ¹⁵³ ZHU, Z.; EINSET, A.G.; YANG, C.Y.; CHEN, W.X.; WNEK, G.E. Synthesis of polysiloxanes bearing cyclic carbonate side chains. Dielectric properties and ionic conductivities of lithium triflate complexes. **Macromolecules**, v. 27, n. 15, p. 4076-4079, 1994.

- ¹⁵⁴ GOMES, C.R.; FERREIRA, D. M.; CONSTANTINO, C.J. L.; GONZALEZ, E.R.P. Selectivity of the cyclic carbonate formation by fixation of carbon dioxide into epoxides catalyzed by Lewis bases. **Tetrahedron Letters**, v. 49, p. 6878-6881, 2008.
- ¹⁵⁵ BROCAS, A.L.; CENDEJAS, G.; CAILLOL, S.; DEFFIEUX, A.; CARLOTTI, S. Controlled synthesis of polyepichlorohydrin with pendant cyclic carbonate functions for isocyanate-free polyurethane networks. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 12, p. 2677-2684, 2011.
- ¹⁵⁶ JOKI-KORPELA, F.; PAKKANEN, T. T. Incorporation of polydimethylsiloxane into polyurethanes and characterization of copolymers. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 8, p. 1694-1708, 2011.
- ¹⁵⁷ FOUSSAIER, O.; MENETRIER, M.; VIDEAU, J.J.; DUGET, E. Polydimethylsiloxane-based ORMOSIL microstructure: correlation with compressive behavior. **Materials Letters**, v. 42, n. 5, p. 305-310, 2000.
- ¹⁵⁸ MONTAUDO, G.; MONTAUDO, M.S.; PUGLISI, C.; SAMPERI, F. Molecular weight distribution of poly(dimethylsiloxane) by combining matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry with gel-permeation chromatography fractionation. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 9, n. 12, p. 1158-1163, 1995.
- ¹⁵⁹ AGILENT TECHNOLOGIES. **An introduction to gel permeation chromatography and size exclusion chromatography**: catálogo. Shropshire, 2014. 32 p.
- ¹⁶⁰ PATHAK, S. S.; SHARMA, A.; KHANNA, A. S. Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 2, p. 206-216, 2009.
- ¹⁶¹ SHUKLA, S. K.; TWARI, R.K.; RANJAN, A.; SAXENA, A.K.; MATHUR, G.N. Some thermal studies of polysilanes and polycarbosilanes. **Thermochimica Acta**, v. 424, n. 1-2, p. 209-217, 2004.
- ¹⁶² HARMS, C.; WILHELM, M.; GRATHWOHL, G. Influence of PDMS chain length on proton conductivity in polysiloxane based membranes for HT-PEMFC application. **Journal of Membrane Science**, v. 383, n. 1-2, p. 135-143, 2011.
- ¹⁶³ CHUANG, F.S.; TSI, H.Y.; CHOW, J.D.; TSEN, W.C.; SGU, Y.C.; JANG, S.C. Thermal degradation of poly(siloxane-urethane) copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1753-1761, 2008.
- ¹⁶⁴ GRASSIE, N.; MACFARLANE, I. G. The thermal degradation of polysiloxanes-I. Poly(dimethylsiloxane). **European Polymer Journal**, v. 14, n. 11, p. 875-884, 1978.
- ¹⁶⁵ PERRUCHOT, C.; KHAN, M. A.; KAMITSIS, A.; ARMES, S.P.; WATTS, J.F.; WERNE, T. V.; PATTEN, T.E. XPS characterisation of core-shell silica-polymer composite particles synthesised by atom transfer radical polymerisation in aqueous media. **European Polymer Journal**, v. 40 n. 9 p. 2129-2141, 2004.
- ¹⁶⁶ BRIGGS, G. B. E. D. High resolution XPS of organic polymers: the scienta ESCA300 database. **Journal of Chemical Education**, v. 70 n. 1, p.A25, 1993.
- ¹⁶⁷ QUEIROZ, D. P.; BOTELHO DO REGO, A. M.; DE PINHO, M. N. Bi-soft segment polyurethane membranes: Surface studies by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1-2, p. 239-244, 2006.

- ¹⁶⁸ ZHANG, H.; CHEN, H.; SHE, Y.; ZHENG, X.; PU, J. Anti-yellowing property of polyurethane improved by the use of surface-modified nanocrystalline cellulose. **BioResources**, v. 9, n. 1, p.673-684, 2014.
- ¹⁶⁹ PELAGADE, S.; SINGH, N. L.; SHAH, S.; QURESHI, A.; RANE, R. S.; MUKHERJEE, S.; DESHPANDE, U. P.; GANESAN, V.; SHRIPATHI, T. Surface free energy analysis for bipolar pulsed argon plasma treated polymer films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 208, n. 1, p. 1-8, 2010.
- ¹⁷⁰ NADIMPALLI, S.P.V.; SETHURAMAN, V. A.; DALAVI, S.; LUCHT, B.; CHON, M.J.; SHENOY, V.B.; GUDURU, P.R. Quantifying capacity loss due to solid-electrolyte-interphase layer formation on silicon negative electrodes in lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 215, p. 145-151, 2012.
- ¹⁷¹ MCARTHUR, S.; MISHRA, G.; EASTON, C. **Applications of XPS in biology and biointerface analysis**. New York: Springer, 2014. 326 p.
- ¹⁷² NOHRA, B.; CANDY, L.; BLANCO, J.F.; RAOUL, Y.; MOULOUGUI, Z. Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic medium. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 6, p. 1125-1133, 2012.
- ¹⁷³ ENDO, T. General mechanisms in ring-opening polymerization. In: DUBOIS, P.; COULEMBIER, O.; RAQUEZ, J.M.(Ed.). **Handbook of ring-opening polymerization**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. p.53-63.
- ¹⁷⁴ VAN HOLEN, J. **Process using a cyclic carbonate reactant and beta-hydroxyurethanes thereby obtained**. US 20040236119 A1, 25 nov. 2004.
- ¹⁷⁵ VALKO, J. T. **Beta-hydroxy urethane low temperature curing agents**. US 5250164 A, 05 ut. 1993.
- ¹⁷⁶ LIMA, E. C. D.; SOUZA, C.C.; SOARES, R.O.; VAZ, B.G.; EBERLIN, M.N.; DIAS, A.G.; COSTA, P.R.R. DBU as a catalyst for the synthesis of amides via aminolysis of methyl esters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 2186-2190, 2011.
- ¹⁷⁷ MATSUO, J.; NAKANO, S.; SANDA, F.; ENDO, T. Ring-opening polymerization of cyclic carbonates by alcohol-acid catalyst. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 36, n. 14, p. 2463-2471, 1998.
- ¹⁷⁸ RICHTER, H. W.; WADDELL, W. H. Mechanism of the oxidation of dopamine by the hydroxyl radical in aqueous solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 16, p. 5434-5440, 1983.
- ¹⁷⁹ SCHWEIGERT, N.; ZEHNDER, A. J. B.; EGGEN, R. I. L. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals. **Environmental Microbiology**, v. 3, n. 2, p. 81-91, 2001.
- ¹⁸⁰ ROKICKI, G.; PIOTROWSKA, A. A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols. **Polymer**, v. 43, n. 10, p. 2927-2935, 2002.
- ¹⁸¹ SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Boca Raton: CRC, 1998. 288 p.
- ¹⁸² OCHIAI, B.; INOUE, S.; ENDO, T. One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes from bisepoxide, carbon dioxide, and diamine. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 24, p. 6613-6618, 2005.

- ¹⁸³ DEMURA, M.; YOSHIDA, T.; HIROKAWA, T.; KUMAKI, Y.; AIZAWA, T.; BITTER, I.; TÓTH, I. Interaction of dopamine and acetylcholine with an amphiphilic resorcinarene receptor in aqueous micelle system. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 15, n. 5, p. 1367-1370, 2005.
- ¹⁸⁴ CAMARA, F.; BENHYAYA, S.; BESSE, V.; BOUTEVIN, G.; AUVERGNE, R.; BOUTEVIN, B.; CAILLOL, S. Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 55, p. 17-26, 2014.
- ¹⁸⁵ XIONG, X.; SHU-XIN, Q.; YU-MEI, L. Synthesis and characterization of dopamine graft compound N-methacryloyl 3,4-dihydroxyl-phenylamine. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 419, p. 1204, 2013.
- ¹⁸⁶ BORDER, C. L.; CRAIK, D. J.; SHEHAN, B. P. ¹³C and ²H NMR studies of the molecular flexibility of phenylethylamine and amphetamine derivatives. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 222-230, 1993.
- ¹⁸⁷ HUCZYŃSKI, A. FT-IR, ¹H, ¹³C NMR, ESI-MS and semiempirical investigation of the structures of Monensin phenyl urethane complexes with the sodium cation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 110, p. 285-290, 2013.
- ¹⁸⁸ MCCABE, R. W.; TAYLOR, A. Synthesis of novel polyurethane polyesters using the enzyme candida antarctica lipase B. **Green Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 151-155, 2004.
- ¹⁸⁹ HOEBBEL, D.; NACKEN, M.; SCHMIDT, H. A NMR Study on the hydrolysis, condensation and epoxide ring-opening reaction in sols and gels of the system glycidoxypropyltrimethoxysilane-water-titaniumtetraethoxide. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 169-179, 1998.
- ¹⁹⁰ SEGURA-AGUILAR, J.; METODIEWA, D.; BAEZ, S. The possible role of one-electron reduction of aminochrome in the neurodegenerative process of the dopaminergic system. **Neurotoxicity Research**, v. 3, n. 2, p. 157-165, 2001.
- ¹⁹¹ FOPPOLI, C.; COCCIA, R.; CÍNI, C.; ROSEI, M.A. Catecholamines oxidation by xanthine oxidase. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 1334, n. 2-3, p. 200-206, 1997.
- ¹⁹² MESSERSMITH, P. B.; BLACK, K.C.L.; YI, J.; RIVERA, J.G. **Multifunctional Metal Nanoparticles Having A Polydopamine-Based Surface and Methods of Making and Using the Same**. US 20120237605 A1, 20 set. 2012.
- ¹⁹³ RIBENA, D. **Dopamine modification of interfaces between polymers and metals**. 2012. 128 f. Tese (Doutorado). Department of Chemical Engineering and Chemistry, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2012.
- ¹⁹⁴ GAUTROT, J. E.; HODGE, P.; HELLIWELL, M.; RAFTERY, J.; CUPERTINO, D. Synthesis of electron-accepting polymers containing phenanthra-9,10-quinone units. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 24, p. 4148-4156, 2009.
- ¹⁹⁵ LIU, S. X.; KIM, J.T. Application of kevin-voigt model in quantifying whey protein adsorption on polyethersulfone using QCM-D. **Journal of the Association for Laboratory Automation**, v. 14, n. 4, p. 213-220, 2009.
- ¹⁹⁶ SAUERBREY, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. **Zeitschrift für Physik**, v. 155, n. 2, p. 206-222, 1959.

- ¹⁹⁷ LEE, H.; SCHERER, N. F.; MESSERSMITH, P. B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 35, p. 12999-13003, 2006.
- ¹⁹⁸ VEGA-ARROYO, M.; LEBRETON, P.R.; RAJH, T.; ZAPOL, P. Density functional study of the TiO₂-dopamine complex. **Chemical Physics Letters**, v. 406, n. 4-6, p. 306-311, 2005.
- ¹⁹⁹ WU, S.; KUANG, H.; MENG, F.; WU, Y.; LI, X.; JING, X.; HUANG, Y. Facile preparation of core cross-linked micelles from catechol-containing amphiphilic triblock copolymer. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 30, p. 15348-15356, 2012.
- ²⁰⁰ LUO, B.; WANG, X.; WANG, Y.; LI, L. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric loss. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 2, p. 510-519, 2014.
- ²⁰¹ SNYDER, R. G.; HSU, S. L.; KRIMM, S. Vibrational spectra in the C-H stretching region and the structure of the polymethylene chain. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 34, n. 4, p. 395-406, 1978.
- ²⁰² CLEMENTS, J. H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 4, p. 663-674, 2003.
- ²⁰³ DUDLEY, J. P.; ZIMMERMAN, R. L.; HILLMAN, K. M. **Method of preparing an aliphatic polyurea spray elastomer system**. US 6013755 A, 11 jan. 2000.
- ²⁰⁴ CRAVER, C.D.; CARRAHER, C. E. Polymer science and technology. In: CRAVER, C.D.; CARRAHER, C.E. (Ed). **Journal of Applied Polymer Science**. London: Elsevier, 2000. 1042 p.
- ²⁰⁵ STANCIU, A.; AIRINEI, A.; TIMPU, D.; LOANID, A.; IOAN, C.; BULACOVSHI, V. Polyurethane/polydimethylsiloxane segmented copolymers. **European Polymer Journal**, v. 35, n. 11, p. 1959-1965, 1999.
- ²⁰⁶ NING, L.; DE-NING, W.; SHENG-KANG, Y. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer. **Macromolecules**, v. 30, n. 15, p. 4405-4409, 1997.
- ²⁰⁷ PEÑA-ALONSO, R.; RUBIO, F.; RUBIO, J. Study of the hydrolysis and condensation of γ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 2, p. 595-603, 2007.
- ²⁰⁸ SOCRATES, G. Infrared characteristic group frequencies: tables and charts. **Journal of Chemical Education**, v. 72, n. 4, p. A93, 1995.
- ²⁰⁹ YILGÖR, E.; YILGÖR, İ.; YURTSEVER, E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. **Polymer**, v. 43, n. 24, p. 6551-6559, 2002.
- ²¹⁰ ALL, S. A. E. Investigations on the electrical and structural properties of electron-beam irradiated polyurethane. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 6014-6019, 2007.
- ²¹¹ OU, D. L.; SEDDON, A. B. Near- and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 210, n. 2-3, p. 187-203, 1997.
- ²¹² PALOMINO, L. E. M.; PÁSZTI, Z.; AOKI, I.V.; MELO, H.G. Comparative investigation of the adhesion of Ce conversion layers and silane layers to a AA 2024-T3 substrate through mechanical and electrochemical tests. **Materials Research**, v. 10, p. 399-406, 2007.

- ²¹³ FENTON, D. E.; HELLIER, P. C. Acyclic mononuclear and macrocyclic dinuclear silver(I) complexes of Schiff base ligands derived from N,N-bis(2-aminoalkyl)-2-phenylethylamines. **Inorganica Chimica Acta**, v. 198–200, p. 577-581, 1992.
- ²¹⁴ WAGNER, C. D.; MUILENBERG, G. E. **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy** : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1979. 190 p.
- ²¹⁵ DATTA, M.; MATHIEU, H. J.; LANDOLT, D. Characterization of transpassive films on nickel by sputter profiling and angle resolved AES/XPS. **Applications of Surface Science**, v. 18, n. 3, p. 299-314, 1984.
- ²¹⁶ FARDAD, M. A. Catalysts and the structure of SiO₂ sol-gel films. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 7, p. 1835-1841, 2000.
- ²¹⁷ PAGLIARO, M.; PALMISANO, G.; BOURHIS, E.L.; CIRIMINNA, R.; ILHARCO, L.M.; FIDALGO, A. Enhanced mechanical properties in organofluorosilica thin films. **Journal of Nanomaterials**, v. 2008, p.1-5, 2008.
- ²¹⁸ ŠTANGAR, U. L.; GROŠELJ, N.; OREL, B.; COLOMBAN, P. Structure of and interactions between P/SiWA keggins nanocrystals dispersed in an organically modified electrolyte membrane. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 12, p. 3745-3753, 2000.
- ²¹⁹ AL-NAMIE, I.; IBRAHIM, A. A.; HASSAN, M. F. Study the mechanical properties of epoxy resin reinforced with silica (quartz) and alumina particles. **Iraqi journal of mechanical and material engineering** , v. 11, n. 3, p. 486-506, 2011.
- ²²⁰ TÖRÖK, B.; MOLNÁR, Á.; BALOGH, N.; KIRICSI, I.; PÁLINKÓ, I.; HORVÁTH, L. Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redox transformation of H₄[SiMo₁₂O₄₀] in electrophilic reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 158, n. 1-2, p. L17-L25, 1997.
- ²²¹ POPA, A.; SASCA, V.; KISS, E.E.; MARINKOVIC-NEDUCIN, R.; BOROKOV, M.T.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ, I. Studies in structural characterization of silica-heteropolyacids composites prepared by sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 3, p. 465-470, 2010.
- ²²² PITO, D.S.; MATOS, I.; FONSECA, I.; RAMOS, A.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. Methoxylation of alpha-pinene over heteropolyacids immobilized in silica. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, p. 140–146, 2010.
- ²²³ ZHANG, W.; ZHAO, Q.; LIU, T.; GAO, Y.; LI, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, F.; FAN, X. Phosphotungstic acid immobilized on amine-grafted graphene oxide as acid/base bifunctional catalyst for one-pot tandem reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 4, p. 1437-1441, 2014.
- ²²⁴ WANG, X.S.; HUANG, Y.B.; LIN, Z.J.; CAPO, R. Phosphotungstic acid encapsulated in the mesocages of amine-functionalized metal-organic frameworks for catalytic oxidative desulfurization. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 31, p. 11950-11958, 2014.
- ²²⁵ STAITI, P.; FRENI, S.; HOCEVAR, S. Synthesis and characterization of proton-conducting materials containing dodecatungstophosphoric and dodecatungstosilic acid supported on silica. **Journal of Power Sources**, v. 79, n. 2, p. 250-255, 1999.
- ²²⁶ INOUE, T.; UMA, T.; NOGAMI, M. Performance of H₂/O₂ fuel cell using membrane electrolyte of phosphotungstic acid-modified 3-glycidoxypentyl-trimethoxysilanes. **Journal of Membrane Science**, v. 323, n. 1, p. 148-152, 2008.

- ²²⁷ HASIK, M.; PRON, A.; POŻNICZEK, J.; BIELAŃSKI, A.; PIWOWARSKA, Z.; KRUCZALA, K.; DZIEMBAJ, R. Physicochemical and catalytic properties of polyaniline protonated with 12-molybdophosphoric acid. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 90, n. 14, p. 2099-2106, 1994.
- ²²⁸ IZUMI, Y.; ONO, M.; KITAGAWA, M.; YOSHIDA, M.; URABE, K. Silica-included heteropoly compounds as solid acid catalysts. **Microporous Materials**, v. 5, n. 4, p. 255-262, 1995.
- ²²⁹ TSYGANENKO, A. A.; STOROZHEVA, E.N.; MANOILOVA, O.V.; LESAGE, T.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.C. Brønsted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids. **Catalysis Letters**, v. 70, n. 3-4, p. 159-163, 2000.
- ²³⁰ ARICÒ, A. S.; BAGLIO, V.; ANTONUCCI, V. **Membranes for energy conversion**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 275 p.
- ²³¹ JENKINS, S.; JACOB, K. I.; KUMAR, S. The effect of hydrogen bonding on the physical and mechanical properties of rigid-rod polymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 38, n. 23, p. 3053-3061, 2000.
- ²³² ABOUZAHR, S.; WILKES, G. L. Structure property studies of polyester- and polyether-based MDI-BD segmented polyurethanes: Effect of one vs. two stage polymerization conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, n. 9, p. 2695-2711, 1984.
- ²³³ SWIFT, G. Acrylic (and Methacrylic) Acid Polymers. In: MATYJASZEWSKI, K. (Ed). **Encyclopedia of polymer science and technology**. New York: John Wiley, 2002. p. 211-234.
- ²³⁴ MARTEN, F. L. Vinyl Alcohol Polymers. In: **Encyclopedia of polymer science and technology**. New York: John Wiley, 1985. p. 167-198.
- ²³⁵ BLACKWELL, J.; GARDNER, K. H. Structure of the hard segments in polyurethane elastomers. **Polymer**, v. 20, n. 1, p. 13-17, 1979.
- ²³⁶ BRUNETTE, C. M.; HSU, S. L.; MACKNIGHT, W. J. Hydrogen-bonding properties of hard-segment model compounds in polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 15, n. 1, p. 71-77, 1982.
- ²³⁷ REKONDO, A.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J.; IRUSTA, L. Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of the curing process through hydrogen bonding interactions. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 9, p. 2069-2080, 2006.
- ²³⁸ IRUSTA, L.; L'ABEE, M.; IRUIN, J.J.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M.J. Infrared spectroscopic studies of the urethane/ether inter-association. **Vibrational Spectroscopy**, v. 27, n. 2, p. 183-191, 2001.
- ²³⁹ BAUER, F.; GLÄSEL, H.J.; HARTMANN, E.; BILZ, E.; MEHNERT, R. Surface modification of nanoparticles for radiation curable acrylate clear coatings. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, p. 267-270, 2003.
- ²⁴⁰ DA, Z. L.; ZHANG, Q. Q.; WU, D. M.; YANG, D.; QIU, F. X. Synthesis, characterization and thermal properties of inorganic-organic hybrid. **Express Polymer Letter**, v. 10, n. 1, p. 698-703, 2007.
- ²⁴¹ RODRIGUES-FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y.; FUJIWARA, F.Y.; STADLER, E.; DRAGO, V. Pentacyanoferrates(II) on the surface of organomodified silica gel: the matrix effect. **Structural Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 129-133, 1994.

- ²⁴² DE OLIVEIRA, M.; SOUZA, A.L.; SCHNEIDER, J.; RODRIGUES-FILHO, U.P. Local structure and photochromic response in ormosils containing dodecatungstophosphoric acid. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 4, p. 953-963, 2011.
- ²⁴³ MAO, M.; WANG, J.; HE, J.; YAN, Z. Mesoporous materials catalysts for photodegradation of water pollutants: From chemical templates to biotemplates. In: SUIB, S. L. (Ed). **New and future developments in catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 443-469.
- ²⁴⁴ GOMES, C. R.; FERREIRA, D.M.; CONSTANTINO, C.J.L. Selectivity of the cyclic carbonate formation by fixation of carbon dioxide into epoxides catalyzed by Lewis bases. **Tetrahedron Letters**, v. 49, n. 48, p. 6879-6881, 2008.
- ²⁴⁵ HONMA, I.; NAKAJIMA, H.; NOMURA, S. High temperature proton conducting hybrid polymer electrolyte membranes. **Solid State Ionics**, v. 154-155, n. 0, p. 707-712, 2002.
- ²⁴⁶ ZENG, J.; ZHOU, Y.; LI, L.; JIANG, S.P. Phosphotungstic acid functionalized silica nanocomposites with tunable bicontinuous mesoporous structure and superior proton conductivity and stability for fuel cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 21, p. 10249-10257, 2011.
- ²⁴⁷ DE OLIVEIRA, M.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; SCHNEIDER, J. Thermal transformations and proton species in 12-phosphotungstic acid hexahydrate studied by ¹H and ³¹P solid-state nuclear magnetic resonance. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 22, p. 11573-11583, 2014.
- ²⁴⁸ SHAHI, V. K. Highly charged proton-exchange membrane: Sulfonated poly(ether sulfone)-silica polyelectrolyte composite membranes for fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 39-40, p. 3395-3404, 2007.
- ²⁴⁹ FU, T.; WANG, J.; NI, J.; CUI, Z.; ZHONG, S.; ZHAO, C.; NA, H.; XING, W. Sulfonated poly(ether ether ketone)/aminopropyltriethoxysilane/phosphotungstic acid hybrid membranes with non-covalent bond: Characterization, thermal stability, and proton conductivity. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 39, p. 2265-2273, 2008.
- ²⁵⁰ ZHOU, W.; DONG, J.H.; QIU, K.Y.; WEI, Y. Effect of 3-aminopropyltriethoxysilane on properties of poly(butyl acrylate-co-maleic anhydride)/silica hybrid materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 3, p. 419-424, 1999.
- ²⁵¹ GRILLET, A.M.; WYATT, N.B.; GLOE, L.M. Polymer gel rheology and adhesion. In: DE VICENTE, J. (Ed). **Rheology**. Livermore: In Tech, 2012. 350 p.
- ²⁵² DÍEZ-PASCUAL, A. M.; GÓMEZ-FATOU, M.A.; ANIA, F.; FLORES, A. Nanoindentation in polymer nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 67, n. 0, p. 1-94, 2015.
- ²⁵³ PHARR, G. M.; HERBERT, E. G.; GAO, Y. The indentation size effect: a critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, n. 1, p. 271-292, 2010.
- ²⁵⁴ CHEN, M.-A.; ZHANG, X.M.; HUANG, R.; LU, X.B. Mechanism of adhesion promotion between aluminium sheet and polypropylene with maleic anhydride-grafted polypropylene by γ -aminopropyltriethoxy silane. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 8, p. 1209-1218, 2008.
- ²⁵⁵ BLARNEY, J. Measurements of elastic modulus and hardness of biocompatible polyurethanes and the effects on contact area within the hip prosthesis. **Tribology Series**, v. 25, p. 535-544, 1993.
- ²⁵⁶ DE LA ROSA-FOX, N.; MORALES-FLÓRES, V.; TOLEDO-FERNÁNDEZ, J.A.; PIÑERO, M.; MENDOZA-SERNA, R.; ESQUIVIAS, L. Nanoindentation on hybrid organic/inorganic silica aerogels. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 11, p. 3311-3316, 2007.

- ²⁵⁷ HU, Y.; CHEN, X.; WHITESIDES, M.G. Indentation of polydimethylsiloxane submerged in organic solvents. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 06, p. 785-795, 2011.
- ²⁵⁸ BEH, C. W.; ZHOU, W.; WANG, T.-H. PDMS-glass bonding using grafted polymeric adhesive - alternative process flow for compatibility with patterned biological molecules. **Lab on a Chip**, v. 12, n. 20, p. 4120-4127, 2012.
- ²⁵⁹ KERSEY, L.; EBACHER, V.; BAZARGAN, V.; WANG, R.; STOEBER, B. The effect of adhesion promoter on the adhesion of PDMS to different substrate materials. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 7, p. 1002-1004, 2009.
- ²⁶⁰ OGAREV, V. A.; SELECTOR, S. L. Organosilicon promoters of adhesion and their influence on the corrosion of metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 21, n. 2-3, p. 135-187, 1992.
- ²⁶¹ YAMABE, H. Stabilization of the polymer-metal interface. **Progress in Organic Coatings**, v. 28, n. 1, p. 9-15, 1996.
- ²⁶² LOCTITE® CLEAR SILICONE WATERPROOF SEALANT. Catálogo Henkel Corporation. Düsseldorf, 2010. 2 p.
- ²⁶³ LOCTITE®5033™. Catálogo Henkel Corporation. Düsseldorf, 2014. 2 p.
- ²⁶⁴ 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, n. 1, p. 319-328, 1998.
- ²⁶⁵ LAWTON, R. A.; PRICE, C.R.; RUNGE, A.F.; DOHERTY, W.J.; SAAVEDRA, S.S. Air plasma treatment of submicron thick PDMS polymer films: effect of oxidation time and storage conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 253, n. 1-3, p. 213-215, 2005.
- ²⁶⁶ CHAUDHURY, M. K. Surface free energies of alkylsiloxane monolayers supported on elastomeric polydimethylsiloxanes. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 7, n. 6, p. 669-675, 1993.
- ²⁶⁷ DIETRICH, P. M.; GRAF, N.; GROSS, T.; LIPPITZ, A.; KRAKERT, S.; SCHÜPBACH, B.; TERFORT, A.; UNGER, W.E. S. Amine species on self-assembled monolayers of ω -aminothioliates on gold as identified by XPS and NEXAFS spectroscopy. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 6-7, p. 1184-1187, 2010.
- ²⁶⁸ GRAF, N.; YEGEN, E.; GROSS, T.; LIPPITZ, A.; WEIGEL, W.; KRAKERT, S.; SCHÜPBACH, B.; TERFORT, A.; UNGER, W.E. S. XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces. **Surface Science**, v. 603, n. 18, p. 2849-2860, 2009.
- ²⁶⁹ BAIO, J. E.; WEIDNER, T.; BRISON, J.; GRAHAM, D.J.; GAMBLE, L.J.; CASTNER, D.G. Amine terminated SAMs: investigating why oxygen is present in these films. **Journal of electron spectroscopy and related phenomena**, v. 172, n. 1-3, p. 2-8, 2009.
- ²⁷⁰ DUFAUD, V.F. L. Inorganic hybrid materials with encapsulated polyoxometalates. **Materials**, v. 3, p. 683-703, 2010.
- ²⁷¹ MOLINA, J.; FERNÁNDEZ, J.; DEL RIO, A.I.; BONASTRE, J.; CASES, F. Chemical, electrical and electrochemical characterization of hybrid organic/inorganic polypyrrole/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ coating deposited on polyester fabrics. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 23, p. 10056-10064, 2011.

- ²⁷² JALIL, P. A.; FAIZ, M.; TABET, N.; HAMDAN, N.M.; HUSSAIN, Z. A study of the stability of tungstophosphoric acid, $H_3PW_{12}O_{40}$, using synchrotron XPS, XANES, hexane cracking, XRD, and IR spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 217, n. 2, p. 292-297, 2003.
- ²⁷³ CORRÊA, D. S.; PAZINATO, J.C.O.; DE FREITAS, M.A.; DORNELES, L.S.; RADTKE, C.; GARCIA, I.T. S. Tungsten oxide thin films grown by thermal evaporation with high resistance to leaching. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 822-830, 2014.
- ²⁷⁴ ZHANG, T. R.; FENG, W.; BAO, C.Y.; LI, T.J.; ZHAO, Y.Y.; YAO, J.N. Preparation of photochromic sol-gel composite films containing dodecaphosphotungstic acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 2, p. 380-384, 2003.
- ²⁷⁵ ISHIZAKI, T.; SHIGEMATSU, I.; SAITO, N. Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 16, p. 2288-2291, 2009.
- ²⁷⁶ ZHENG, S.; LI, J. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 174-187, 2010.
- ²⁷⁷ KATSOULIS, D. E. A Survey of Applications of Polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 359-388, 1998.
- ²⁷⁸ PATRASCU, I.; VASILESCU, V. G.; MILICESCU, S. Modern methods for assessing the corrosion resistance of dental alloys used in dentistry. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.) **Developments in corrosion protection**. Rijeka: Intech, 2014. p. 171-180.
- ²⁷⁹ PAN, X.; WU, J.; GE, Y.; LUO, H.; GAO, S.; LI, X. Preparation and characterization of anticorrosion Ormosil sol-gel coatings for aluminum alloy. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, n. 1, p. 8-20, 2014.
- ²⁸⁰ XU, A.; ZHANG, F.; JIN, F.; ZHANG, R.; LUO, B.; ZHANG, T. The evaluation of coating performance by analyzing the intersection of bode plots. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 5116-5125, 2014.
- ²⁸¹ POMPILIO, A.; PICCOLOMINI, R.; PICCIANI, C.; D'ANTONIO, D.; SAVINI, V.; DI BONAVENTURA, G. Factors associated with adherence to and biofilm formation on polystyrene by *Stenotrophomonas maltophilia*: the role of cell surface hydrophobicity and motility. **FEMS Microbiology Letters**, v. 287, n. 1, p. 41-47, 2008.
- ²⁸² PANKEY, G. A.; SABATH, L. D. Clinical relevance of bacteriostatic versus bactericidal mechanisms of action in the treatment of gram-positive bacterial infections. **Clinical Infectious Diseases**, v. 38, n. 6, p. 864-870, 2004.
- ²⁸³ FRENCH, G. L. Bactericidal agents in the treatment of MRSA infections-the potential role of daptomycin. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 58, n. 6, p. 1107-1117, 2006.
- ²⁸⁴ JUCKER, B. A.; HARMS, H.; ZEHNDER, A. J. Adhesion of the positively charged bacterium *Stenotrophomonas* (*Xanthomonas*) *maltophilia* 70401 to glass and Teflon. **Journal of Bacteriology**, v. 178, n. 18, p. 5472-5479, 1996.
- ²⁸⁵ ZHANG, L.; SONG, J.; NEWHOUSE, Y.; ZHANG, S.; WEISGRABER, K.H.; REN, G. An optimized negative-staining protocol of electron microscopy for apoE4•POPC lipoprotein. **Journal of Lipid Research**, v. 51, n. 5, p. 1228-1236, 2010.
- ²⁸⁶ MIAO, Z.; SONG, H.; ZHAO, H.; XU, L.; CHOU, L. One-pot synthesis of mesoporous ZrPW solid acid catalyst for liquid phase benzylation of anisole. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 3, p. 838-850, 2014.

- ²⁸⁷ OLIVEIRA, F. D. C. ; SCHEINDER, J.F.; DE SIERVO, A.; LANDERS, R.; PLEPIS, A.; PIREAUX, J.J. Micro- and nanocomposites of Keggin heteropolymetalates in cellulose esters. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, n. 1, p. 580-582, 2002.
- ²⁸⁸ GOTTENBOS, B.; GRIJPMMA, D.W.; VAN DER MEI, H.C.; FEIJEN, J.; BUSSCHER, H.J. Antimicrobial effects of positively charged surfaces on adhering Gram-positive and Gram-negative bacteria. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 48, n. 1, p. 7-13, 2001.
- ²⁸⁹ HARKES, G.; FEINJEN, J.; DANKERT, J. Adhesion of Escherichia coli onto a series of poly(methacrylates) differing in charge and hydrophobicity. **Biomaterials** v. 12, n. 9, p. 853-60, 1991.
- ²⁹⁰ MISSIRLIS, M. K. A. Y. F. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions **The Leading Journal of Musculoskeletal Research**, v. 8, p. 37-57, 2004.
- ²⁹¹ PELLETIER, C.; BOULEY, C.; CAYUELE, C.; BOUTTIER, S.; BOURLIOUX, P.; BELLON-FONTAINE, M.N. Cell surface characteristics of Lactobacillus casei subsp. casei, Lactobacillus paracasei subsp. paracasei, and Lactobacillus rhamnosus strains. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 63, n. 5, p. 1725-1731, 1997.
- ²⁹² PONCIN-EPAILLARD, F. ; HERRY, J.M.; MARMEY, P.; LEGEAY, G.; DEBARNOT, D.; BELLON-FONTAINE, M.N . Elaboration of highly hydrophobic polymeric surface-a potential strategy to reduce the adhesion of pathogenic bacteria? **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 3, p. 1152-1161, 2013.
- ²⁹³ BRUINSMA, G. M.; RUSTEMA-ABBING, M.; STEGENGA, B.; VAN DER MEI, H.C.; VAN DER LINDEN, M.L.; HOOYMANS, J.M.; BUSSCHER, H.J. Influence of wear and overwear on surface properties of etafilcon a contact lenses and adhesion of pseudomonas aeruginosa. **Investigative Ophthalmology & Visual Science**, v. 43, n. 12, p. 3646-3653, 2002.
- ²⁹⁴ SCHEUERMAN, T. R.; CAMPER, A. K.; HAMILTON, M. A. Effects of substratum topography on bacterial adhesion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, n. 1, p. 23-33, 1998.
- ²⁹⁵ TANG, H.; CAO, T.; LIANG, X.; WANG, A.; SALLEY, S.O.; MACALLISTER, J.; NG, K.Y. Influence of silicone surface roughness and hydrophobicity on adhesion and colonization of Staphylococcus epidermidis. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 88A, n. 2, p. 454-463, 2009.
- ²⁹⁶ WHITEHEAD, K. A.; ROGERS, D.; COLLIGON, J.; WRIGHT, C.; VERRAN, J. Use of the atomic force microscope to determine the effect of substratum surface topography on the ease of bacterial removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 51, n. 1, p. 44-53, 2006.
- ²⁹⁷ MEDILANSKI, E.; KAUFMANN, K.; WICK, L.Y.; WANNER, O.; HARMS, H. Influence of the surface topography of stainless steel on bacterial adhesion. **Biofouling**, v. 18, n. 3, p. 193-203, 2002.
- ²⁹⁸ RUPANI, A.; BALINTI, R.; CARTMELL, S.H. Osteoblasts and their applications in bone tissue engineering. **Cell Health and Cytoskeleton**, v.4, p. 49-61, 2012.
- ²⁹⁹ HE, T.; SHI, Z.L.; FANG, N.; NEOH, K.G.; KANG, E.T.; CHAN, V. The effect of adhesive ligands on bacterial and fibroblast adhesions to surfaces. **Biomaterials**, v. 30, n. 3, p. 317-326, 2009.
- ³⁰⁰ ABBASI, F.; MIRZADEH, H.; KATBAB, A.A. Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review. **Polymer International**, v. 50, n. 12, p. 1279-1287, 2001.

- ³⁰¹ VALENCIA-LAZCANO, A. A.; ALONSO-RASGADO, T.; BAYAT, A. Physico-chemical characteristics of coated silicone textured versus smooth breast implants differentially influence breast-derived fibroblast morphology and behaviour. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 40, p. 140-155, 2014.
- ³⁰² WIPFF, P.J.; MAJD, H.; ACHARYA, C.; BUSCEMI, L.; MEISTER, J.J.; HINZ, B. The covalent attachment of adhesion molecules to silicone membranes for cell stretching applications. **Biomaterials**, v. 30, n. 9, p. 1781-1789, 2009.
- ³⁰³ HYNES, R. O.; DESTREE, A. T. Relationships between fibronectin (LETS protein) and actin. **Cell**, v. 15, n. 3, p. 875-886, 1978.
- ³⁰⁴ BADLEY, R.A.; LLOYD, C. W.; WOODS, A.; CARRUTHERS, L.; ALLCOCK, C.; REES, D.A. Mechanisms of cellular adhesion. III. Preparation and preliminary characterisation of adhesions. **Experimental Cell Research**, v. 117, n. 2, p. 231-244, 1978.
- ³⁰⁵ MRKSICH, M.; WHITESIDES, G. M. Using self-assembled monolayers to understand the interactions of man-made surfaces with proteins and cells. **Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure**, v. 25, n. 1, p. 55-78, 1996.