

UTFPR – UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PÓS GRADUAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E BIOTECNOLÓGICOS  
Área – Desenvolvimento e Aplicação de Materiais.

**Jefferson Rotter Bearzi**

**Síntese de hidroxietanas livres de isocianato via fixação de CO<sub>2</sub>**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E  
BIOTECNOLÓGICOS  
PPGQB

TOLEDO - PR

2021

**JEFFERSON ROTTER BEARZI**

**Síntese de hidroxiuretanos livres de isocianato via fixação de CO<sub>2</sub>**

**Synthesis of free isocyanate hydroxyurethanes by carbon dioxide fixation**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Toledo.

Orientadora: Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar

TOLEDO - PR

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



JEFFERSON ROTTER BEARZI

### **SÍNTESE DE HIDROXIURETANAS LIVRES DE ISOCIANATO VIA FIXAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 30 de Junho de 2021

Prof.a Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Bruno Alarcon Fernandes Previdello, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Utfpr)

Prof.a Liliane Cristina Battirola, Doutorado - Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 01/07/2021.

## AGRADECIMENTOS

A meus pais, irmãos pelo amor, pela confiança e pelo crédito a meu potencial, sem os quais eu jamais teria superado as barreiras impostas, e alcançado o meu objetivo.

A todos os amigos que fiz nesse período de dois anos de pós-graduação, os quais me apoiaram nesta etapa e que vão continuar presentes em minha vida. Em especial Emerson Batista e Karla Silveira.

A minha orientadora Prof. Dr<sup>a</sup> Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar, por proporcionar o conhecimento para realizar esta pesquisa, como também, a manifestação do caráter e afetividade na educação e no processo de formação profissional.

Agradecimento especial para Wacker pelo fornecimento do Geniosil® utilizado para o desenvolvimento do precursor CC-Glimo.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná e todo seu corpo docente por não somente terem me ensinado, mas terem me feito aprender.

Fraunhofer-IFAM pelas análises de XPS e citotoxicidade; ao Laboratório Central Analítica LABCA-UTFPR campus Toledo pelas medidas de infravermelho e a CAPES/DAAD.

## RESUMO

Com o intuito de buscar formas alternativas para amenizar os impactos ambientais gerados pela emissão de CO<sub>2</sub>, uma das soluções é desenvolver processos que utilizem este gás como matéria-prima, viabilizando rotas físicas, químicas e bioquímicas em processos industriais. O processo convencional de síntese de policarbonatos envolve a condensação de fosgênio altamente tóxico e bisfenol aromático. Uma substituição aos fosgênios na síntese de policarbonatos é a utilização de CO<sub>2</sub> e epóxi, a qual permite um processo de produção de menor impacto ambiental, sendo possível utilizar estes policarbonatos juntamente com aminas, propiciando a geração de uretanas sem o uso de isocianatos, conhecidos por *Non-Isocyanate Urethanes (NIU's)*. As propriedades físico-químicas adquiridas pelas NIU's podem ser modificadas baseando-se nas estruturas dos seus precursores sintéticos, sendo possível alterar e ajustar propriedades como módulo de elasticidade, rigidez, estabilidades térmica e oxidativa, tensão superficial, resistência à abrasão e produtos químicos. O presente trabalho desenvolveu dois precursores ciclocarbonatos (mono e tris(ciclocarbonato) derivados de epóxi comerciais, os quais puderam ser polimerizados com amino-silano e aminas primárias alifáticas obtendo-se polímeros uretânicos capazes de formar filmes sobre superfícies vítreas, metálicas e poliméricas. O progresso reacional de formação de uretanas e ciclocarbonatos foi acompanhado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), onde bandas de carbonila desses produtos foram observadas em ~1800 cm<sup>-1</sup> e ~1706 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) comprovou-se a formação do precursor, apresentando sinais característicos em  $\delta = 155,27$  ppm (RMN <sup>13</sup>C) e, entre 4,40 e 4,80 ppm (RMN <sup>1</sup>H). A elucidação estrutural também foi realizada por Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) observando o pico em 289,7 eV do carbono resultante de espécies uretânicas (-NH-C\*-O-O). Na sequência foram produzidos filmes compósitos de hidroxietiluretanas com diferentes quantidades de grafeno e testado a sua citotoxicidade frente a células de osteoblastos. Os filmes não causaram redução maior que 30% na viabilidade das células, indicando um material biocompatível.

Palavras-chaves: Compósito NIU-grafeno, fixação de CO<sub>2</sub>, revestimentos.

## ABSTRACT

In order to seek alternative ways to mitigate the environmental impacts generated by CO<sub>2</sub> emissions, one of the solutions is to develop processes that use this gas as raw material, enabling physical, chemical and biochemical routes in industrial processes. The conventional polycarbonate synthesis process involves the condensation of highly toxic phosgene and aromatic bisphenol. A replacement for phosgene in the synthesis of polycarbonates is the use of CO<sub>2</sub> and epoxy, which allows a production process with less environmental impact, being possible to use these polycarbonates together with amines, providing the generation of urethanes without the use of isocyanates, known as Non-Isocyanate Urethanes (NIU's). The physicochemical properties acquired by NIU's can be modified based on the structures of their synthetic precursors, being possible to change and adjust properties such as elastic modulus, stiffness, thermal and oxidative stability, surface tension, resistance to abrasion and chemical products. The present work developed two cyclocarbonate precursors (mono and tris(cyclocarbonate) derived from commercial epoxy, which could be polymerized with aminosilane and primary aliphatic amines to obtain urethane polymers capable of forming films on vitreous, metallic and polymeric surfaces. Reactional progress of urethane and cyclocarbonate formation was followed by infrared spectroscopy (FTIR), where carbonyl bands of these products were observed at ~1800 cm<sup>-1</sup> and ~1706 cm<sup>-1</sup>, respectively. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) proved the formation of the precursor, presenting characteristic signals at  $\delta$  =155.27 ppm (<sup>13</sup>C NMR) and between 4.40 and 4.80 ppm (<sup>1</sup>H NMR). The structural elucidation was also performed by Photoelectron Spectroscopy (XPS) observing the peak at 289.7 eV of the carbon resulting from urethane species (-NH-C\*-OO). Subsequently, composite films of hydroxyurethanes were produced with different amounts of graphene and tested its cytotoxicity against osteoblast cells. The films did not cause a reduction greater than 30% in cell viability, indicating a biocompatible material.

*Keywords:* NIPU-graphene composite, carbon dioxide fixation, coatings

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Média mensal dos níveis de emissão de CO <sub>2</sub> entre 1980 e 2020. ....	15
Figura 2 – Processos reacionais que utilizam dióxido de carbono. ....	17
Figura 3 – Representação da reação de abertura do anel epóxi por meio de catálise ácida .....	18
Figura 4 – Representação da reação de abertura do anel epóxi por meio da catálise básica. ....	19
Figura 5 – Representação das estruturas dos Epóxis mais utilizados. ....	20
Figura 6 – Número de publicações nos últimos 15 anos, palavra-chave: <i>carbon dioxide fixation</i> . .....	20
Figura 7 – Reação genérica de formação do ciclocarbonato. ....	21
Figura 8 – Mecanismo de formação do ciclocarbonato com catalisador de metal alcalino. ....	21
Figura 9 – Classificação dos tipos importantes de poliuretanas e suas respectivas aplicações. .....	23
Figura 10 – Representação da reação entre isocianato, sem a presença de catalisador, e um álcool: .....	23
Figura 11 – Representação da reação entre um isocianato e um álcool, catalisado por amina terciária. ....	24
Figura 12 – Representação dos segmentos macios e duros na cadeia das poliuretanas. ....	25
Figura 13 – Representação da rota sintética para produção de isocianato a partir de fosgênio e amina primária. ....	25
Figura 14 – Representação da síntese de hidroxietano a partir do precursor ciclo carbonato e uma diamina primária. ....	26
Figura 15 – Rota sintética proposta para a reação de síntese da hidroxietano a partir de um monociclocarbonato. ....	27
Figura 16 – Aplicações relevantes das poliuretanas no campo de biomedicina. ....	29
Figura 17 – Formas alotrópicas do carbono. ....	31
Figura 18 – Espectro de infravermelho ampliado na região entre 1900 a 1650 cm <sup>-1</sup> (A) e 950 cm <sup>-1</sup> a 850 cm <sup>-1</sup> (B) para acompanhamento da reação de formação do Glimo-CC. ....	36
Figura 19 – Espectro de infravermelho na região de absorção 3200-2600 cm <sup>-1</sup> (A), 1250-950 cm <sup>-1</sup> (B) para o precursor Glimo-CC. ....	37
Figura 20 – Reação de ciclo adição para formação do Glimo-CC. ....	37
Figura 21 – Representação dos espectros de Infravermelho para hidroxietano PUG <sub>aptes</sub> Região entre 2000 cm <sup>-1</sup> a 650 cm <sup>-1</sup> , 40 °C .....	39

Figura 22 – Representação do espectro de infravermelho deconvoluído para o produto PUG <sub>aptes</sub> , A) T= Inicial , B) T= Final. ....	40
Figura 23 – Representação das possíveis interações por ligações de hidrogênio em uretanas e as regiões de absorção no infravermelho. ....	41
Figura 24 – Espectro de Infravermelho do produto PUG <sub>ipda</sub> região 2000 a 650 cm <sup>-1</sup> (A) 40°C, região 1900 cm <sup>-1</sup> a 1600 cm <sup>-1</sup> (B) 60 °C, (C) 80 °C, (D) 80 °C (2:1,4). ....	42
Figura 25 – Espectros de infravermelho de PUG <sub>aptes</sub> (A) e PUG <sub>ipda(2:1,4)</sub> 80 °C (B), região entre 4000 cm <sup>-1</sup> a 650 cm <sup>-1</sup> , após etapa de secagem em estufa. ....	43
Figura 26 – Esquema Reacional de formação das hidroxiuretanas PUG <sub>aptes</sub> (A) e PUG <sub>ipda</sub> (B). ....	43
Figura 27 – Espectro de infravermelho ampliado na região entre 1900 a 1650 cm <sup>-1</sup> (A) e 950 cm <sup>-1</sup> a 850 cm <sup>-1</sup> (B) para acompanhamento da reação de formação do Triss-CC ....	44
Figura 28 – Estrutura química proposta para o Triss-CC, numerada para elucidação de carbonos e hidrogênios nos espectros de RMN. ....	45
Figura 29 – Espectro de RMN <sup>13</sup> C do Triss-CC e, em detalhe, a ampliação da região indicativa da formação de carbonato linear. ....	46
Figura 30 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H Triss-CC e marcação 4,32 ppm CH <sub>2</sub> carbonato linear. ....	47
Figura 31 Reação de ciclo adição para formação do Triss-CC ....	47
Figura 32 – Representação do espectro de Infravermelho para amostra PUT <sub>ipda</sub> 80 °C Região entre 2000cm <sup>-1</sup> a 650 cm <sup>-1</sup> . ....	48
Figura 33 – Esquema reacional de formação da hidroxiuretana PUT <sub>ipda</sub> . ....	49
Figura 34 – Representação do espectro de infravermelho para amostras PUT <sub>aptes</sub> região 2000 a 650 cm <sup>-1</sup> , 80 °C (A) e 60 °C (B). ....	50
Figura 35 – Reação de formação da hidroxiuretana PUT <sub>aptes</sub> . ....	51
Figura 36 – Espectro de infravermelho para amostra PUT <sub>aptes</sub> região entre 4000cm <sup>-1</sup> a 650 cm <sup>-1</sup> , após etapa de secagem em estufa. ....	52
Figura 37 – Representação da hidroxiuretana PUG <sub>aptes</sub> sobre superfície vítrea. ....	54
Figura 38 – Imagens de ângulo de contato, sendo PUG <sub>aptes</sub> (A), PUT <sub>aptes</sub> (B), PUG <sub>ipda</sub> (C). ...	54
Figura 39 – Ajuste de curvas dos espectros de XPS obtidos para PUT <sub>aptes</sub> 0% grafeno em substrato PEEK na região de C1s, O1s, N1s e Si2p. ....	55
Figura 40 – Ajuste de curvas dos espectros de XPS obtidos para PUT <sub>aptes</sub> 0,1% grafeno substrato PEEK na região de C1s, O1s, N1s e Si2p. ....	56
Figura 41 – Biocompatibilidade das PUT <sub>aptes</sub> com grafeno em comparação com o controle positivo (PC) e o controle negativo (NC). ....	57



Figura A1 – Deconvolução $PUT_{\text{aptes}}$ 60 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.....	65
Figura A2 – Deconvolução $PUT_{\text{aptes}}$ 80 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.....	65
Figura A3 – Deconvolução $PUG_{\text{ipda}}$ 40 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.....	66
Figura A4 – Deconvolução $PUG_{\text{ipda}}$ 60 °C, A) T= Inicial , B) T=Final .....	66
Figura A5 – Deconvolução $PUG_{\text{ipda}}$ 80 °C, A) T= Inicial , B) T=Final .....	67
Figura A6 – Deconvolução $PUG_{\text{ipda}(2,1:4)}$ 80 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.....	67
Figura A7 – Deconvolução $PUT_{\text{ipda}}$ 80 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razões molares utilizadas na síntese das uretanas derivadas do GLIMO-CC .....	32
Tabela 2 – Razões molares utilizadas na síntese das uretanas derivadas do TRIS-CC.....	33
Tabela 3 – Rendimento reacional para as hidroxietananas PUG <sub>aptes</sub> e PUG <sub>ipda</sub> .....	42
Tabela 4 – Tabela de rendimentos reacionais para amostra PUT <sub>ipda</sub> .....	48
Tabela 5 – Rendimento reacional para amostra PUT <sub>aptes</sub> .....	50
Tabela 6 – Valores de ângulo de contato para as hidroxietananas sintetizadas .....	53

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	14
<b>2.1 OBJETIVO GERAL</b> .....	14
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:</b> .....	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
<b>3.1 DIÓXIDO DE CARBONO COMO PRECURSOR REACIONAL</b> .....	15
<b>3.2 EPÓXIDOS</b> .....	18
3.2.1 <i>Epóxidos na formação de ciclocarbonatos</i> .....	19
<b>3.3 POLIURETANAS</b> .....	22
3.3.1 <i>Hidroxiuretanas livres de isocianato</i> .....	25
3.3.2 <i>Poliuretanas para aplicações médicas e/ou odontológicas</i> .....	28
3.4 COMPOSITOS DE POLIURETANA E GRAFENO.....	30
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
<b>4.1 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
4.1.1 <i>Síntese do ciclo carbonato derivado de [3-(2,3-Epóxi-propoxi)-propil]-trimetóxisilano (GLIMO-CC)</i> .....	32
4.1.2 <i>Síntese do ciclo carbonato derivado do trimetilolpropano triglicidil éter (TRIS-CC)</i> .....	32
4.1.3 <i>Síntese de hidroxiuretanas derivadas do GLIMO-CC</i> .....	32
4.1.3 <i>Síntese de hidroxiuretanas derivadas do TRISS-CC</i> .....	33
4.1.4 <i>Hidroxiuretanas híbridas PUT<sub>aptes</sub> com grafeno</i> .....	33
<b>4.2 CARACTERIZAÇÕES</b> .....	33
4.2.1 <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio – FTIR</i> .....	33
4.2.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear no estado líquido – RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C</i> .....	34
4.2.3 <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X – XPS</i> .....	34
4.2.4 <i>Ângulo de Contato</i> .....	34
4.2.5 <i>Citotoxicidade</i> .....	34
<b>4.3 RENDIMENTO HIDROXIURETANAS.</b> ....	35

5. RESULTADOS .....	36
<b>5.1 – SÍNTESE DO PRECURSOR CICLOCARBONATO GLIMO-CC.</b> ....	36
<b>5.2 SÍNTESE DE HIDROXIURETANAS-GLIMO-CC</b> .....	38
<i>5.2.1 Hidroxiuretana a partir de Glimo-CC (PUG<sub>aptés</sub> e PUT<sub>ipda</sub>)</i> .....	38
<b>5.3 SÍNTESE DO PRECURSOR TRISS-CC</b> .....	44
<b>5.4 HIDROXIURETANA UTILIZANDO TRISS-CC E IPDA (PUT<sub>IPDA</sub>).</b> .....	48
<b>5.5 HIDROXIURETANA HÍBRIDA UTILIZANDO TRISS-CC E APTES (PUT<sub>APTES</sub>).</b> .....	49
<b>5.6 ÂNGULO DE CONTATO</b> .....	52
<i>5.6.1 Ângulo de contato em filme de uretana sem grafeno (substrato vidro)</i> .....	52
<b>5.7 – CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS – XPS</b> .....	54
<b>5.8 CITOTOXICIDADE</b> .....	56
6. CONCLUSÃO.....	58
8. REFERÊNCIAS .....	59
APÊNDICE – I.....	65

## 1. INTRODUÇÃO

Possivelmente estamos diante de uma nova era, onde as pessoas estão mais conscientes da importância do meio ambiente para a vida na Terra. No artigo N°1 da resolução do CONAMA de 1986 é definido como impacto ambiental<sup>1</sup>:

“impacto ambiental ou qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam:

I - a saúde, a segurança e o bem-estar da população;

II - as atividades sociais e econômicas;

III - a biota;

IV - as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;

V - a qualidade dos recursos ambientais (CONAMA 1986).”

No que tange os itens I, II e III, podemos destacar como influenciador de impactos ambientais o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Contribuindo para o aumento do efeito estufa a sua emissão é acompanhada do crescimento industrial e econômico a nível mundial, sendo suas principais fontes de emissão as termoeletricas, a queima de combustíveis fósseis, siderúrgicas e processamento de gás natural<sup>2,3</sup>. Com o intuito de amenizar os impactos ambientais gerados pela emissão de CO<sub>2</sub> a curto prazo, produzir soluções para o uso deste gás gerado por grandes fontes poluidoras se tornou extremamente importante. Uma forma é desenvolver processos que utilizem-no como insumo ou matéria-prima em processos industriais, viabilizando rotas físicas, químicas e bioquímicas<sup>4</sup>.

Sendo assim, observando os preceitos da Química Verde por ser uma fonte de carbono renovável e com baixo custo, e se preocupando com as mudanças climáticas globais, o interesse em pesquisas que envolvem o uso de CO<sub>2</sub> como matéria prima se expandiu na última década, sendo incorporado a processos importantes, como por exemplo, a síntese de supercapacitores, nanotubos de carbono, produção de materiais porosos e policarbonatos<sup>5-7</sup>. O processo convencional de síntese de policarbonatos envolve a condensação de fosgênicos altamente tóxicos e dióis aromáticos ou alifáticos. Uma substituição aos fosgênicos é a utilização do CO<sub>2</sub>, o que permite uma síntese mais barata e menos agressiva ao meio ambiente e ao ser humano<sup>8,9</sup>. Minimizando o impacto ambiental nesta etapa do processo de síntese é possível utilizar estes policarbonatos, juntamente com aminas, possibilitando a geração de uretanas sem o uso de isocianatos, conhecidos por *Non-Isocyanate Urethanes (NIU's)*<sup>10</sup>. As propriedades físico-químicas adquiridas pelas NIU's sofrem influência direta de seus precursores sintéticos. Variando as estruturas dos policarbonatos e das aminas é possível alterar e ajustar propriedades

como módulo elasticidade, rigidez, estabilidade térmica e oxidativa, tensão superficial, resistência à abrasão, ao tempo e a produtos químicos<sup>11</sup>.

Nessa linha de raciocínio, foi sintetizado neste trabalho dois precursores ciclocarbonatos (mono e tris) derivados de epóxi comerciais, os quais puderam ser polimerizados com amino-silano e aminas primárias alifáticas obtendo-se polímeros uretânicos capazes de formar filmes sobre superfícies sólidas. O progresso reacional foi acompanhado por espectroscopia na região do infravermelho para evidência da formação dos ciclocarbonatos bem como das uretanias e a elucidação estrutural foi realizada por meio de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, XPS, a fim de comprovar a reatividade e versatilidade dos precursores ciclocarbonatos na obtenção de uretanias livre de isocianatos. Propriedades físico-químicas das uretanias foram testadas para produção de filmes em superfícies, ângulo de contato e ensaios de biocompatibilidade.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

- Sintetizar novas hidroxiuretanas derivadas de precursores epóxi comerciais sem uso de isocianato, utilizando a rota de fixação de dióxido de carbono como alternativa ao modelo tradicional de produção de poliuretanas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar diferentes precursores ciclocarbonatos por ciclo adição de CO<sub>2</sub> em epóxis.
- Otimizar a rota de síntese de hidroxiuretanas mediante variação das condições reacionais.
- Produzir compósitos de hidroxiuretana e grafeno.
- Caracterizar química e estruturalmente os produtos obtidos.
- Realizar testes de aplicabilidade como revestimento de metais e polímeros biocompatível.

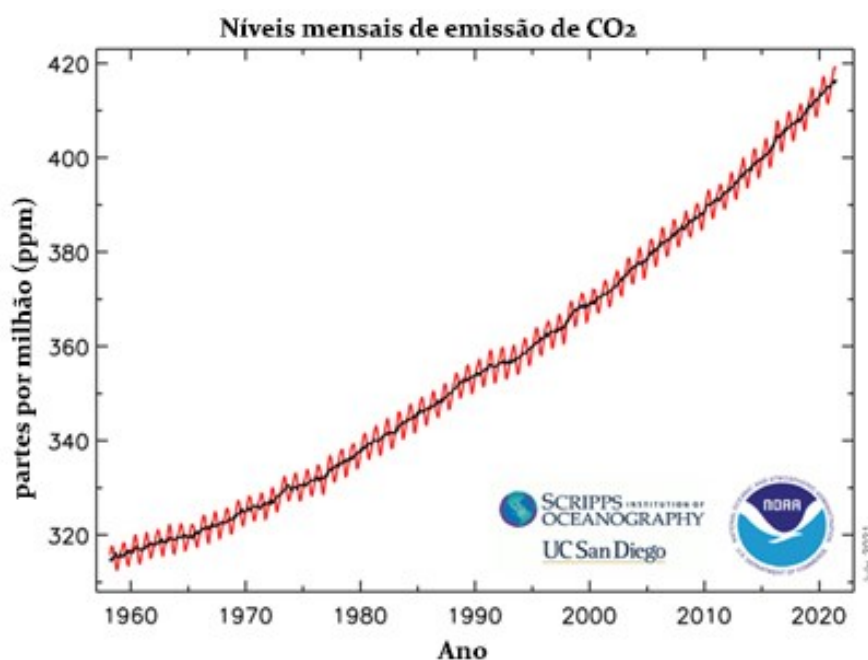
### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Dióxido de carbono como precursor reacional

Cada vez mais em nossa sociedade moderna busca-se alternativas para modificação de processos industriais arcaicos nos quais, devido ao período no qual foram desenvolvidos, não se tinha a preocupação com os efeitos adversos ao meio ambiente, muito menos buscava-se entender o que estes processos trariam como consequência à natureza e aos seres humanos a longo prazo. Dessa forma, uma alternativa foi buscar a utilização de fontes renováveis ou a substituição de insumos por outros que não gerassem subprodutos indesejados e que agredissem menos o meio ambiente, buscando assim um desenvolvimento sustentável.

O que nos faz voltar os olhos para o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) é o excesso deste gás na atmosfera, causado pelos processos industriais, assim como a utilização de combustíveis fósseis. Apesar de ser uma fonte renovável e essencial para existência dos sistemas biológicos, a sua alta concentração alcançou um nível crítico atualmente, já que o mesmo foi associado como sendo um dos causadores do efeito estufa em nosso planeta<sup>12</sup>. Um dado recém-publicado pelo *Global Monitoring Laboratory* e o *Scripps Institution of Oceanography* mostra uma concentração média mensal de CO<sub>2</sub> registrada em Junho de 2021.

Figura 1 – Média mensal dos níveis de emissão de CO<sub>2</sub> entre 1960 e 2021.



Fonte: Adaptado de [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)



Como consequência das elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> observadas nas últimas décadas, esse material se tornou muito barato, despertando o interesse em sua aplicação em processos industriais.

Os processos de captura de CO<sub>2</sub> atualmente podem ser separados em três categorias<sup>5</sup>:

- I. Solventes avançados (aminas complexas, sais de aminoácidos, amônia aquosa, líquidos imiscíveis, líquidos iônicos e solventes eutéticos);
- II. Adsorventes sólidos (carvão ativado, materiais poliméricos, zeólitos, sílica, estruturas metal-orgânicas (MOF's));
- III. Sistema de membranas (Acetato de Polivinila (PVA) com celulose nanocristalina)

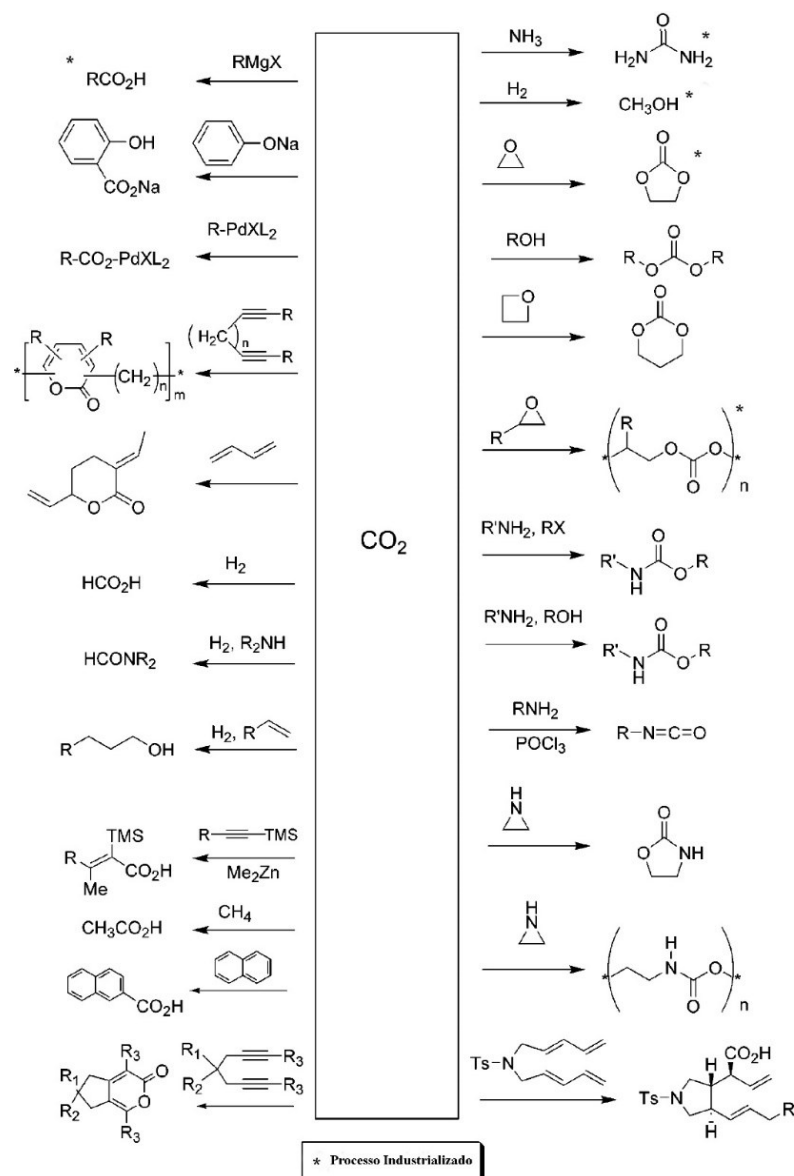
A eficiência na captura de CO<sub>2</sub> varia entre as categorias, porém o intuito não é eliminar totalmente o dióxido de carbono da atmosfera, mas reduzir as emissões, desse modo, pode-se implementar estes materiais nas plantas produtivas das indústrias aumentando a eficiência de captura e como consequência reduzindo as emissões. Outra forma é aproveitar processos produtivos que já geram CO<sub>2</sub> com pureza alta e *in situ*, como na indústria de produção de bebidas fermentadas, que por sua vez tem o CO<sub>2</sub> como subproduto do processo fermentativo. Além disso é necessário reagentes e etapas mais simples para purificação do CO<sub>2</sub>, lavagem com água, lavagem com permanganato de potássio, secagem, desodorização e condensação<sup>13</sup>.

O interesse em utilizar o dióxido de carbono como insumo para produção industrial cresceu rapidamente após diversas sessões da AIChE (*American Institute of Chemical Engineers*). O primeiro interesse comercial para o CO<sub>2</sub> foi voltado para a área de alimentos, principalmente para processos de extração de produtos naturais em grande escala, porém o grande sucesso foi proveniente da descafeinação do café e chá, como também da extração de especiarias, mantendo assim a relevância do estudo do CO<sub>2</sub> como “solvente verde”<sup>4</sup>.

Além das propostas mencionadas anteriormente, uma que devemos destacar é o processo de fixação química do CO<sub>2</sub>, que tem como princípio básico a sua incorporação em anéis epóxi, por exemplo, gerando novos produtos. O grande dilema que rodeia o uso de CO<sub>2</sub> como reagente está atrelado a sua reatividade. Por ser a forma mais oxidada do carbono presente na natureza, apresenta como consequência um baixo nível de energia, porém podemos contornar essa problemática ativando ou associando este reagente com moléculas com elevada reatividade, ou seja, moléculas que possuem alto nível energético, como por exemplo,

compostos cíclicos tensionados dando destaque para epóxidos e organometálicos<sup>14</sup>. Outras reações possíveis usando CO<sub>2</sub> estão representadas na Figura 2.

Figura 2 – Processos reacionais que utilizam dióxido de carbono.



Fonte: Adaptado de [15]

Dentre os compostos obtidos a partir do CO<sub>2</sub> podemos destacar os ciclocarbonatos, com grande interesse científico. Do ponto de vista industrial, a principal vantagem é a elevada

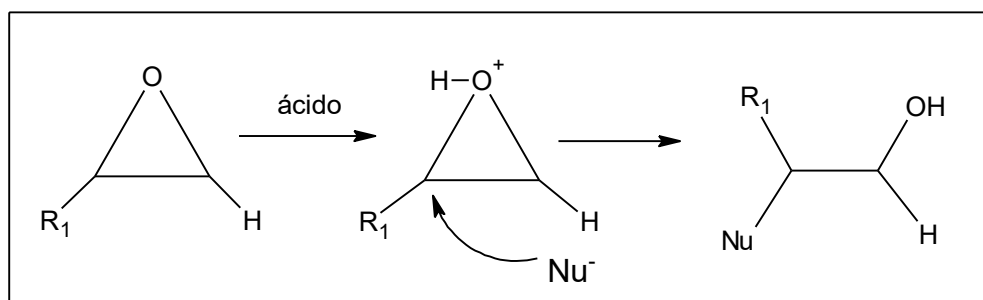
segurança e a baixa toxicidade quando comparado ao método tradicional de obtenção de ciclocarbonatos, no qual a rota principal utiliza gás fosfogênio.

### 3.2 Epóxidos

Por definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os epóxidos e/ou oxiranos são éteres cíclicos constituídos por 3 membros, os quais, possuem ângulo de ligação próximo a  $60^\circ$ , caracterizando um anel altamente tensionado segundo a teoria de tensões em anéis de Bayer<sup>14</sup>. Associado a este fato, a tensão torna o anel epóxi altamente reativo a agentes nucleófilos podendo ser clivados mais facilmente em comparação aos ciclocarbonatos com 5 e 6 membros. A clivagem de anéis epóxi pode ocorrer tanto por processos catalíticos em meio ácido, básico quanto via sais de amônio quaternários, sais de fosfônio e sais de metais do grupo 1.

Em um processo que envolve a catálise ácida, a abertura do anel ocorre mediante mecanismo  $S_N1$  (substituição nucleofílica de primeira ordem) representado na Figura 3. Na primeira etapa da reação ocorre a protonação do oxigênio do anel epóxi criando um bom grupo de saída, então a ligação carbono-oxigênio começa a se romper e o carbono mais substituído (carbocátion mais estável) passa a ficar deficiente em elétrons, sendo este o carbono que sofrerá ataque do nucleófilo. Destaca-se que esse agente nucleófilo pode ser de caráter fraco, por exemplo, álcool ou água<sup>14</sup>.

Figura 3 – Representação da reação de abertura do anel epóxi por meio de catálise ácida

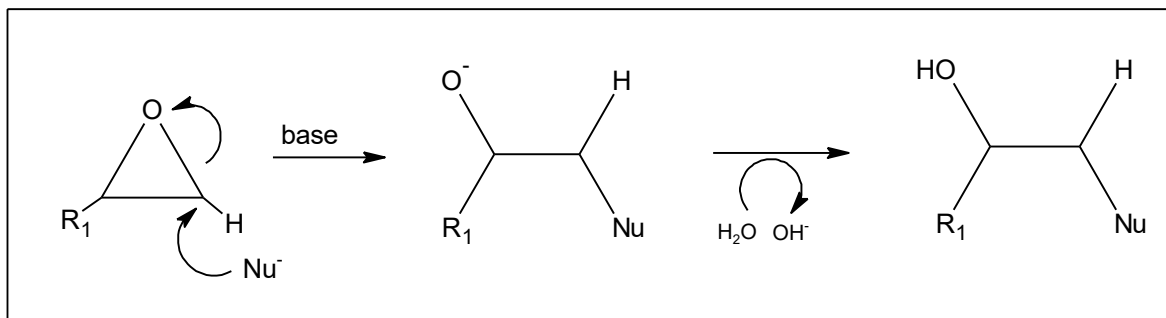


Fonte: autoria própria.

Já o processo de abertura do anel epóxi em meio básico ocorre mediante mecanismo  $S_N2$  (substituição nucleofílica de segunda ordem) representado na Figura 4. Em comparação com a catálise ácida, por não ocorrer a protonação do oxigênio, temos a necessidade de utilizar

um nucleófilo mais forte, por exemplo,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$  ou reagente de Grignard. O ataque do nucleófilo ocorre preferencialmente no carbono menos impedido estericamente, obtendo um alcóxido que na sequência é protonado, gerando assim um produto diferente da catálise ácida.

**Figura 4 – Representação da reação de abertura do anel epóxi por meio da catálise básica.**



Fonte: autoria própria.

Associado aos bons rendimentos e a facilidade na clivagem do anel epóxi, podemos controlar a estereosseletividade dos produtos obtidos por meio de reações com diferentes nucleófilos, como também, escolhendo a rota catalítica mais adequada para o produto de interesse<sup>7</sup>.

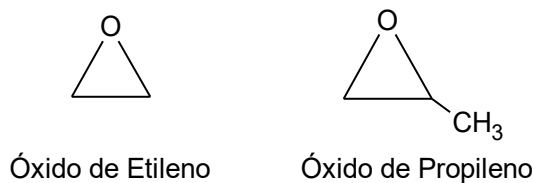
### 3.2.1 Epóxidos na formação de ciclocarbonatos

Dentre as reações com epóxidos comumente utilizadas, damos destaque à produção de ciclocarbonatos usando  $\text{CO}_2$  como um dos reagentes neste processo, visto que essa rota é mais sustentável e menos nociva ao meio ambiente, sendo que estes compostos possuem grande potencial como solventes ou reagentes sustentáveis.

A classe dos carbonatos é geralmente dividida entre os carbonatos de cadeia linear, os policarbonatos, e os carbonatos cíclicos. Nesta pesquisa vamos focar nos carbonatos cíclicos. Este grupo de compostos pode ser produzido a partir da reação entre  $\text{CO}_2$  e um epóxido, resultando em um ciclo carbonato com um anel de cinco membros. Pode-se utilizar diferentes moléculas contendo epóxidos para reação, porém visando aplicação industrial, os epóxidos com maior relevância são o óxido de etileno e óxido de propileno (Figura 5), uma vez que os

carbonatos resultantes têm uma maior aplicabilidade quando usados como substratos em outros processos industriais.

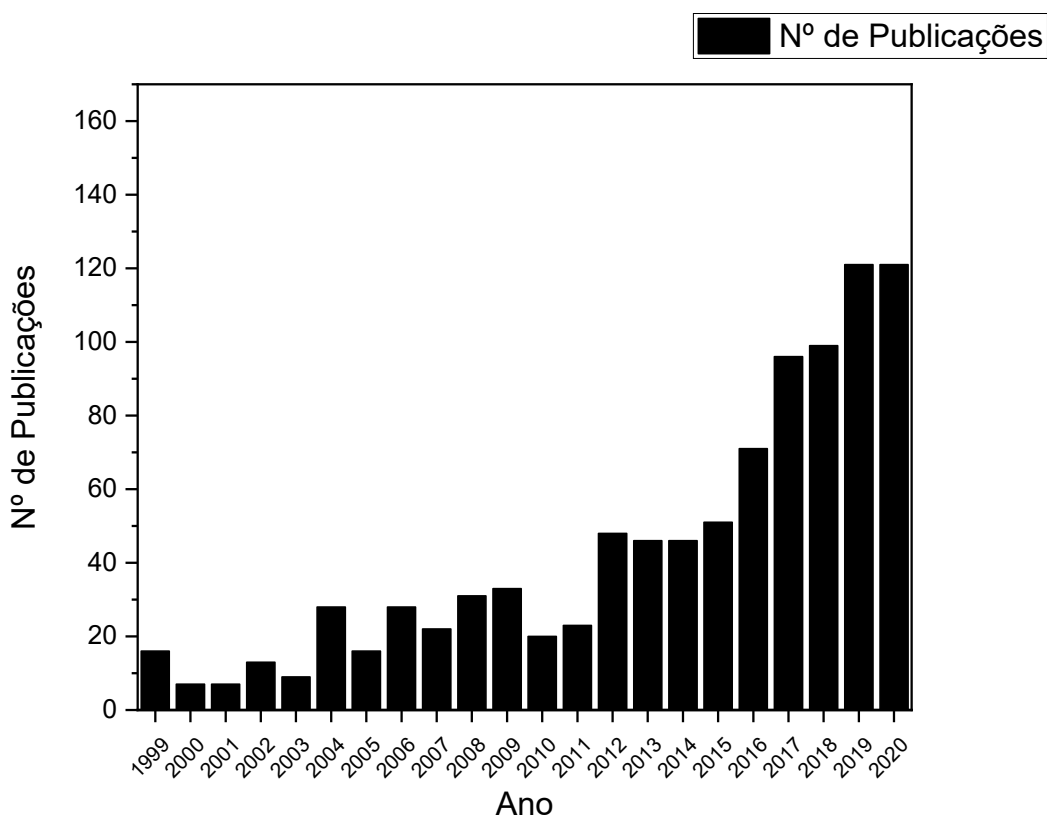
**Figura 5 – Representação das estruturas dos Epóxis mais utilizados.**



Fonte: autoria própria

Os ciclocarbonatos são produzidos industrialmente pela rota descrita anteriormente desde 1950 utilizando como catalisador sais de fosfônio. Além do mais, o interesse sobre esta rota reacional cresceu consideravelmente nos últimos anos, basta observar o número de artigos publicados investigando diferentes instancias para essa reação representado na Figura 6.

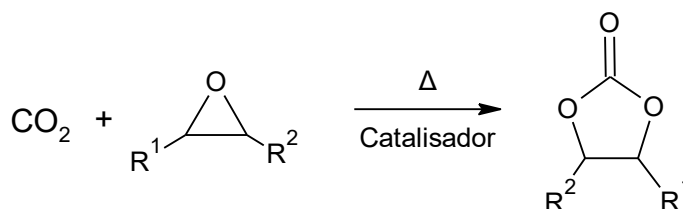
**Figura 6 – Número de publicações nos últimos 21 anos, palavra-chave: *fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates*.**



Fonte: Dados retirados do Sciencedirect.

Genericamente, representamos a reação entre CO<sub>2</sub> com epóxidos para formar ciclo carbonatos na (Figura 7).

**Figura 7 - Reação genérica de formação do ciclocarbonato.**

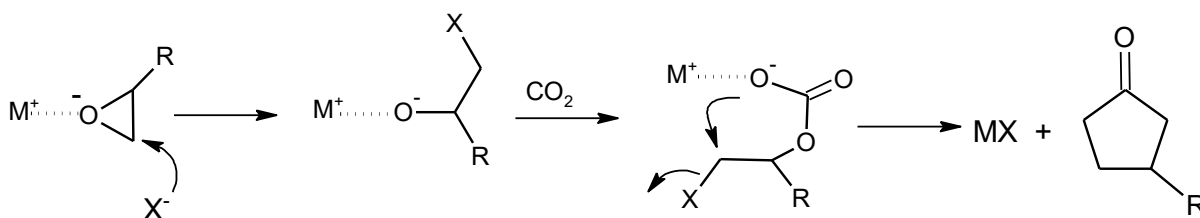


Fonte: autoria própria

Os epóxidos são conhecidos por ciclarem e/ou copolimerizarem na presença de uma variedade de catalisadores. O fato da alta reatividade do anel epóxi resultou em uma notável variedade de catalisadores para o processo de acoplamento de CO<sub>2</sub>. Os catalisadores incluem sais quaternários de amônio, haletos de fosfônio, sais de metais alcalinos, sendo estes extremamente eficazes para conversão de diferentes epóxidos para seus ciclocarbonatos correspondentes, além de todos possuírem alto rendimento<sup>16,17</sup>.

O mecanismo de cicloadição catalisado por sais de metais alcalinos proposto por Heyn<sup>18</sup> é apresentado na Figura 8. Ele propõe que inicialmente ocorra um ataque nucleofílico do ânion no carbono menos impedido estericamente (S<sub>N</sub>2) do anel epóxi, seguido da adição do dióxido de carbono e sequencialmente a ciclização intermolecular. A ciclização foi proposta como sendo preferencial para formação dos polímeros, devido à estabilidade termodinâmica dos ciclocarbonatos de 5 membros.

**Figura 8 - Mecanismo de formação do ciclocarbonato com catalisador de metal alcalino.**



Fonte: Adaptado [7]

Estudos importantes como o de Rokicki *et al*<sup>19</sup>, que tiveram como objetivo estudar a influência dos sais de metais alcalinos no rendimento dos ciclos carbonatos, na presença de éteres coroa, mostraram um rendimento de 98% para o sal de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 18-crown-6 sob

condições iniciais de 40 atm de pressão, 120 °C para um tempo de reação de 24 h. Observaram ainda que a influência do aumento da nucleofilicidade do ânion e o tamanho do cátion têm correlação direta com a atividade catalítica.

Kihara *et al*<sup>20</sup> em seus estudos de síntese do 2,3-epóxi-propilfenil carbonato, em pressão atmosférica e variando os sais de haleto, chegaram à conclusão de que o ânion que compõe o sal influencia a reatividade, como também o rendimento (chegando a 100% de rendimento). Destacando a maior reatividade para os sais com ânion cloreto e menor reatividade para sais com ânion fluoreto e iodeto.

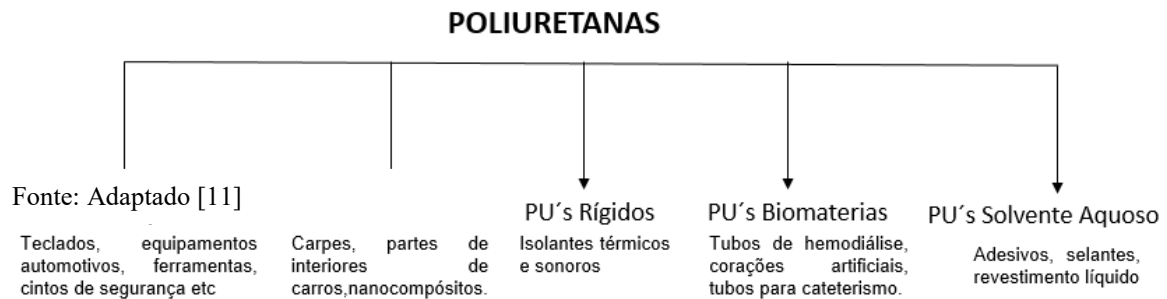
Portanto, como mencionado anteriormente, os ciclocarbonatos são uma ótima alternativa para reações de fixação química de CO<sub>2</sub>. Ciclocarbonatos possuem aplicação como intermediário de reação para síntese de hidroxiuretanos o que torna o estudo destes compostos importante para a indústria em geral.

### 3.3 Poliuretanas

As poliuretanas (PU's) fazem parte de um grupo de polímeros especiais em que suas aplicações são mais extensas quando comparado com os polímeros convencionais conhecidos. Eles podem ser incorporados em diversos produtos como tintas, revestimentos líquidos, elastômeros, isoladores térmicos, espumas ou ainda peles integrais, biomateriais, etc. Devido a sua versatilidade, aplicabilidade e custo, as PU's tornaram-se um dos materiais poliméricos mais comercializados a nível mundial, desde a sua invenção pelo professor alemão (Professor Dr. Otto Bayer) e seus colegas de trabalho<sup>21</sup>. A invenção da técnica descrita como poliadição de diisocianatos levou à criação da indústria das poliuretanas em 1937<sup>22</sup>.

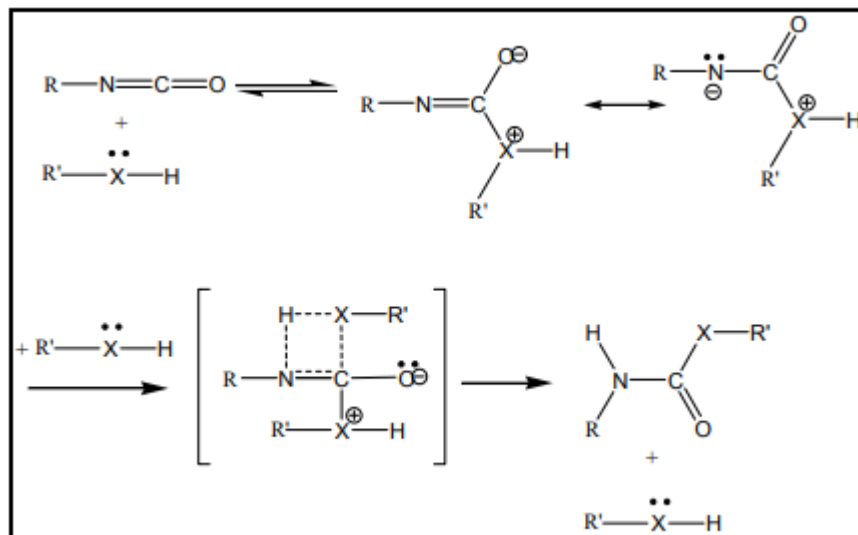
As aplicações das poliuretanas após sua descoberta mudaram consideravelmente a indústria na época, visto que foram utilizadas como revestimento químicos para madeira, alvenaria e metal, e como acabamento de alto brilho em aeronaves. Devido à variedade de seus precursores sintéticos e aditivos foi possível gerar uma diversidade de poliuretanas (Figura 9). Estes materiais combinam diferentes propriedades físicas como alta dureza, elasticidade variável, resistência à abrasão que os tornam excelentes substitutos para metais, plásticos convencionais e borrachas usadas na área de engenharia, além de possuir aplicações biomédicas.

Figura 9 – Classificação dos tipos importantes de poliuretanas e suas respectivas aplicações.



O grupo uretano é formado mediante a reação entre um grupo álcool (-OH) e um isocianato (N=C=O). Essa ligação formada N-COO é a principal unidade repetitiva existente na cadeia polimérica, porém podem existir diferentes grupos ligados a estas cadeias, como éteres, grupos aromáticos etc. As reações entre os grupos álcoois e o grupo isocianato podem ocorrer na presença ou não de catalisadores. Os mecanismos são demonstrados nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 – Representação da reação entre isocianato, sem a presença de catalisador, e um álcool:



Fonte: [21]

Na Figura 10 o carbono eletrofílico do isocianato sofre um ataque pelo centro nucleofílico do composto hidrogenado (ativador). Este hidrogênio ao se adicionar ao grupo NCO aumenta a sua reatividade. Grupos que realizam retiradas de densidade eletrônicas aumentam reatividade e grupos que doam densidade eletrônicas reduzem a reatividade. A ordem de reatividade destes

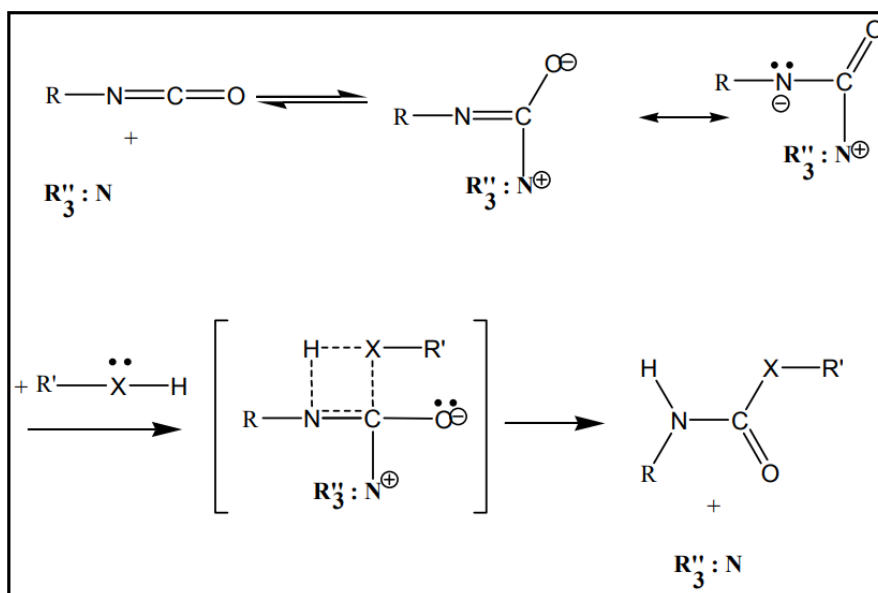


ativadores hidrogenados na presença de isocianatos tem a seguinte ordem segundo *Eram Sharmin e Fhamina Zafar*<sup>23</sup>:

Aminas alifáticas > aminas aromáticas > álcoois primários > água > álcool secundário > terciário álcool > fenol > ácido carboxílico > ureias > amidas.

Os mesmos autores ainda descrevem que a formação destas ligações é extremamente susceptível à catalise, como também é influenciada em diferentes extensões pela mudança dos catalisadores usados na síntese. O mecanismo na presença de catalisador está representado na (Figura 11), sendo semelhante ao processo descrito anteriormente.

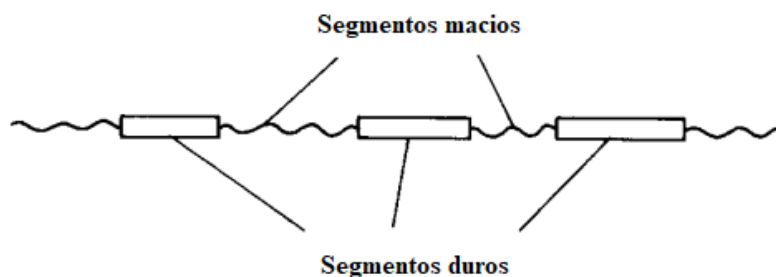
**Figura 11 – Representação da reação entre um isocianato e um álcool, catalisado por amina terciária.**



Fonte: [21]

As propriedades físicas destes compostos podem sofrer variações conforme as estruturas dos segmentos macios e rígidos. Os segmentos duros são produzidos a partir dos isocianatos e os extensores de cadeia. Por outro lado, os segmentos macios são derivados de poliois (alta massa molecular) e podem se movimentar livremente (Figura 12).

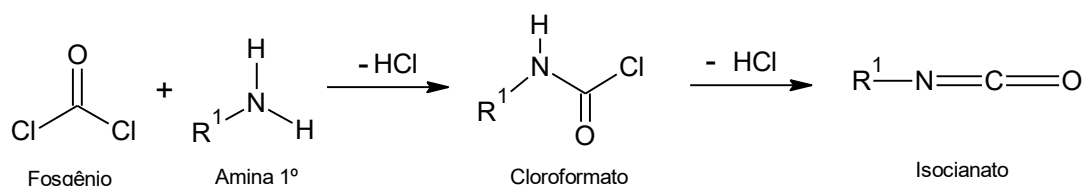
Figura 12 – Representação dos segmentos macios e duros na cadeia das poliuretanas.



Fonte: [24]

A grande problemática por trás das rotas descritas anteriormente é o precursor inicial, o próprio isocianato e a forma como é produzido. A reação para produção do isocianato é denominada de fosgenação e consiste na utilização do gás fosgênio, altamente tóxico reagindo com aminas primárias. A reação de fosgenação de aminas é representada na Figura 13 e o mecanismo acontece via  $S_N1$ <sup>25</sup>.

Figura 13 – Representação da rota sintética para produção de isocianato a partir de fosgênio e amina primária.



Fonte: autoria própria

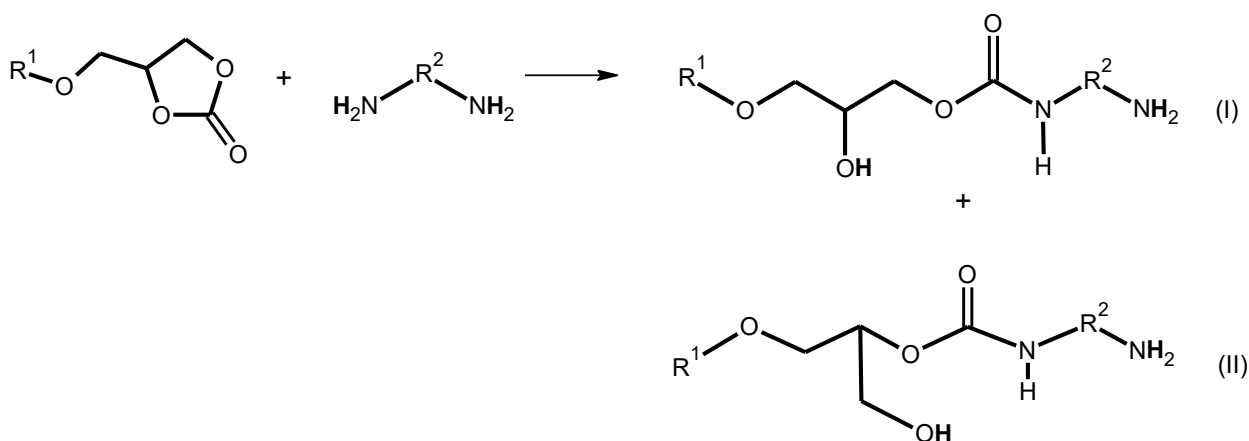
Outro problema desta reação é a formação de ácido clorídrico como subproduto e a grande demanda energética. Por estes fatores mencionados, existe um grande interesse industrial e ambiental em desenvolver formas alternativas e métodos reacionais novos para a preparação de PU's que não agridam o meio ambiente; um dos possíveis métodos consiste em reagir ciclocarbonatos com aminas na presença de catalisadores específicos gerando as hidroxiuretanias livres de isocianato.

### 3.3.1 Hidroxiuretanias livres de isocianato

A maioria dos trabalhos publicados que descrevem a síntese de hidroxiuretanias livres de isocianatos é baseada na utilização de um precursor oligomérico ou polimérico, o ciclocarbonato. Em geral essa rota sintética é dividida em duas etapas, sendo a primeira etapa

a síntese do precursor ciclo carbonato já descrito anteriormente, seguido de sua reação com aminas ou poliaminas, representado na (Figura 14).

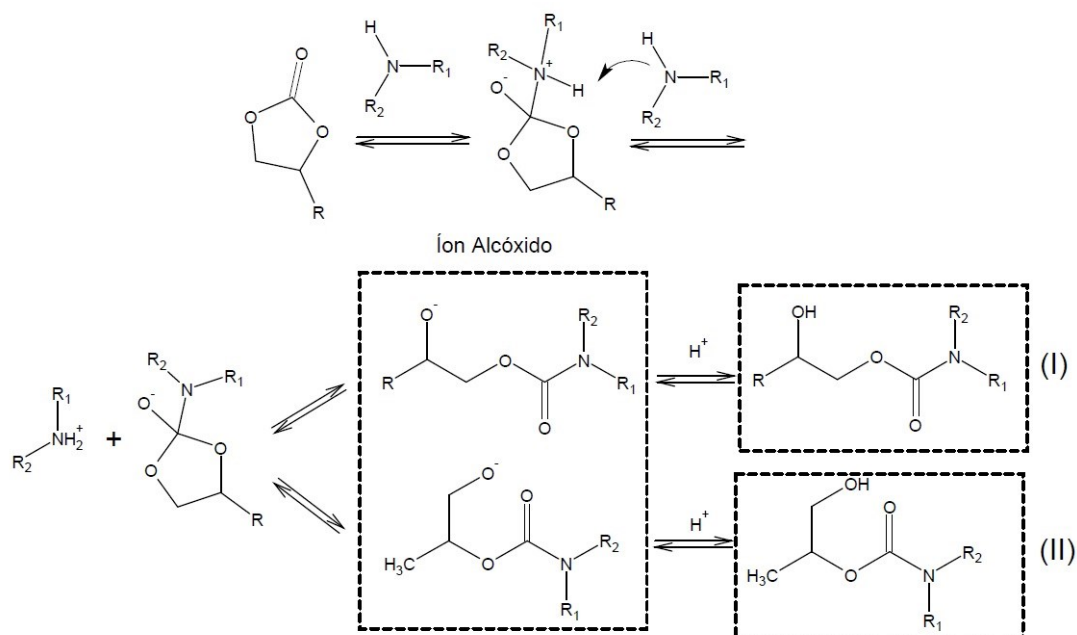
**Figura 14 – Representação da síntese de hidroxiuretana a partir do precursor ciclo carbonato e uma diamina primária.**



Fonte: autoria própria

O mecanismo para formação nas NIU está representado na (Figura 15). Durante o processo de formação ocorre simultaneamente um ataque nucleofílico da amina no ciclo carbonato, seguido de uma reação de desprotonação. Na primeira etapa, o grupo amina ataca o ciclo carbonato, resultando em um intermediário tetraédrico<sup>10,26</sup>. Essa etapa é lenta se realizada condições normais de temperatura e pressão, devido à estabilidade natural do ciclo carbonato comparado aos grupos epóxidos correspondentes. Na segunda etapa ocorre uma segunda desprotonação, agora do intermediário tetraédrico, mediante a ação de uma outra molécula de amina, resultando na remoção dos íons hidrogênio. A ligação entre o carbono e o oxigênio é quebrada, sendo favorecida por fortes retiradores de densidade eletrônica proveniente dos átomos de nitrogênio<sup>27</sup>. E, por fim, o íon alcóxido é protonado, resultando rapidamente na formação do produto. Os dois isômeros (I) e (II) são identificados, porém o produto (I) que contém um álcool secundário enquanto o produto (II) com um álcool primário.

**Figura 15 – Rota sintética proposta para a reação de síntese da hidroxiuretana a partir de um monociclocarbonato.**



Fonte: Adaptado [4]

Os estudos cinéticos das reações dos ciclos carbonatos com aminas foram descritos por *Hidetoshi et al*<sup>28</sup>. Os autores observaram que a velocidade reacional aumenta conforme maior for o caráter retirador de densidade eletrônica do grupo ligado ao anel do ciclo carbonato, como também é influenciado pelo aumento da temperatura, impactando no rendimento reacional<sup>29</sup>. A reação de abertura do anel do ciclo carbonato pode ainda ser favorecida por outros meios, isto é, realizando a ativação dos monômeros pela adição de ácidos fracos de Lewis para aumentar eletrofilicidade do grupo ciclo carbonato ou pela adição de compostos básicos que aumentam a nucleofilicidade do grupamento amina.

Existem ainda diversos trabalhos relatando uma variedade de ativadores eficientes para esses processos. *Ochiai et al*<sup>30</sup> usaram LiCl, um ácido de Lewis, e destacaram a ativação do grupo carbonila sem desativação do grupo amina. *Diakoumakos e Kotzev*<sup>31</sup> mostram que a reação também pode ser catalisada pelo uso de trietilamina que resulta na redução da energia de ativação em até 20% se comparado com sistemas não catalisados. Destacando também rendimento semelhante para catalisadores como piperazina, TBAB (Brometo de tetra-n-butilamônio), ácido acético glacial, ácido metanossulfônico, entre outros.

### 3.3.2 Poliuretanas para aplicações médicas e/ou odontológicas

Como previamente descrito, as PU's e NIU's apresentam propriedades físicas variáveis que dependem dos precursores utilizados, alternando entre segmentos duros e macios. Os segmentos duros são responsáveis por dar ao material grande resistência mecânica e os segmentos macios o comportamento elastomérico. Desse modo, sua estrutura fornece boas propriedades como elasticidade, resistência à abrasão, durabilidade, estabilidade química e facilidade de processamento.

Além disso, parâmetros relacionados a superfície dos materiais como, rugosidade, ângulo de contato/energia superficial podem auxiliar na indicação de caráter biocompatível. A energia livre de superfície é uma medida termodinâmica que contribui para interpretação de fenômenos que ocorrem na interface entre superfície do biomaterial e o substrato, como também a mudança no seu valor induz modificações de molhabilidade e ângulo de contato, uma vez que vão afetar diretamente as características hidrofóbicas e interações eletrostáticas afetando por exemplo adesão de células e bactérias sobre o biomaterial<sup>32-34</sup>.

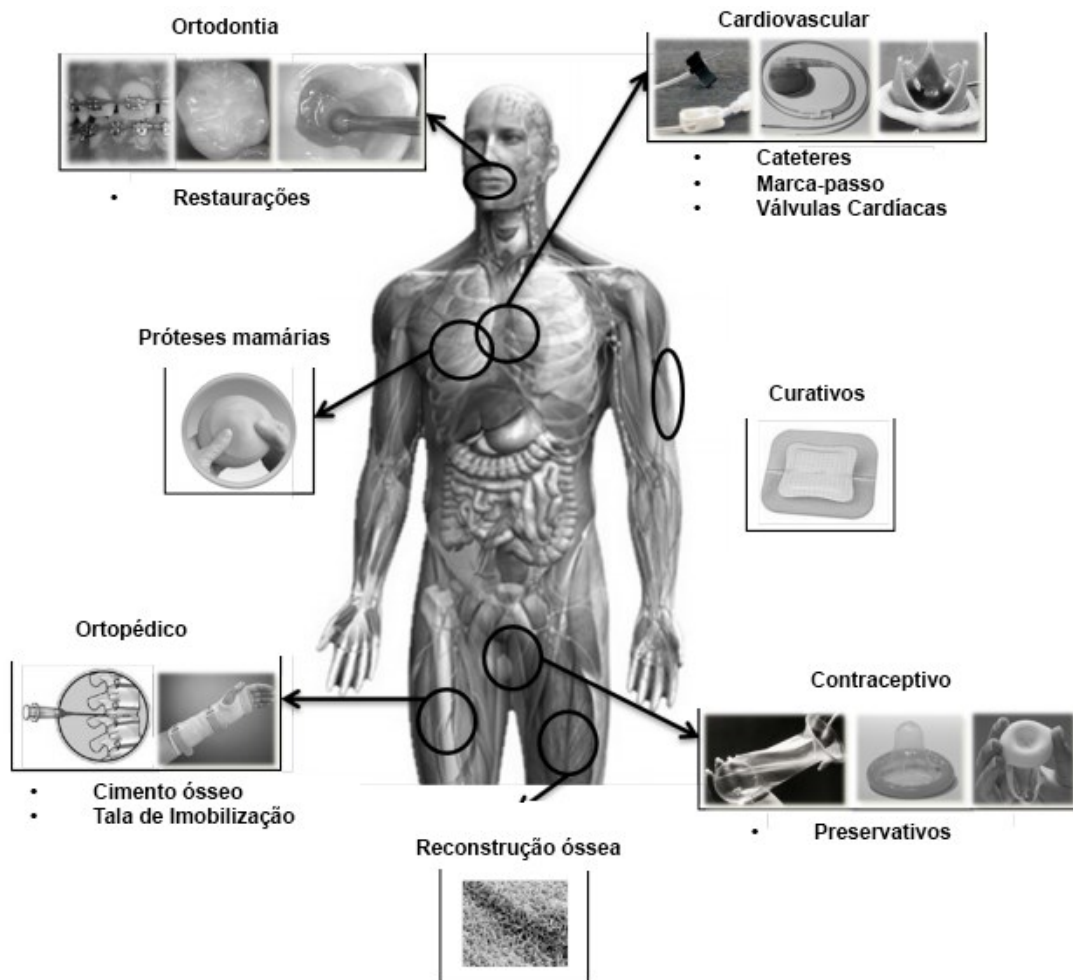
A rugosidade da superfície é um parâmetro caracterizado como o valor do desvio médio do perfil de altura ou a raiz quadrada da rugosidade média e possui caráter bidimensional. Materiais que possuem topografia rugosa produzem uma área superficial maior e fornece locais mais favoráveis para adesão/colonização de bactérias<sup>35</sup>. A capacidade de combinar essas propriedades chamou a atenção de pesquisadores interessados em fabricar dispositivos biomédicos.

A primeira aplicação das poliuretanas no campo de biomateriais foi proposta na década de 50 com os trabalhos de *Pangman*<sup>36</sup>. O autor demonstrou a aplicação da espuma da poliuretana de poliéster em próteses mamárias. Esse material, contudo, foi rapidamente degradado *in vivo* devido à grande suscetibilidade a processos de hidrólise. Alguns anos depois em 1959, uma nova espuma PU foi desenvolvida e patenteada por Ostamer<sup>TM</sup>, a qual consistia na aplicação como um agente de preenchimento ósseo e imobilizador. Apesar de alguns pesquisadores relatarem que o uso de Ostamer<sup>TM</sup> era um sucesso, estudos posteriores mostraram que os resultados clínicos não eram satisfatórios como imaginado<sup>37</sup>. Anos depois, um novo produto comercial para uso médico com base de poliuretanas apareceu no mercado. Foi um material que utilizou em sua composição novamente poliuretana de poliéster chamado de Estane<sup>TM</sup> que foi comercializado por B. F. Goodrich (Cleveland, EUA). O material em questão teve aplicação no desenvolvimento de válvulas cardíacas e enxertos aórticos em cachorros<sup>38</sup>.

Apesar de diversas aplicações malsucedidas no desenvolvimento de biomateriais com base de poliuretana, o interesse dos pesquisadores e indústrias não foi comprometido. De fato, ao longo de anos até a atualidade o desenvolvimento destes materiais continuou sendo um campo de investimento intelectual e econômico.

Hoje em dia, diversos produtos com base em poliuretanas são amplamente utilizados no campo da biomedicina para preparação de cateteres, oxigenadores do sangue, válvulas cardíacas, revestimento para corações artificiais, membranas biocompatíveis para curativos e sistemas de liberação de fármacos controlados. A Figura 16 mostra uma variedade de biomateriais comerciais a base de poliuretanas<sup>39</sup>.

**Figura 16 – Aplicações relevantes das poliuretanas no campo de biomedicina.**



Fonte: Adaptado de [23]

Portanto a ampla aplicação das poliuretanas na medicina já era notória. No entanto, apesar de diversos trabalhos publicados mostrarem seu grande potencial no campo da medicina, este está longe de ser totalmente explorado.

### 3.4 COMPOSITOS DE POLIURETANA E GRAFENO

Por definição um material compósito deve possuir dois ou mais constituintes que, quando combinados, produzem um material com propriedades melhoradas quando comparada com seus constituintes originais. Os materiais compósitos são classificados conforme constituição de sua matriz podendo ser polimérica, cerâmica ou metálica<sup>40</sup>. Em geral os compósitos são formados por uma matriz e um reforço. Esta fase denominada de reforço é geralmente descontínua, possui maior rigidez e resistência, ao passo que a matriz é a fase contínua e menos rígida e tem menor resistência<sup>41</sup>.

Como já mencionamos nos capítulos anteriores as poliuretanas (PUs) são um dos mais versáteis materiais usados em revestimentos, adesivos, elastômeros e compósitos. Como também dentre as classes de polímeros utilizados na área biomédica as (PUs) tem possuído maiores destaques e sendo mais atraentes devido a sua biocompatibilidade, bioestabilidade e propriedades mecânicas excelentes. A grande desvantagem das (PUs) e dos polímeros em geral está relacionado a baixa eletrocondutividade. Essa limitação pode ser contornada incorporando reforços eletrocondutores, dentre os mais utilizados estão fibra de carbono, prata, partículas metálicas. Recentemente reforços condutores nanométricos tem ganhado espaço, incluindo nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas e principalmente grafeno para o desenvolvimento de compósitos condutores à base de polímeros<sup>42,43</sup>.

O grafeno (G) descoberto em 2004 é umas das formas alotrópicas de carbono encontradas na natureza demonstrado na Figura-17. É uma lâmina plana de átomos de carbono hibridizados na forma de  $sp^2$  e arranjados em duas dimensões (2D) em uma estrutura de colmeia, sendo considerado o bloco de construção básico das demais formas alotrópicas de carbono grafitico<sup>44</sup>.

Figura 17 – Formas alotrópicas do carbono.



Fonte: Adaptado de [44]

Algumas das propriedades que se destacam, como resistência mecânica (módulo de tração  $\sim 1100$  GPa), área superficial elevada ( $2630$  m<sup>2</sup>/g), condutividade térmica ( $\sim 5000$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), condutividade eletrônica (mobilidade de carreadores de carga  $\sim 200,000$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> e eletrocondutividade  $\sim 10,000$  S cm<sup>-1</sup>), e ser biocompatível, tornam um candidato ideal como reforço para matrizes poliméricas<sup>45</sup>.

Podemos citar o compósito PU/G produzido por Nezakati<sup>46</sup>, que consistiu em utilizar flocos de grafenos como reforço em uma matriz polimérica *polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-poly [caprolactone based urea-urethane]* (PCL), conseguindo converter a sua propriedade isolante ( $10^{-13}$  S cm<sup>-1</sup>) em um eletrocondutor ( $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>). Nos estudos de Kaur<sup>41</sup> foi alcançado eletrocondutividade entre  $1,12 \times 10^{-3}$  e  $5,96 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>, utilizando 5% e 15% em peso de (G) respectivamente. Como também, relataram que o uso de grafeno e seus derivados não criam citotoxicidade, mas melhoram o comportamento celular, tornando, portanto, os compósitos PU/G potencial escolha para o desenvolvimento de dispositivos biomédicos.



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais e métodos

#### 4.1.1 Síntese do ciclo carbonato derivado de [3-(2,3-Epóxi-propil)-trimetóxisilano (GLIMO-CC)].

Para a síntese do ciclo carbonato identificado como GLIMO-CC os seguintes reagentes foram utilizados: 20 mmol de [3-(2,3-Epóxi-propil)-trimetóxisilano ( $d=1,07 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ , GENIOSIL® GF 80, Wacker) (GLIMO) e 2,5% (m/m) de brometo de tetraetilamônio (NEON). Os reagentes foram inseridos em um reator de aço inox com câmara de Teflon. A reação se processou sob aquecimento em banho de areia ( $60^\circ\text{C}$ ) e sob pressão de 3 bar pela adição de  $\text{CO}_2$  durante 48 horas.

#### 4.1.2 Síntese do ciclo carbonato derivado do trimetilolpropano triglicidil éter (TRIS-CC)

Para a síntese do ciclo carbonato identificado como TRIS-CC os seguintes reagentes foram utilizados: 16,5 mmol de trimetilolpropano triglicidil éter ( $d=1,157 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ , Sigma Aldrich) (TRIS) e 2,5% (m/m) de brometo de tetraetilamônio (NEON). Os reagentes foram inseridos em um reator de aço inox com câmara de Teflon. A reação se processou sob aquecimento em banho de areia ( $60^\circ\text{C}$ ) e sob pressão de 3 bar pela adição de  $\text{CO}_2$  durante 48 horas.

#### 4.1.3 Síntese de hidroxiuretanias derivadas do GLIMO-CC

Para a síntese das uretanias derivadas de GLIMO-CC foram utilizados: 3-(aminopropil)trietóxisilano (3-APTES,  $>98\%$ ,  $0,946 \text{ g/cm}^3$ , Sigma Aldrich), Isoforeno diamina (IPDA,  $>99\%$ ,  $0,922 \text{ g/cm}^3$ , Sigma Aldrich), e o GLIMO-CC sintetizado previamente. As identificações da amostra e as razões molares entre as aminas utilizadas e o precursor ciclocarbonato estão discriminadas na Tabela 1.

**Tabela 1 – Razões molares utilizadas na síntese das uretanias derivadas do GLIMO-CC**

Identificação	GLIMO-CC	3-APTES	IPDA
$\text{PUG}_{\text{aptes}}$	5,0 mmol	5,0 mmol	-
$\text{PUG}_{\text{ipda}}$	6,0 mmol	-	3,0 mmol
$\text{PUG}_{\text{ipda}1.4}$	6,0 mmol	-	4,2 mmol

Fonte: autoria própria

A reação de obtenção da  $PUG_{\text{aptes}}$  foi realizada sob aquecimento (40°C e 60°C) durante 110 minutos e da  $PUG_{\text{ipda}}$  foi realizada sob aquecimento (40°, 60° e 80°C) durante um período máximo de 120 minutos. A síntese para todas as composições molares foi realizada em um *vial* de vidro sob atmosfera inerte de  $N_2$  em banho-maria, sob agitação.

#### 4.1.3 Síntese de hidroxietanas derivadas do TRISS-CC

Para a síntese das uretanas derivadas do TRISS-CC, também foram utilizados o 3-APTES e a IPDA. As identificações da amostra e as razões molares entre as aminas utilizadas e o TRIS-CC estão discriminadas na Tabela 2.

**Tabela 2 - Razões molares utilizadas na síntese das uretanas derivadas do TRIS-CC**

<b>Identificação</b>	<b>TRIS-CC</b>	<b>3-APTES</b>	<b>IPDA</b>
$PUT_{\text{aptes}}$	3,0 mmol	9,0 mmol	-
$PUT_{\text{ipda}}$	4,0 mmol	-	6,0 mmol

Fonte: autoria própria.

A reação para  $PUT_{\text{aptes}}$  foi realizada sob aquecimento (60°C e 80°C) durante 120 minutos e para  $PUT_{\text{ipda}}$  foi realizada sob aquecimento (80°C) durante um período máximo de 45 minutos.

#### 4.1.4 Hidroxietanas híbridas $PUT_{\text{aptes}}$ com grafeno.

Para produção das hidroxietanas com grafeno foi utilizado como matriz a  $PUT_{\text{aptes}}$ , sintetizada em 80 °C, e adições percentuais de grafeno entre 0,025% a 0,6%. Após a pesagem da massa de grafeno, este foi misturado na matriz  $PUT_{\text{aptes}}$  dissolvida em 5 mL de Dimetilsulfóxido (DMSO) e sonificado em ultrassom de ponteira (Eco-Sonics) por 10 minutos a potência de 70%. 400  $\mu$ L da solução  $PUT_{\text{aptes}}$ -G foram espalhados sobre três substratos (Ti6Al4V, Aço Inoxidável 316L e PEEK) e levados a estufa 60 °C para secagem por 24 horas.

## 4.2 Caracterizações

### 4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio – FTIR

Para obtenção dos espectros para o acompanhamento reacional, como também para elucidação estrutural, utilizou-se um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 65 localizado na Central Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Toledo, (faixa de 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 *scans*) com o aparato em modo

refletância total atenuada (ATR). Uma gota da amostra foi depositada no cristal de seleneto de zinco. Os espectros foram normalizados utilizando o *software* ORIGINLAB 2018.

#### 4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear no estado líquido – RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do Triss-CC foram adquiridos em um Agilent 400 MHz modelo 400/54 Premium Shielded com os seguintes parâmetros de aquisição: ( $^1\text{H}$ ) número de scans (NS) = 16, tempo de aquisição (AT) = 5,1s, tempo de relaxação (D1) = 1s; ( $^{13}\text{C}$ ) NS= 7928, AT=1,3s e D1= 1s. Todos os espectros foram referenciados ao  $\text{CDCl}_3$  em 7,26 ppm.

#### 4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X – XPS

Os espectros de XPS foram obtidos usando o espectrômetro *Kratos Ultra System* (Manchester, United Kingdom), aplicando os seguintes parâmetros de aquisição: pressão de base na câmara:  $4.10^{-8}$  Pa; neutralização da amostra foi realizada aplicando elétrons de baixa energia ( $< 5\text{eV}$ ), modo híbrido (lentes eletrostáticas e magnéticas foram usadas), ângulo de *take off* de  $0^\circ$  em relação a superfície normal da amostra, energia de passagem nas análises de 20 eV, excitação de fotoelétrons por radiação monocromática  $\text{AlK}_\alpha$ . 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) e as energias de ligação foram dadas com precisão de  $\pm 0.1\ \text{eV}$ .

#### 4.2.4 Ângulo de Contato

As medidas estáticas de ângulo de contato foram feitas no equipamento desenvolvido pelo professor Doutor Douglas José Coutinho localizado no Laboratório de Física II na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Toledo. O volume de gotas foi mantido em 0,1mL usando uma seringa de 1,0 mL graduada para cada medida e o valor de ângulo de contato foi a média de três medidas em três regiões distintas do filme depositado sobre uma lamínula de vidro. As imagens foram adquiridas com uma câmera de CCD (1000X de zoom) e as imagens analisadas com o software *ImageJ* usando o *Plugin Drop\_Analysis, DropSnake*.

#### 4.2.5 Citotoxicidade

O teste foi executado de acordo com os protocolos padrões (DIN-EN-ISO 10993-5) utilizando células semelhantes aos osteoblastos MG-63. As amostras foram esterilizadas por imersão em isopropanol 70% durante 15 minutos. Após, as amostras foram lavadas duas vezes

com água deionizada e imersas no meio de cultura McCoy's 5<sup>a</sup> por 24 horas a 37 °C e 5% de CO<sub>2</sub>. Um total de 100µL da suspensão de células contendo 1x10<sup>4</sup> células foi pipetada para uma placa de 96 poços e incubado por 24 horas a 37 °C e 5% de CO<sub>2</sub>. Os extratos de cada amostra foram pipetados para placa de 96 poços contendo as células sementes e incubadas por 20 horas a 37 °C e 5% CO<sub>2</sub>. Posteriormente, os extratos foram removidos dos poços e substituídos pelo reagente de proliferação WST-1 seguindo para incubação por mais 2 horas e em seguida as soluções WST-1 foram retidas e pipetadas em uma nova placa de 96 poços. A absorbância então foi medida utilizando comprimento de onda em 450 nm em um leitor de microplacas *TECAN Infinite Nano (Tecan Trade AG, Suíça)* e analisado pelo *Software Magellan Data Analysis (Tecan Trade AG, Suíça)*. Os dados foram tabulados e analisados estatisticamente com o *software SPSS 21.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, EUA)*. Os resultados foram submetidos aos testes de normalidade e igualdade de variâncias (*Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnov, p>0,05*), seguidos de ANOVA paramétrica *one-way* e teste *post-hoc Bonferroni* ( $\alpha = 0,05$ ).

### 4.3 Rendimento hidroxiuretanos.

O rendimento reacional pode ser calculado mediante a redução da área da banda deconvoluída da carbonila do ciclocarbonato, próximo a 1800 cm<sup>-1</sup>. Utilizou-se a equação 1 para o cálculo:

$$\left( \%R = 100 - \frac{\text{Área}_f \times 100}{\text{Área}_i} \right) \quad (1)$$

Área<sub>f</sub> = área do pico (C=O) tempo final da reação.

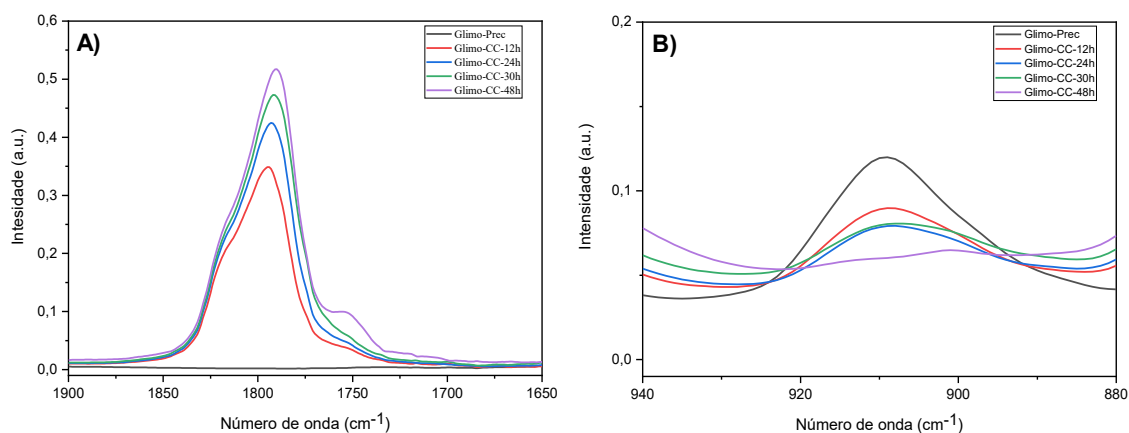
Área<sub>i</sub> = área do pico (C=O) tempo inicial da reação.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 – Síntese do precursor ciclocarbonato Glimo-CC.

Para avaliação primária buscando indícios da formação do carbonato cíclico esperado foi utilizada a análise de FTIR para acompanhar a evolução da síntese. Observamos na (Figura 18 A) a existência de uma banda da região de  $1800\text{ cm}^{-1}$ , a qual segundo a literatura<sup>9,27</sup>, refere-se ao estiramento da ligação carbono e oxigênio da carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , mostrando que a ciclo adição de  $\text{CO}_2$  no anel epóxi possibilitou a formação do carbonato cíclico, pois em comparação com o espectro do Glimo puro (Glimo-Prec), não se tem a ocorrência da banda mencionada. Outro fator que reforça a afirmação anterior, é que a carbonila em carbonatos alifáticos ocorre em torno de  $\nu(\text{C}=\text{O})\ 1745\text{ cm}^{-1}$  dando maior indícios da formação do ciclocarbonato<sup>47</sup>.

**Figura 18** – Espectro de infravermelho ampliado na região entre  $1900\text{ a }1650\text{ cm}^{-1}$ (A) e  $950\text{ cm}^{-1}\text{ a }850\text{ cm}^{-1}$ (B) para acompanhamento da reação de formação do Glimo-CC.



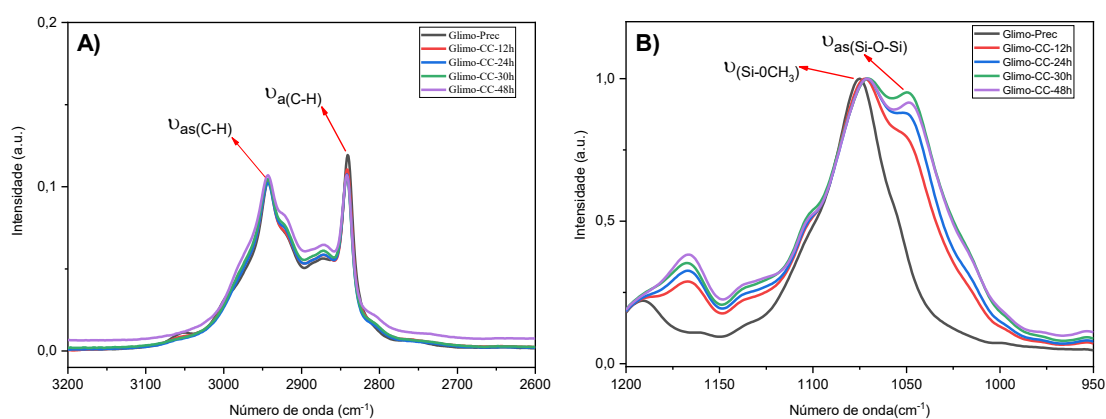
Fonte: autoria própria

Outra evidência que indica a formação do carbonato cíclico esperado é a diminuição da absorvância da banda próximo a  $900\text{ cm}^{-1}$  (figura 18B) indicando a diminuição da concentração do reagente Glimo-Prec. Segundo a literatura<sup>9,27</sup>, a banda é proveniente do estiramento  $\nu\text{C-O-C}$  com intensidade média do anel epóxi das moléculas precursoras.

Nos espectros de infravermelho (Figura 19) observou-se que, na região entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  no espectro do Glimo-Prec o aparecimento de uma segunda banda de intensidade semelhante a banda  $1075\text{ cm}^{-1}$  próximo a  $1049\text{ cm}^{-1}$  nas amostras de Glimo-CC (12, 24, 30 e 48h) (Figura 19B). Para o Glimo-Prec a banda com forte intensidade em  $1075\text{ cm}^{-1}$  é referente

à  $\nu(\text{Si-OCH}_3)$ , que podemos confirmar mediante os estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H (Figura 19). Essa segunda banda é decorrente da hidrólise/condensação dos grupos alcóxissilanos caracterizado como estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si presente no precursor Glimo. O estiramento simétrico Si-O-Si acaba sendo mascarada pela banda em  $1075\text{ cm}^{-1}$ , visto que, hidrólise/condensação pode ser correlacionada a presença de umidade no meio reacional<sup>48-50</sup>.

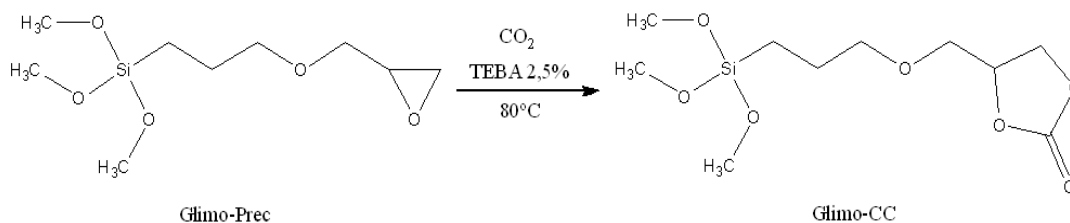
**Figura 19 – Espectro de infravermelho na região de absorção  $3200\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ (A),  $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  (B) para o precursor Glimo-CC.**



Fonte: autoria própria

A partir dos indícios obtidos nas análises de infravermelho foi possível determinar que a ciclo adição no anel epóxi com  $\text{CO}_2$  ocorreu, e a estrutura esperada para o ciclo carbonato Glimo-CC está representada na Figura 20.

**Figura 20 – Reação de ciclo adição para formação do Glimo-CC.**



Fonte: autoria própria

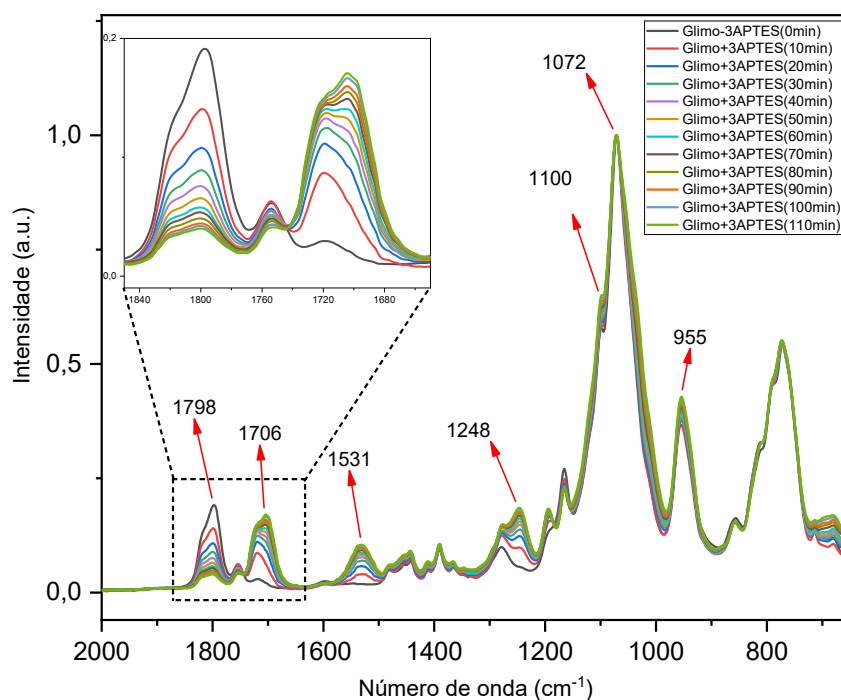
## 5.2 Síntese de hidroxietanas-Glimo-CC

### 5.2.1 Hidroxietana a partir de Glimo-CC ( $PUG_{aptes}$ e $PUT_{ipda}$ )

Para verificar inicialmente a formação da hidroxietana, visto que os ciclocarbonatos sofrem reações com diversos nucleófilos, a reação em estudo baseou-se na abertura do anel epóxi, a qual consiste na adição nucleofílica de uma amina na função ciclocarbonato. A reação foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho, retirando-se alíquotas a cada dez minutos para o acompanhamento da redução da banda característica do ciclo carbonato, próximo  $1800\text{ cm}^{-1}$ , mostrando o progresso reacional, conforme demonstrado na Figura 21, na temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Em consequência da diminuição da banda do ciclo carbonato há uma clara indicação da formação da ligação uretana. Além disso, podemos verificar que próximo a  $1706\text{ cm}^{-1}$  há o aparecimento de uma banda característica do estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  presente no fragmento uretânico, bem como, a banda em  $1531\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{N-H})$  e em  $1248\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C-O})$ , o que fornece informações para afirmar que a ligação uretana foi formada nestas condições reacionais<sup>51</sup>. Além disso em  $1100$  e  $1072\text{ cm}^{-1}$  há o estiramento da ligação  $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$  provenientes do 3-APTEs. Porém, a banda próximo a  $950\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupos silanois residuais advindos do 3-APTEs que por ser muito reativo, é sugerido na literatura que essa banda consiste em contribuições vibracionais  $\nu(\text{Si-O}^-)$  e  $\nu(\text{Si-OH})$ <sup>49,52,53</sup>.

**Figura 21** – Representação dos espectros de Infravermelho para hidroxiuretana PUG<sub>aptes</sub> Região entre 2000 cm<sup>-1</sup> a 650 cm<sup>-1</sup>, 40 °C



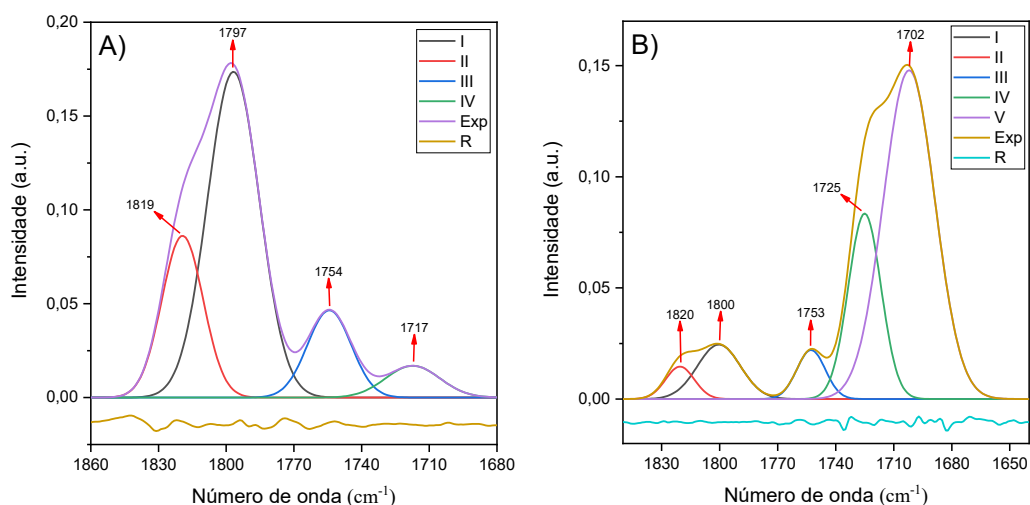
Fonte: autoria própria

A síntese da hidroxiuretana a partir do Glimo-CC também foi realizada para as temperaturas de 60 °C e 80 °C com intuito de diminuir o tempo de reação e obter rendimentos maiores, porém utilizando essas condições reacionais após a etapa de secagem do filme em estufa, ambos os filmes adquiriram coloração branca e opaca o que caracteriza hidrólise/condensação dos grupos silanois presentes no 3-APTES<sup>49,52,53</sup>.

Para uma melhor elucidação estrutural e para o cálculo do rendimento foi realizado a deconvolução utilizando ajustes Gaussianos-Lorentzianos das bandas na região entre 1860 cm<sup>-1</sup> e 1680 cm<sup>-1</sup> utilizando *software Fityk* e espectros estão representados na Figura 22.



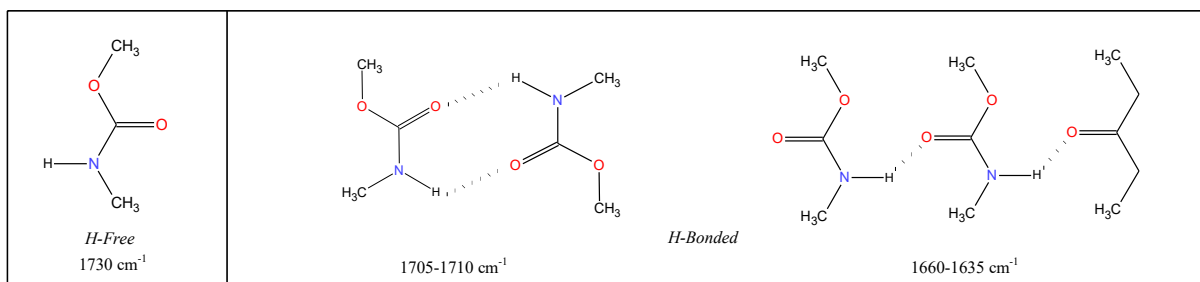
**Figura 22** – Representação do espectro de infravermelho deconvoluido para o produto PUG<sub>aptes</sub>, A) T= Inicial , B) T= Final.



Fonte: autoria própria

As contribuições representadas por I e II são atribuídas aos modos vibracionais provenientes da ligação  $\nu\text{C}=\text{O}$  presentes no precursor ciclocarbonato (Figura 22A), visto que, após o processo reacional (Figura 22B) é observado redução da intensidade do sinal indicando a reação com grupamento  $\text{NH}_2$  presente no 3-APTES<sup>54,55</sup>. Para contribuição III é associado ao modo vibracional  $\nu\text{C}=\text{O}$  de policarbonatos formados durante a síntese do precursor ciclocarbonato, no entanto, após reação 3-APTES a intensidade não é alterada, sendo assim não são observados subprodutos formados<sup>56,57</sup>. E para as contribuições IV e V de acordo com a literatura, a região próxima a  $1730\text{ cm}^{-1}$  é característica da ligação uretana livre (*non-hydrogen-bonded/H-Free*) e entre  $1705\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a interações por ligações de hidrogênio (*H-bonded*) conforme representado na Figura 23.

**Figura 23 – Representação das possíveis interações por ligações de hidrogênio em uretanas e as regiões de absorção no infravermelho.**

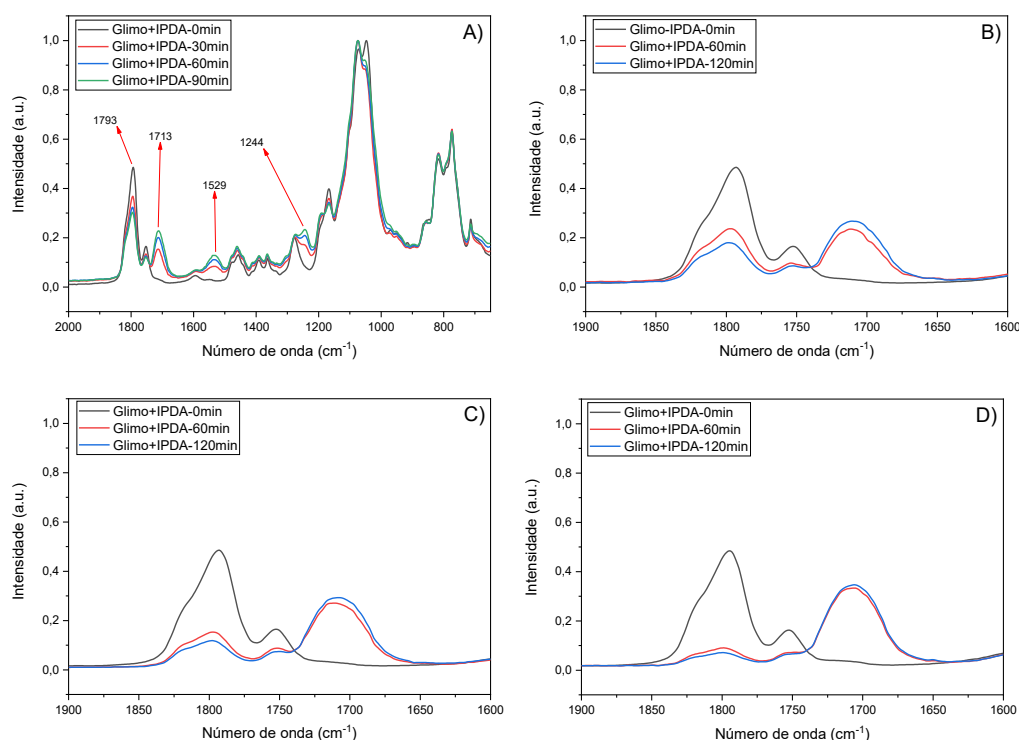


Fonte: Adaptado de [54,58]

Para PUG<sub>ipda</sub> a reação foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho, retirando alíquotas para o acompanhamento da redução da banda característica do ciclocarbonato próximo  $1793\text{ cm}^{-1}$  mostrando o progresso reacional, conforme mostrado na (Figura 24) para a temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Novamente, a diminuição da banda do ciclo carbonato foi uma clara indicação da formação da ligação uretana. Além disso, pode-se verificar o surgimento da banda de carbonila de uretana  $\nu(\text{C}=\text{O})$  próximo à  $1712\text{ cm}^{-1}$ , bem como, a bandas em  $1532\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{N-H})$  e em  $1240\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C-O})$ , o que nos dá mais propriedades para afirmar que a ligação uretana foi formada nessas condições reacionais<sup>51</sup>. As mesmas contribuições após deconvolução das bandas para região de  $1860\text{ cm}^{-1}$  e  $1680\text{ cm}^{-1}$  foram observadas para as uretanas PUG<sub>ipda</sub>, os espectros estão dispostos no apêndice I.

**Figura 24 – Espectro de Infravermelho do produto PUG<sub>ipda</sub> região 2000 a 650 cm<sup>-1</sup> (A) 40°C, região 1900 cm<sup>-1</sup> a 1600 cm<sup>-1</sup> (B) 60 °C, (C) 80 °C, (D) 80 °C (2:1,4).**



Fonte: autoria própria

Para PUG<sub>ipda</sub> o aumento de temperatura fez com que reação acontecesse de forma mais rápida (em 60 minutos) e com maior rendimento (Tabela-3), além de não afetar a característica do filme formado.

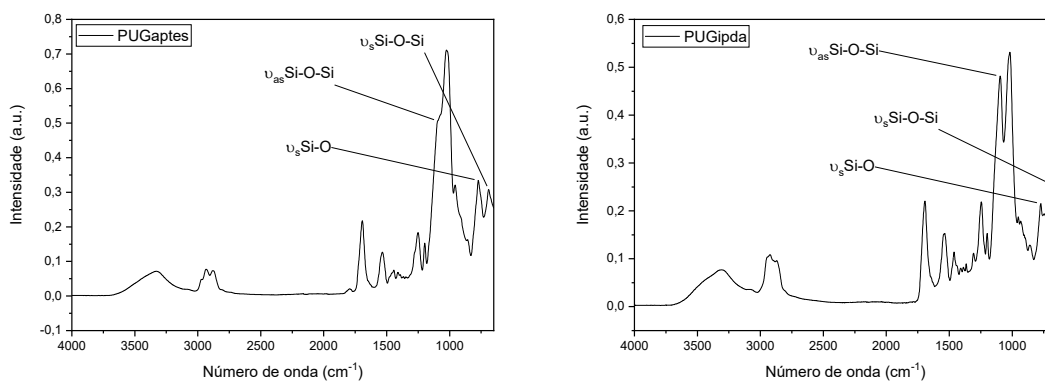
**Tabela 3 – Rendimento reacional para as hidroxiuretanos PUG<sub>aptes</sub> e PUG<sub>ipda</sub>**

Síntese	Área <sub>(C=O)</sub> inicial	Área <sub>(C=O)</sub> final	Rendimento
PUG <sub>aptes</sub> 40 °C	5,02	0,68	86,4%
PUG <sub>ipda</sub> 40 °C	11,89	7,74	34,9%
PUG <sub>ipda</sub> 60 °C	11,87	5,92	50,2%
PUG <sub>ipda</sub> 80 °C	11,79	2,67	77,3%
PUG <sub>ipda</sub> 80 °C (2:1,4)	11,92	2,00	83,2%

Fonte: Autoria própria

No espectro das hidroxiuretanos após etapa de secagem em estufa (Figura 25) é vista a formação da banda próximo a 1100 cm<sup>-1</sup> que corresponde ao estiramento assimétrico da ligação  $\nu_{as}Si-O-Si$ , além de duas outras vibrações características das ligações Si-O-Si, na região de 780 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento simétrico  $\nu_sSi-O$  e em 695 cm<sup>-1</sup> o estiramento simétrico  $\nu_sSi-O-Si$ , essas vibrações podem dar indícios de formação da rede silicato<sup>48,53,59-61</sup>.

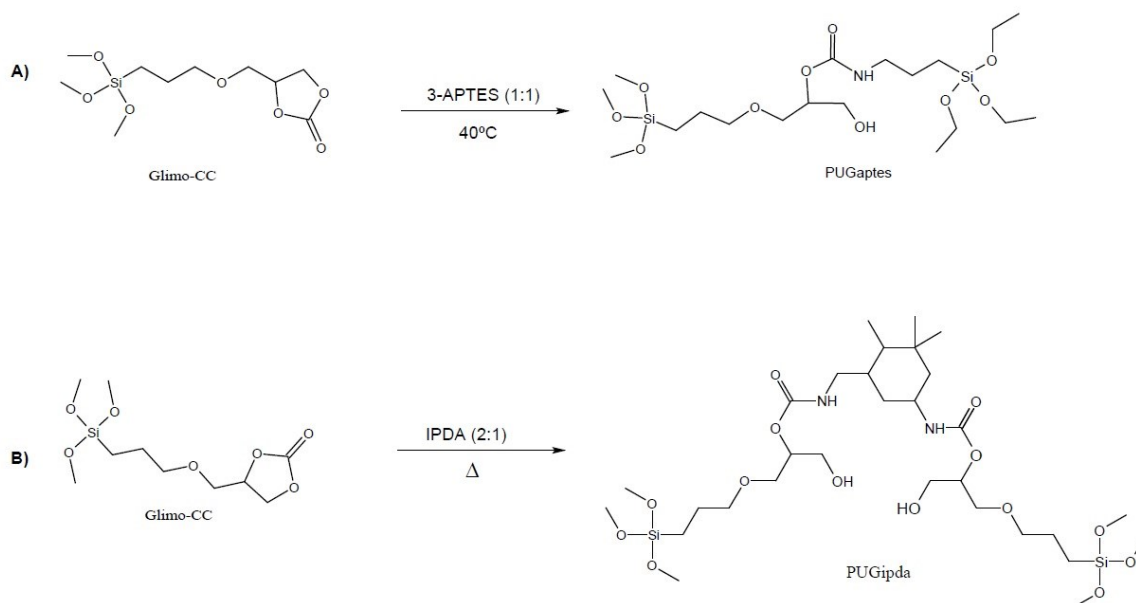
**Figura 25 – Espectros de infravermelho de PUG<sub>aptes</sub> (A) e PUG<sub>ipda(2:1,4)</sub> 80 °C (B), região entre 4000 cm<sup>-1</sup> a 650 cm<sup>-1</sup>, após etapa de secagem em estufa.**



Fonte: autoria própria

A partir dos indícios obtidos nas análises de infravermelho foi possível determinar que a reação de formação das hidroxuiuretanais foi possível e as estruturas esperadas para a PUG<sub>aptes</sub> e PUG<sub>ipda</sub> estão representada na Figura 26.

**Figura 26 – Esquema Reacional de formação das hidroxuiuretanais PUG<sub>aptes</sub> (A) e PUG<sub>ipda</sub> (B).**

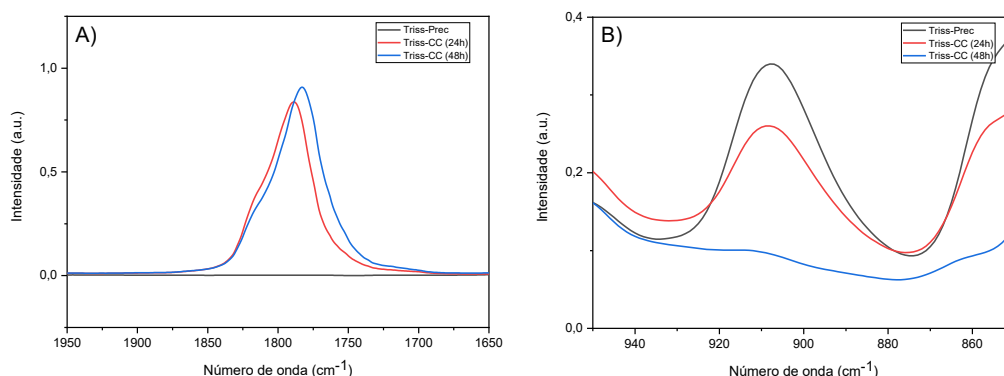


Fonte: autoria própria

### 5.3 Síntese do precursor Triss-CC

Para avaliação primária buscando indícios da formação do carbonato cíclico esperado foi utilizada a análise de FTIR para acompanhar a evolução da síntese. Seguindo os mesmos critérios avaliados para o precursor Glimo-CC, podemos observar na (Figura 27) a existência da banda na região de  $1800\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação carbono e oxigênio da carbonila  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , mostrando que a ciclo adição de  $\text{CO}_2$  no anel epóxi possibilitou a formação do carbonato cíclico, pois em comparação com o espectro do Triss puro (Triss-Prec), não se tem a ocorrência da banda mencionada. Outro fator que reforça a afirmação anterior, é que a carbonila em carbonatos alifáticos ocorre entorno de  $1745\text{ cm}^{-1}$  dando maior indícios da formação do ciclocarbonato<sup>47</sup>.

**Figura 27 - Espectro de infravermelho ampliado na região entre  $1900\text{ a }1650\text{ cm}^{-1}$ (A) e  $950\text{ cm}^{-1}\text{ a }850\text{ cm}^{-1}$ (B) para acompanhamento da reação de formação do Triss-CC**

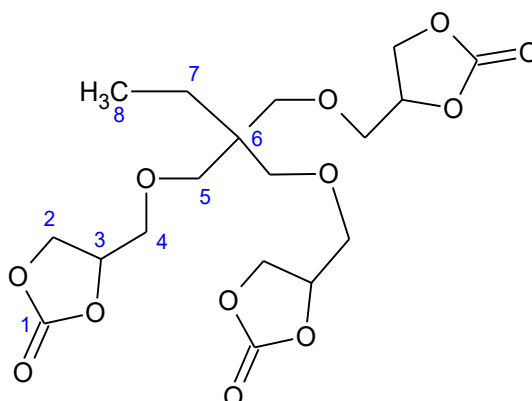


Fonte: Autoria própria

Outra evidência que indica a formação do carbonato cíclico esperado é a diminuição da absorvância da banda próximo a  $900\text{ cm}^{-1}$  (figura 27B) indicando a diminuição da concentração do reagente Triss-Prec, sendo a banda proveniente do estiramento  $\nu\text{C-O-C}$  com intensidade média do anel epóxi das moléculas precursoras.

A estrutura do precursor Triss-CC foi avaliada por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A Figura 28 mostra a estrutura proposta para o precursor, assim como a identificação numérica para correlação com os picos de RMN. Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e está representado na Figura 29.

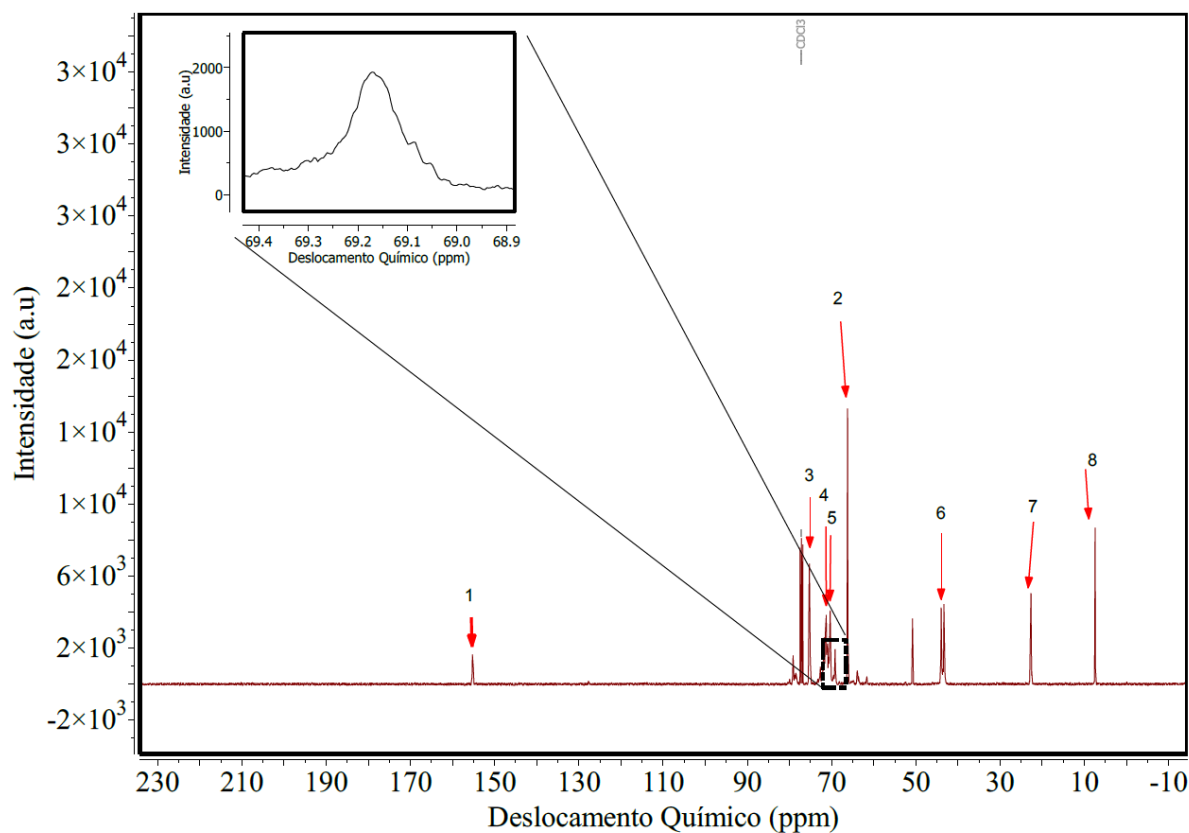
**Figura 28** – Estrutura química proposta para o Triss-CC, numerada para elucidação de carbonos e hidrogênios nos espectros de RMN.



Fonte: Autoria própria.

Após a cicloadição do  $\text{CO}_2$  no grupo epóxi presente no precursor resultou em sinais de deslocamento químico característicos dos ciclocarbonatos. Em  $\delta=155,27$  ppm (carbono **1**,  $\text{C}=\text{O}$ ),  $\delta=66,20$  ppm (carbono **2**,  $\text{CH}_2\text{-O-}$ ),  $\delta=77,27$  ppm ( $\text{-CH-}$ , carbono **3**) conforme literatura<sup>56,62,63</sup>. Os carbonos **4** e **5** provenientes da ligação éter possuem deslocamentos químicos muito próximos ficando entre  $\delta 66\text{-}71$  ppm<sup>56,62,63</sup>. Os carbonos **6,7** e **8** aparecem em  $\delta=43,3$  ppm,  $\delta=22,6$  ppm,  $\delta=7,44$  ppm, respectivamente. No entanto o aparecimento de um sinal de baixa intensidade em  $69,1$  ppm indica a possível formação de carbonato linear durante o processo de síntese<sup>64</sup>. Não foi observado precursor epóxi residual, visto que não possui nenhum sinal próximo a  $\delta=39,5$  ppm que corresponde aos carbonos do anel epóxi.

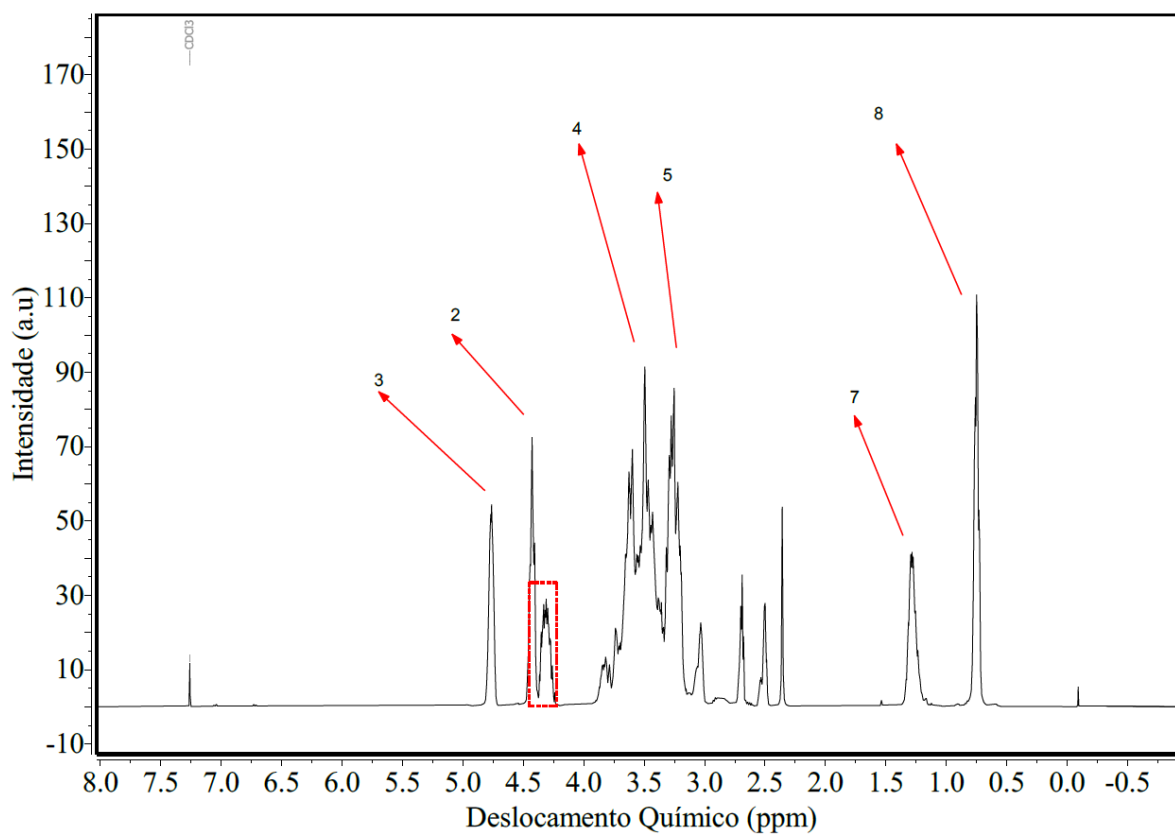
Figura 29 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Triss-CC e, em detalhe, a ampliação da região indicativa da formação de carbonato linear.



Fonte: Autoria própria

A Figura 30 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o Triss-CC mostrando os sinais característicos do anel ciclocarbonato, assim como os sinais dos grupos alifáticos presentes na estrutura. Os sinais em  $\delta=0,75$  ppm e  $\delta=1,28$  ppm são atribuídos aos prótons dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  das posições **8** e **7** respectivamente. O sinal dos hidrogênios de grupo  $\text{CH}_2$  da função éter (hidrogênios **4** e **5**) ocorrem entre 3,20 e 3,54 ppm. Os prótons (**2** e **3**) característicos da função ciclocarbonato possuem deslocamentos químicos entre 4,40 e 4,80 ppm<sup>56,62-64</sup>. Além do sinal (marcado) próximo a 4,32 ppm que pode indicar os prótons do grupo  $\text{CH}_2$  de policarbonato<sup>56,64</sup>.

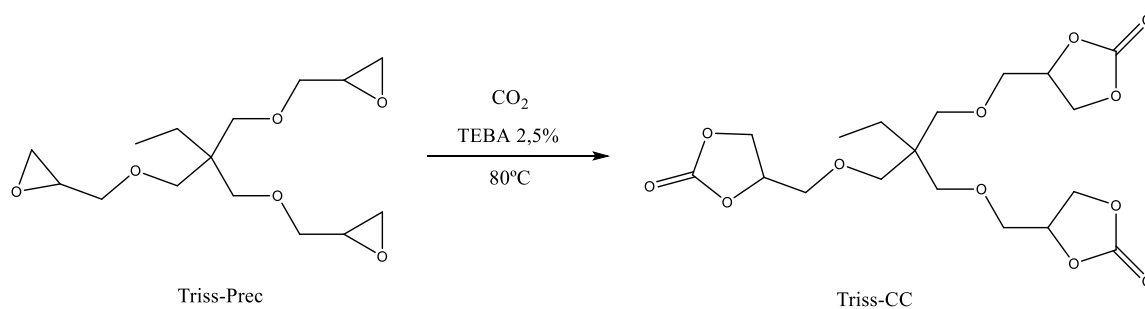
Figura 30 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  Triss-CC e marcação 4,32 ppm  $\text{CH}_2$  carbonato linear.



Fonte: Autoria própria

De maneira geral, os resultados de FTIR e RMN demonstram a formação do tris(ciclo carbonato) de cinco membros derivado de TRIS e a reação de formação está representada na Figura 31.

Figura 31 Reação de ciclo adição para formação do Triss-CC



Fonte: autoria própria

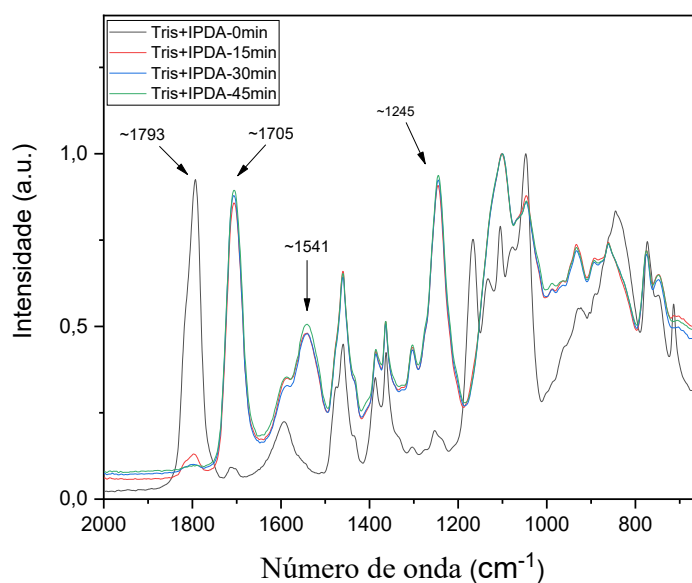


#### 5.4 Hidroxiuretana utilizando Triss-CC e IPDA ( $PUT_{ipda}$ ).

A reação foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho, retirando alíquotas para o acompanhamento da redução da banda característica do ciclocarbonato próximo  $1793\text{ cm}^{-1}$  mostrando o progresso reacional, bem como o aparecimento das bandas em  $1541\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{N-H})$  e  $1245\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  conforme demonstrado na (Figura 32) para a temperatura  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Diferentemente das uretanas formadas anteriormente, a  $PUT_{ipda}$  após o processo de secagem adquiriu aspecto pegajoso com propriedades mais parecidas com um gel não sendo de interesse para a pesquisa. As mesmas atribuições já mencionadas para as outras uretanas estão presentes na  $PUT_{ipda}$ , os espectros estão dispostos no apêndice I.

**Figura 32 – Representação do espectro de Infravermelho para amostra  $PUT_{ipda}$   $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  Região entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ .**



Fonte: Autoria própria

O rendimento reacional pode ser calculado conforme equação (1) e os valores obtidos estão dispostos na Tabela 4.

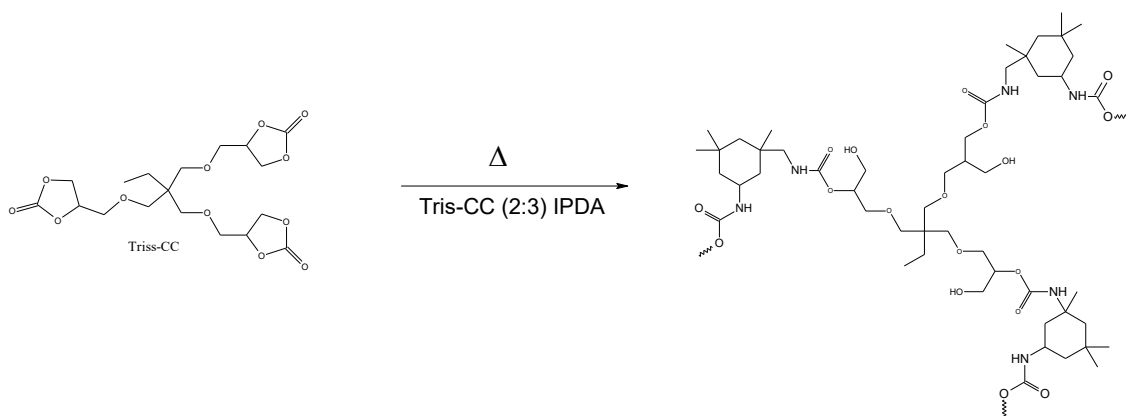
**Tabela 4 – Tabela de rendimentos reacionais para amostra  $PUT_{ipda}$ .**

Síntese	Área <sub>(1792)inicial</sub>	Área <sub>(1792)final</sub>	Rendimento
$80\text{ }^{\circ}\text{C}$	26,61	0,50	98,1%

Fonte: Autoria própria

A partir dos indícios obtidos nas análises de infravermelho foi possível determinar que a reação de formação das hidroxiuretana foi possível e a estrutura esperada  $PUT_{ipda}$  está representada na Figura 33.

**Figura 33 - Esquema reacional de formação da hidroxiuretana  $PUT_{ipda}$ .**

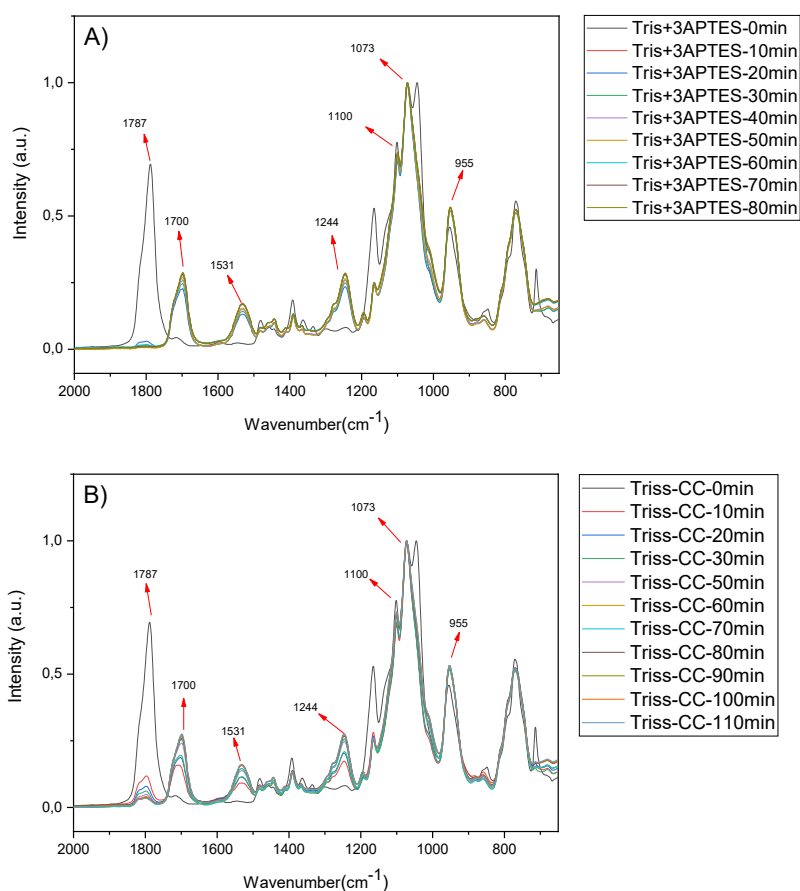


Fonte: Autoria Própria

### 5.5 Hidroxiuretana hibrida utilizando Triss-CC e APTES ( $PUT_{aptes}$ ).

Para avaliação da formação da uretana utilizado Triss-CC e APTES podemos utilizar as mesmas conclusões das bandas de infravermelho para a formação da uretana  $PUG_{aptes}$ . A primeira indicação da formação da ligação uretana é a diminuição da banda do clíco carbonato Figura 34. Além disso, podemos verificar que próximo a  $1706\text{ cm}^{-1}$  há o aparecimento de uma banda característica do estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  presente no fragmento uretânico, bem como, a banda em  $1531\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{N-H})$  e em  $1244\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C-O})$ , o que nos dá mais informações para afirmar que a ligação uretana foi formada nestas condições reacionais<sup>51</sup>. Além de que em  $1100$  e  $1072\text{ cm}^{-1}$  temos o estiramento da ligação  $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$  provenientes do 3-APTES e em  $950\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupos silanois residuais.

**Figura 34 – Representação do espectro de infravermelho para amostras PUT<sub>aptes</sub> região 2000 a 650 cm<sup>-1</sup>, 80 °C (A) e 60 °C (B).**



Fonte: Autoria própria

O aumento de temperatura fez com que a reação se processasse de forma mais rápida e com maior rendimento, além de não afetar a característica do filme formado Tabela 5.

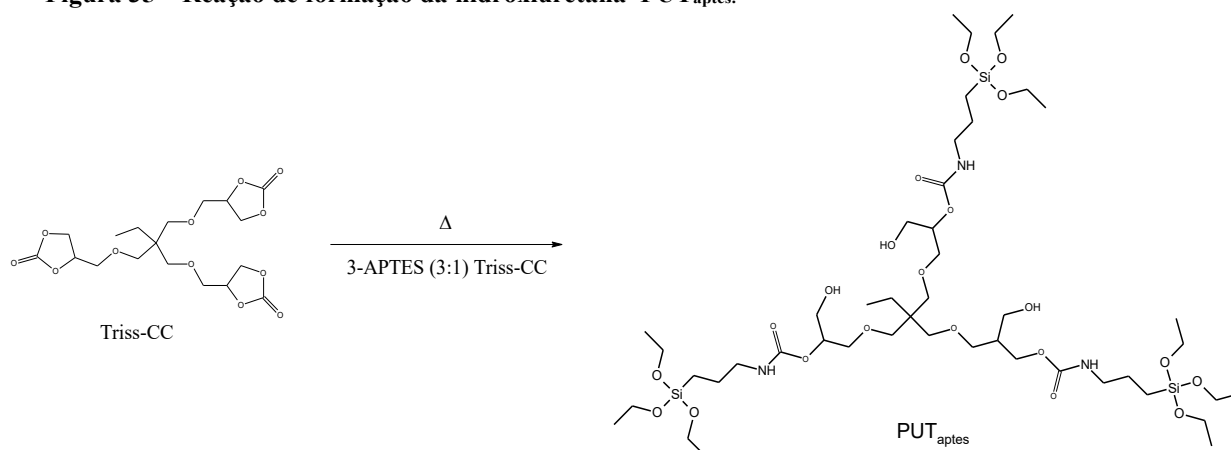
**Tabela 5 – Rendimento reacional para amostra PUT<sub>aptes</sub>.**

Síntese	Área <sub>(C=0)</sub> inicial	Área <sub>(C=0)</sub> final	Rendimento
PUT <sub>aptes</sub> 60°C	1,76	0,13	92,6%
PUT <sub>aptes</sub> 80°C	1,77	0,07	96,0%

Fonte: autoria própria

A partir dos indícios obtidos nas análises de infravermelho foi possível determinar que a reação de formação da hidroxiuretana híbrida foi possível e a estrutura esperada para a PUT<sub>aptes</sub> está representada na Figura 35.

Figura 35 – Reação de formação da hidroxiuretana  $PUT_{\text{aptes}}$ .

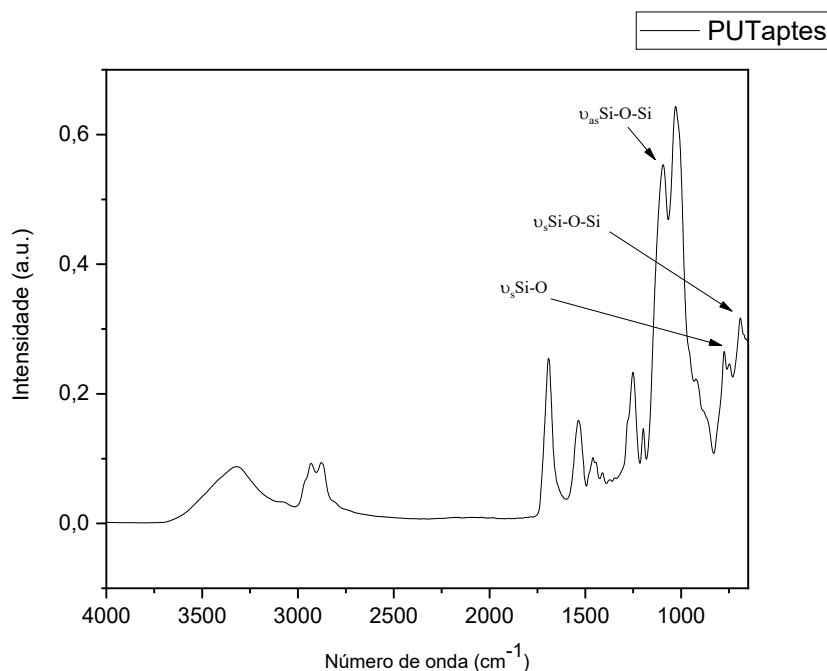


Fonte: autoria própria.

No espectro da hidroxiuretana após etapa de secagem em estufa (Figura 36) é vista a formação da banda próximo a  $1100\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento assimétrico da ligação  $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ , além de duas outras vibrações características das ligações Si-O-Si, na região de  $780\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramento simétrico  $\nu_{\text{s}}\text{Si-O}$  e em  $695\text{ cm}^{-1}$  o estiramento simétrico  $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$ ,

essas vibrações podem dar indícios de formação da rede silicato<sup>48,53,59-61</sup>. As mesmas contribuições já mencionadas anteriormente estão dispostas no Apêndice I.

**Figura 36** – Espectro de infravermelho para amostra  $PUT_{aptes}$  região entre  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $650\text{cm}^{-1}$ , após etapa de secagem em estufa.



Fonte: autoria própria

## 5.6 Ângulo de Contato

### 5.6.1 Ângulo de contato em filme de uretana sem grafeno (substrato vidro)

O ângulo de contato por definição é o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido estático e um plano contendo uma superfície onde o líquido se encontra depositado. As medidas dos ângulos de contato nos fornecem informações pertinentes a propriedades como a molhabilidade, que pode ser correlacionada a propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas<sup>65-67</sup>.

Quando esse ângulo formado é menor que  $90^\circ$  indica um maior espalhamento do líquido na superfície, ou seja, temos uma molhabilidade da superfície favorecida, caracterizando-a como hidrofílica. No entanto, para ângulos maiores  $90^\circ$  o espalhamento do líquido na superfície vai ser menor e como consequência uma menor molhabilidade, caracterizando uma superfície com propriedades mais hidrofóbicas<sup>68</sup>.

Uma classificação geralmente utilizada <sup>68</sup>:

- Hidrofóbicas: superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 90°;
- Hidrofilicas: superfícies que apresentam ângulos de contato menores que 90°;
- Superhidrofóbicas: superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 150°.

Os valores médios dos ângulos de contato estão dispostos na Tabela 6:

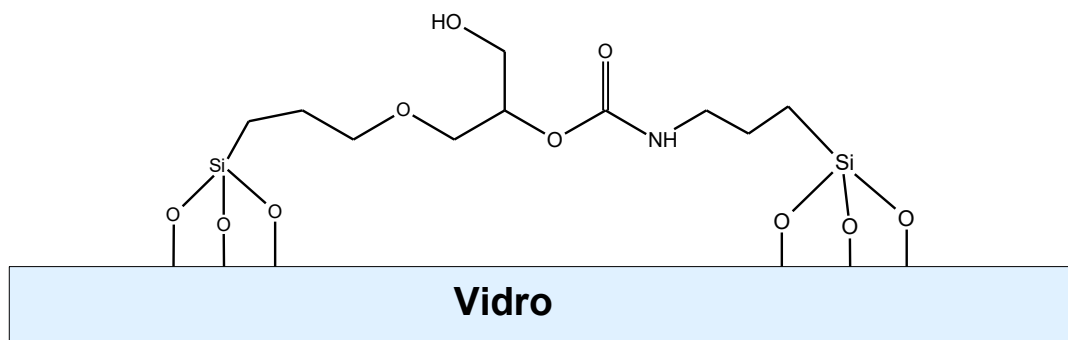
**Tabela 6 - Valores de ângulo de contato para as hidroxietanas sintetizadas.**

Hidroxietana	Ângulo de Contato Médio ( $\theta$ )
PUGaptes	59.0°
PUTaptes	59.2°
PUGipda	71.5°

Fonte: autoria própria

Para as hidroxietanas sintetizadas as superfícies apresentaram características mais hidrofilicas, com ângulos menores que 90°. Essa observação pode ser decorrente da deposição dos filmes sobre superfície vítrea, dessa forma, os grupos silanos presentes nas estruturas das hidroxietanas acabam se voltando para baixo se ligando ao vidro, enquanto a parte uretânica (hidrofílica C=O e OH) fica voltado para interface com o ar. A hidroxietana PUG<sub>ipda</sub> mostrou um valor maior de ângulo de contato quando comparado com as demais, evidência pode ser associada ao uso da diamina, segundo Tryznowski<sup>69</sup> pode estar relacionado a uma reorganização dos grupos funcionais presentes na ligação uretana na interface líquido/hidroxietana, expondo menos os grupos hidrofilicos e deixando a parte hidrofóbica presente na diamina mais expostas, aumentando assim o valor do ângulo de contato. A representação da possível orientação da hidroxietana sobre a superfície vítrea está representada na Figura 37.

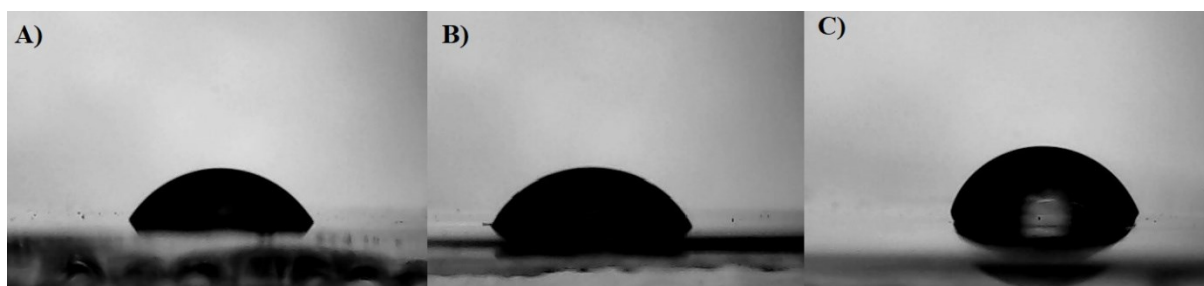
**Figura 37 – Representação da hidroxiuretana PUG<sub>aptes</sub> sobre superfície vítrea.**



Fonte: autoria própria.

As imagens obtidas para análise dos ângulos de contato estão representadas na Figura 38:

**Figura 38 – Imagens de ângulo de contato, sendo PUG<sub>aptes</sub> (A), PUT<sub>aptes</sub> (B), PUG<sub>ipda</sub> (C).**



Fonte: autoria própria

## 5.7 – Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons – XPS

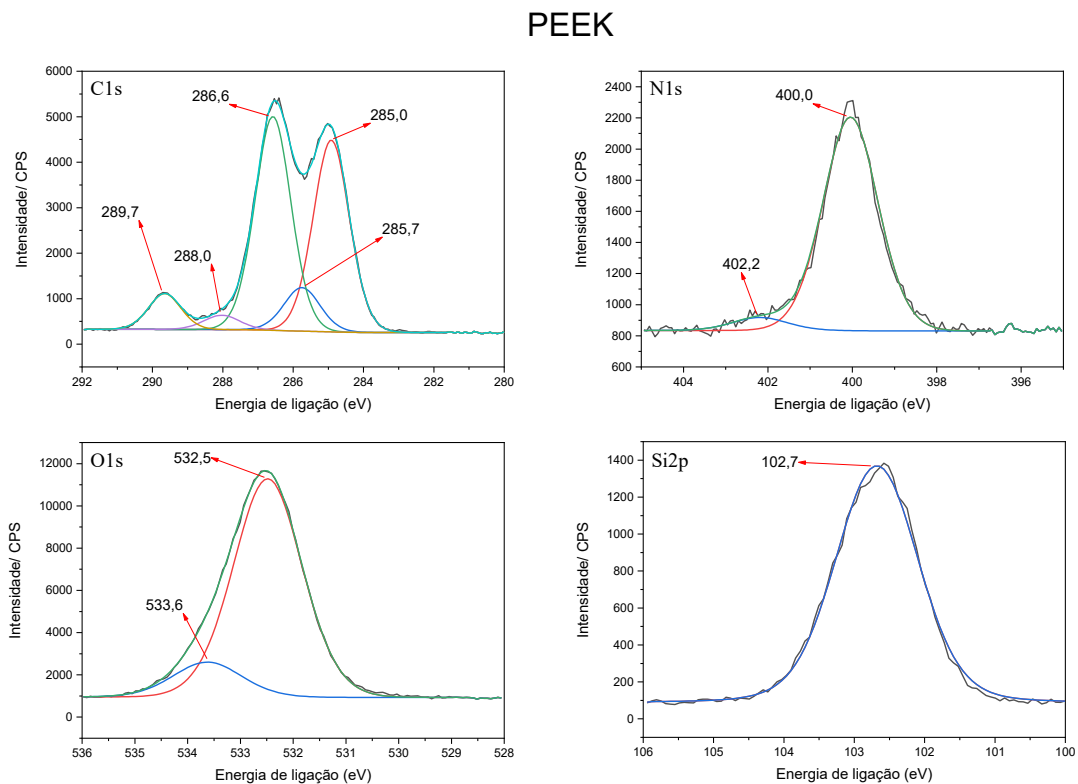
A Figura 39 mostra os espectros de XPS para a hidroxiuretana PUT<sub>aptes</sub> 0% de grafeno sobre o substrato PEEK. Para esta amostra o espectro de fotoelétron do nível C1s apresentou 5 picos claramente distintos. O primeiro, em 285 eV, é atribuído as espécies de hidrocarbonetos (C<sup>\*</sup>-C/C<sup>\*</sup>-H/C<sup>\*</sup>-Ar)<sup>70-72</sup>. O segundo em 285,7 eV compreende o sinal álcool C<sup>\*</sup>-OH, terceiro pico próximo a 286,6 eV é atribuído aos sinais C<sup>\*</sup>-N e éter C<sup>\*</sup>-O-C, um quarto pico 288,0 eV relacionado aos sinais das ligações C=O<sup>71</sup> e o quinto pico 289,7 eV é interpretado como o carbono resultante de espécies uretânicas (-NH-C<sup>\*</sup>-O-O)<sup>72-74</sup>.

O espectro de N1s pode ser deconvoluído em dois picos distintos, um ombro na região de alta energia de ligação 402,2 eV que está associado a espécies de aminas protonadas (C-

$\text{NH}_3^+$ )<sup>75</sup> proveniente das aminas residuais do precursor e o pico principal em 400 eV atribuído ao nitrogênio dos grupos uretânicos ( $-\text{N}^*\text{H}-\text{CO}-\text{O}-$ )<sup>76,77</sup>.

O espectro de fotoemissão da linha 1s do oxigênio mostrou duas contribuições em 532,5 eV e 533,6 eV. Baseado na estrutura química proposta, estes picos são interpretados como correspondentes aos átomos de oxigênio da ligação éster  $\text{O}-\text{C}=\text{O}^*$  e  $^*\text{O}-\text{C}=\text{O}$ , respectivamente<sup>72,78</sup>. O sinal Si2p claramente observado com energia de ligação de 102,3 eV é atribuído ao segmento APTES (Si-O-Si)<sup>76</sup>.

**Figura 39 – Ajuste de curvas dos espectros de XPS obtidos para  $\text{PUT}_{\text{aptes}}$  0% grafeno em substrato PEEK na região de C1s, O1s, N1s e Si2p.**



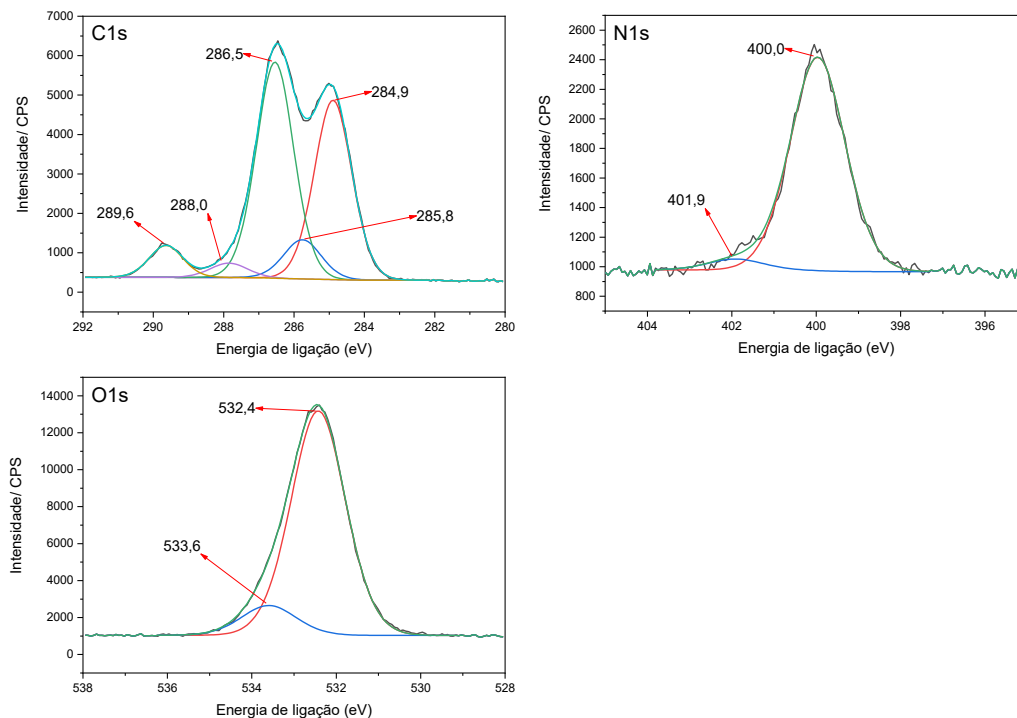
Fonte: autoria própria

Os espectros obtidos de XPS para hidroxiuretana  $\text{PUT}_{\text{aptes}}$  0,1% de grafeno sobre o substrato Titânio estão representados na Figura 40. Os mesmos picos correspondentes a C, O e N foram detectados com exceção ao sinal Si2p e os valores obtidos são equivalentes ao analisado para  $\text{PUT}_{\text{aptes}}$  sem grafeno.



**Figura 40 - Ajuste de curvas dos espectros de XPS obtidos para PUT<sub>aptes</sub> 0,1% grafeno substrato PEEK na região de C1s, O1s, N1s e Si2p.**

### Titânio

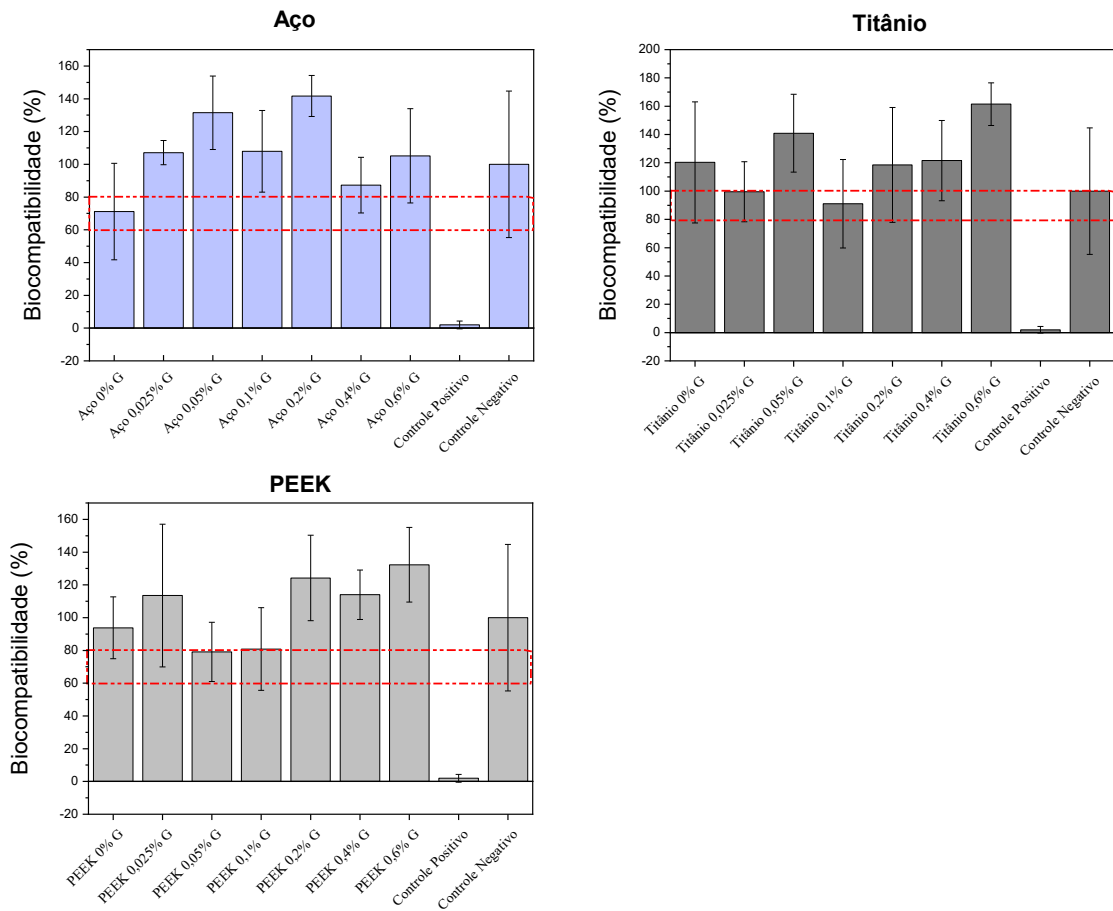


O XPS foi uma técnica adequada para se obter informações sobre a estrutura da hidroxiuretana sinterizada PUT<sub>aptes</sub>, auxiliando na elucidação estrutural junto aos espectros de FTIR.

## 5.8 Citotoxicidade

A biocompatibilidade dos filmes híbridos em relação aos três substratos diferentes foi avaliada pela metodologia WST-1. A porcentagem de biocompatibilidade dos filmes compostos de grafeno-PUT<sub>aptes</sub> em relação aos substratos está apresentada na Figura 41.

**Figura 41** – Biocompatibilidade das  $PUT_{\text{aptes}}$  com grafeno em comparação com o controle positivo (PC) e o controle negativo (NC).



Fonte: Autoria própria

A média de viabilidade de células apresentadas pelos filmes híbridos com grafeno em diferentes substratos ficou acima de 70%. De maneira geral, os filmes não foram significativamente diferentes do controle negativo (NC) conforme teste estatístico de Bonferroni. Sendo assim, de acordo com a especificação da norma ISO 10993-5, que considera um material tóxico quando é obtido uma redução de células viáveis maiores que 30%. Portanto os materiais híbridos com grafeno em diferentes substratos não apresentaram citotoxicidade<sup>73</sup>.

## 6. CONCLUSÃO

- Foi possível a síntese de precursores ciclocarbonato a partir de epóxi comerciais por meio da rota de fixação de CO<sub>2</sub>.
- As hidroxiuretanias livres de isocianato e derivadas dos precursores Glimo-CC e Tris-CC sintetizadas no presente trabalho utilizaram condições brandas de reação, como também, foram produzidas mediante o uso de recursos não nocivos se comparados com os métodos tradicionais de síntese de hidroxiuretanias pelo uso de isocianato e fosfogênio
- As sínteses dos ciclocarbonatos e hidroxiuretanias foram otimizadas por meio de variação de condições reacionais e acompanhamento por FTIR, que se mostrou um método eficiente para o acompanhamento da evolução do processo reacional.
- As condições de síntese otimizadas resultaram em rendimento dos produtos acima de 70%.
- As caracterizações das possíveis estruturas dos ciclocarbonatos e hidroxiuretanias foram realizadas por espectroscopia no infravermelho e XPS, indicando a formação dos produtos desejados.
- As hidroxiuretanias híbridas com grafeno se mostraram promissoras para revestimentos biomédicos, visto que, não apresentaram citotoxicidade, frente a osteoblastos, em diferentes substratos.

## 8. REFERÊNCIAS

1. CONAMA. **Resolução CONAMA nº 1, de 23 de janeiro de 1986. Publicada no DOU, de 17 de fevereiro de 1986, Seção I. Licenciamento Ambient - Normas e Procedimentos**, p. 636–9. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>
2. United Nations Environment Programme. *Towards a Planet*. 2017. 123 p.
3. D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. **Carbon dioxide capture: Prospects for new materials**. *Angew Chemie - Int Ed*. v. 49, n. 35, p. 6058-82, 2010.
4. Beckman EJ. **Green Chemical Processing Using CO<sub>2</sub>**, *Ind Eng Chem Res*. v. 42, n. 8, p. 1598–60, 2003.
5. Alami AH, Abu Hawili A, Tawalbeh M, Hasan R, Al Mahmoud L, Chibib S, et al. **Materials and logistics for carbon dioxide capture, storage and utilization**, *Sci Total Environ*, v. 717, p.137221, 2020.
6. Aizawa T. **A new method for producing porous polymer materials using carbon dioxide and a piston**. *J Supercrit Fluids*. v. 113, Julho 2017, p. 38-41, 2018.
7. Li C, Zhang X, Wang K, Su F, Chen C-M, Liu F, et al. **Recent advances in carbon nanostructures prepared from carbon dioxide for high-performance supercapacitors**. *J Energy Chem*, v. 54, p. 352-367, 2021.
8. Boyer A, Cloutet E, Tassaing T, Gadenne B, Alfos C, Cramail H. **Solubility in CO<sub>2</sub> and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: Towards novel precursors for polyurethane synthesis**, *Green Chem*. v. 12, n. 12, p. 2005-2213, 2010.
9. Sakakura T, Kohno K. **The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide**, *Chem Commun*, n. 11, p. 1312-30, 2009.
10. Kathalewar MS, Joshi PB, Sabnis AS, Malshe VC. **Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications**. *RSC Adv*, v. 3, n. 13, p.4110-20, 2013.
11. Wu Z, Cai W, Chen R, Qu J. **Synthesis and properties of ambient-curable non-isocyanate polyurethanes**, *Prog Org Coatings*, v. 119, Fevereiro, p. 116-122, 2018.
12. Sun J, Fujita SI, Arai M. **Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids**. *J Organomet Chem*, v. 690, n. 15, p. 3490-3497, 2005.
13. Iannicelli AL. **Reaproveitamento Energético Do Biogás De Uma Uma Industria Cervejeira. Diss Mestr ,universidade Taubate**. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica), Universidade de Taubaté, Taubaté, p. 82, 2008.
14. Bruice PY. **Química orgânica v.2. 4th ed**. Pearson Prentice Hall, editor. São Paulo; 2006.
15. Sakakura T, Choi J-C, Yasuda H. **Transformation of Carbon Dioxide**. *Chem Rev*, v. 107, n. 6, p. 2365-87, 2007.
16. Darensbourg DJ, Holtcamp MW. **Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide**. *Coord Chem Rev*, v. 153, p. 155-74, 1996.

17. Ju HY, Manju MD, Kim KH, Park SW, Park DW. **Catalytic performance of quaternary ammonium salts in the reaction of butyl glycidyl ether and carbon dioxide.** *J Ind Eng Chem*, v. 14, n. 2, p. 157-60, 2008.
18. Heyn RH. **Organic Carbonates Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle**, Elsevier B.V, p.97–113, 2015.
19. Rokicki G, Kuran W, Pogorzelska-Marciniak B. **Cyclic carbonates from carbon dioxide and oxiranes.** *Monatshefte für Chemie Chem Mon*, v. 115, n. 2, p. 205-214, 1984.
20. 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.** *J Org Chem*, v. 58, n. 23, p. 6198-6202, 1993.
21. Bayer O. **Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane).** *Angew Chemie*, v. 59, n. 9, p. 257-272, 1947.
22. Akindoyo JO, Beg MDH, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. **Polyurethane types, synthesis and applications-a review.** *RSC Adv*, v. 6, n. 115, p. 114453-82, 2016.
23. Sharmin E, Zafar F. **Polyurethane : An Introduction.** *InTechOpen*, 2012, p. 3-16.
24. Lövenich C, Albers R, Brassat L, Chrisochoou A, Ehbing H, Hättig J. **Polyurethanes (PU).** *Kunststoffe Int*, v. 107, n. 10, p. 331-337, 1997.
25. Reactions P. **Phosgenation Reagents. In: Phosgenations - A Handbook.** Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005. p. 3–31.
26. Dyer E, Scott H. **The Preparation of Polymeric and Cyclic Urethans and Ureas from Ethylene Carbonate and Amines.** *J Am Chem Soc*, v. 79, n. 3, p. 672-675, 1957.
27. Bruice PY. **Química orgânica v.1. 4th ed.** Prince, editor. Vol. 2. São Paulo: Pearson Prentice Hall; 2006.
28. 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.** *J Polym Sci Part A Polym Chem*, v. 39, n. 21, p. 3678-3685, 2001.
29. Touchet TJ, Cosgriff-Hernandez EM. **Hierarchal structure–property relationships of segmented polyurethanes. In: Advances in Polyurethane Biomaterials.** Elsevier Ltda, 2016, p. 1-22.
30. Ochiai B, Inoue S, Endo T. **Salt effect on polyaddition of bifunctional cyclic carbonate and diamine.** *J Polym Sci Part A Polym Chem*, v. 43, n. 24, p. 6282-6286, 2005.
31. Diakoumakos CD, Kotzev DL. **Non-isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins.** *Macromol Symp*, v. 216, n. 1, p. 37-46, 2004.

32. Sandro Pereira Silva J DA. **Estudo das características físico-químicas e biológicas pela adesão de osteoblastos em superfícies de titânio modificadas pela nitretação em plasma.** Tese (Doutorado em Ciência), Universidade de São Paulo, São Paulo, p 108, 2008.
33. Tang L, Thevenot P, Hu W. **Surface Chemistry Influences Implant Biocompatibility.** *Curr Top Med Chem*, v. 8, n. 4, p. 270-280, 2008.
34. Wang Y, Robertson JL, Spillman WB, Claus RO. **Effects of the Chemical Structure and the Surface Properties of Polymeric Biomaterials on Their Biocompatibility.** *Pharmaceutical Research*, v. 21, n. 8, p. 1362-1373, 2004.
35. Mozafari M. **Handbook of Biomaterials Biocompatibility.** Elsevier; 2020. 758 p.
36. Pangman; W. J. **Compound prosthesis device.** U S Pat, p842-775, 1958.
37. Mandarino MP, Salvatore JE. **Polyurethane polymer-Its use in fractured and diseased bones.** *Am J Surg*, v. 97, n. 4, p. 442-446, 1959.
38. Dreyer B, Akutsu T, Kolff WJ. **Aortic grafts of polyurethane in dogs.** *J Appl Physiol*, v. 15, n. 1, p. 18-22 2017.
39. Ferreira P, Coimbra U De, Gil H. **Biomedical Polyurethane-Based Materials.**, Nova Publishers, New Yorl, 2012.
40. Handbook CM. **Polymer Matrix Composites : Guidelines for Characterization of Structural Materials.** U.S. Department of Defense, p.718, 2018.
41. Kaur G, Adhikari R, Cass P, Bown M, Evans MDM, Vashi A V., et al. **Graphene/polyurethane composites: Fabrication and evaluation of electrical conductivity, mechanical properties and cell viability.** *RSC Adv*, v. 5, n. 120, p. 98762-98772, 2015.
42. Thiyagu C, Manjubala I, Narendrakumar U. **Thermal and morphological study of graphene based polyurethane composites.** *Mater Today Proc*, v. 45, p. 3982-3985, 2021.
43. Du W, Zhang Z, Su H, Lin H, Li Z. **Urethane-Functionalized Graphene Oxide for Improving Compatibility and Thermal Conductivity of Waterborne Polyurethane Composites.** *Ind Eng Chem Res*, v. 57, n. 21, p. 7146-7155, 2018.
44. Tiwari SK, Kumar V, Huczko A, Oraon R, Adhikari A De, Nayak GC. **Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications.** *Crit Rev Solid State Mater Sci*, v. 41, n. 4, p. 257-317, 2016.
45. Bahrami S, Solouk A, Mirzadeh H, Seifalian AM. **Electroconductive polyurethane/graphene nanocomposite for biomedical applications.** *Compos Part B Eng*, v. 168, Outubro, p.421-431, 2019.
46. Nezakati T, Tan A, Seifalian AM. **Enhancing the electrical conductivity of a hybrid POSS-PCL/graphene nanocomposite polymer.** *J Colloid Interface Sci*, v. 435, p. 145-155, 2014.
47. Kutz M. **Applied Plastics Engineering Handbook.** Applied Plastics Engineering

- Handbook. 2011.
48. Launer PJ, Arkles B. **Infrared Analysis of Orgaonsilicon Compounds. Silicon Compd Silanes Silicones 3rd Ed**, Inc Morrisville, p. 175-178, 2013.
  49. Al-Oweini R, El-Rassy H. **Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R''Si(OR')<sub>3</sub> precursors.** J Mol Struct, v. 919, p. 140-145, 2009.
  50. Levy D, M Y. **The Sol-Gel Handbook**, Weinheim, Germany, Wiley-VCH, Setembro, p.780, 2015.
  51. Socrates G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts 3<sup>rd</sup> Edition**. Nova Jersey EUA, Wiley, Fevereiro 2004, p.384.
  52. Lenza RFS, Vasconcelos WL. **Preparation of silica by sol-gel method using formamide.** Mater Res, v. 4, n. 3, p. 189-194, 2001.
  53. Fidalgo A, Ilharco LM. **The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR.** J Non Cryst Solids, v. 283, n. 1-3, p. 144-154, 2001.
  54. 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.
  55. Brunette CM, Hsu SL, Macknight WJ. **Hydrogen-Bonding Properties of Hard-Segment Model Compounds in Polyurethane Block Copolymers.** Macromolecules, v. 15, n. 1, p. 71-77, 1982.
  56. Pretsch E, Bühlmann P, Badertscher M. **Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data.** Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009. 1–433 p.
  57. Mimini V, Amer H, Hettegger H, Bacher M, Gebauer I, Bischof R. **Lignosulfonate-based polyurethane materials via cyclic carbonates: preparation and characterization.** Holzforschung, v. 74, n. 2, p.203-211, 2020.
  58. Shi S, Allonas X, Croutxé-Barghorn C, Chemtob A. **Activation of the sol-gel process by visible light-emitting diodes (LEDs) for the synthesis of inorganic films.** New J Chem, v. 39, n. 7, p. 5686-5693, 2015.
  59. Gopal NO, Narasimhulu K V., Rao JL. **EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral.** Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc, v. 60, n. 11, p. 2441-2448, 2004.
  60. Amoriello S, Bianco A, Eusebio L, Gronchi P. **Evolution of two acid steps sol-gel phases by FTIR.** J Sol-Gel Sci Technol, v. 58, n. 1, p. 209-217, 2011.
  61. Cornille A, Auvergne R, Figovsky O, Boutevin B, Caillol S. **A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes.** Eur Polym J, v. 87, p. 535-552, 2017.

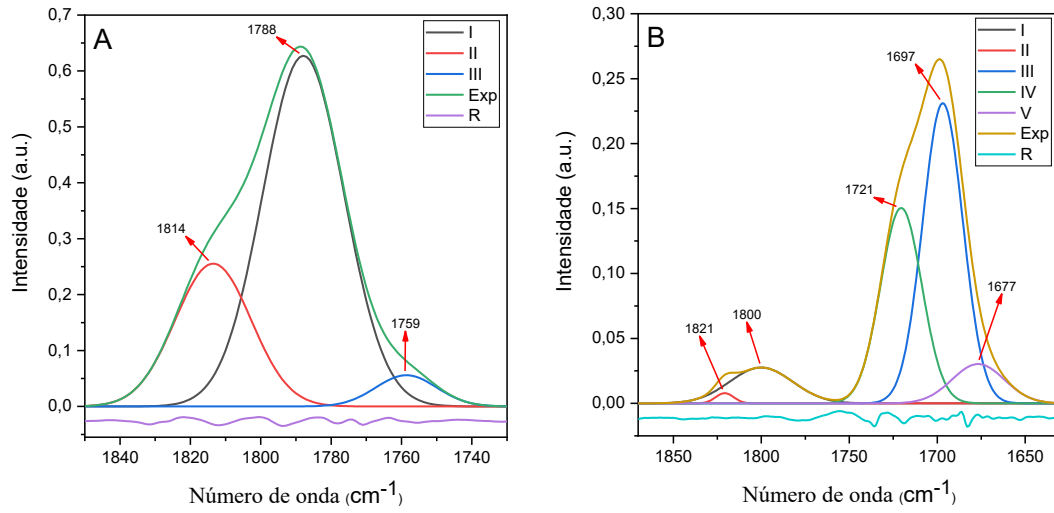
62. Joki-Korpela F, Pakkanen TT. **Incorporation of polydimethylsiloxane into polyurethanes and characterization of copolymers.** Eur Polym J, v.47, n. 8, p. 1694-1708, 2011.
63. Gomes CR, Ferreira DM, Leopoldo Constantino CJ, Pérez González ER, Yan L, Wu W, et al. **Coupling reaction of CO<sub>2</sub> and propylene oxide catalyzed by DMC with co-complexing agents incorporated via ball milling.** Polym Chem, v. 3, n. 7, p.17307-17313, 2012.
64. Guo Z, Lin Q. **Coupling reaction of CO<sub>2</sub> and propylene oxide catalyzed by DMC with co-complexing agents incorporated via ball milling.** J Mol Catal A Chem, v. 390, p. 63-68, 2014.
65. Dou Q, Wang C, Cheng C, Han W, Thüne PC, Ming W. **PDMS-modified polyurethane films with low water contact angle hysteresis.** Macromol Chem Phys, v. 207, n. 23, p. 2170-2179, 2006.
66. Agrawal G, Negi YS, Pradhan S, Dash M, Samal SK. **Wettability and contact angle of polymeric biomaterials.** Elsevier Ltd, 2017, p.57-81.
67. Santos AM dos. **Estudo de filmes finos de carbono amorfo fluorado, etilenodiamino e hexametildisiloxano depositados a plasma em aço inoxidável.** Dissertação (Mestrado Engenharia Metalúrgica), Instituto Alberto Luiz Coimbra, Rio de Janeiro, p. 80, 2012.
68. Yan A, Xiao X, Külaots I, Sheldon BW, Hurt RH. **Controlling water contact angle on carbon surfaces from 5° to 167°.** Carbon N Y, v. 44, n. 14, p. 3116-3120, 2006.
69. Tryznowski M, Izdebska-Podsiadły J, Żolek-Tryznowska Z. **Wettability and surface free energy of NIPU coatings based on bis(2,3-dihydroxypropyl)ether dicarbonate.** Prog Org Coatings, v.109, Março, p. 55-60, 2017.
70. Lu K, Chai K, Liang Q, Xu Z, Li G, Ji H. **Biosorption and selective separation of acetophenone and 1-phenylethanol with polysaccharide-based polymers.** Chem Eng J, 317, n. 17, p. 862-872, 2017.
71. Zhou S, Hao G, Zhou X, Jiang W, Wang T, Zhang N, et al. **One-pot synthesis of robust superhydrophobic, functionalized graphene/polyurethane sponge for effective continuous oil–water separation.** Chem Eng J, v. 302, n. 16, p. 155-162, 2016.
72. QUEIROZ D, BOTELHODOREGO A, DEPINHO M. **Bi-soft segment polyurethane membranes: Surface studies by X-ray photoelectron spectroscopy.** J Memb Sci, v. 218, n. 1-2, p. 239-244, 2006.
73. Aguiar KR, Santos VG, Eberlin MN, Rischka K, Noeske M, Tremiliosi-Filho G, et al. **Efficient green synthesis of bis(cyclic carbonate)poly(dimethylsiloxane) derivative using CO<sub>2</sub> addition: A novel precursor for synthesis of urethanes.** RSC Adv, v. 4, n. 46, p. 24334-24343, 2014.
74. Moghim TB, Abel M-L, Watts JF. **A novel approach to the assessment of aerospace coatings degradation: The HyperTest.** Prog Org Coatings. Progress in Organic Coatings, v. 104, Novembro, p. 223-231, 2017.
75. Ederer J, Janoš P, Ecorchard P, Tolasz J, Štengl V, Beneš H, et al. **Determination of**



- amino groups on functionalized graphene oxide for polyurethane nanomaterials: XPS quantitation vs. functional speciation.** RSC Adv, v. 7, n. 21, p.12464-12473, 2017.
76. Wondu E, Oh HW, Kim J. **Effect of DMPA and Molecular Weight of Polyethylene Glycol on Water-Soluble Polyurethane.** Polymers (Basel), v. 11, n.12, p. 1-14, 2019.
  77. Young CN, Clayton CR, Yesinowski JP, Wynne JH, Watson KE. **Physicochemical investigation of chemical paint removers: Interactions of methylene chloride with polyurethane coatings.** Prog Org Coatings, v. 77, n. 1, p. 232-241, 2014.
  78. Boffito M, Di Meglio F, Mozetic P, Giannitelli SM, Carmagnola I, Castaldo C, et al. **Surface functionalization of polyurethane scaffolds mimicking the myocardial microenvironment to support cardiac primitive cells.** PLoS One, v. 13, n. 7, p. 1-21,

## APÊNDICE – I

**Figura A1 - Deconvolução  $PUT_{\text{aptes}}$  60 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.**



**Figura A2 - Deconvolução  $PUT_{\text{aptes}}$  80 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.**

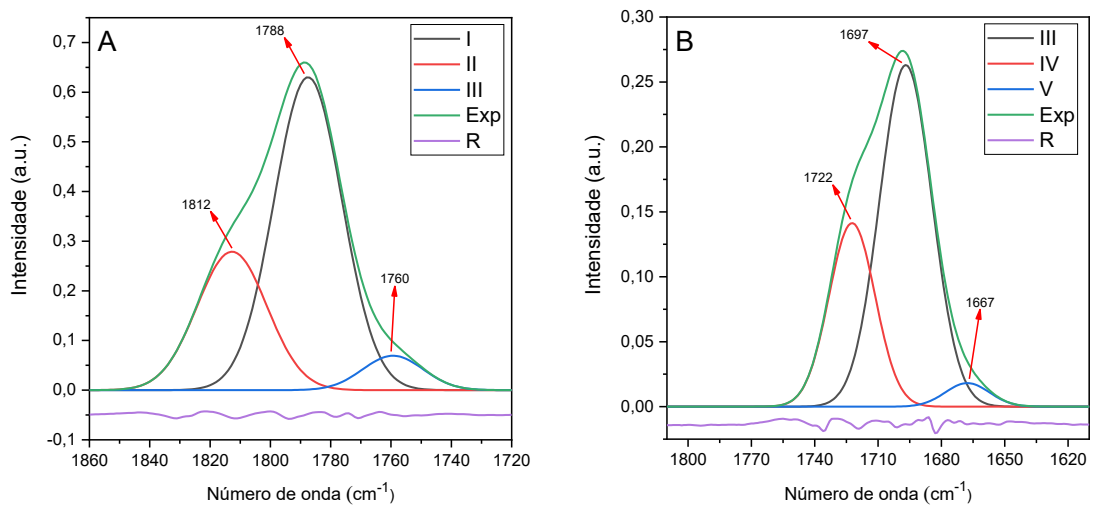


Figura A3 - Deconvolução PUG<sub>ipda</sub> 40 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.

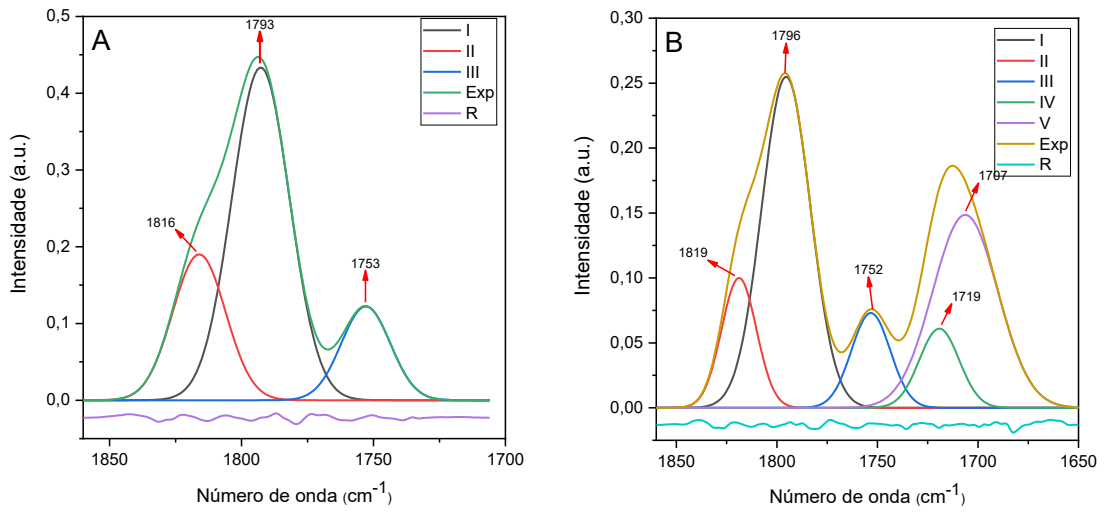


Figura A4 - Deconvolução PUG<sub>ipda</sub> 60 °C, A) T= Inicial , B) T=Final.

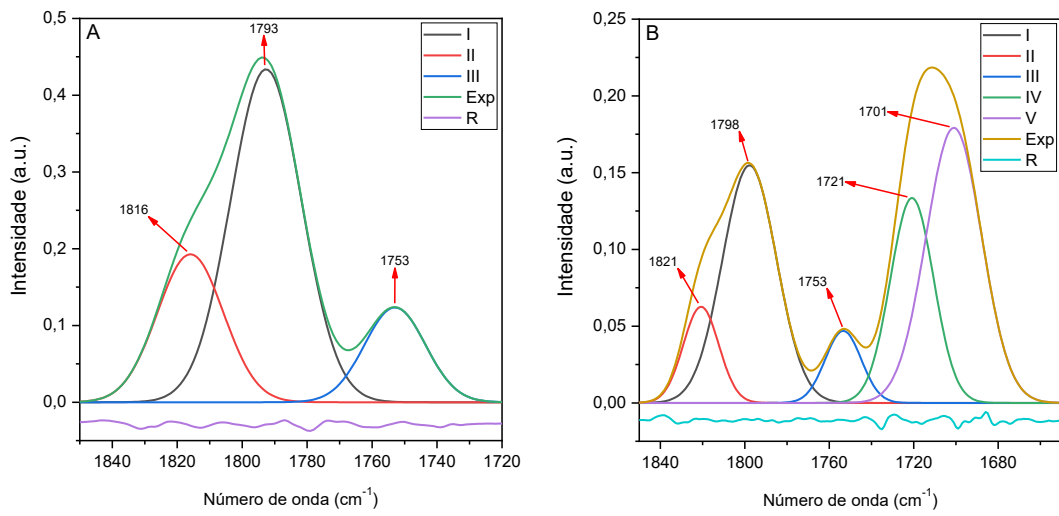


Figura A5 - Deconvolução PUG<sub>ipda</sub> 80 °C, A) T= Inicial , B) T=Final

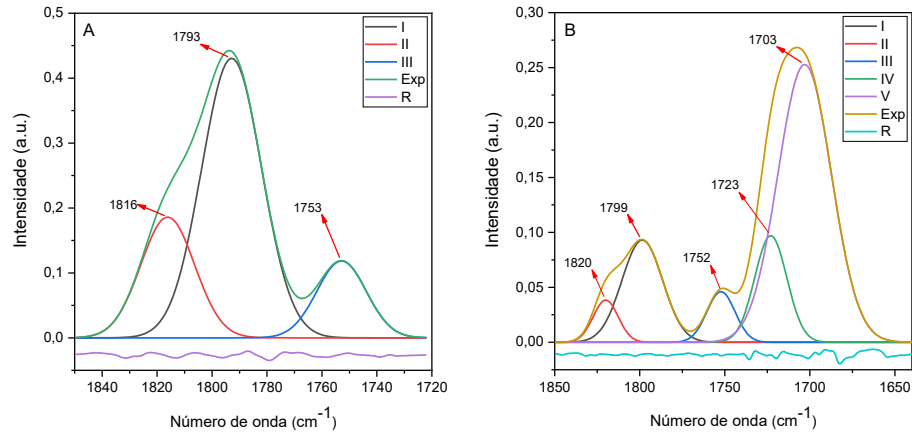


Figura A6 - - Deconvolução PUG<sub>ipda(2,1:4)</sub> 80 °C, A) T= Inicial , B) T=Final

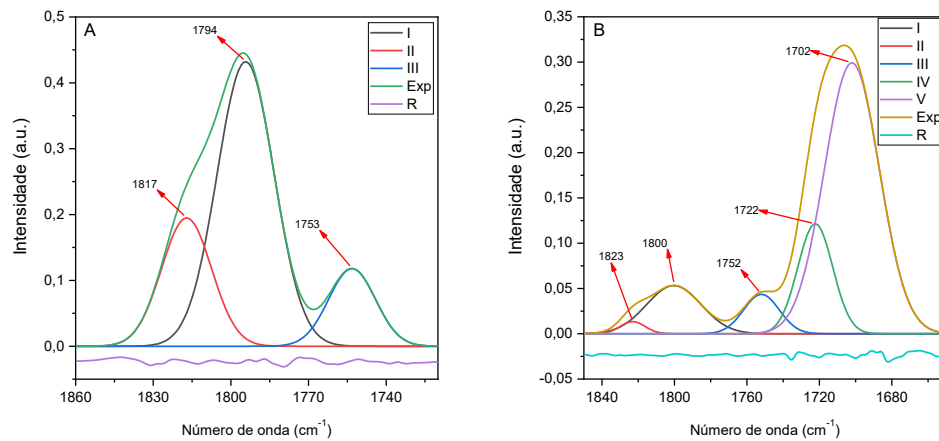


Figura A7 - Deconvolução PUT<sub>ipda</sub> 80 °C, A) T= Inicial , B) T=Final

