



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DE PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A
SÍNTESE DE MEMBRANAS HIDROFÍLICAS
A BASE DE POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)**

LEILA FIGUEIREDO DE MIRANDA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan**

**São Paulo
1999**

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

*"ESTUDO DE PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A
SÍNTESE DE MEMBRANAS HIDROFÍLICAS
A BASE DE POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)"*

LEILA FIGUEIREDO DE MIRANDA

*Tese apresentada como parte dos requisitos para
a obtenção do grau de Doutor em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear - Aplicação.*

*ORIENTADOR:
DR. LALGUDI VENKATARAMAN RAMANATHAN*

*SÃO PAULO
1999*



Ao meu pai, in memoriam

Ao meu marido Carlos Augusto

Aos meus filhos Carlos Rodrigo

e Carlos Augusto, pelo estímulo,

compreensão e sobretudo paciência.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan que se dispôs a me orientar mesmo fora de sua área de especialização, obrigada pela confiança.

Ao Msc. Ademar Benévolo Lugão, que iniciou e dirigiu o trabalho, merecedor de profundo apreço e gratidão, pela orientação, ensinamentos, paciência e sobretudo amizade.

Ao Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva, pelo total apoio e incentivo, pela amizade e, também, pelas discussões de resultados e revisão dos manuscritos.

Ao Dr. Wanderley de Lima, Chefe do Departamento de Aplicações na Engenharia e Indústria, TE, pelo apoio e compreensão recebidos.

À chefia do Departamento de Aplicações na Engenharia e Indústria do IPEN.

À Dra. Luci Diva Brocardo Machado pelas discussões dos resultados.

À Engenheira Esperidiana A. B. de Moura, pelo apoio, amizade e incentivo.

À Adelina Miranda, pelo apoio e auxílio técnico.

À Bel. Beatriz Hutzler, pelas discussões dos resultados.

À Dra Aurora Catharina Giora Albanese, pelo estímulo.

Ao Dr. Luis Filipe Carvalho de Lima, pela discussão dos resultados dinâmico-mecânicos.

Ao Técnico José de Souza, pela colaboração na obtenção dos resultados dos ensaios dinâmico-mecânicos.

Ao Técnico Celso Vieira de Moraes, pela colaboração na obtenção das micrografias.

À Engenheira Elizabeth Sebastiana Somessari pela colaboração na irradiação das amostras.

Ao Técnico Manuel Nunes Mori, pela colaboração nos ensaios mecânicos.

Aos colegas do IPEN, que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

À Agência Internacional de Energia (AIEA), pelo financiamento do projeto de pesquisa em Membranas Hidrofilicas.

Ao Dr. Januz Rosiak pela transferência de tecnologia.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
RESUMO	xxv
ABSTRACT	xxvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MEMBRANAS HIDROFÍLICAS	1
1.2. OBJETIVOS E ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. QUÍMICA DAS RADIAÇÕES: INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM A MATÉRIA	6
2.1.1. EFEITO DA RADIAÇÃO NA ÁGUA: RADIÓLISE DA ÁGUA	17
2.1.2. COMPORTAMENTO DOS POLÍMEROS SOB RADIAÇÃO IONIZANTE	22
2.1.2.1. POLIMERIZAÇÃO, RETICULAÇÃO E DEGRADAÇÃO	23
2.1.2.2. RELAÇÃO ENTRE A DOSE DE IRRADIAÇÃO E A FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES CRUZADAS	30
2.1.2.2.1. ANÁLISE MATEMÁTICA	31

2.2. ACELERADORES DE ELÉTRONS	35
2.2.1. DOSE ABSORVIDA E POTÊNCIA DE FEIXE	38
2.3. HIDROGÉIS	46
2.4. POLI (N-VINIL-PIRROLIDONA)	50
2.5. ÁGAR	53
2.6. POLI (ETILENO GLICOL)	56
2.6.1. POLI (ETILENO GLICOL) COMO PLASTIFICANTE	58
2.7. CARACTERÍSTICAS DA MEMBRANA HIDROFÍLICA	59
2.7.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS	60
2.7.1.1. RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	60
2.7.1.2. PROPRIEDADES DINÂMICO – MECÂNICAS	61
2.7.2. DESIDRATAÇÃO	63
2.7.3. FRAÇÃO GEL	63
2.7.4. INTUMESCIMENTO (“SWEELLING”)	64
2.7.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	64
3. MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1. MATÉRIA PRIMA UTILIZADA	66

3.1.1. <i>POLI (N-VINIL-2-PIRROLIDONA)</i>	66
3.1.2. <i>ÁGAR</i>	67
3.1.3. <i>POLI (ETILENO GLICOL)</i>	68
3.2. MÉTODOS	69
3.2.1. <i>AMOSTRAS</i>	69
3.2.2. <i>TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</i>	70
3.2.2.1. <i>AMOSTRAS TIPO A</i>	70
3.2.2.2. <i>AMOSTRAS TIPO B</i>	71
3.2.2.3. <i>AMOSTRAS TIPO C</i>	71
3.2.2.4. <i>AMOSTRAS TIPO D</i>	72
3.2.2.5. <i>AMOSTRAS TIPO E: MEMBRANAS TIPO “SANDWICH”</i>	72
3.2.2.6. <i>AMOSTRAS TIPO F</i>	73
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	73
3.3.1. <i>ENSAIOS MECÂNICOS</i>	74
3.3.1.1. <i>RESISTÊNCIA À TRAÇÃO</i>	74
3.3.1.2. <i>ENSAIOS DINÂMICO-MECÂNICOS</i>	76
3.3.2. <i>DESIDRATAÇÃO</i>	79
3.3.3. <i>FRAÇÃO GEL</i>	81
3.3.4. <i>INTUMESCIMENTO (“SWELLING”)</i>	82
3.3.5. <i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</i>	82
3.3.6. <i>ANÁLISE MATEMÁTICA</i>	83
3.3.6.1. <i>TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA</i>	83

3.1.1. <i>POLI (N-VINIL-2-PIRROLIDONA)</i>	66
3.1.2. <i>ÁGAR</i>	67
3.1.3. <i>POLI (ETILENO GLICOL)</i>	68
3.2. MÉTODOS	69
3.2.1. <i>AMOSTRAS</i>	69
3.2.2. <i>TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</i>	70
3.2.2.1. <i>AMOSTRAS TIPO A</i>	70
3.2.2.2. <i>AMOSTRAS TIPO B</i>	71
3.2.2.3. <i>AMOSTRAS TIPO C</i>	71
3.2.2.4. <i>AMOSTRAS TIPO D</i>	72
3.2.2.5. <i>AMOSTRAS TIPO E: MEMBRANAS TIPO “SANDWICH”</i>	72
3.2.2.6. <i>AMOSTRAS TIPO F</i>	73
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	73
3.3.1. <i>ENSAIOS MECÂNICOS</i>	74
3.3.1.1. <i>RESISTÊNCIA À TRAÇÃO</i>	74
3.3.1.2. <i>ENSAIOS DINÂMICO-MECÂNICOS</i>	76
3.3.2. <i>DESIDRATAÇÃO</i>	79
3.3.3. <i>FRAÇÃO GEL</i>	81
3.3.4. <i>INTUMESCIMENTO (“SWELLING”)</i>	82
3.3.5. <i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</i>	82
3.3.6. <i>ANÁLISE MATEMÁTICA</i>	83
3.3.6.1. <i>TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA</i>	83

3.3.6.2.	<i>DETERMINAÇÃO DA BASE DE GEL</i>	84
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1.	ENSAIOS MECÂNICOS	85
4.1.1.	<i>ESCOLHA DO ENSAIO DE TRAÇÃO</i>	85
4.1.2.	<i>ENSAIOS DE TRAÇÃO</i>	89
4.1.2.1.	<i>MEMBRANAS TIPO A</i>	89
4.1.2.2.	<i>MEMBRANAS TIPO B</i>	92
4.1.2.3.	<i>MEMBRANAS TIPO C</i>	95
4.1.2.4.	<i>MEMBRANAS TIPO D</i>	103
4.1.2.5.	<i>COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DOS TIPOS D E E</i>	105
4.1.3.	<i>ENSAIOS DINÂMICO-MECÂNICOS</i>	107
4.1.3.1.	<i>RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DO TIPO C</i>	114
4.1.3.2.	<i>RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DO TIPO D</i>	126
4.2.	DESIDRATAÇÃO	130
4.2.1.	<i>DESIDRATAÇÃO DAS MEMBRANAS EM FUNÇÃO DO TEMPO</i>	130
4.2.2.	<i>DESIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA COM ARRASTE DE AR</i>	134
4.3.	FRAÇÃO GEL	136
4.4.	ABSORÇÃO DE ÁGUA (“SWELLING”)	139

4.4.1. RESULTADOS OBTIDOS PARA MEMBRANAS DO TIPO C.....	139
4.4.1.1. RESULTADOS OBTIDOS PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS.....	139
4.4.1.2. RESULTADOS OBTIDOS PARA MEMBRANAS DO TIPO C, SECAS.....	148
4.4.1.3. RESULTADOS OBTIDOS PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C.....	152
4.4.2. RESULTADOS OBTIDOS PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO F.....	158
4.5. ANÁLISE MATEMÁTICA.....	161
4.5.1. CARACTERÍSTICAS DA REDE POLIMÉRICA.....	161
4.5.1.1. CARACTERÍSTICAS DA REDE POLIMÉRICA DAS MEMBRANAS DO TIPO C.....	161
4.5.1.2. CARACTERÍSTICAS DA REDE POLIMÉRICA DAS MEMBRANAS DO TIPO F.....	164
4.5.2. RELAÇÃO ENTRE A FRAÇÃO SOLÚVEL E A DOSE.....	166
4.5.2.1. DETERMINAÇÃO DA DOSE DE GEL E DA RAZÃO ENTRE A DENSIDADE DE DEGRADAÇÃO E A DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS.....	166
4.5.2.2. DETERMINAÇÃO DA DOSE VIRTUAL.....	168
4.5.2.3. EQUAÇÃO DE OLEJNICZAK, CHARLESBY E ROSIAK PARA AS MEMBRANAS DO TIPO F.....	169
4.6. MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS.....	172
5. CONCLUSÕES.....	177

6. *SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS*.....180

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....182

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1-	<i>ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO DAS RADIAÇÕES.....</i>	7
FIGURA 2-	<i>EFEITO FOTOELÉTRICO.....</i>	12
FIGURA 3-	<i>ESPALHAMENTO COMPTON.....</i>	13
FIGURA 4-	<i>PRODUÇÃO DE PARES.....</i>	14
FIGURA 5-	<i>PRODUTOS FORMADOS PELA RADIÓLISE DA ÁGUA NA FORMA DE VAPOR.....</i>	18
FIGURA 6-	<i>PRODUTOS FORMADOS PELA RADIÓLISE DA ÁGUA NA FORMA GELO.....</i>	20
FIGURA 7-	<i>PRODUTOS FORMADOS PELA RADIÓLISE DA ÁGUA NA FORMA LÍQUIDA.....</i>	21
FIGURA 8-	<i>MECANISMO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO INDUZIDA POR RADICAIS LIVRES.....</i>	24
FIGURA 9-	<i>PROCESSO DE FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES CRUZADAS EM POLÍMEROS: RETICULAÇÃO.....</i>	28
FIGURA 10-	<i>PROCESSO DE CISÃO NA CADEIA PRINCIPAL.....</i>	29
FIGURA 11-	<i>DETERMINAÇÃO DA DOSE DE GEL E A RELAÇÃO DO G (CISÃO) E G (RETICULAÇÃO) PARA UM POLÍMERO IRRADIADO. S É A FRAÇÃO SOLÚVEL.....</i>	33
FIGURA 12-	<i>DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM ACELRADOR DE ELÉTRONS POR PROCESSO DIRETO.....</i>	37

FIGURA 13-	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM ACELERADOR DE ELÉTRONS POR PROCESSO INDIRETO (ACELERADOR DE MICROONDAS).....	38
FIGURA 14-	VARIAÇÃO DA DOSE ABSORVIDA EM FUNÇÃO DA PENETRAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS.....	44
FIGURA 15-	ESTRUTURA DOS POLÍMEROS FORMADORES DAS MEMBRANAS HIDROFÍLICAS.....	48
FIGURA 16-	REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE PVP.....	51
FIGURA 17-	ESTRUTURA DOS RADICAIS DE PVP PRODUZIDOS POR RADIAÇÃO IONIZANTE.....	53
FIGURA 18-	REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE ÁGAR.	54
FIGURA 19-	ESTRUTURA DOS RADICAIS DE ÁGAR PRODUZIDOS POR RADIAÇÃO IONIZANTE.....	55
FIGURA 20-	FÓMULA ESTRUTURAL DO POLI (ETILENO GLICOL).....	56
FIGURA 21-	RADICAIS DE PEG FORMADOS A PARTIR DE RADIAÇÃO IONIZANTE.....	58
FIGURA 22-	DINAMÔMETRO DA INSTRON, MODELO 5567.....	74
FIGURA 23-	CORPO DE PROVA TIPO I, SEGUNDO A NORMA ABNT NBR 6241/80.....	75
FIGURA 24-	EQUIPAMENTO DMA 242, DA NETZSCH, UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE DMA.....	76
FIGURA 25-	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO DO DMA 242, DA NETZSCH, UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DMA.....	77
FIGURA 26-	HASTE UTILIZADA NOS ENSAIOS DINÂMICO-MECÂNICOS DE COMPRESSÃO.....	78
FIGURA 27-	TERMOBALANÇA SHIMADZU TGA-50 EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DESIDRATAÇÃO.....	80

FIGURA 28- RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE PVP E ÁGAR PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 3% DE PEG E DOSE DE 20KGY.....	90
FIGURA 29- ALONGAMENTO NA RUPTURA, SOB TRAÇÃO, E EM FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE PVP E ÁGAR PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 3% DE PEG E DOSE DE 20KGY.....	91
FIGURA 30- RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E PEG PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR COM DOSE DE 20KGY.....	94
FIGURA 31- ALONGAMENTO NA RUPTURA, SOB TRAÇÃO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E PEG PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR E DOSE DE 20KGY.....	94
FIGURA 32- RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG, APÓS 7 DIAS DE TEREM SIDO IRRADIADAS.....	97
FIGURA 33- ALONGAMENTO NA RUPTURA, SOB TRAÇÃO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG, APÓS 7 DIAS DE TEREM SIDO IRRADIADAS.....	97
FIGURA 34- VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 15KGY.....	99

- FIGURA 35-** *VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 25KGY..... 100*
- FIGURA 36-** *ALONGAMENTO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 15KGY..... 101*
- FIGURA 37-** *ALONGAMENTO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 25KGY..... 102*
- FIGURA 38-** *RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 25KGY..... 104*
- FIGURA 39-** *ALONGAMENTO SOB TRAÇÃO, NA RUPTURA, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 25KGY..... 104*
- FIGURA 40-** *RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E FREQUÊNCIA PARA O PADRÃO [PVP(8%)], IRRADIANDO COM 25KGY.
1ª E 2ª FASE (-130°C A +70°C).
A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TANδ)..... 108*

- FIGURA 41-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E FREQUÊNCIA PARA O PADRÃO [PVP(8%) + ÁGAR(0,8%)], IRRADIADO COM 25KGY.
1ª FASE(-130°C A 0°C)
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TAN δ)..... 110
- FIGURA 42-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E FREQUÊNCIA PARA O PADRÃO [PVP(8%) + ÁGAR(0,8%)], IRRADIADO COM 25KGY.
2ª FASE(-10°C A +70°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TAN δ)..... 111
- FIGURA 43-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E FREQUÊNCIA PARA O PADRÃO [PVP(8%) + PEG(3%)], IRRADIADO COM 25KGY.
1ª FASE(-130°C A 0°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TAN δ)..... 113
- FIGURA 44-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E FREQUÊNCIA PARA MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM 8% DE PVP, IRRADIADAS COM 25KGY. 1ª FASE(-130°C A 0°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TAN δ)..... 115

- FIGURA 45-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E FREQUÊNCIA PARA MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM 8% DE PVP, IRRADIADAS COM 25KGY. 2ª FASE(-10°C A +70°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO ($TAN\delta$)..... 116
- FIGURA 46-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE PVP, NA FREQUÊNCIA DE 50HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO C, IRRADIADAS COM 25KGY. 1ª FASE(-130°C A 0°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO ($TAN\delta$)..... 118
- FIGURA 47-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE PVP, NA FREQUÊNCIA DE 50HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO C, IRRADIADAS COM 25KGY. 2ª FASE(-10°C A +70°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO ($TAN\delta$)..... 119
- FIGURA 48-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA DOSE, NA FREQUÊNCIA DE 50HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM 8% DE PVP. 1ª FASE(-130°C A 0°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO ($TAN\delta$)..... 121

- FIGURA 49-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA DOSE, NA FREQUÊNCIA DE 50HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM 8% DE PVP. 2ª FASE(-10°C A +70°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TANδ)..... 122
- FIGURA 50-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE PVP, NA FREQUÊNCIA DE 50 HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO C, IRRADIADAS COM 15KGY. 2ª FASE(+20°C A +40°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TANδ)..... 124
- FIGURA 51-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA DOSE, NA FREQUÊNCIA DE 50HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM 8% DE PVP. 2ªFASE (+20°C A +40°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TANδ)..... 125
- FIGURA 52-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE PVP, NA FREQUÊNCIA DE 50 HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO D, IRRADIADAS COM 25KGY. 1ªFASE (-130°C A 0°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TANδ)..... 127

- FIGURA 53-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE PVP, NA FREQUÊNCIA DE 50 HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO D, IRRADIADAS COM 25KGY. 2ª FASE (-10°C A +70°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TANδ)..... 128
- FIGURA 54-** RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE PVP, NA FREQUÊNCIA DE 50 HZ PARA MEMBRANAS DO TIPO D, IRRADIADAS COM 25KGY 2ª FASE (+20°C A +40°C).
- A) MÓDULO DE ESTOCAGEM OU ARMAZENAMENTO (E')
- B) FATOR DE PERDA OU AMORTECIMENTO (TANδ)..... 129
- FIGURA 55-** VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE DESIDRATAÇÃO COM O TEMPO PARA MEMBRANAS TIPO C, IRRADIADAS COM DOSE DE 15KGY..... 131
- FIGURA 56-** VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE DESIDRATAÇÃO COM O TEMPO PARA MEMBRANAS TIPO C, IRRADIADAS COM DOSE DE 25KGY..... 132
- FIGURA 57-** VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE DESIDRATAÇÃO COM O TEMPO PARA MEMBRANAS TIPO C, IRRADIADAS COM DOSE DE 35KGY..... 133
- FIGURA 58-** DESIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (37°C) DAS MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PVP IRRADIADAS NA DOSE DE 30KGY..... 134
- FIGURA 59-** DESIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (37°C) DAS MEMBRANAS DO TIPO C OBTIDAS COM 10% DE PVP E IRRADIADAS NAS DOSES DE 15, 20, 30KGY..... 135
- FIGURA 60-** FRAÇÃO GEL EM FUNÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA

MEMBRANAS DO TIPO C.....	137
FIGURA 61- FRAÇÃO GEL EM FUNÇÃO DA DOSE PARA MEMBRANAS CONTENDO 8% DE PVP, 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG.....	138
FIGURA 62- ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 15KGY.....	140
FIGURA 63- ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 20KGY.....	141
FIGURA 64- ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY.....	142
FIGURA 65- ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 30KGY.....	143
FIGURA 66- ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 35KGY.....	144
FIGURA 67- ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS.....	145
FIGURA 68- ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, EM RELAÇÃO A MASSA SECA, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY.....	147

- FIGURA 69-** *ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE, PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, EM RELAÇÃO A MASSA SECA, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY..... 147*
- FIGURA 70-** *ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS DO TIPO C, SECAS, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY..... 149*
- FIGURA 71-** *ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA MEMBRANAS DO TIPO C, SECAS..... 150*
- FIGURA 72-** *ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 15KGY..... 153*
- FIGURA 73-** *ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 20KGY..... 154*
- FIGURA 74-** *ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY..... 155*
- FIGURA 75-** *ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 30KGY..... 156*
- FIGURA 76-** *ABSORÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 35KGY..... 157*

FIGURA 77- ABSORÇÃO TOTAL DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C	157
FIGURA 78- ABSORÇÃO TOTAL DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA DOSE DE IRRADIAÇÃO E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO F, PRODUZIDAS COM 8% DE PVP, 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG.....	160
FIGURA 79- ABSORÇÃO TOTAL DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA DOSE DE IRRADIAÇÃO PARA MEMBRANAS DO TIPO F, PRODUZIDAS COM 8% DE PVP, 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG.....	160
FIGURA 80- TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA EM FUNÇÃO DA DOSE PARA MEMBRANAS DO TIPO C.....	163
FIGURA 81- TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA EM FUNÇÃO DA DOSE PARA MEMBRANAS DO TIPO F.....	165
FIGURA 82- CURVA $S + \sqrt{S}$ EM FUNÇÃO DE $1/D$	166
FIGURA 83- CURVA $[(S + \sqrt{S}) - p_0/q_0]$ EM FUNÇÃO DA DOSE	168
FIGURA 84- CURVA $S + \sqrt{S}$ EM FUNÇÃO DE $[(D_G + D_V)/(D_G + D_V)]$	170
FIGURA 85- MICROGRAFIA OBTIDA EM MEV DA MEMBRANA DO TIPO D, OBTIDA COM 8% DE PVP, IRRADIADA COM DOSE DE 25KGY, APÓS SECAGEM EM ESTUFA A 35 °C E CLIVAGEM EM NITROGÊNIO LÍQUIDO	172
FIGURA 86- MICROGRAFIA OBTIDA EM MEV DA MEMBRANA DO TIPO D, OBTIDA COM 20% DE PVP, IRRADIADA COM DOSE DE 25KGY, APÓS SECAGEM EM ESTUFA A 35 °C E CLIVAGEM EM NITROGÊNIO LÍQUIDO	173

- FIGURA 87-** MICROGRAFIA OBTIDA EM MEV DA MEMBRANA DO TIPO D, OBTIDA COM 30% DE PVP, IRRADIADA COM DOSE DE 25KGY, APÓS SECAGEM EM ESTUFA A 35 °C E CLIVAGEM EM NITROGÊNIO LÍQUIDO 173
- FIGURA 88-** MICROGRAFIA OBTIDA EM MEV DA MEMBRANA DO TIPO D, OBTIDA COM 40% DE PVP, IRRADIADA COM DOSE DE 25KGY, APÓS SECAGEM EM ESTUFA A 35 °C E CLIVAGEM EM NITROGÊNIO LÍQUIDO 174
- FIGURA 89-** MICROGRAFIA OBTIDA EM MEV DA MEMBRANA DO TIPO D, OBTIDA COM 50% DE PVP, IRRADIADA COM DOSE DE 25KGY, APÓS SECAGEM EM ESTUFA A 35 °C E CLIVAGEM EM NITROGÊNIO LÍQUIDO 174
- FIGURA 90-** MICROGRAFIA OBTIDA EM MEV DA MEMBRANA DO TIPO E, COMPOSTAS POR DUAS CAMADAS DE 8 E 40% DE PVP, IRRADIADA COM DOSE DE 25KGY, APÓS SECAGEM EM ESTUFA A 35 °C E CLIVAGEM EM NITROGÊNIO LÍQUIDO 175
- FIGURA 91-** MICROGRAFIA OBTIDA EM MEV DA MEMBRANA DO TIPO E, COMPOSTAS POR DUAS CAMADAS DE 8 E 50% DE PVP, IRRADIADA COM DOSE DE 25KGY, APÓS SECAGEM EM ESTUFA A 35 °C E CLIVAGEM EM NITROGÊNIO LÍQUIDO 175

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I-	<i>ENERGIAS TÍPICAS DE LIGAÇÕES PRIMÁRIAS APRESENTADAS PELOS SISTEMAS POLIMÉRICOS.....</i>	10
TABELA II-	<i>PROPRIEDADES FÍSICAS DE ALGUNS TIPOS DE PEG.....</i>	57
TABELA III-	<i>PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO PVP-PLASDONE K-90.....</i>	67
TABELA IV-	<i>PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO ÁGAR TÉCNICO N^o 3, SOB CÓDIGO L. 13, DA OXÓID.....</i>	68
TABELA V-	<i>PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO POLI(ETILENO GLICOL) ATPEG300 DA OXITENO.....</i>	69
TABELA VI-	<i>TÍPOS DE AMOSTRA DE HIDROGRÊIS.....</i>	70
TABELA VII-	<i>RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA UTILIZANDO AS DIFERENTES NORMAS ASTM D638 E ABNT NBR 6241/80.....</i>	87
TABELA VIII-	<i>ALONGAMENTO NA RUPTURA UTILIZANDO AS DIFERENTES NORMAS ASTM D638 E ABNT NBR 6241/80.....</i>	88
TABELA IX-	<i>VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E ÁGAR PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 3% DE PEG E DOSE DE 20KGY.....</i>	89

TABELA X-	<i>VARIAÇÃO DO ALONGAMENTO NA RUPTURA, SOB TRAÇÃO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E ÁGAR PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 3% DE PEG E DOSE DE 20KGY.....</i>	90
TABELA XI-	<i>VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E PEG PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR E DOSE DE 20KGY.....</i>	93
TABELA XII-	<i>VARIAÇÃO DO ALONGAMENTO NA RUPTURA, SOB TRAÇÃO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E PEG PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR E DOSE DE 20KGY.....</i>	93
TABELA XIII-	<i>VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG.....</i>	96
TABELA XIV-	<i>VARIAÇÃO DO ALONGAMENTO NA RUPTURA, SOB TRAÇÃO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG.....</i>	96
TABELA XV-	<i>VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 15KGY.....</i>	98
TABELA XVI-	<i>VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 25KGY.....</i>	99

TABELA XVII-	<i>ALONGAMENTO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 15KGY.....</i>	<i>100</i>
TABELA XVIII-	<i>ALONGAMENTO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 25KGY.....</i>	<i>101</i>
TABELA XIX-	<i>VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRACÇÃO NA RUPTURA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA MEMBRANAS OBTIDAS COM 0,8% DE ÁGAR, 3% DE PEG E DOSE DE 25KGY.....</i>	<i>103</i>
TABELA XX-	<i>RESISTÊNCIA À TRACÇÃO E ALONGAMENTO DAS MEMBRANAS TIPOS "D" E "E".....</i>	<i>106</i>
TABELA XXI-	<i>VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE DESIDRATAÇÃO COM O TEMPO PARA MEMBRANAS TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 15KGY.....</i>	<i>130</i>
TABELA XXII-	<i>VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE DESIDRATAÇÃO COM O TEMPO PARA MEMBRANAS TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY.....</i>	<i>131</i>
TABELA XXIII-	<i>VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE DESIDRATAÇÃO COM O TEMPO PARA MEMBRANAS TIPO C, IRRADIADAS COM DOSE DE 35KGY.....</i>	<i>132</i>
TABELA XXIV-	<i>FRAÇÃO GEL EM FUNÇÃO DA DOSE E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP, PARA MEMBRANAS DO TIPO C.....</i>	<i>136</i>
TABELA XXV-	<i>FRAÇÃO GEL EM FUNÇÃO DA DOSE PARA MEMBRANAS CONTENDO 8% DE PVP, 0,8% DE ÁGAR E 3% DE PEG.....</i>	<i>137</i>

TABELA XXVI-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 15KGY.....</i>	<i>140</i>
TABELA XXVII-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 20KGY.....</i>	<i>141</i>
TABELA XXVIII-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY.....</i>	<i>142</i>
TABELA XXIX-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 30KGY.....</i>	<i>143</i>
TABELA XXX-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS, OBTIDAS COM DOSE DE 35KGY.....</i>	<i>144</i>
TABELA XXXI-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO C, SECAS, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY.....</i>	<i>148</i>
TABELA XXXII-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP E DA DOSE PARA MEMBRANAS DO TIPO C, SECAS.....</i>	<i>150</i>

TABELA XXXIII-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 15KGY.....</i>	<i>152</i>
TABELA XXXIV-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 20KGY.....</i>	<i>153</i>
TABELA XXXV-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 25KGY.....</i>	<i>154</i>
TABELA XXXVI-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 30KGY.....</i>	<i>155</i>
TABELA XXXVII-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PVP PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C, OBTIDAS COM DOSE DE 35KGY.....</i>	<i>156</i>
TABELA XXXVIII-	<i>ABSORÇÃO DE ÁGUA (INTUMESCIMENTO) EM FUNÇÃO DA DOSE E DO TEMPO PARA MEMBRANAS DO TIPO F.....</i>	<i>159</i>

TABELA XXXIX-	<i>CARACTERÍSTICAS DA REDE POLIMÉRICA DAS MEMBRANAS DO TIPO C, EM FUNÇÃO DA DOSE E DA CONCENTRAÇÃO DE PVP.....</i>	<i>162</i>
TABELA XL-	<i>CARACTERÍSTICAS DA REDE POLIMÉRICA DAS MEMBRANAS DO TIPO F, EM FUNÇÃO DA DOSE.....</i>	<i>165</i>

*“ESTUDO DE PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A SÍNTESE DE MEMBRANAS
HIDROFÍLICAS A BASE DE POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)”*

Leila Figueiredo de Miranda

RESUMO

No presente trabalho foram estudados os parâmetros do processo para obtenção de hidrogéis a base de (poli-N-vinil-2-pirrolidona), por meio de radiação ionizante, utilizando-se como fonte acelerador de elétrons, produzindo e caracterizando membranas para uso tópico no tratamento de ulcerações de pele em geral, com melhores propriedades mecânicas, visando facilitar o manuseio de hidrogéis com maiores dimensões.

Foram obtidos e caracterizados hidrogéis com concentrações baixas de PVP, com concentrações altas de PVP (acima de sua solubilidade em água) e hidrogéis formados por camadas com diferentes concentrações de PVP.

Os hidrogéis obtidos com concentrações altas de PVP e os formados por camadas com diferentes concentrações de PVP têm propriedades mecânicas mais adequadas que os obtidos com concentrações baixas de PVP, podendo ser destacada a viabilidade tecnológica na obtenção dos mesmos.

Foram determinadas a melhor dose de irradiação e as concentrações de poli(N-vinil-2-pirrolidona), poli(etileno glicol) e ágar para sistemas baseados nesta composição.

Os estudos contribuíram para elucidar a estrutura da membrana formada por este sistema polimérico.

*“A STUDY OF THE PROCESS PARAMETERS IN THE SYNTHESIS OF
POLY(N-VINYL-2-PYRROLIDONE) BASED HYDROPHYLIC MEMBRANES”*

Leila Figueiredo de Miranda

ABSTRACT

In this investigation the process parameters to obtain poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-PVP based hydrogels have been studied. Hydrogel membranes produced with ionizing radiation from an electron accelerator source were characterized for their topical use in the treatment of general skin ulcers. The characterization was carried out with the objective of obtaining hydrogels with improved mechanical properties and permit handling of large hydrogels.

Hydrogels with low PVP concentration, with high PVP (more than its solubility limit in water) and constituted of layers with varying PVP concentrations were obtained and characterized.

The mechanical properties of hydrogels with high PVP concentration and with the layered structure were better than those with low PVP concentration, indicating the technological potential of the former two.

The optimum radiation dose as well as the concentrations of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), poly(ethylene glycol) and agar for systems consisting of these components have been determined.

This study has elucidated the structure of membranes formed from this polymeric system.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MEMBRANAS HIDROFÍLICAS

Hidrogéis podem ser definidos como um material polimérico que, apesar de ser insolúvel em água, pode absorvê-la e reter uma fração significativa em sua estrutura^[1].

O material que forma as membranas hidrofílicas à base de hidrogéis tem estas características e, é composto por sistemas poliméricos reticulados e, ou entrelaçados^[2], ou por um copolímero enxertado, em que um deles forma o esqueleto principal e o outro uma ramificação^[3,4].

Nos dois tipos de sistemas poliméricos um dos componentes é um polímero hidrofílico, que após reticulado se torna insolúvel em água, devido à existência de uma rede tridimensional ligando suas cadeias, e o outro, a água, retida em sua estrutura^[5].

Estes sistemas podem expandir-se por meio de absorção de água ou substâncias polares, até o estado de equilíbrio e conservar a sua forma original e função. Esta é uma propriedade essencial apresentada pelos hidrogéis, semelhante às exibidas por corpos orgânicos, o que os tornam interfaces biocompatíveis com uma ampla variedade de aplicações. Além da molhabilidade, apresentam uma permeabilidade às substâncias biologicamente ativas com

massas molares baixas, sendo utilizados em curativos diretamente em contato com o tecido vivo, isto é, utilizados como recobrimento em ferimentos de queimaduras, próteses vasculares, membranas artificiais cartilaginosas para hemodiálises, entre outras aplicações^[5,6].

As membranas hidrofílicas, quando utilizadas para a cicatrização de úlceras tróficas e queimaduras trazem as seguintes vantagens^[5]:

- ◆ redução do trauma durante a troca de curativos (dispensa o uso de adesivos);
- ◆ impermeáveis às bactérias;
- ◆ flexíveis;
- ◆ não tóxicas;
- ◆ hipoalergênicas;
- ◆ transparentes (permitem otimizar o número de trocas);
- ◆ possibilitam a aplicação tópica de medicação por meio da membrana.

A membrana à base de hidrogéis pode ser reticulada por meio de processos químicos ou por irradiação. O uso da radiação ionizante na obtenção de hidrogéis tem as seguintes vantagens^[5,7]:

- ◆ ausência de iniciadores químicos;
- ◆ processo de reticulação com simultânea esterilização que pode ser feita na própria embalagem de utilização;
- ◆ possibilidade de reticulação a temperaturas baixas;

- ◆ a iniciação e a terminação das reações químicas são realizadas pela introdução ou remoção do material do campo de irradiação;
- ◆ propriedades físicas e/ou químicas requeridas pelo produto final podem ser obtidas pelo ajuste das condições de irradiação (tipo, intensidade e tempo de radiação, modificação da batelada inicial).

No processo de formação de hidrogéis por radiação, obtêm-se produtos com propriedades mecânicas mais elevadas e menor toxicidade, pois os peróxidos, geralmente utilizados nos processos por iniciação química, são altamente tóxicos e reagem, em sua maioria, à temperatura de aproximadamente 70°C, proporcionando uma redução das propriedades mecânicas^[8-10]. Este processo consiste essencialmente na reticulação do material polimérico, em presença de água e outros componentes pela interação direta ou indireta com a radiação ionizante^[11].

As membranas hidrofílicas à base de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) são conhecidas por sua inércia química, hidrofílicidade alta e propriedades biomédicas adequadas^[11].

Membranas deste tipo foram patenteadas por Rosiak et al.^[12] e são comercializadas desde 1990. Elas apresentam em sua composição: poli(N-vinil-pirrolidona) (PVP), poli(etileno glicol) (PEG) e ágar.

Embora estejam confirmadas suas propriedades biomédicas excelentes em práticas clínicas, tem sido observado que o manuseio de tais materiais pode ser dificultado devido à atenção necessária para prevenir danos mecânicos durante sua aplicação^[13].

1.2 OBJETIVOS E ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO

Este trabalho teve por objetivo investigar os parâmetros de processo para obtenção de membranas de hidrogéis a base de poli(N-vinil-2-pirrolidona), produzindo e caracterizando membranas para uso tópico no tratamento de ulcerações da pele em geral, com melhores propriedades mecânicas, para facilitar o manuseio durante a aplicação do curativo, possibilitando ainda a produção de membranas com maiores dimensões para atender a pacientes com lesões em grandes extensões da pele.

O procedimento de preparação baseou-se no processo descrito por Rosiak e colaboradores^[6,12]. A composição dos hidrogéis a serem obtidos e caracterizados difere dos produtos comerciais disponíveis HDR[®] e AQUA-GEL[®] [12], tendo sido estudadas membranas fora da faixa de concentração de PVP até então obtidas. Foram estudadas membranas obtidas com baixas e, principalmente, com altas concentrações de PVP, acima de sua solubilidade em água.

Embora o plastificante poli(etileno glicol) e o ágar utilizados não façam parte da rede formada pela poli(N-vinil-2-pirrolidona)^[5], a reação é sensível aos componentes da solução a ser irradiada, como solvente e aditivos que afetam a conformação da cadeia polimérica^[14], não havendo, até então, estudos sistemáticos a respeito da influência destes parâmetros de processo. Devido a estes fatos, houve uma preocupação em estudar a reticulação, relacionando-a com as diferentes concentrações de poli(N-vinil-2-pirrolidona), poli(etileno glicol) e ágar.

Com este objetivo, obteve-se estes materiais por radiação ionizante, utilizando-se como fonte o acelerador de elétrons, e estudou-se a formação de novas membranas, utilizando, pela primeira vez, o novo modelo matemático proposto por Olejniczak et al^[15], para este sistema. Estudou-se os parâmetros para sua obtenção, caracterizando a hidrofiliicidade, grau de reticulação, fração gel, resistência à tração e influência do grau de reticulação no processo de difusão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUÍMICA DAS RADIAÇÕES: INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM A MATÉRIA

As radiações eletromagnéticas são caracterizadas pelos fatores físicos que lhes dão origem e pela frequência de onda eletromagnética associada ao evento. A energia das radiações eletromagnéticas é função da frequência, ou do comprimento de onda da radiação. A faixa de energia deste tipo de radiação é muito ampla pois as fontes que lhes dão origem são variadas^[16].

A Figura 1 mostra o espectro de energia das radiações eletromagnéticas^[16].

A interação da radiação de energia alta com a matéria pode provocar três efeitos principais: mudança na estrutura nuclear com a criação de novos isótopos ou elementos, deslocamento do núcleo e mudanças químicas como distúrbios da estrutura eletrônica, levando à ionização, excitação e captura de elétrons^[17,18].

Sob o ponto de vista tecnológico do processamento de polímeros, o último grupo, é o mais importante.

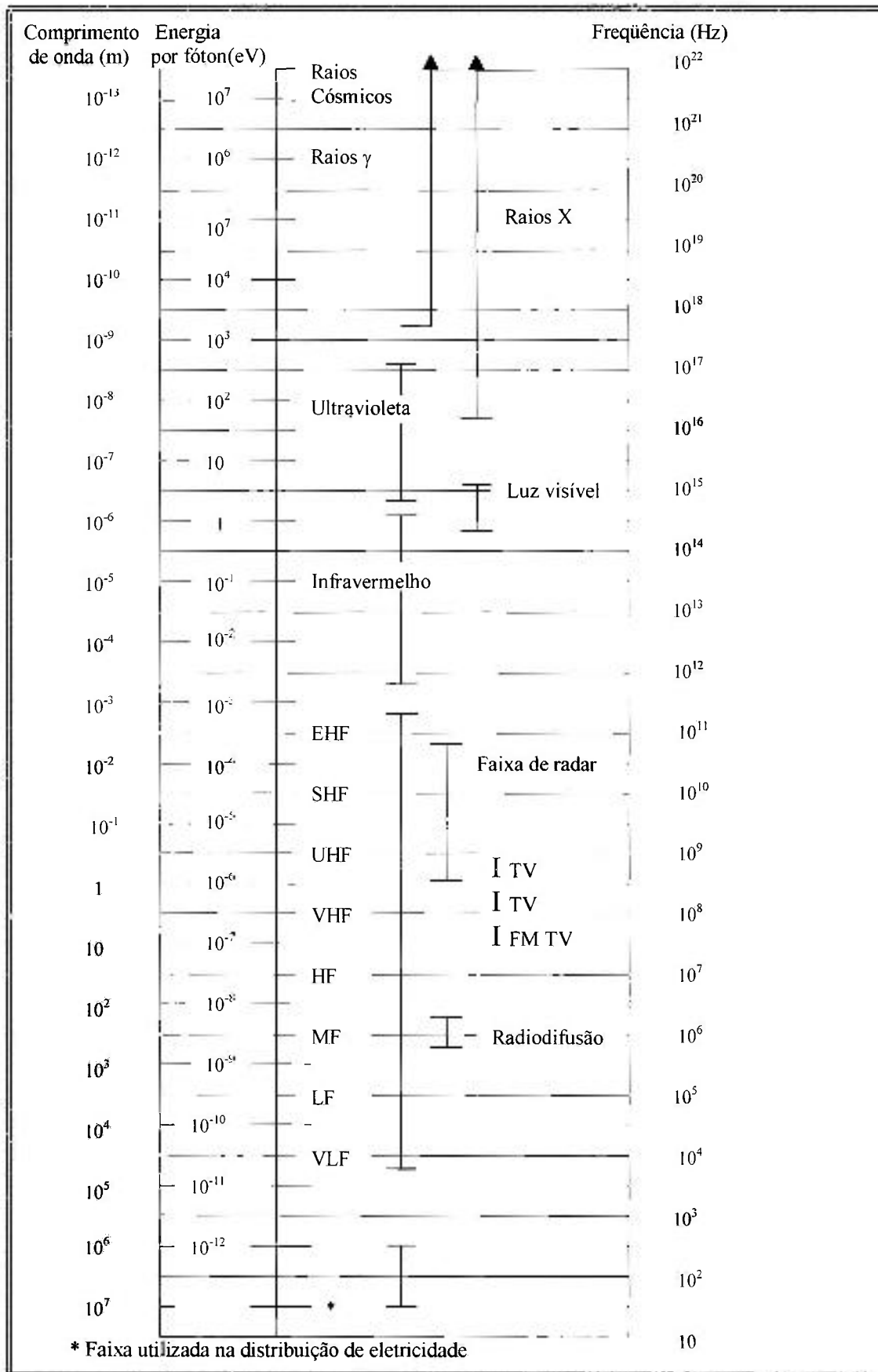


FIGURA 1- Espectro eletromagn3tico das radia3o3es^{16]}

A química das radiações consiste no estudo das reações ou efeitos químicos decorrentes da interação, ou seja da absorção da radiação de energia alta com a matéria. As radiações de energia alta, também denominadas de radiações ionizantes, pois produzem ionização, incluem radiações emitidas por núcleos radiativos (α , β e raios γ), partículas reativas de energia alta (elétrons, prótons, dêuterons, etc.) e raios X (produzidos no processo de frenamento de elétrons de energia alta pela matéria)^[18].

As radiações de energia alta são aquelas que possuem energia de valor superior à energia da ligação química. A energia de ligação é avaliada pela quantidade de energia necessária para romper a ligação^[19]. Considera-se usualmente, mas arbitrariamente como radiação de energia alta aquelas com comprimento de onda acima de 10^{-8}m ^[18].

Os raios X são obtidos quando elétrons energéticos (raios catódicos), com grande velocidade, colidem com um alvo sólido, em geral um metal de número atômico alto^[20]. Na colisão os elétrons sofrem desaceleração, produzindo um espectro de radiação eletromagnética.

Os raios X possuem frequência acima de 10^{16}Hz , sendo que seu espectro depende da aceleração dos elétrons e, em menor grau do material do alvo^[21].

Os raios γ são radiações eletromagnéticas emitidas pelo núcleo de isótopos radiativos, estando associados à emissão de partículas α e β . As partículas α e β deixam o núcleo excitado. Este ao decair para um estado estável emite um raio γ . Os estados radiativos ocorrem naturalmente ou eles podem ser produzidos com um espectro de energia discreto.

Os equipamentos de uso industrial utilizam a radiação γ proveniente principalmente do ^{60}Co e do ^{137}Cs , que emitem raios γ com energias de 1,17 e 1,33MeV, para o Co, e 0,60MeV para o Cs. Este tipo de radiação eletromagnética possui frequências superiores a 10^{18} hertz^[20-22].

As partículas α e prótons energéticos causam ionização e excitação além de causar deslocamento do núcleo por colisão.

Os raios β (elétrons do núcleo), ao contrário dos raios γ , são emitidos em um intervalo amplo de energia. Podem também ser produzidos por aceleradores de elétrons e são menos penetrantes que os raios X e as radiações γ .

Os nêutrons rápidos transferem energia por meio de colisões elásticas com o núcleo atômico, sendo o seu efeito principal a produção de prótons energéticos dentro do polímero. Para a maioria dos polímeros sua produção não é significativa.

A penetração dos diferentes tipos de radiação ionizante depende da energia da radiação eletromagnética. Raios γ e nêutrons, radiação de energia alta, podem penetrar cerca de 1 metro em um material sólido ou líquido, enquanto que partículas carregadas como as α , β , feixes de elétrons ou prótons penetram alguns milímetros em sólidos ou líquidos e alguns centímetros em gases^[20].

A ionização é decorrente da energia transferida pela radiação ionizante à molécula, sendo a energia suficiente para arrancar um elétron de seu orbital. Esta energia é maior que

a energia de excitação, que é a necessária para passar um elétron de seu orbital de menor energia para um estado de maior energia^[20].

A ionização ocorre para radiações com comprimento de onda menor que 250Å e energia maior que 50eV. Comprimentos de onda maiores que 250Å não provocam ionização mas produzem espécies excitadas. A fotoquímica estuda as reações que ocorrem com estas espécies excitadas, eventos químicos diferentes daqueles provocados pela radiação ionizante^[16].

A Tabela I apresenta a energia de dissociação de algumas ligações primárias típicas dos sistemas poliméricos^[23,24].

TABELA I - Energias típicas de ligações primárias apresentadas pelos sistemas poliméricos^[23,24].

<i>Tipo de Ligação</i>	<i>Separação entre os átomos (Å)</i>	<i>Energia de dissociação (kJ / mol)</i>	<i>Energia de dissociação (ev / ligação)</i>
<i>C - C</i>	<i>1,54</i>	<i>347</i>	<i>3,60</i>
<i>C = C</i>	<i>1,34</i>	<i>611</i>	<i>6,34</i>
<i>C - H</i>	<i>1,10</i>	<i>414</i>	<i>4,30</i>
<i>C - N</i>	<i>1,47</i>	<i>305</i>	<i>3,17</i>
<i>C ≡ N</i>	<i>1,15</i>	<i>891</i>	<i>9,25</i>
<i>C - O</i>	<i>1,46</i>	<i>360</i>	<i>3,74</i>
<i>C = O</i>	<i>1,21</i>	<i>749</i>	<i>7,78</i>
<i>C - F</i>	<i>1,35</i>	<i>473</i>	<i>4,91</i>
<i>C - Cl</i>	<i>1,77</i>	<i>339</i>	<i>3,52</i>
<i>N - H</i>	<i>1,01</i>	<i>389</i>	<i>4,04</i>
<i>O - H</i>	<i>0,96</i>	<i>464</i>	<i>4,82</i>
<i>O - O</i>	<i>1,32</i>	<i>146</i>	<i>1,52</i>

Na química das radiações ionizantes os fótons e as partículas de energia alta não são seletivos, podendo reagir com moléculas que estão ao longo de suas trajetórias, surgindo, possivelmente, estados ionizados e excitados, em alta concentração, particularmente nas fases sólidas e líquidas^[18]. Subseqüentemente as diferentes espécies energéticas produzidas reagem, formando uma mistura complexa de produtos, em contraste com o número relativamente pequeno de produtos de uma reação fotoquímica.

A absorção de energia proveniente da radiação ionizante produzida por um feixe de elétrons acelerados pelo meio absorvedor ocorre devido às interações da radiação com a nuvem eletrônica do meio. Se os elétrons do feixe não possuírem energia suficiente não atingem o núcleo, interagem somente com a eletrosfera. Nesse caso a nuvem eletrônica age como um anteparo (blindagem), impedindo a aproximação dos elétrons do feixe junto ao núcleo.

A troca de energia entre o feixe de elétrons e o meio dá-se através de colisões com os elétrons orbitais, cedendo-lhes energia cinética ou provocando radiação eletromagnética^[19].

Os principais processos de interação da radiação eletromagnética com o meio são o efeito fotoelétrico, o espalhamento Compton e a produção de pares^[18].

- ♦ **Efeito Fotoelétrico:** O efeito fotoelétrico consiste na interação de fótons com elétrons das camadas eletrônicas dos átomos do material, na qual toda a energia do fóton é cedida ao elétron, provocando sua emissão. Nesse tipo de interação toda a energia do fóton (E_0) é transferida para um único elétron atômico, que é

ejetado do átomo com uma energia (E_C) igual a diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação (E_L) do elétron no átomo.

$$E_C = E_0 - E_L$$

(E.1)

De acordo com a energia do fóton incidente, este pode ser absorvido por elétrons de diferentes camadas de energia.

Interações fotoelétricas são mais prováveis para materiais com número atômico alto e para energias de fóton baixas.

A Figura 2 representa o efeito fotoelétrico.

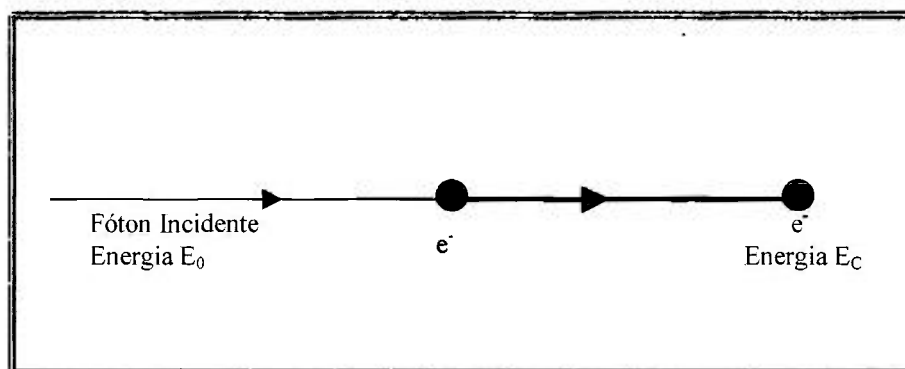


FIGURA 2- Efeito Fotoelétrico.

- ◆ **Espalhamento Compton:** O espalhamento Compton ocorre quando um fóton interage com um elétron que está fracamente ligado ou livre, tal que o elétron é acelerado e o fóton defletido com energia menor. A energia e o momento do fóton incidente são divididos entre o fóton espalhado e o elétron recuado.

A energia do elétron recuado (E_c) é igual a diferença entre as energias dos fótons incidente (E_0) e espalhado (E_y).

$$E_c = E_0 - E_y$$

(E.2)

A interação Compton predomina para fótons com energia entre 1 e 5MeV e materiais com número atômico alto.

A Figura 3 representa o processo do espalhamento Compton.

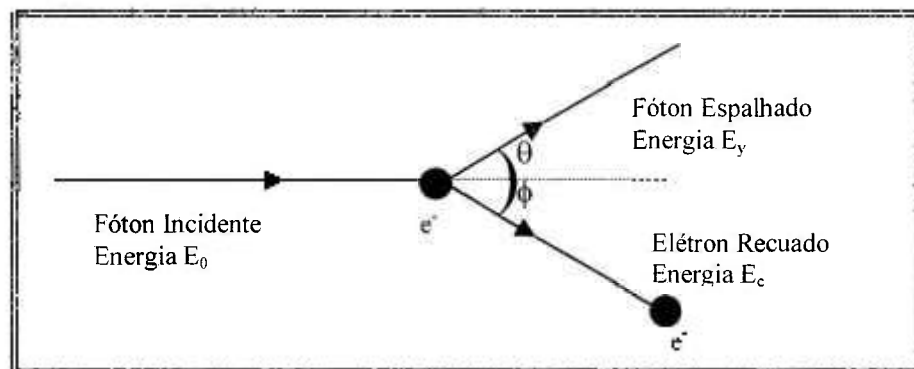


FIGURA 3- Espalhamento Compton.

- ◆ **Produção de Pares:** A produção de pares envolve a completa absorção de um fóton na vizinhança de um núcleo atômico ou, menos freqüentemente, um elétron com a formação de duas partículas, um elétron e um pósitron. A energia do fóton menos as energias restantes das duas partículas (cada uma com energia igual a $m_e c^2$) é dividida entre a energia cinética do elétron e pósitron (a

pequena quantidade de energia transferida para o núcleo é quase sempre desprezível); tal que:

$$E_0 = E_c + E_p + 2m_e c^2$$

(E.3)

O momento é devido pelo recuamento do núcleo. O pósitron é mais lento e eventualmente combina-se com um elétron. Quando o pósitron e o elétron se unem, liberam dois fótons de energia total, igual à soma das energias totais (de repouso mais cinética) de cada componente do par aniquilado.

A Figura 4 representa a produção de pares.

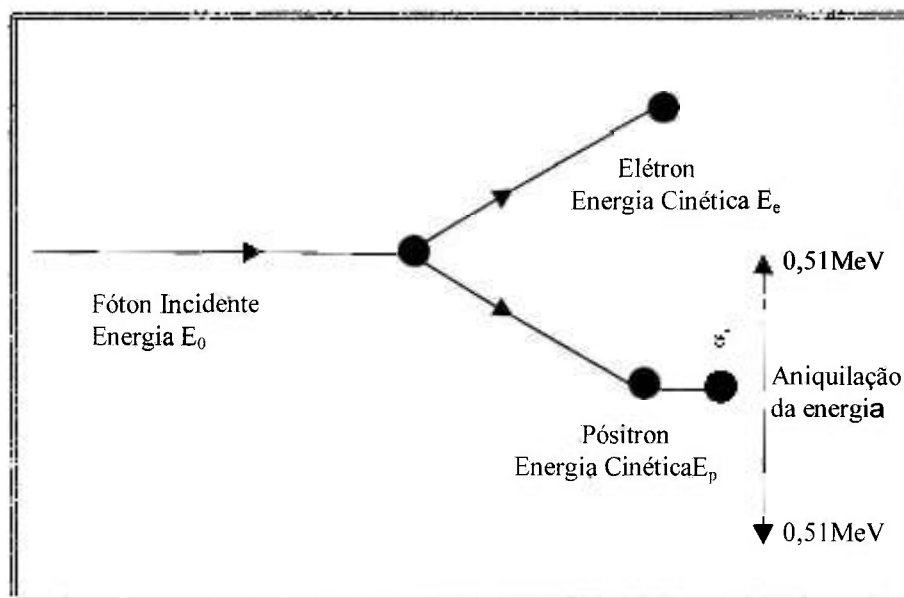


FIGURA 4- Produção de Pares.

A interação da radiação ionizante com a matéria promove eventos físicos, químicos e físico-químicos que podem ser divididos em três etapas^[25]:

- ◆ Etapa Física: A energia transferida provoca a formação de espécies excitadas e ionizadas. As espécies primárias formadas altamente energéticas são muito instáveis, cedendo esta energia por meio de reações secundárias espontâneas ou por colisões com moléculas vizinhas. Estes eventos ocorrem na ordem de 10^{-18} a 10^{-15} segundos;
- ◆ Etapa Físico-Química: Espécies secundárias reativas (espécies excitadas, iônicas e radicais livres) são produzidas a partir de uma única reação ou por uma sucessão complexa de reações. Estes eventos ocorrem na ordem de 10^{-15} a 10^{-11} segundos;
- ◆ Etapa Química: Tem início quando o sistema restabelece o equilíbrio térmico que havia sido alterado pela transferência de energia na irradiação. Nesta etapa as espécies continuam a reagir entre si e com outras espécies vizinhas. Estes eventos ocorrem a partir de 10^{-11} segundos.

As equações E.4 e E.5 mostram os produtos obtidos provocados pela absorção de radiação ionizante^[23].



onde: A = molécula absorvedora

A^+ = molécula ionizada

A^* = molécula excitada

e_{ri} = elétrons rápidos incidentes

e_s = elétrons secundários

e_r = elétrons rápidos incidentes com energia cinética menor que a energia cinética incidente

As espécies excitadas podem dar origem aos radicais livres:



onde: R_1^\bullet e R_2^\bullet = radicais livres

Os estudos feitos sobre a ação da radiação em polímeros concentram-se, principalmente, nas reações posteriores a formação dos radicais livres.

Entre estas reações destacam-se:

a) Polimerização :



onde: M = monômero

RM_n^\bullet = macrorradical

b) Cisão de ligações, gerando ligações cruzadas:



onde: Y = macromolécula com ligações cruzadas

c) Cisão localizada em cadeias, gerando degradação:



onde: W e X = moléculas menores que M_n

d) Enxerto ("graftização") de monômeros em polímeros:



A predominância de alguma das reações acima vai depender da natureza química e morfologia do meio absorvedor.

2.1.1 EFEITO DA RADIAÇÃO NA ÁGUA: RADIÓLISE DA ÁGUA

A ação da radiação sobre a água provoca sua radiólise, produzindo, na etapa química, as seguintes espécies: elétron aquoso (e^-_{aq}), H^\bullet , O^\bullet , OH^\bullet , HO_2^\bullet , H_2 , H_2O^+ , H_2O^* e H_2O_2 ^[18].

A formação e a concentração destes produtos dependem das condições de irradiação.

Os produtos podem reagir entre si e com a água não dissociada.

A água pode sofrer radiólise em sua forma gasosa, líquida ou sólida.

A Figura 5 apresenta as reações que ocorrem quando a água é irradiada em forma de vapor, sob pressão entre 0,5 e 1,5 atm e temperaturas abaixo de 150°C^[18].

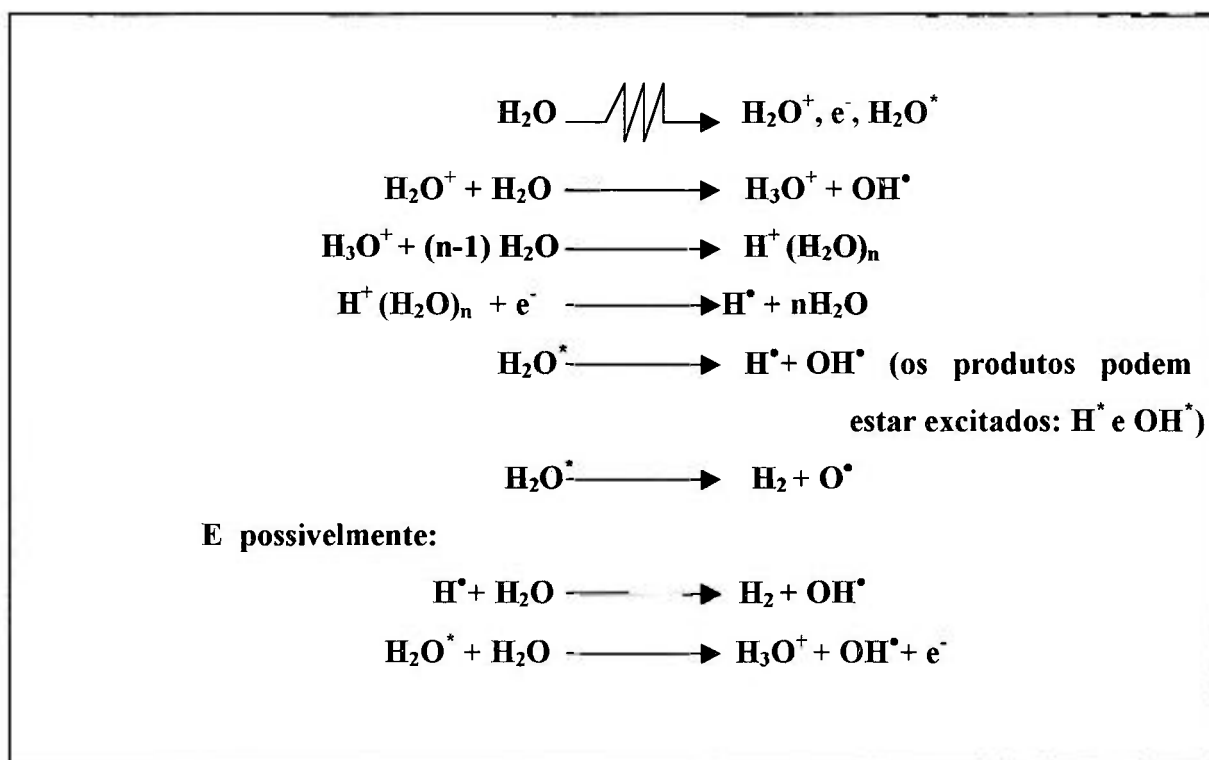


FIGURA 5 - Produtos formados pela radiólise da água na forma de vapor.

Observa-se que todos os radicais formados são convertidos a produtos químicos estáveis como H_2 , O_2 , H_2O_2 e H_2O .

No gelo, a ação inicial é produzir moléculas ionizadas como no vapor de água, embora a estrutura do sólido favoreça a perda de energia das moléculas e íons excitados sem dissociação e, dificulte as subseqüentes recombinações dos radicais (algumas espécies ficam aprisionadas e imobilizadas). Deste modo, a quantidade obtida dos produtos na etapa química da radiação é consideravelmente baixa. Os produtos da radiólise podem ser computados exclusivamente para reações iônicas, levando a conclusão que a energia de excitação é dissipada sem produzir qualquer mudança líquida efetiva.

A Figura 6 apresenta os prováveis passos da radiólise da água na forma de gelo^[18].

A química da radiação da água líquida é similar a do gelo, diferindo da radiólise na forma de vapor nos seguintes aspectos:

- ◆ No líquido todas as mudanças das espécies, exclusivamente com energia térmica, ocorrem dentro de aproximadamente 10^{-11} s;
- ◆ A energia de excitação é perdida no processo de colisão mais rapidamente em líquidos do que nos gases, e na água isto é facilitado pela alta concentração de pontes de hidrogênio do sistema;
- ◆ A difusão é mais lenta na fase líquida do que na fase gasosa, tal que as espécies formadas são aprisionadas juntas, particularmente aquelas formadas exclusivamente com energia térmica, permanecendo confinadas por um longo período, na fase líquida.

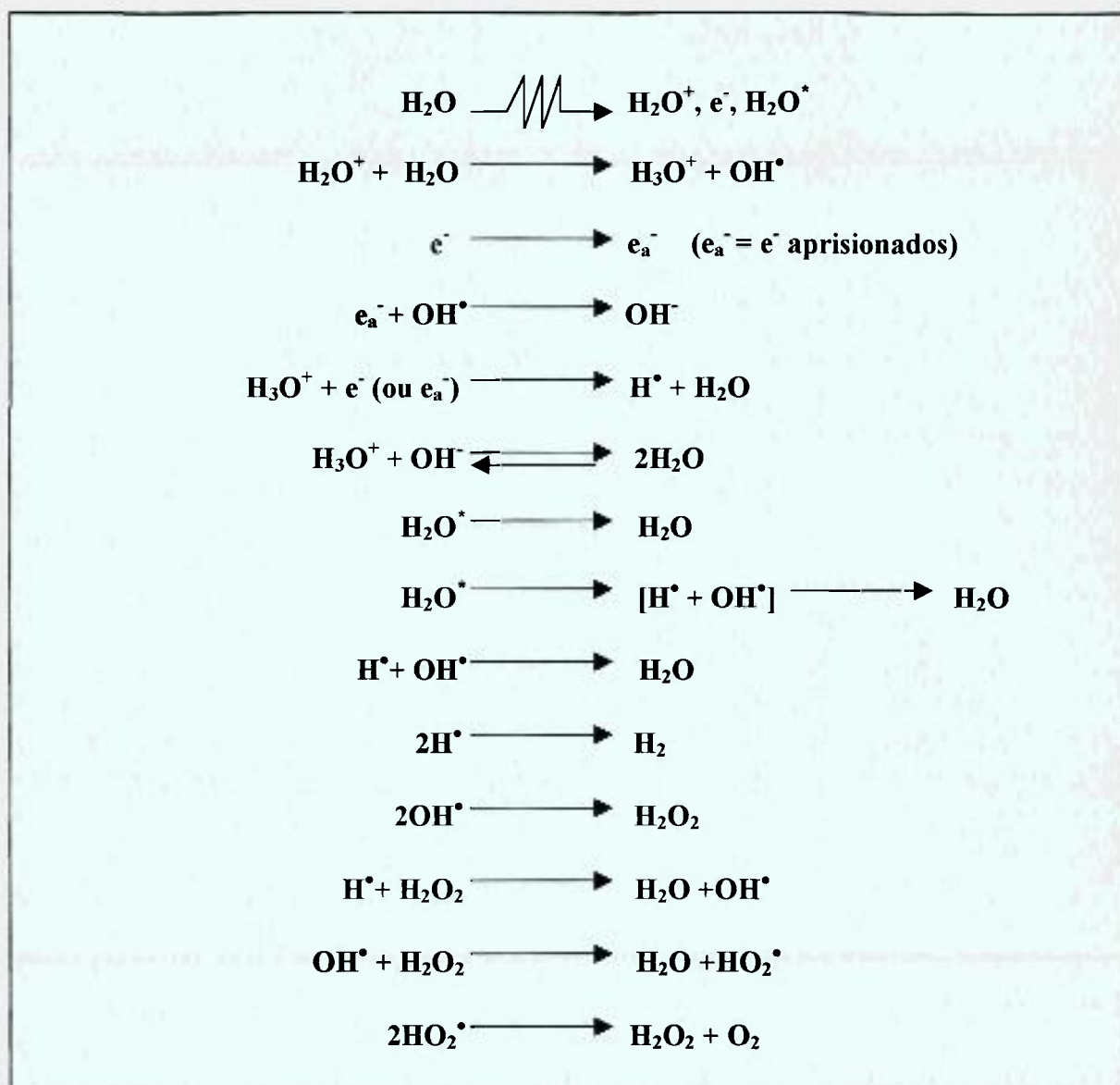


FIGURA 6 - Produtos formados pela radiólise da água na forma de gelo.

As principais reações da radiólise da água líquida estão representadas na Figura 7^[18,26].

A água sendo, geralmente, o componente em maior concentração nos sistemas aquosos, absorve a maior fração da energia quando estes sistemas são submetidos à radiação. Desta forma, mudanças químicas no soluto ocorrem quando estes reagem com as

espécies reativas produzidas na radiólise da água, isto é com os radicais e^-_{aq} , H^\bullet , OH^\bullet , HO_2^\bullet , e com o H_2O_2 . O H_2 geralmente não participa das reações subsequentes à radiação.

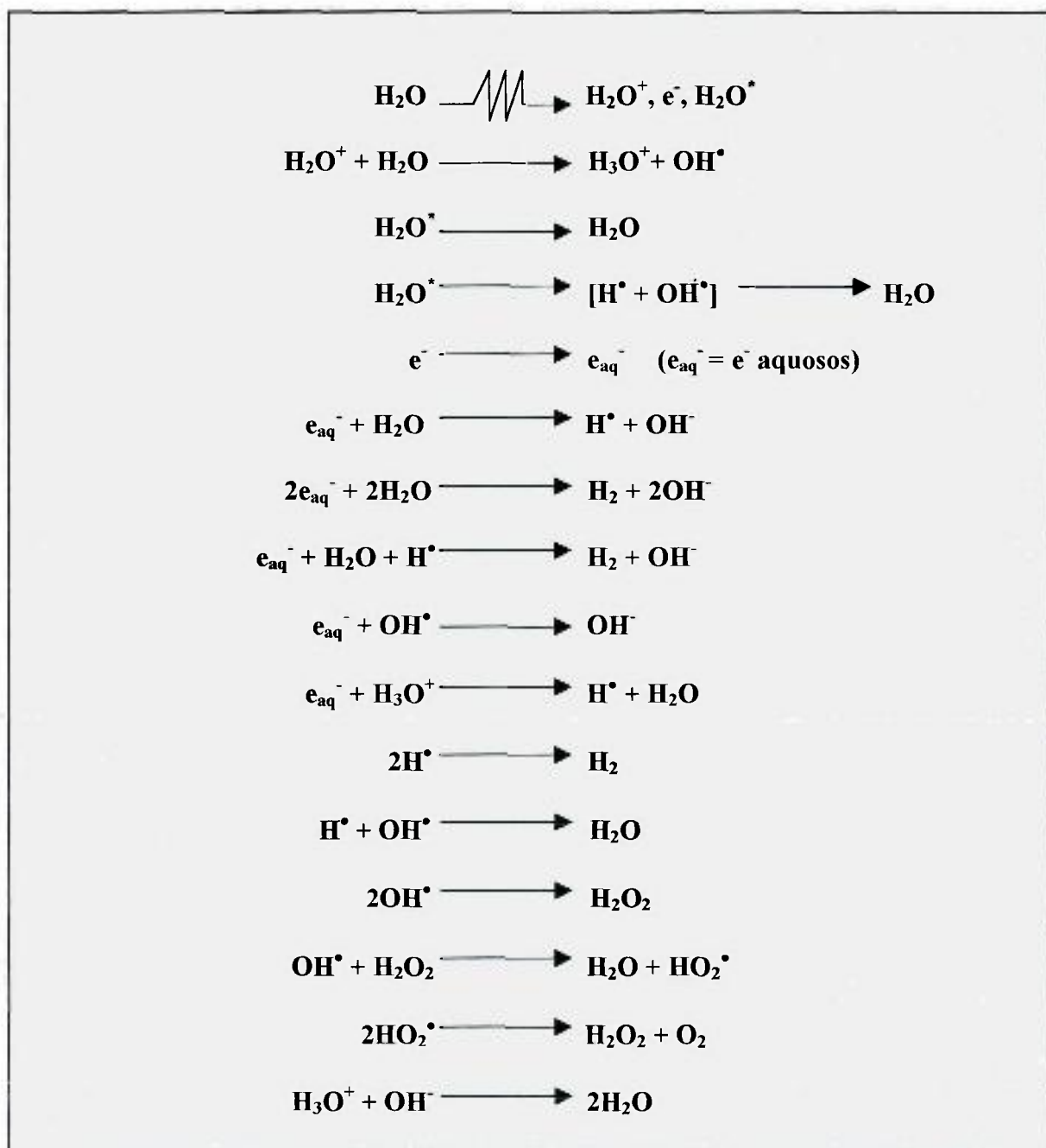


FIGURA 7 - Produtos formados pela radiólise da água na forma líquida^[18,26].

2.1.2 COMPORTAMENTO DOS POLÍMEROS SOB RADIAÇÃO IONIZANTE

O estudo do efeito da radiação ionizante em polímeros é de grande interesse pois, além da maioria destes materiais serem utilizados em ambientes onde a exposição à radiação possa ocorrer, eles podem ser submetidos a radiação com o propósito de modificar sua estrutura e, portanto, suas propriedades^[27].

As modificações causadas pela radiação ionizante em polímeros dependem das condições de processo, ou seja, tipo de radiação, presença de oxigênio ou diferentes atmosferas, aditivos, solventes, grau de cristalinidade e homogeneidade do material polimérico que irá absorver a energia, etc^[28].

Industrialmente a radiação ionizante tem sido aplicada com sucesso em polímeros para produzir a reticulação ou cura e a esterilização de produtos biomédicos poliméricos^[20].

Os principais efeitos causados em polímeros pela radiação ionizante são a cisão das ligações da cadeia principal (degradação) e as ligações químicas entre moléculas poliméricas diferentes (reticulação)^[18].

Os processos de degradação e reticulação ocorrem concomitantemente e, a predominância de um deles sobre o outro depende da estrutura química do polímero e das condições de irradiação^[29].

2.1.2.1 POLIMERIZAÇÃO, RETICULAÇÃO E DEGRADAÇÃO

A interação da radiação ionizante com compostos orgânicos produz principalmente cátions, ânions, radicais livres e espécies excitadas. Quando os polímeros são irradiados estas espécies formadas podem ficar aprisionadas por algum tempo causando transformações denominadas efeitos pós-irradiação^[30-32].

A maior parte dos estudos dos efeitos da radiação sobre polímeros e sistemas de polimerização levam em conta apenas as reações subsequentes a formação de radicais livres^[30], sendo que os sistemas de polimerizações estudados estão centrados nos monômeros que sofrem reação de polimerização por adição.

O processo de polimerização via radicais livres induzidos por radiação ionizante envolve as etapas de iniciação, propagação e terminação. Este processo pode levar a formação de uma estrutura reticulada.

A Figura 8 apresenta o mecanismo da reação de polimerização induzida por radicais livres em meio ao solvente água^[32].

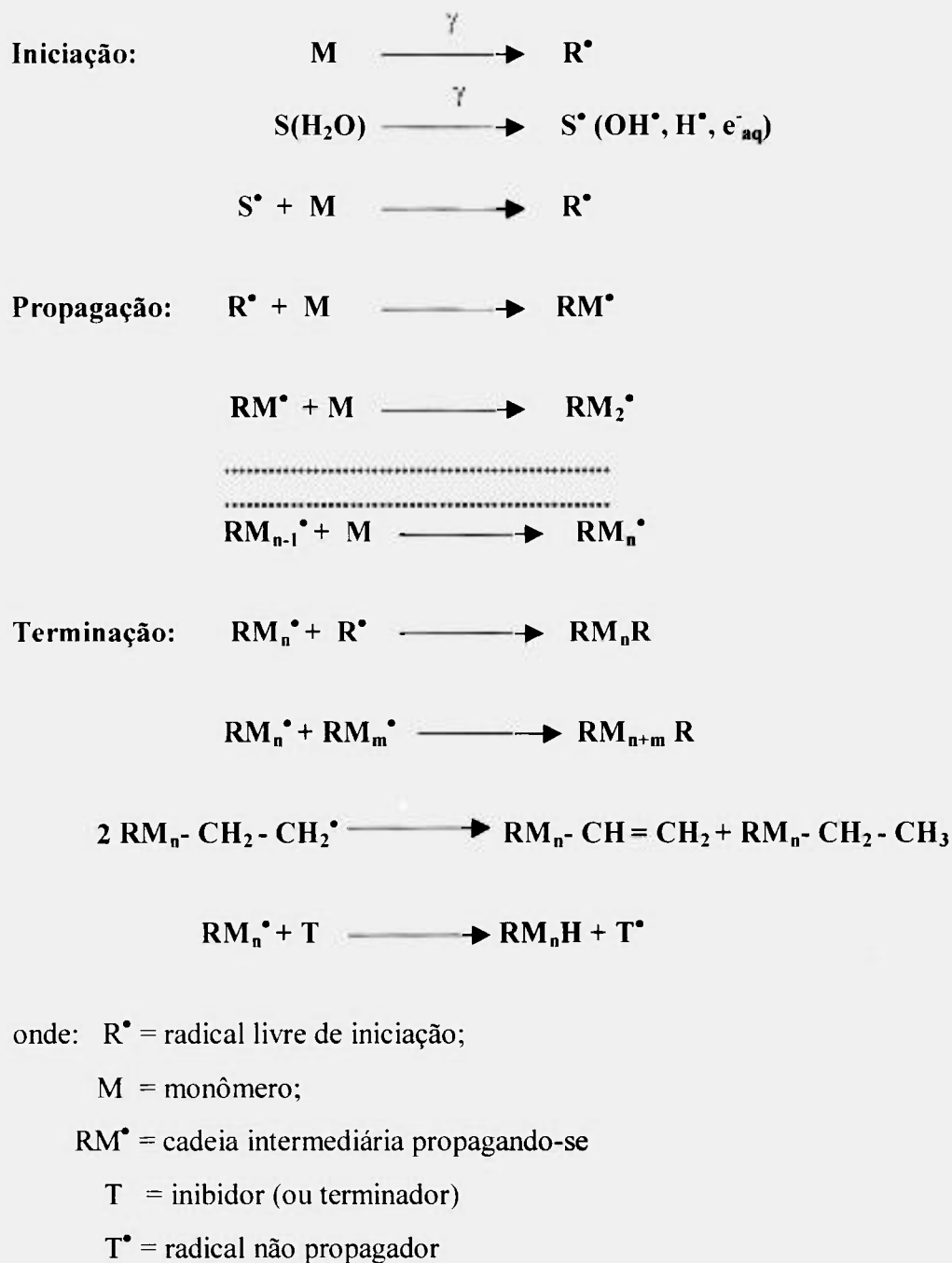


FIGURA 8- Mecanismo de reação de polimerização induzida por radicais livres^[32].

Como pode ser observado na Figura 8, a terminação da cadeia pode ocorrer pela reação de um radical intermediário com um radical livre iniciador, com outro radical intermediário ou com um radical livre inibidor, como o oxigênio molecular. Para reduzir o efeito inibidor do oxigênio molecular nas reações via radical livre, alguns monômeros devem ser irradiados em atmosfera inerte (isenta de O₂).

Reações de polimerização catiônica ou aniônica podem ocorrer por mecanismos semelhantes, exceto que o iniciador e os intermediários de propagação da cadeia são íons e a reação de terminação dá-se por recombinação de par de íons.

Como a água é um inibidor efetivo da polimerização iônica, mecanismos deste tipo não ocorrem em sistemas aquosos^[22].

Como já foi afirmado, a radiação de energia alta produz íons e radicais livres que podem iniciar a polimerização ou a copolimerização em monômeros e degradação e reticulação em polímeros^[19].

Geralmente os polímeros contendo carbonos quaternários na cadeia principal tendem a degradar, enquanto que os demais tendem a reticular^[18]. Polímeros contendo anel benzênico têm uma maior resistência à radiação, necessitando de uma dose maior para reticular.

A ligação cruzada é a interconecção de cadeias poliméricas longas por meio de ligações covalentes geradas por tratamentos químicos ou radiação, podendo formar uma rede.

Na reticulação as moléculas poliméricas se ligam quimicamente, formando uma única molécula, de massa molar média maior.

No processo de reticulação por radiação, se o polímero é irradiado por um tempo considerável o material eventualmente torna-se uma molécula gigante, que poderá se quebrar somente por cisão de ligações químicas, geralmente, por aquecimento à temperaturas adequadas.

As alterações físicas provenientes da reticulação incluem aumento da viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes e alteração na temperatura de transição vítrea da fase amorfa.

Entre as hipóteses propostas para o mecanismo de reticulação podemos citar as seguintes^[19]:

- ◆ Quebra da ligação C-H de uma cadeia polimérica com a formação de um átomo de hidrogênio, seguido da retirada de um segundo átomo de hidrogênio de uma molécula próxima formando hidrogênio molecular (H₂). Desta forma os dois radicais poliméricos (macrorradicais) combinam-se formando a reticulação;
- ◆ Migração de radicais produzidos pela quebra das ligações C-H ao longo das cadeias poliméricas até que duas delas tornem-se adjacentes, unindo-se formando a reticulação;
- ◆ Reação de grupos não saturados com o átomo de hidrogênio para formar radicais poliméricos (macrorradicais), que podem então se recombinar.

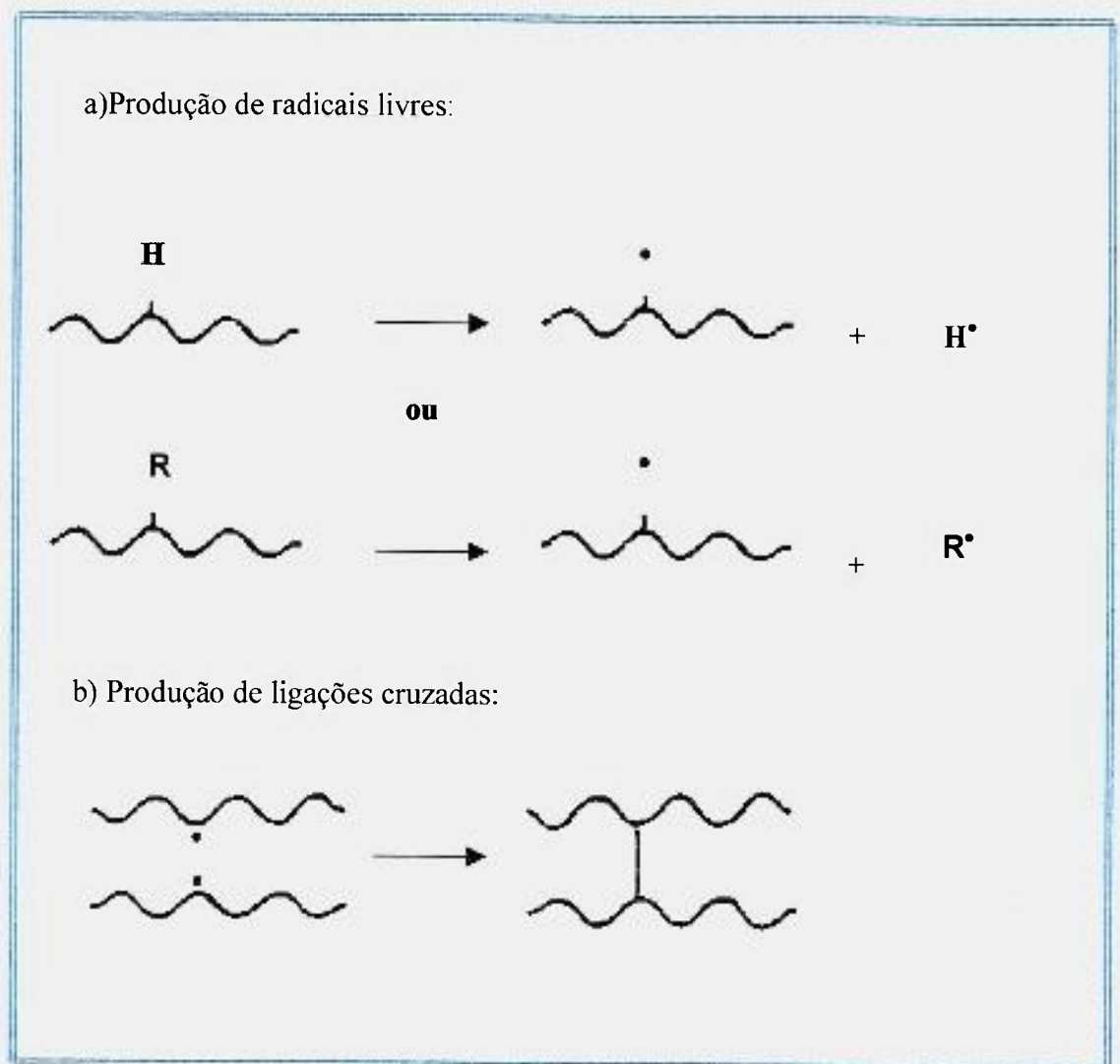
Estes processos podem ocorrer de forma individual ou concomitantemente.

Apesar de nenhuma destas explicações ser completamente aceita, admite-se que para cada excitação ou ionização, um radical polimérico e um átomo de hidrogênio são formados. Alguns desses átomos de hidrogênio, devido a sua energia cinética, produzem radicais poliméricos secundários. Pares de radicais adjacentes, formados pela radiação ou por átomos de hidrogênio, podem unir-se^[19].

Cisão na cadeia é um rompimento produzido através de um processo químico ou físico, formando subunidades estáveis^[22].

Os polímeros pela ação da radiação formam radicais livres, íons e espécies excitadas os quais podem ser subsequente decompostos. A energia pode ser transferida ao longo da cadeia polimérica pelas ligações C-C e C-H, sendo as ligações C-H as que sofrem mais facilmente a cisão, sendo, portanto, o hidrogênio produzido em abundância. Em polímeros, em pequena escala, ocorre cisões nas ligações C-C, com a produção de radicais livres^[33], estes radicais formados recombina-se, principalmente com o hidrogênio formado, produzindo, desta forma, espécies com massa molecular menor do que aquelas que lhes deu origem.

A Figura 9 mostra o processo de produção de ligações cruzadas.



*FIGURA 9- Processo de formação de ligações cruzadas em polímeros:
Reticulação.*

A Figura 10 mostra o processo de cisão na cadeia principal.

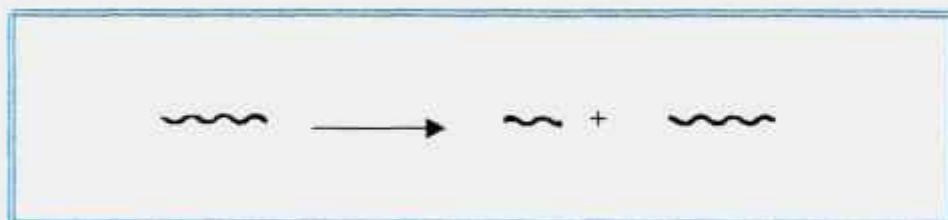


FIGURA 10 - Processo de cisão na cadeia principal.

Apesar de não ser possível prever a posição da cisão, sabe-se que a probabilidade da cadeia principal cindir próximo a extremidade é diferente de quando cinde na parte central da molécula. A estrutura do polímero e as condições de irradiação do material é que vão determinar qual dos processos prevalece. Se a probabilidade maior for cindir na extremidade molecular, é esperado que moléculas menores sejam mais facilmente degradadas. Portanto, quanto menor a massa molar do polímero maior será o número de cisões na cadeia principal^[33]. Esta previsão não é observada para todos os polímeros.

A presença de oxigênio favorece a degradação, devido, provavelmente, a formação de peróxidos, os quais impedem a recombinação de radicais no final da cadeia^[34].

Alguns polímeros nos quais prevalece a cisão são o poli(isobuteno), poli(metil metacrilato), poli(tetrafluoroetileno) e celulose, enquanto que no polietileno prevalece a reticulação. No poliestireno prevalece a degradação quando é irradiado no ar, e a reticulação quando é irradiado no vácuo.

A determinação dos valores de $G(\text{cisão})$, que descreve a produção de espécies químicas de cisão, e de $G(\text{reticulação})$, que descreve a produção de espécies químicas de ligações cruzadas, pode indicar qual dos processos prevalece em um determinado meio irradiado^[19,27,30].

2.1.2.2 RELAÇÃO ENTRE A DOSE DE IRRADIAÇÃO E A FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES CRUZADAS

Como já foi afirmado anteriormente o processo de polimerização por radiação ocorre de acordo com o mecanismo de reações em cadeia via radicais livres, envolvendo as etapas de iniciação, propagação e terminação. Este processo, geralmente, leva à formação de uma estrutura reticulada.

Neste processo a razão de iniciação é diretamente proporcional a "taxa de" dose (D), e a razão constante desta reação depende do rendimento de formação de radicais do monômero, efeito direto, e do solvente (água), efeito indireto, provocada pela radiação^[33]:

$$KD = G_M[M] + G_S[S] \quad (\text{E.11})$$

onde: K = constante de proporcionalidade;

$[M]$ = concentração do monômero;

D = dose;

$[S]$ = concentração do solvente;

G_M e G_S = rendimento de formação de radicais do monômero e do solvente provocada pela radiação (resultado da absorção de $1,6 \times 10^{-17} \text{J} = 100 \text{eV}$, pelo sistema).

Levando em consideração os vários estágios do processo de polimerização por radicais, e assumindo que a terminação da cadeia é o resultado da combinação mútua de macrorradicais, pode-se afirmar que a razão de polimerização total é ^[33]:

$$V_r = K_2 K_3^{-0.5} D^{0.5} G_M^{1.5} [1 + (G_S[S]/G_M[M])]^{0.5} \quad (\text{E.12})$$

onde: K_2 = constante de propagação

K_3 = constante de terminação

A reação de polimerização pode ser iniciada não somente por radicais formados como resultado da ação direta da radiação no monômero (efeito direto), mas também por produtos intermediários da radiólise da água, e, portanto, esta razão de polimerização cresce com o aumento da concentração de água no sistema^[32].

2.1.2.2.1 ANÁLISE MATEMÁTICA

Quando polímeros, no lugar de monômeros, são submetidos a radiação ionizante, observa-se efeitos químicos, tais como: ligações cruzadas e cisão na cadeia principal. Este

processo causa a formação de um gel insolúvel, se as ligações cruzadas predominarem sobre a cisão.

Charlesby e Pinner^[35] descreveram matematicamente o curso do processo de formação de ligações cruzadas, relacionando a fração solúvel S com a dose de radiação D . Este modelo é válido quando a distribuição da massa molar é randômica, tal que $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$ e a cisão e as ligações cruzadas ocorrem randomicamente e proporcionalmente a dose D , de acordo com a equação:

$$S + \sqrt{S} = [(p_0/q_0) + (2/q_0 u_{2,0} D)] \quad (\text{E.13})$$

onde: p_0 = densidade de degradação (número médio de cisões da cadeia principal por unidade de monômero e por unidade de dose).

q_0 = densidade de ligações cruzadas (número médio de ligações cruzadas por unidade monomérica e por unidade de dose).

$u_{2,0}$ = grau de polimerização da massa molar média (unidades por massa molar média inicial).

Na dose de gel: $D=D_G$ e $[(p_0/q_0) + (2/q_0 u_{2,0} D_G)] = 2$

A Figura 11 mostra graficamente a determinação da dose de gel e a relação do $G(\text{cisão})$ e $G(\text{reticulação})$ para um polímero irradiado^[20]. S é a fração solúvel.

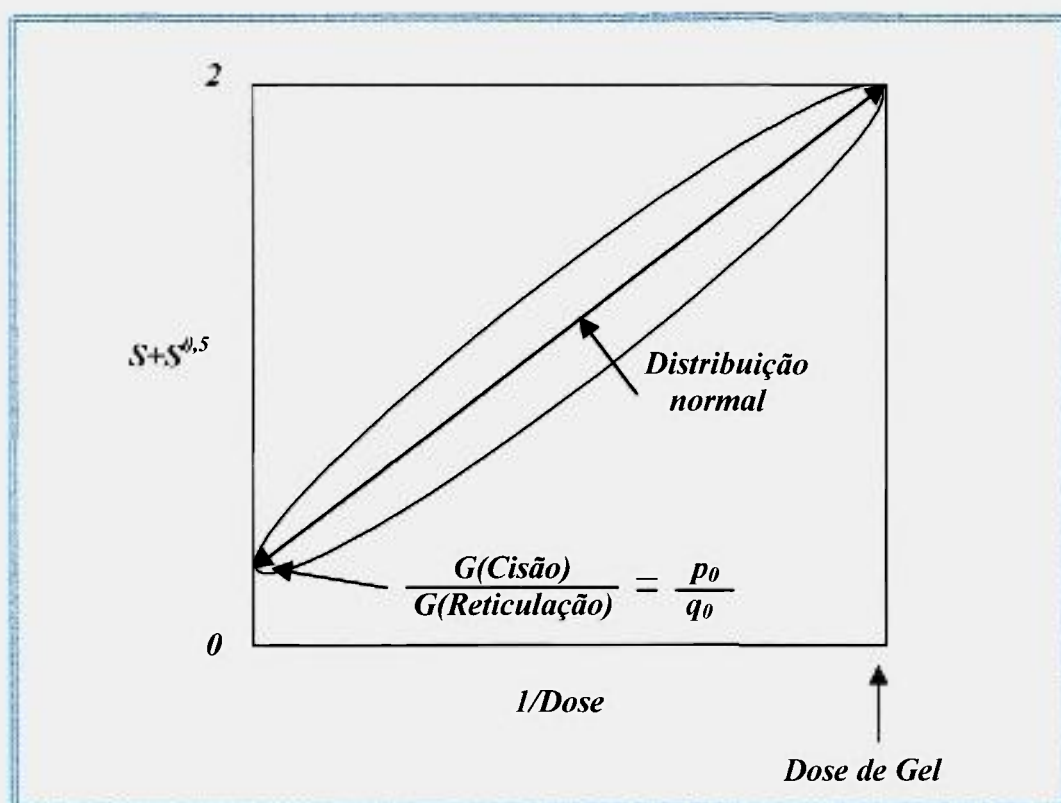


FIGURA 11 - Determinação da dose de gel e a relação do $G(\text{cisão})$ e $G(\text{reticulação})$ para um polímero irradiado. S é a fração solúvel^[20].

Outras relações desenvolvidas por Inoukoti^[36] e por Zang et al.^[37] procuraram corrigir a equação de Charlesby-Pinner, mas devido à complexibilidade suas aplicações são restritas.

Recentemente, Olejniczak et al.^[15] desenvolveram uma relação para espécies com distribuição de massa molar diferente da proposta por Charlesby-Pinner, derivada de uma espécie virtual de uma distribuição inicialmente randômica ($R_0=2=\bar{M}_w/\bar{M}_n$), por uma dose virtual D_v . O comportamento da espécie real com dose D , então, será similar à de distribuição randômica sujeita a uma dose total $D+D_v$ (real +virtual). Assim, se D_G é a dose

real necessária para produzir uma rede incipiente na espécie real, isto é equivalente à dose $D_G + D_v$ necessária para uma espécie virtual com distribuição randômica atingir o ponto de gel.

Para determinar D_v é requerida uma espécie com $R=2$, ou seja $u_2=2u_1$. Nesta dose:

$$(1/u_1) - [p_0 - (q_0/2)] D_v = 2 [1/u_2 - (p_0/2) - q_0] D_v \quad (\text{E.14})$$

ou

$$D_v = (4/3q_0) [(1/2u_1) - (1/u_2)] \quad (\text{E.15})$$

se:

$$u_1 = 0,5u_2 \quad (\text{E.16})$$

então:

$$D_v = 0 \quad (\text{E.17})$$

Assim a fórmula de Charlesby-Pinner pode ser utilizada em sua forma modificada:

$$S + \sqrt{S} = (p_0/q_0) + \{ [2 - (p_0/q_0)] [(D_v + D_G)/(D_v + D)] \} \quad (\text{E.18})$$

Se os dados da análise gel/sol são suficientemente precisos, p_0/q_0 pode ser obtido pela intersecção quando $D \rightarrow \infty$, enquanto D_G é obtido graficamente quando $S + \sqrt{S} = 2$.

Um gráfico de $[(S + \sqrt{S}) - p_0/q_0]$ em função de D leva uma inclinação da qual D_v pode ser calculado.

2.2. ACELERADORES DE ELÉTRONS

Neste trabalho foi utilizado como radiação ionizante a radiação proveniente de elétrons de alta energia (elétrons acelerados), denominados feixe de elétrons ("*Electron Beam*").

Os dispositivos geradores de feixes de elétrons são mais econômicos e práticos do que os dispositivos que geram feixes de nêutrons ou de íons; podendo gerar além de elétrons acelerados, os raios X de alta energia, ou seja, podem gerar partículas leves (com baixo poder de penetração) e fotônicas (com poder de penetração alto)^[22].

Além de poder gerar partículas com poder de penetração diferentes, o equipamento facilita a criação e controle de diferentes atmosferas de irradiação.

Nos últimos anos, aceleradores de elétrons têm sido um equipamento de grande utilização na indústria de cura de resinas, tintas e vernizes, de reticulação de isolamento de cabos elétricos, espumas de polietileno, pré-vulcanização de componentes para pneus, na produção de tubos e embalagens termorretráteis para alimentos, materiais biomédicos, fitas adesivas, entre outros^[22].

A produção de um feixe de elétrons pode ser através de um processo direto, onde a fonte de elétrons é um filamento de tungstênio, que fornece os elétrons para um tubo de aceleração a vácuo, onde eletrodos em série são polarizados com tensões contínuas. Neste caso os elétrons adquirem energia cinética ao passar pela sucessão de eletrodos, atingindo uma câmara de varredura que os dispersa, de modo a formarem um feixe ("chuveiro") de elétrons^[38].

Este tipo de equipamento fornece elétrons com energia, tipicamente, entre 350keV e 5MeV, possuindo um poder de penetração na água de aproximadamente de 3mm para elétrons com 1MeV de energia^[39].

A produção de um feixe de elétrons também pode ser obtida por meio de um processo indireto onde os elétrons provenientes de um emissor termoiônico são injetados em pequenos pulsos através de cavidades ressonantes a vácuo, que servem como guia de onda, produzindo, desta forma, uma radiação eletromagnética interna de rádio frequência (RF). Os elétrons absorvem a energia do campo eletromagnético oscilante na cavidade. Este tipo de equipamento permite acelerar, tipicamente, elétrons com energias entre 10 a 30MeV, variando o número de cavidades e o campo gerado nelas. Devido a maior energia, o feixe de elétrons produzido pode penetrar mais do que a profundidade alcançada pelos elétrons acelerados produzidos pelo processo direto. Nos dispositivos que utilizam o processo indireto o poder de penetração é de cerca de 50mm na água, considerando que o equilíbrio eletrônico seja alcançado^[38,39].

A Figura 12 apresenta esquematicamente a produção de um feixe de elétrons pelo processo direto^[38].

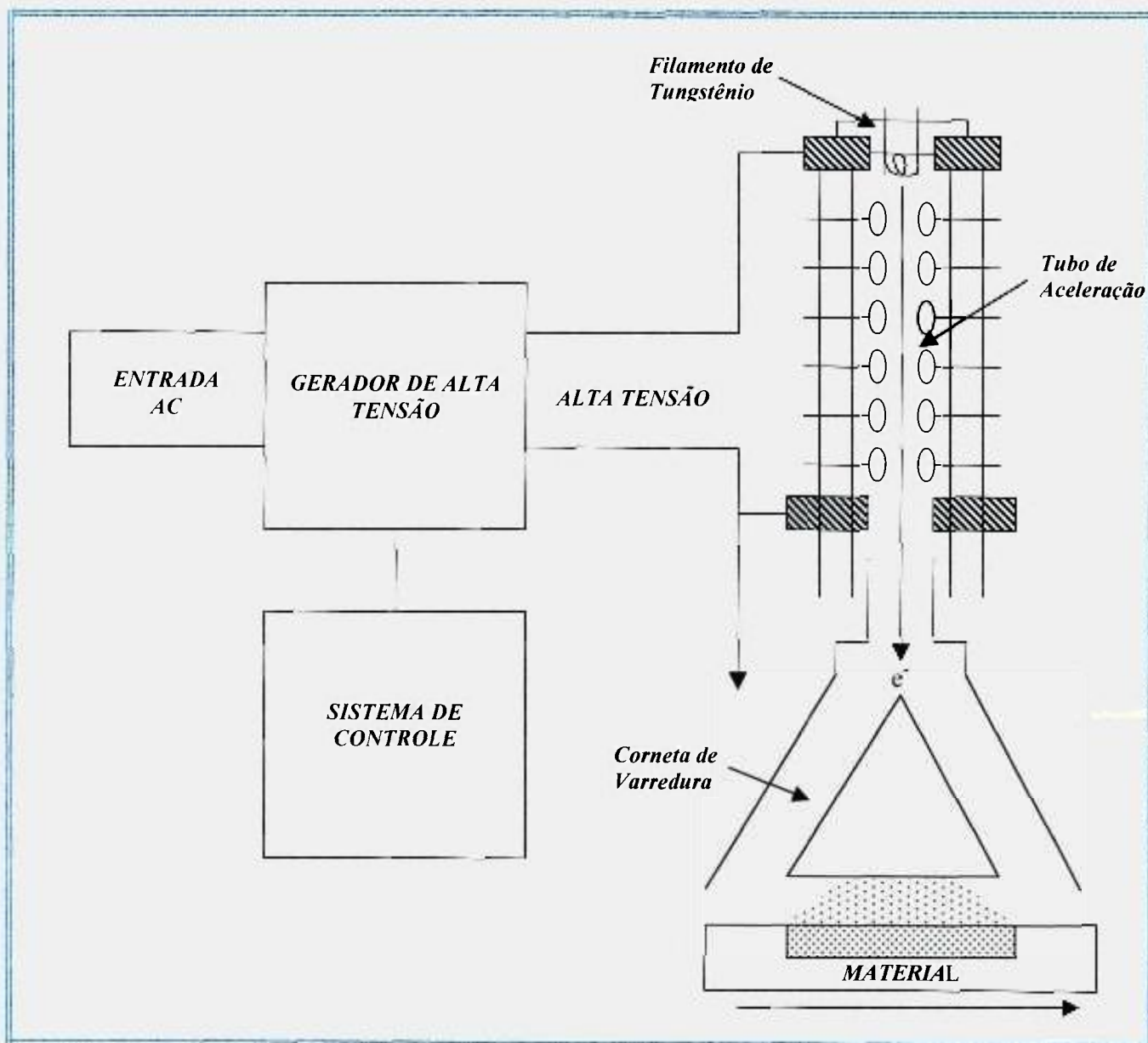


FIGURA 12 - Diagrama esquemático de um acelerador de elétrons por processo direto^[38].

A Figura 13 apresenta esquematicamente a produção de elétrons acelerados pelo processo indireto^[38].

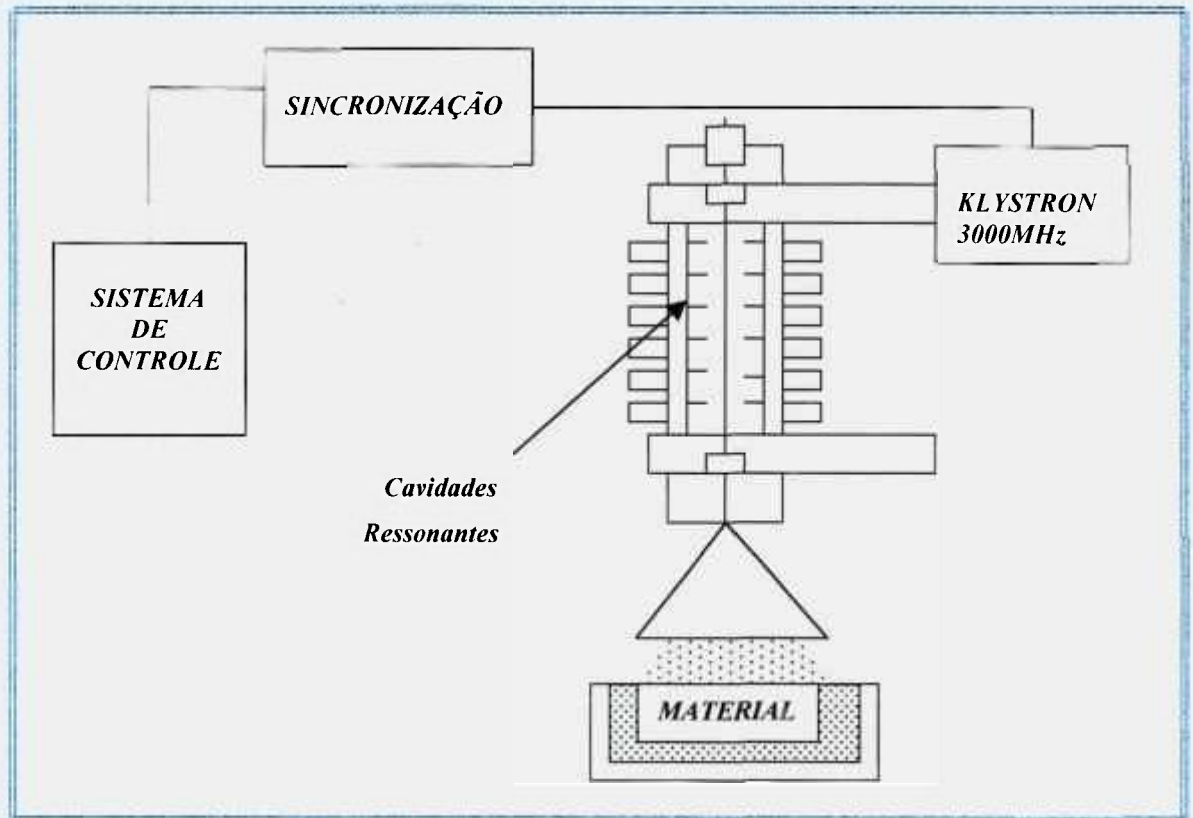


FIGURA 13 - Diagrama esquemático de um acelerador de elétrons por processo indireto (acelerador linear de microondas)^[38].

2.2.1 DOSE ABSORVIDA E POTÊNCIA DE FEIXE

O material a ser irradiado por um feixe de elétrons produzidos por ambos processos, direto ou indireto, é, geralmente, transportado sob o feixe de elétrons emitidos pelo equipamento irradiador (cortina de elétrons), dentro de uma câmara de irradiação, com a atmosfera desejada para a irradiação.

Devido a energia alta dos elétrons acelerados, o tempo de interação entre os elétrons do feixe e os elétrons do material que está sendo irradiado é muito pequeno (cerca de 10^{-18} s). A energia transferida pelos elétrons incidentes é distribuída aleatoriamente, no material, via colisões não elásticas, sendo que a energia transferida para um componente particular do material a ser irradiado depende da fração de elétrons orbitais deste componente particular do material a ser irradiado^[40].

A fração de elétrons orbitais de um determinado componente do material a ser irradiado pode ser obtido por:

$$\varepsilon(A) = 100 (X_A N_A) / (X_A N_A + X_B N_B + X_C N_C + \dots) \quad (\text{E.19})$$

onde: A, B, C, = componentes do material;

N_A, N_B, N_C, \dots = elétrons orbitais de cada componente da mistura;

X_A, X_B, X_C, \dots = fração molar de cada componente.

Desta forma pode-se prever a percentagem de íons ou radicais livres gerada por cada componente do material.

O número de radicais livres, íons, átomos ou moléculas excitadas que podem ser formados pela absorção de 100eV de energia, em um material, pode ser definida pela relação:

$$G = \frac{(\text{número de espécies formadas})}{100 \text{ elétron-volt de energia absorvida}} \quad (\text{E.20})$$

ou seja:

$$G = \frac{(\text{número de espécies formadas})}{1,6 \times 10^{17} \text{ J de energia absorvida}} \quad (\text{E.21})$$

Cada componente do material irradiado absorve energia numa proporção que depende da fração de elétrons, conforme a equação E.4.

Se um ou mais componentes produzem espécies ativas (G_x) temos que a velocidade de formação de cada espécie ativa (R_x) é dada por:

$$d(R_x) / dt = G_x(R_x) / 100 [dQ_A/dt] \quad (\text{E.22})$$

onde: R_x = concentração da espécie ativa formada;

G_x = concentração do componente que produziu a espécie ativa;

Q_A = energia absorvida por unidade de volume da amostra.

Para uma mistura:

$$d(R_x) / dt = 1/100 [dQ_x/dt] \sum \epsilon_{xi} G_{xi} (R_x) \quad (\text{E.23})$$

onde: ϵ_{xi} = fração de elétrons do componente correspondente.

A energia absorvida por unidade de volume (Q_A) pode ser determinada através da dose absorvida (D_A) multiplicada pela densidade do material absorvidor (ρ)^[40].

$$Q_A = D_A \rho \quad (\text{E.24})$$

A dose absorvida pelo meio irradiado é medida em gray (Gy), que equivale a 1J/kg.

A dose absorvida pelo meio irradiado é um dos parâmetros necessários para a definição da potência de irradiação do feixe emitido.

A potência do feixe emitido necessário ao processamento é dada pela relação^[40]:

$$P = [D_A / 3600] [M/t] [1/f(p)] \quad (\text{E.25})$$

onde: D_A = dose absorvida pelo meio irradiado (kGy);

M = massa do material irradiado (kg);

t = tempo de irradiação (s)

$f(p)$ = fator de eficiência de absorção;

P = potência medida em (kW).

O fator de eficiência de absorção $f(p)$ depende da geometria do feixe e do produto irradiado. O valor de $f(p)$ encontra-se, na maioria das vezes, entre 0,3 e 0,5, podendo, em alguns casos, chegar a valores mais altos. A determinação do fator de eficiência de absorção $f(p)$ é complexa devendo a equação E.25 ser utilizada com cautela^[39].

A razão de produção do material irradiado é obtida pela razão:

$$rp = M / t$$

(E.26)

onde: rp = razão de produção do material irradiado (kg/s);

M = massa de material irradiado (kg);

t = tempo de irradiação (s).

Define-se como profundidade efetiva (stopping power) tratada pela radiação, à profundidade medida da penetração de um feixe no meio absorvedor multiplicada pela densidade do meio, sendo medida em g/cm^2 .

A medida que o feixe de elétrons se aprofunda no meio absorvedor a dose absorvida varia. Primeiro ocorre um aumento e posteriormente vai diminuindo, pois a medida que o feixe de elétrons penetra no meio vai perdendo energia em função da profundidade de penetração.

Se D_0 é a dose absorvida pelo meio na superfície irradiada, onde se dá o início da penetração do feixe, até cerca de 50% da máxima profundidade de penetração (ℓ_{max}), a dose absorvida aumenta. O aumento observado é proveniente da radiação eletromagnética e dos elétrons secundários originados pela radiação incidente. Após esta profundidade o decréscimo é acentuado até cerca de 90% da máxima profundidade de penetração, havendo uma queda mais suave de 90 a 100% de ℓ_{max} .

Quando a dose absorvida pelo feixe chega a 50% da dose absorvida na superfície irradiada, diz-se que a profundidade de penetração é ℓ_{50} . Esta é uma medida útil quando procede-se o tratamento de placas ou chapas por feixe de elétrons, pois as mesmas podem ser irradiadas em uma ou ambas as faces, denominadas exposição simples e exposição dupla. No último caso a profundidade tratada é ligeiramente superior ao dobro de ℓ_{50} .

Portanto, a profundidade ideal do material a ser irradiado é $0,5\ell_{máx}$ para materiais irradiados em uma única face e $2\ell_{50}$ para materiais irradiados em ambas as faces.

A Figura 14 apresenta a variação da dose absorvida em função da penetração do feixe de elétrons^[39].

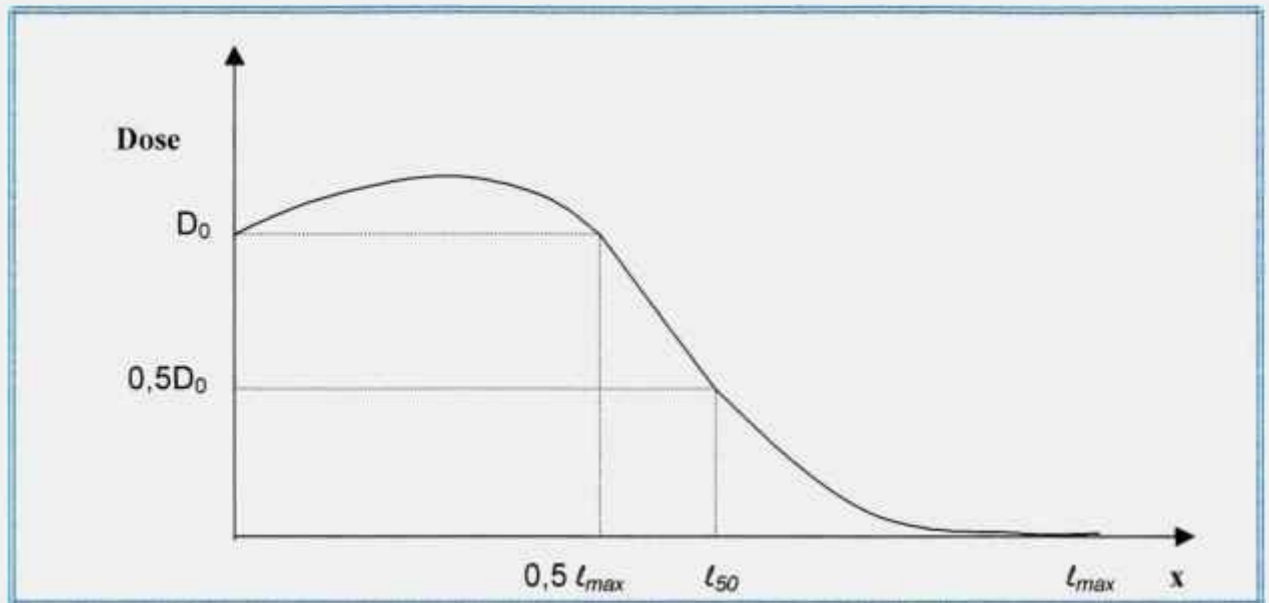


FIGURA 14 - Variação da dose absorvida em função da penetração do feixe de elétrons^[38].

A intensidade de corrente do feixe é a medida do número de elétrons acelerados por unidade de tempo, podendo ser relacionada com a dose absorvida pelo meio através da equação^[38]:

$$I = [D_A A_0] / [K_0 t f_i] \quad (\text{E.27})$$

onde: I = intensidade de corrente do feixe de elétrons;

D_A = dose absorvida pelo meio irradiado (kGy);

A_0 = área da superfície tratada (m^2);

K_0 = coeficiente de processamento de área ($\text{kGy m}^2 / \text{mA min}$);

t = tempo de exposição à radiação (min);

f_i = fator de eficiência de corrente.

O coeficiente de processamento de área pode ser descrito pela equação:

$$K_0 = 6 J_0 [(1/\rho) (dE/dx)] \quad (\text{E.28})$$

onde: J_0 = função de dissipação de energia na superfície;

6 = constante dimensional que ajusta as unidades;

E = energia de frenagem por densidade ($\text{MeV}\cdot\text{cm}^2/\text{g}$);

ρ = densidade do material;

x = penetração da radiação.

A função de dissipação de energia na superfície é inversamente proporcional a energia do feixe.

No estudo do tratamento de polímeros por radiação produzida por feixe de elétrons, a variação de dose absorvida pelo meio, na unidade de tempo é um parâmetro muito utilizado, sendo possível determiná-lo a partir da equação E.24, sendo possível escrever:

$$D_A = Q_a / \rho \quad (\text{E.29})$$

onde: D_A = dose absorvida;

Q_a = energia absorvida por unidade de volume da amostra;

ρ = densidade do meio absorvedor.

Derivando a equação E.29 temos que:

$$dD_a / dt = 1/\rho [dQ_A / dt] = f_p P / M$$

(E.30)

onde: f_p = fator de eficiência de potência de feixe;

P = potência do feixe;

M = massa do meio absorvedor.

2.3 HIDROGÉIS

O termo gel é amplo, incluindo semi sólidos de um amplo espectro de características, abrangendo desde blocos de gelatina sólida até suspensões coloidais de argila, gorduras ou graxas. Os géis podem ser entendidos como sendo compostos formados por duas fases interpenetrantes^[41].

A Farmacopéia dos Estados Unidos (USP) define os géis como semi sólidos, sendo suspensões de pequenas partículas inorgânicas ou grandes moléculas orgânicas, interpenetradas por um líquido^[41].

As cadeias das grandes moléculas orgânicas, como os polímeros, em solução, tendem a tomar a forma de uma espiral randômica flexível. Estas moléculas, polímeros naturais ou sintéticos, tendem a emaranhar-se, entre si, devido ao seu tamanho e movimento aleatório. Estas soluções são altamente viscosas, geralmente formando géis, sendo possível considerá-las como um sistema de duas fases: a molécula coloidal e o solvente^[41].

A interação entre as unidades da fase coloidal imobiliza a fase líquida contínua. Desta forma, os géis exibem características intermediárias entre líquidos e sólidos.

Os géis são classificados de acordo com a fase coloidal em géis orgânicos e géis inorgânicos.

Os géis orgânicos são geralmente formados por polímeros, podendo ser subdivididos de acordo com a natureza química da molécula orgânica dispersa.

Os géis também podem ser classificados de acordo com a natureza do solvente em hidrogéis (géis a base de água), e organogel (gel baseado em solvente não aquoso)^[41].

Os géis sólidos com baixas concentrações de solventes são conhecidos como xerogéis.

Os xerogéis são frequentemente produzidos pela evaporação do solvente, levando o gel a uma estrutura diferente das demais. Eles podem retornar ao estado de gel pela introdução de um agente de intumescimento da matriz do gel. Exemplo de xerogéis incluem a gelatina seca e a celulose seca .

Os hidrogéis formadores das membranas hidrofílicas, têm como base um polímero hidrofílico reticulado e, ou entrelaçado, ou um copolímero, também hidrofílico, enxertado^[1,2].

O polímero reticulado e entrelaçado pode formar uma rede polimérica interpenetrante (IPN).

As IPNs podem ser descritas como uma combinação íntima de dois polímeros, ambos com estrutura tridimensional, onde um dos dois polímeros é reticulado na presença do outro^[42].

A Figura 15 apresenta as estruturas dos polímeros formadores das membranas hidrofílicas^[42].

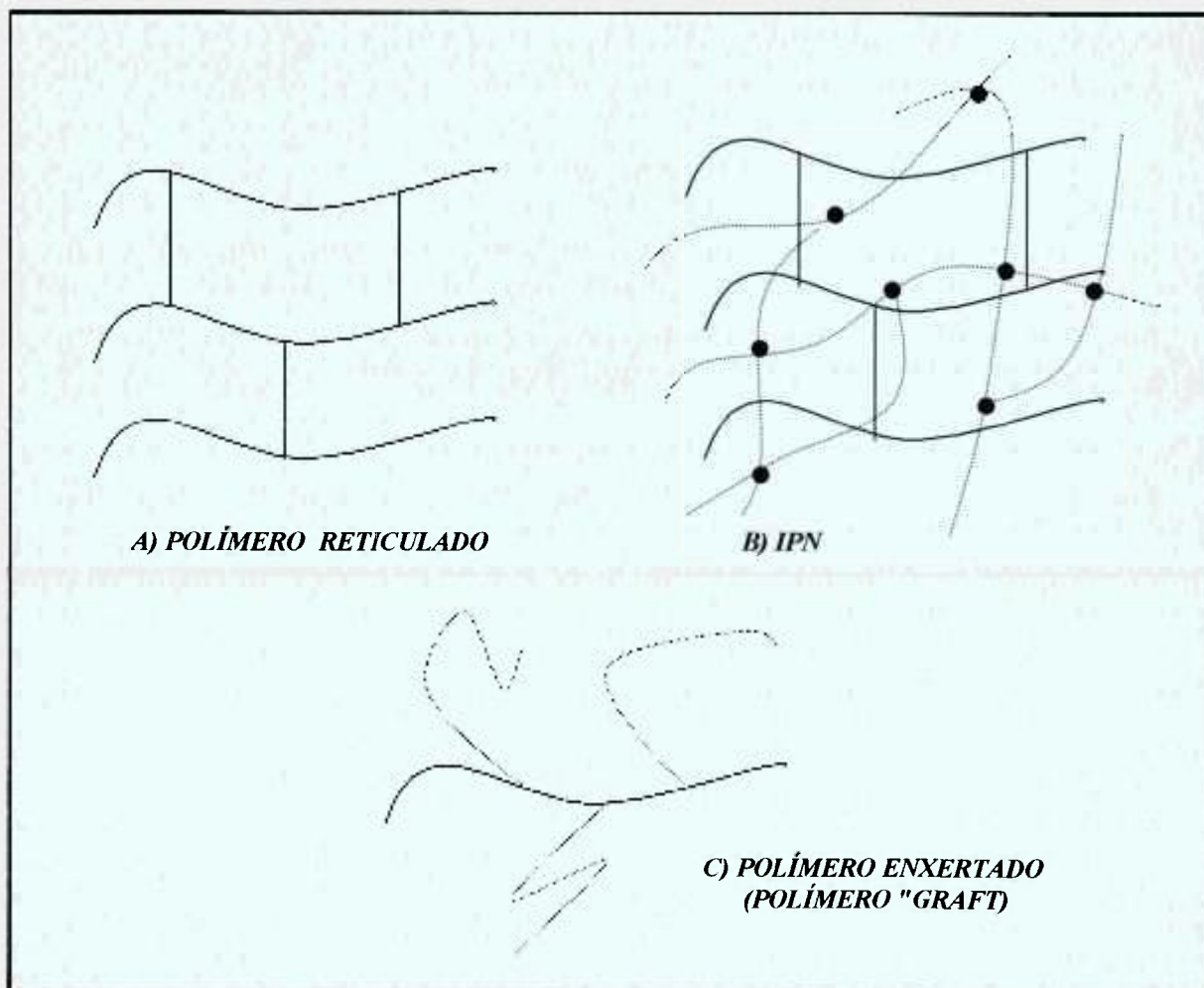


FIGURA 15 - Estrutura dos polímeros formadores das membranas hidrofílicas^[42].

Como afirmado anteriormente, os sistemas formadores das membranas hidrofílicas, devido a sua natureza tridimensional, podem expandir-se pela absorção de água ou substâncias polares, até o estado de equilíbrio, conservando a sua forma original e função.

A rede tridimensional presente nas membranas hidrofílicas a base de hidrogéis podem ser obtidas pela reticulação do polímero hidrofílico por processos químicos ou por irradiação.

No presente trabalho utilizou-se o processo por irradiação ionizante.

A formação de hidrogéis por meio de radiação ionizante pode ser definida como resultado de combinação mútua de macrorradicais. Estes macrorradicais são produtos obtidos pela interação da radiação com a matéria prima, formando produtos reativos como íons e estados excitados, que perdem sua energia formando radicais livres^[6].

Os radicais quando localizados favoravelmente, em diferentes cadeias poliméricas, têm grande probabilidade de recombinação. Como resultado deste processo, frações insolúveis na forma de gel aparecem no sistema, apesar de uma parte das macromoléculas ou de seus fragmentos permanecerem sem ligações, constituindo a fração solúvel.

A obtenção do hidrogel consiste em três estágios^[12]. O primeiro estágio consiste na preparação da solução aquosa de uma mistura de polímeros sintéticos ou de seus monômeros, plastificante e ágar, que deve ser aquecida a 100°C. No segundo estágio, esta mistura é vazada em moldes, que podem ser a embalagem final do produto, devendo ser selados hermeticamente, no caso do uso final da membrana como curativo, impedindo a

entrada de ar e bactérias. No terceiro estágio, trata-se o produto com radiação ionizante (feixe de elétrons de alta energia ou raios γ). A dose de 25kGy é suficiente para esterilizar o material e garantir a formação de uma rede tridimensional estável.

2.4 POLI(N-VINIL-PIRROLIDONA)

O poli(N-vinilpirrolidona) também conhecido por polivinilpirrolidona, povidone ou PVP é um homopolímero sintético tendo sido obtido por Reppe e colaboradores^[43] no início da 2ª Guerra, a partir da polimerização da amida cíclica N-vinil-2-pirrolidona. O PVP é obtido, por meio da polimerização em cadeia, geralmente, via radicais livres, em solução aquosa, com iniciação química, utilizando 0,1-2,5% de peróxido de hidrogênio como iniciador e amônia, amina ou seus sais como ativadores. A concentração de peróxido está ligada ao valor de K ($K=1000K_0$). A viscosidade das soluções varia com a massa molar média. Uma massa molar média de 40000 fornece um valor de K ao redor de 30^[43].

O valor de K é calculado a partir da viscosidade relativa de uma solução aquosa à 1% usando a seguinte equação:

$$\log \eta_{rel} = \left(\frac{75 K_0^2}{1 + 1,5 K_0 c} + K_0 \right) c \quad (\text{E.31})$$

onde: η_{rel} = razão entre a viscosidade da solução e a viscosidade da água

c = concentração, em g/100mL de solução

K = 1000K₀; parâmetro adimensional

O PVP também pode ser obtido por irradiação do monômero N-vinil-2-pirrolidona.

A Figura 16 mostra a equação da reação de obtenção do PVP.

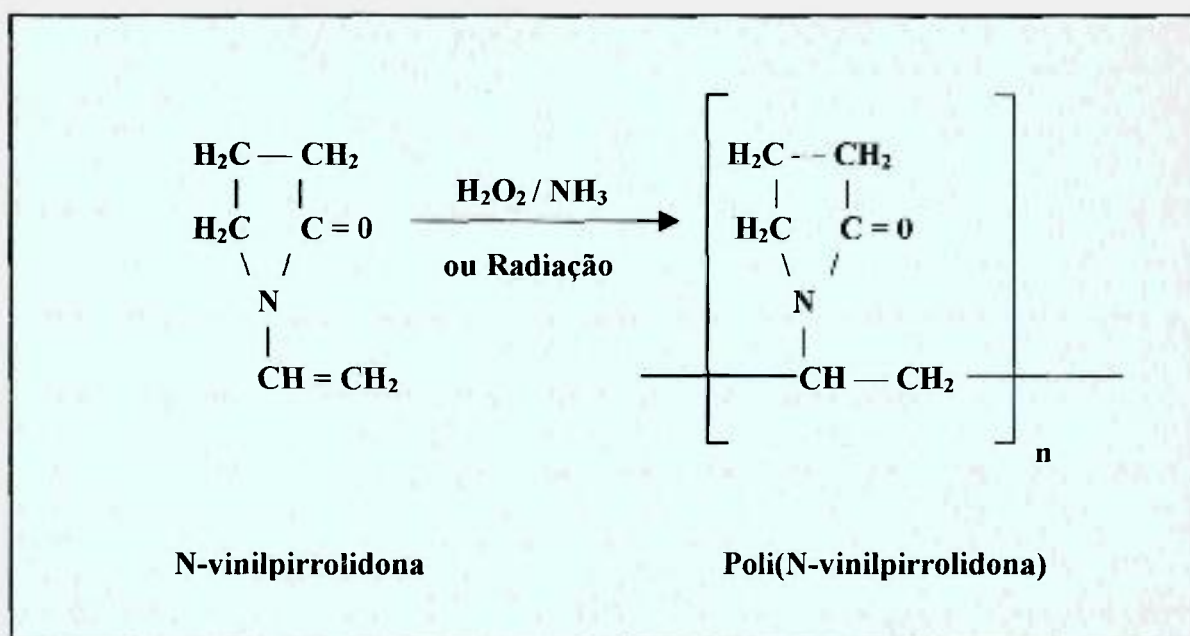


FIGURA 16- Reação de obtenção de PVP

O PVP é um pó branco, solúvel em água e estável a 100°C por 16 horas, é altamente polar e possui características anfóteras^[44]. Estas características são indispensáveis em um hidrogel^[9].

Devido a sua característica estrutural anfipática, possuindo grupos metilenos hidrófobos e dos grupos amida hidrófilos, o PVP é solúvel em muitos solventes orgânicos e na água, onde forma pontes de hidrogênio nos grupos imida^[44].

O PVP pode ser estocado sob condições normais, não havendo modificações estruturais, é estável até 130°C por curtos intervalos de tempo^[44], mas sendo higroscópico

deve ser mantido em embalagens de polietileno lacradas^[45]. As soluções aquosas também são estáveis por um longo intervalo de tempo se são devidamente estocadas.

É estável em ácidos, mas não em álcalis.

Devido a presença do grupo imida polar e dos grupos metileno apolares, o PVP forma complexos com uma variedade de compostos^[44].

O PVP é utilizado em cosméticos devido a suas propriedades emulsivas, de espessamento, emolientes e solubilizante de corantes, em produtos têxteis aumentando a capacidade de tingimento em fibras hidrófobas, em bebidas fermentadas como clarificante, em produtos farmacêuticos como aumentador do volume de plasma, em sistemas liberadores de drogas atuando como retardante de absorção em medicamentos injetáveis (em antibióticos e hormônios), curativos, aglutinante em cápsulas, implantes de cartilagem, pele artificial, córnea artificial, lentes de contato e implantes cardiovasculares^[43,44].

O PVP pode ser encontrado em graus farmacêutico ou não farmacêutico.

O PVP em solução aquosa, sob radiação ionizante, sofre influência principalmente da ação dos radicais OH^\bullet , sendo desprezível a influência dos e^-_{aq} (elétrons aquosos) e dos radicais H^\bullet (espécies produzidas na radiólise da água)^[46,47]. As prováveis estruturas dos macrorradicais de PVP obtidos pela supressão de hidrogênio pelos radicais hidroxilas (OH^\bullet) são mostradas na Figura 17.

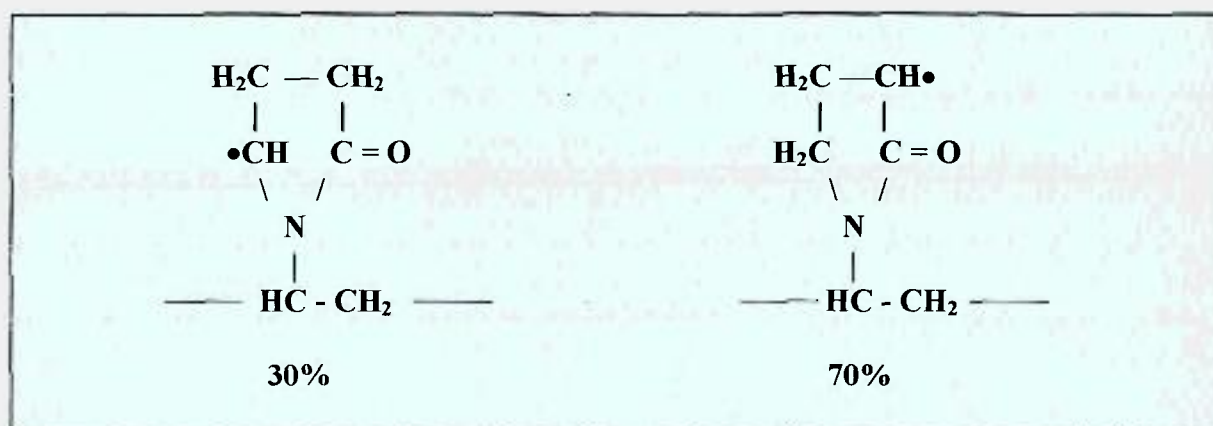


FIGURA 17 - Estrutura dos radicais de PVP produzidos por radiação ionizante^[45].

Os estudos sobre a toxicidade do PVP na pele, por sua utilização tópica mostraram que o polímero não é irritante primário nem sensibilizador .

2.5 ÁGAR

O ágar é um colóide de algas (ficocolóide), produto semelhante a outros que formam a gelatina, produzido primariamente a partir das algas vermelhas (rodofitas) *Gelidium e Gracilaria* e outras agarofitas. É usado como fator de solidificação em culturas bacteriológicas, é usado também em cosméticos, produtos medicinais e dentifícios, como agente clarificante na produção de vinhos e na alimentação^[48].

O ágar é preparado pela fervura, purificação e secagem das algas sendo um produto sólido, translúcido e amorfo, podendo apresentar-se na forma de pó ou grânulos^[49-50].

O ágar é um éster sulfúrico de uma galactona linear, possuindo uma longa cadeia de D-galactopiranosas, unidas através de ligações glicosídicas 1,3. A cadeia tem uma extremidade redutora com uma unidade de L-galactopiranosas unida ao resto da cadeia por

meio do átomo do carbono 4. Este resíduo de L-galactopiranososa está esterificado no carbono 6 com o ácido sulfúrico. O grupo SO_4H ocorre a cada 53 resíduos de galactose e tem-se pelo menos 140 destas unidades por cada grupo terminal redutor.

A molécula de ágar pode ser representada pela fórmula, proposta por Jones & Peat^[48] apresentada na Figura 18.

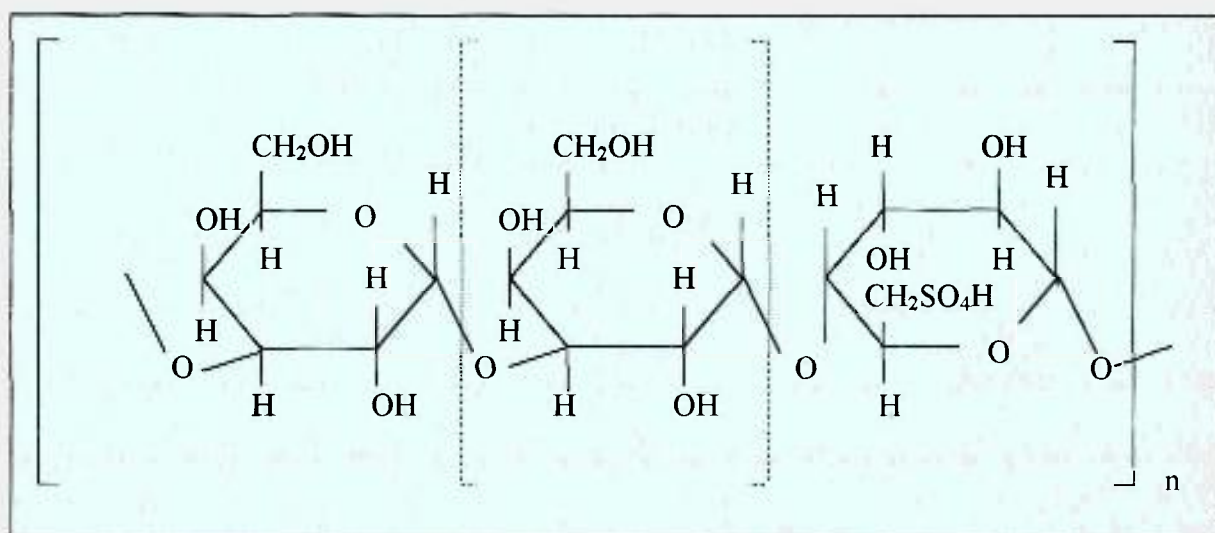


FIGURA 18 - Representação da estrutura da molécula de ágar^[48].

Embora seja insolúvel em água fria, o ágar pode absorver até 20 vezes a sua massa em água. O ágar se dissolve rapidamente em água fervente, formando um líquido acima de 42°C e abaixo de 37°C forma um gel firme em soluções diluídas^[48,50], o gel funde somente a 95°C , sendo um exemplo ímpar de histerese.

A formação do gel é resultado da alta densidade de reticulações físicas.

O gel de ágar como outros géis, manifesta o fenômeno da sinérese, isto é, quando permanece em repouso contrai e exsuda um líquido na superfície. O grau de sinérese varia com o tipo de ágar^[48].

A viscosidade em soluções a 1%, em seu ponto isoelétrico ($\text{pH} = \text{pI}$) é de 1,26 em relação à água, a 45°C. Em solução aquosa o ágar tem carga negativa^[48].

O ágar é classificado segundo seu aspecto e, determina-se a sua qualidade pela resistência do gel, pela quantidade de proteínas e pela quantidade de resíduos da solução em água quente^[48].

O ágar, conforme os demais polissacarídeos^[18,26], em solução aquosa, sob ação da radiação ionizante sofre a ação das principais espécies reativas produzidas pela radiólise da água (OH^\bullet , H^\bullet e e^-_{aq}), provavelmente formando os produtos apresentados na Figura 19.

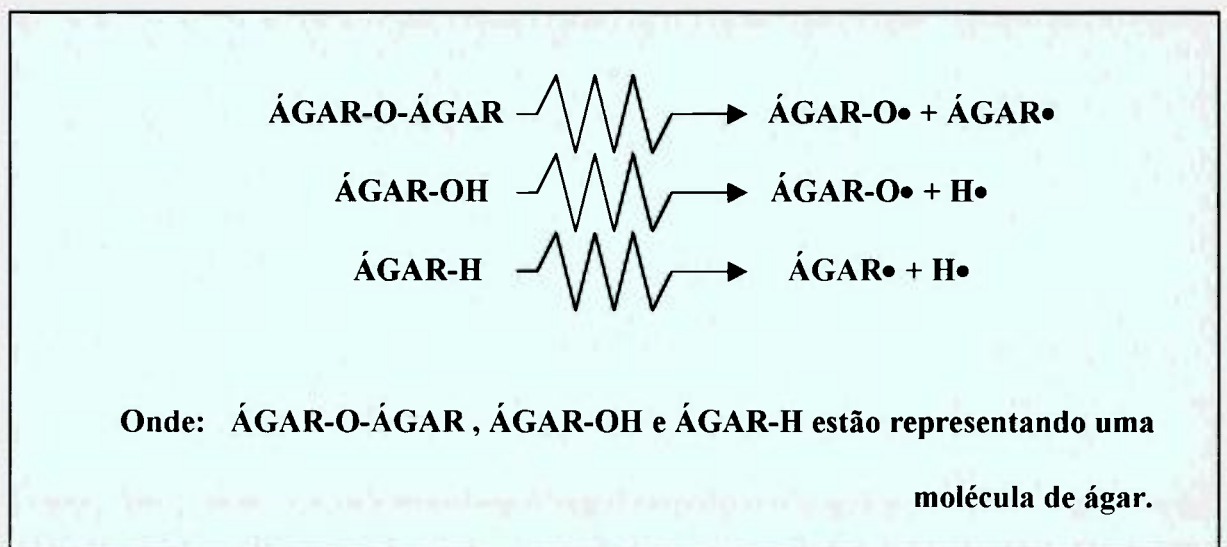


FIGURA 19 - Estrutura dos radicais de ÁGAR produzidos por radiação ionizante.

Devido ao seu efeito gelificante, o ágar é utilizado em membranas a base de PVP. Em pequenas concentrações o ágar favorece a gelificação da solução, proporcionando forma física às membranas antes da reticulação do PVP, viabilizando o processo de irradiação e de esterilização^[51].

2.6 POLI(ETILENO GLICOL)

O poli(etileno glicol) (PEG) é um homopolímero termoplástico, obtido pela polimerização catalítica do óxido de etileno. É uma resina branca caracterizada pela fórmula estrutural, mostrada na Figura 20.

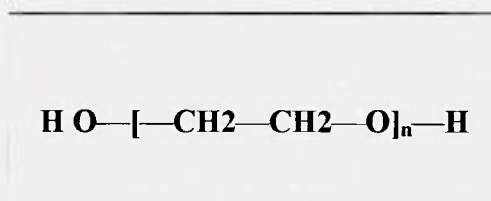


FIGURA 20 - Fórmula estrutural do poli(etileno glicol)

As resinas obtidas a partir do óxido de etileno são apresentadas em uma ampla variedade de massas molares, sendo classificadas como poli(etileno glicol) as que possuem massa molar média inferior a 10^5 e como poli(óxido de etileno) as que possuem massas molares médias acima deste valor^[52].

A Tabela II apresenta as propriedades físicas de alguns tipos de PEG^[53].

TABELAII - Propriedades físicas de alguns tipos de PEG^[53]

<i>Massa Molar Relativa - RMM</i>	<i>Ponto de Transição Vítrea - Tg (°C)</i>	<i>Índice de Refração (N_D⁷⁰)*</i>	<i>Viscosidade mPa.s**</i>
200	~-50	1,458(25°C)	60-70 (100%)
600	17-22	1,452	16-19
1000	35-40	1,453	24-29
2000	48-52	1,454	50-60
10000	55-60	1,456	530-1000
20000	~ 60	1,456	2700-3500
35000	~ 60	1,456	11000-14000

* N_D⁷⁰: valores obtidos para luz de sódio (raia d) a 70°C

** Valores referentes a solução aquosa a 50%

O poli(etileno glicol) é solúvel em água e vários solventes orgânicos, particularmente em hidrocarbonetos clorados, sendo que em temperaturas elevadas os solventes aromáticos são os mais indicados. É solúvel em água em todas as proporções a temperatura ambiente.

A viscosidade das soluções aquosas do poli(etileno glicol) depende de sua concentração, da massa molar média e acentuadamente da temperatura^[52,54].

O poli(etileno glicol) tem baixo grau de toxicidade (LD₅₀ em ratos >30mg/kg), não causando irritação nem sensibilização à pele. Poli(etileno glicóis) com massas molares menores que 1000 são absorvidos no intestino e excretados por meio das fezes e urina. A absorção intestinal decresce com o aumento da massa molar^[53].

É utilizado em embalagens para alimentos, em adesivos, produtos de limpeza ácidos, detergentes, lubrificantes, tintas, na indústria de cosméticos, na indústria têxtil, na indústria farmacêutica, em borrachas e hidrogéis^[52,53].

Plastificantes são geralmente moléculas monoméricas não voláteis, ou polímeros de baixa massa molar, líquidas, em sua maioria, que quando misturadas com polímeros polares, ou que formem pontes de hidrogênio, posicionam-se entre as ligações intermoleculares e aumentam o espaço entre as ligações adjacentes^[54,57]. Estas moléculas devem ser polares ou formar pontes de hidrogênio. O resultado desta ação é uma diminuição na resistência das forças intermoleculares, ou seja diminuem a força coesiva entre as cadeias poliméricas, decrescendo a resistência mecânica e aumentando a flexibilidade^[57,58].

O PEG pode ser considerado um plastificante primário ou químico pois existem forças de atração do PEG com o PVP.

2.7 CARACTERÍSTICAS DA MEMBRANA HIDROFÍLICA

Os materiais podem ser caracterizados através de suas propriedades físicas, sendo que estas propriedades são derivadas da estrutura molecular dos diferentes componentes do material. Dentre elas temos as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas^[59-62].

As membranas hidrofílicas a base de hidrogéis, devido ao teor alto de água, são frágeis e de difícil caracterização, sendo que suas propriedades dependem, além das propriedades individuais de seus componentes e de suas concentrações, das interações entre os mesmos. Deve-se ainda levar em conta que a membrana é um material anisotrópico pois as frações gel e solúvel estão aleatoriamente distribuídas.

Os principais ensaios utilizados para determinar as propriedades e características das membranas estudadas neste trabalho foram:

2.7.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas estão associadas à habilidade do material resistir a forças mecânicas^[61].

Por meio do módulo de elasticidade mede-se à resistência do material quando forças externas são aplicadas. É a razão entre a força aplicada e a deformação resultante^[62,63].

As propriedades mecânicas foram verificadas por meio de ensaios de tração, com a obtenção de curvas tipo tensão versus deformação.

2.7.1.1 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Avalia a tensão máxima requerida para deformação e, ou ruptura do material. O objetivo do ensaio é descrever o comportamento do material, quando este é submetido a forças que tendem a puxá-lo separadamente (opostamente), e determina a extensão em que o material estava antes da ruptura. O módulo de elasticidade sob tração é uma indicação da rigidez relativa do material, sendo determinado pelo diagrama tensão versus deformação^[59].

2.7.1.2 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) determina as propriedades mecânicas do material, caracterizando-o estruturalmente, por meio de uma força oscilante que é aplicada à amostra, como uma função da temperatura, tempo e frequência^[62,64-67].

O teste dinâmico-mecânico solicita o material por meio de uma tensão senoidal. Sendo os polímeros materiais viscoelásticos, também respondem por meio de uma deformação senoidal, porém atrasada em relação a solicitação. A deformação resposta (alongação) se apresenta fora de fase com relação a solicitação aplicada, devido ao tempo necessário para que ocorram rearranjos e acomodações moleculares, associados ao fenômeno de relaxação (fadiga) da cadeia polimérica ou segmentos dela^[64,66,67].

A análise do comportamento de um polímero perante o ensaio dinâmico-mecânico pode ser feita separando as respostas do material à solicitação, ou seja, separar a componente em fase (componente real), denominada elástica, da componente fora de fase (componente imaginária), denominada viscosa^[67].

A força oscilante, aplicada à amostra, provoca uma deflexão ou deformação contendo informações a cerca do módulo de estocagem ou armazenamento (E'), o módulo de perda dinâmico ou módulo de perda (E'') e o fator de perda $\tan \delta$.

O módulo de elasticidade do sistema é dado pela soma vetorial de:

$$E = E' + iE''$$

(E.33)

onde:

E' = Módulo de estocagem ou armazenamento (componente elástica da deformação). É a medida de resistência a não deformabilidade.

E'' = Módulo de perda ou módulo de perda dinâmica (componente plástica). É a medida de perda de energia como resultado do processo de relaxação (dissipação, conversão em calor)

$\tan \delta = E''/E'$ = Fator de Perda. É o amortecimento, indica o quão longe o material está do comportamento elástico.

O amortecimento pode ser interpretado matematicamente como a variável que define a taxa de mudança do módulo de elasticidade, ou seja sua derivada. Portanto, é através de sua máxima (pico) que as temperaturas de transições são definidas, ou seja temperaturas de mudanças máximas (máxima E'').

O $\tan \delta$ é função de características internas da fase e/ou características induzidas pela fase externa envolvente.

O máximo valor de $\tan \delta$ é proporcional a fração volumétrica da fase em transição.

A análise dinâmico-mecânica mediu as propriedades de compressão.

2.7.2 DESIDRATAÇÃO

A cinética da desidratação das membranas hidrofílicas é um parâmetro importante pois suas propriedades mecânicas e de absorção do exsudado são funções de seu teor de água^[1,5,6].

A desidratação é uma função do tempo, da temperatura, da umidade e das condições de armazenamento.

A perda de água pode ser verificada como uma função do tempo, em condições normais de armazenamento e através do arraste por corrente de ar sintético isotérmico.

A perda de água através do arraste por corrente de ar sintético isotérmico é obtida por meio da técnica de termogravimetria (TG)^[64], que acompanha a variação da propriedade física massa, da amostra, em função do tempo e da temperatura. A análise termogravimétrica também pode ser executada a temperatura constante.

2.7.3 FRAÇÃO GEL

A extração da fração solúvel permite determinar a fração de polímero que sofreu reticulação. Além deste parâmetro, a absorção de água pela fração gel (fração do polímero que sofreu reticulação) permite avaliar o grau de reticulação e o tamanho da rede polimérica formada^[1,68].

2.7.4 INTUMESCIMENTO ("SWELLING")

A absorção de água ou intumescimento ("swelling") é definida como a quantidade de água absorvida pelo material polimérico, quando o mesmo é submerso em água por um estipulado período de tempo^[62].

A absorção de água modifica significativamente as propriedades dos materiais poliméricos^[62], e no caso particular das membranas hidrofílicas a base de hidrogéis permite estimar o potencial de absorção do exsudado^[5,6].

A absorção de água pela rede causa um intumescimento, que depende do grau e da natureza das reticulações e da polaridade do material^[9,69], fornecendo importantes informações físico-químicas sobre o mesmo.

Além desta consideração, a absorção de água, pela fração gel, até peso constante, permite estimar o tamanho da rede polimérica formada pelo polímero após a sua reticulação^[69,70].

A absorção de água é uma função do período de absorção e da temperatura da água^[62].

2.7.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada exclusivamente para o exame de superfície da amostra^[64], que neste caso permite estudar a morfologia dos diferentes

hidrogéis por meio da observação de uma fratura frágil obtida por imersão em nitrogênio líquido.

No MEV, o feixe de elétrons é rastreado pela superfície da amostra e a imagem é produzida pela coleta dos elétrons secundários emitidos pela superfície excitada, em um cintilador. A imagem é reproduzida em um tubo de raios catódicos sincronizado com o feixe rastreador^[71].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA UTILIZADA

Os hidrogéis foram obtidos a partir de soluções aquosas do homopolímero termoplástico poli(n-vinil-2-pirrolidona), utilizando o poli(etileno glicol) como plastificante e o polissacarídeo ágar como gelificante, não tendo sido adicionado nenhum outro tipo de produto.

3.1.1 POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)

O PVP utilizado neste trabalho foi o da GAF CHEMICALS CORPORATION (nome comercial: PLASDONE K-90 Povidone). Apresenta-se na forma de um pó branco, livre de resíduos e com alto grau de pureza (grau médico). A Tabela III exhibe as principais características do Plasdone K-90^[45].

O Plasdone K-90 é inócuo e solúvel em água. Sua toxicidade é extremamente baixa e não tem demonstrado efeitos adversos, pode ser estocado sob as condições usuais, entretanto na estocagem por um longo período de tempo há uma leve diminuição na massa molar. Como afirmado anteriormente o PVP é muito higroscópico e por este motivo, é

necessário cuidados adequados para prevenir o excesso de absorção de umidade durante a sua estocagem ou manuseio.

TABELA III - Principais características do PVP-Plasdone K-90^[45]

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALOR
<i>Aparência</i>		<i>Pó Branco</i>
<i>pH (5% sol aquosa)</i>		<i>3,0-7,0</i>
<i>Teor de Nitrogênio</i>	%	<i>11,5-12,8</i>
<i>Valor de K[*]</i>		<i>85-95</i>
<i>Massa Molar Média Ponderal (Mw)</i>		<i>1,2 x 10⁶</i>
<i>Massa Molar Média Numérica (Mn)</i>		<i>3,6 x 10⁵</i>
<i>Temp. Máxima de Estabilidade (T_{max})</i>	°C	<i>210</i>
<i>Temp. de Transição Vítrea (T_g)</i>	°C	<i>174</i>
<i>Parâmetro de Solubilidade (δ)</i>	(J/cm ³) ^{1/2}	<i>12,6</i>
<i>Tamanho Médio das Partículas</i>	μm	<i>120</i>
<i>Polidispersividade (Mw/Mn)</i>		<i>3,3</i>
<i>Densidade Aparente</i>	g/cm ³	<i>0,4-0,6</i>

*Valor K: a GAF utiliza a técnica do valor K, com a utilização da viscosidade relativa na equação de Fikentscher:

$$K = \{300C \log z + (C + 1,5C \log z)^2\}^{0,5} + 1,5z - C / (0,5C + 0,0003C^2) \quad (E.32)$$

onde: z = viscosidade relativa da solução da amostra comparada a do solvente;

C = concentração da solução em gramas de Povidone por 100mL.

3.1.2 ÁGAR

O ágar empregado foi o do tipo Técnico N^o 3, sob código L.13 (conforme a farmacopéia dos EUA a A.P.H.A.), da OXÓID (extraído das algas vermelhas *Agarophytes*).

Apresenta alto conteúdo de minerais o que é um obstáculo para o crescimento de microorganismos^[72].

As principais características do Ágar Técnico N° 3, sob código L.13, da OXÓID, são mostradas na Tabela IV.

O ágar L.13 deve ser mantido em recipientes devidamente fechados podendo, desta forma, ser estocado em condições normais.

TABELA IV - Principais características do Ágar Técnico N° 3, sob código L.13, da OXÓID^[72]

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALOR
<i>Aparência</i>		<i>Pó Claro</i>
<i>Umidade</i>	%	<i>12,0</i>
<i>Cinzas</i>	%	<i>4,2</i>
<i>Cinzas Insolúveis em Ácido</i>	%	<i><0,1</i>
<i>SO₄</i>	%	<i>1,7</i>
<i>Total de Nitrogênio</i>	%	<i>0,1</i>
<i>Ca</i>	<i>ppm</i>	<i>400</i>
<i>Mg</i>	<i>ppm</i>	<i>100</i>
<i>Fe</i>	<i>ppm</i>	<i>Não detectado</i>

3.1.3 POLI(ETILENO GLICOL)

O poli(etileno glicol) utilizado neste trabalho é o ATPEG 300 da OXITENO, um oligômero, que apresenta-se sob forma de um líquido translúcido, com grau de pureza médico.

As principais características do ATPEG 300 da OXITENO são apresentadas na Tabela V^[73].

TABELA V - Principais características do Poli(etileno glicol) ATPEG 300 da OXITENO^[73]

<i>PROPRIEDADE</i>	<i>UNIDADE</i>	<i>VALOR</i>
<i>Estado Físico</i>		<i>Líquido Límpido</i>
<i>Temperatura de Transição Vítreia - T_g</i>	<i>°C</i>	<i>-35</i>
<i>Densidade</i>	<i>g/cm³</i>	<i>1,13</i>
<i>Massa Molar Média Ponderal (M_w)</i>		<i>315</i>
<i>Massa Molar Média Numérica (M_n)</i>		<i>285</i>
<i>Ponto de Fulgor</i>	<i>°C</i>	<i>169</i>
<i>Índice de Acidez</i>	<i>mg KOH/g</i>	<i>0,5</i>
<i>Teor de Cinzas</i>	<i>%</i>	<i>0,1</i>
<i>pH (25°C) (Sol. Aq. 5%)</i>		<i>4,5-7,5</i>
<i>Índice de Hidroxila</i>	<i>mg KOH/g</i>	<i>356-394</i>
<i>Água K.F.</i>	<i>%</i>	<i>1</i>

3.2 MÉTODOS

3.2.1 AMOSTRAS

As amostras estudadas foram obtidas a partir de hidrogéis preparados por meio de seis diferentes processos.

A Tabela VI apresenta a composição, o número de camadas e a dose com que os hidrogéis foram obtidos.

TABELA VI - TIPOS DE AMOSTRAS DE HIDROGÉIS

AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO	NÚMERO DE CAMADAS	DOSE (kGy)
TIPO A	PVP = 0 a 16,0% PEG = 3,0% ÁGAR = 0,4 a 1,0%	1	20
TIPO B	PVP = 6,0 a 12,0% PEG = 0 a 10,0% ÁGAR = 0,8%	1	20
TIPO C	PVP = 0 a 16,0% PEG = 3,0% ÁGAR = 0,8%	1	15 a 35
TIPO D*	PVP = 0 a 80,0% PEG = 3,0% ÁGAR = 0,8%	1	25
TIPO E*	PVP = 8,0%/40,0% 8,0%/50,0% PEG = 3,0% ÁGAR = 0,8%	2	25
TIPO F	PVP = 8,0% PEG = 3,0% ÁGAR = 0,8%	1	0,28 a 100

* Hidrogéis obtidos de forma inédita com propostas de patente.

3.2.2 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.2.1 AMOSTRAS TIPO A

As amostras foram preparadas adicionando-se a solução de poli(N-vinil-2-pirrolidona) e poli(etileno glicol) à solução de ágar aquecido a 100°C.

As amostras foram obtidas com diferentes concentrações de PVP: 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16% , variando-se a concentração de ágar em 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0%, mantendo-se constante a concentração de PEG em 3%.

As membranas, com espessura de 3mm, foram obtidas vertendo-se a solução a quente, em porta-amostras, as quais após resfriamento, foram empacotadas e seladas com filme de polietileno (espessura de aproximadamente 0,1mm), de acordo com o recomendado para curativos utilizados diretamente sobre a pele^[74,75].

Após o preparo das amostras, as mesmas foram irradiadas para a promoção da reticulação entre as cadeias a diferentes doses^[5,6,74].

As amostras foram irradiadas à temperatura ambiente, em um acelerador de elétrons tipo eletrostático, da "Radiation Dynamics", modelo "Dynamitron" com energia máxima de 1,5 MeV, corrente máxima de 15 mA e taxa de dose 11,3kGy/s. As doses totais, recebidas pelas amostras, foram de 20 kGy, à temperatura ambiente.

3.2.2.2 AMOSTRAS TIPO B

As amostras foram obtidas da mesma forma que às do tipo A, com diferentes concentrações de PVP: 6, 8, 10, 12%, variando-se a concentração de PEG de 0, 1, 2, 3, 5 e 10%, mantendo-se constante a concentração de ágar em 0,8%. A dose de radiação aplicada foi de 20kGy, à temperatura ambiente.

3.2.2.3 AMOSTRAS TIPO C

As amostras foram obtidas de maneira semelhante às do tipo A, , com diferentes concentrações de PVP: 2, 5, 8, 10, 12 e 16%, mantendo-se constante as concentrações de ágar em 0,8% e de PEG em 3%.

Após o preparo das amostras as mesmas foram irradiadas com doses de 15, 20, 25, 30 ou 35kGy, à temperatura ambiente.

3.2.2.4 AMOSTRAS TIPO D

As amostras foram obtidas de maneira semelhante às do tipo A , variando-se a concentração de PVP de 0, 2, 5, 8, 10, 12, 16, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80%, e mantendo-se constante as concentrações de ágar em 0,8% e de PEG em 3%.

Após o preparo das amostras as mesmas foram irradiadas com dose de 25kGy, à temperatura ambiente.

As amostras com concentração acima de 16% foram obtidas a partir de soluções com 12% de PVP que foram posteriormente concentradas em estufa a 35°C, até atingir as concentrações de PVP requeridas. O ágar e o PEG contidos nas membranas iniciais a 12% foi o requerido para 0,8% e 3%, respectivamente, do total das membranas após a concentração.

3.2.2.5- AMOSTRAS TIPO E :MEMBRANAS TIPO "SANDWICH"

Estas amostras foram preparadas em três etapas:

- ◆ *1ª ETAPA:* A primeira camada foi obtida por concentração, em estufa a 35°C, de uma solução contendo 12% de PVP, até a obtenção da concentração desejada de 40 ou 50%

de PVP. As quantidades de ágar e PEG foram ajustadas na solução inicial de forma a atingir uma concentração final de 0,8 e 3% respectivamente, na camada concentrada;

- ◆ *2ª ETAPA:* A Segunda camada é obtida vertendo-se sobre a primeira (concentrada), uma nova solução com 8% de PVP, 3% de PEG e 0,8% de ágar;
- ◆ *3ª ETAPA:* Irradiação da membrana obtida nas duas primeiras etapas na dose de 25kGy.

3.2.2.6- AMOSTRAS TIPO F

As amostras foram obtidas de maneira semelhante as do tipo A, mantendo-se constante as concentrações de PVP em 8%, ágar em 0,8% e de PEG em 3% e irradiadas com doses de 0,28; 1,00; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00; 25,00; 30,00; 50,00 e 100,00kGy.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

A partir das membranas obtidas de acordo com o item 3.2 foram preparados corpos de prova para os seguintes ensaios:

- ◆ *ENSAIOS MECÂNICOS:* ◆ *RESISTÊNCIA À TRAÇÃO*
 - ◆ *DINÂMICO-MECÂNICOS (COMPRESSÃO)*
- ◆ *DESIDRATAÇÃO*
- ◆ *FRAÇÃO GEL*
- ◆ *INTUMESCIMENTO ("SWELLING")*

- ◆ MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
- ◆ ANÁLISE MATEMÁTICA: ◆ CÁLCULO DO TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA
 - ◆ DETERMINAÇÃO DA DOSE DE GEL

3.3.1 ENSAIOS MECÂNICOS

3.3.1.1 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os ensaios de resistência à tração e alongamento^[62,64,76,77] foram realizados no dinamômetro da INSTRON, modelo 5567, conforme ilustração da Figura 22, (equipamento disponível no IPEN-TEP).

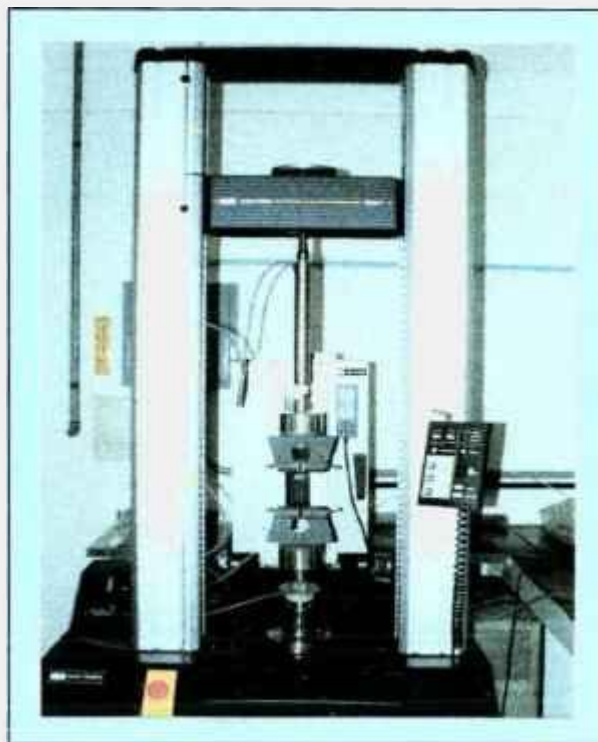


FIGURA 22 - Dinamômetro da Instron, modelo 5567.

Para a realização destes ensaios, foi feito um estudo comparativo entre ensaios de tração, para aplicação em membranas hidrofílicas, com o objetivo de escolher o tipo de corpo de prova mais adequado. A comparação foi feita utilizando as normas ASTM D638^[78] e ABNT NBR 6241/80^[79] (na qual utilizou-se os dois tipos de corpos de prova). A escolha recaiu na norma ABNT NBR 6241/80, com o corpo de prova tipo I^[80].

A Figura 23 mostra o corpo de prova utilizado nos ensaios de tração^[79].

Os corpos de prova permaneceram condicionados, segundo a norma, à temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e uma umidade relativa de $50\pm 5\%$ pelo menos 40 horas antes do ensaio.

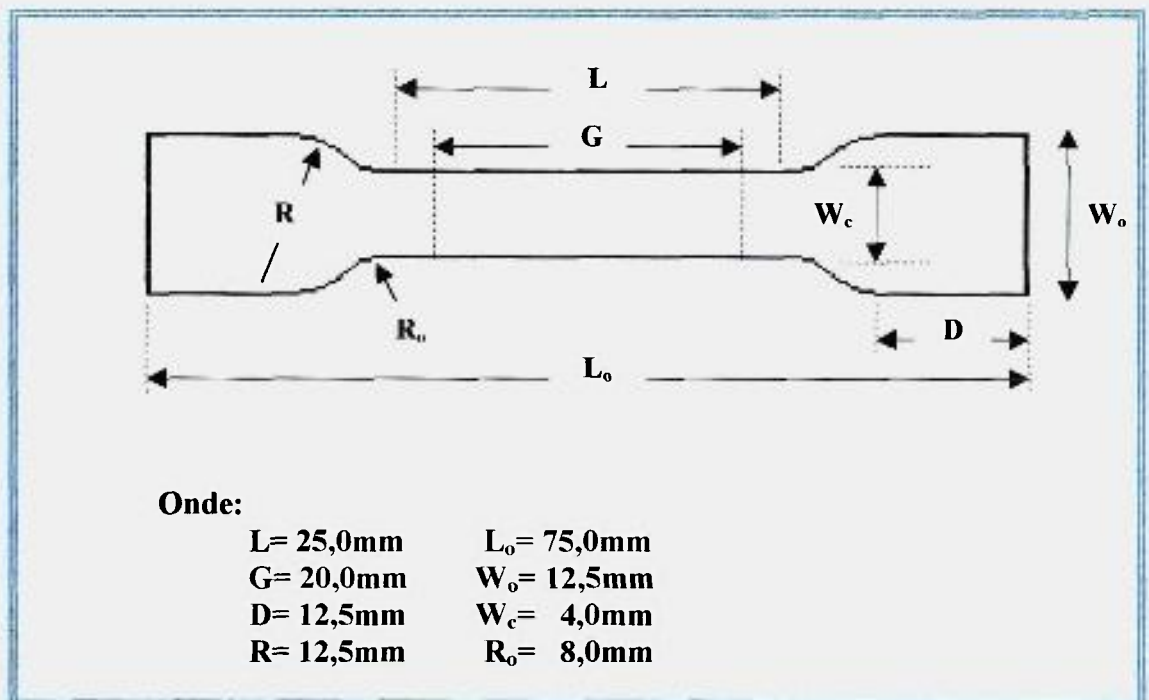


FIGURA 23 - Corpo de prova tipo I, segundo a norma ABNT NBR 6241/80^[79].

A velocidade de ensaio utilizada para os corpos de prova, de acordo com a norma ABNT NBR 6241/80, foi de 25mm/mim.

3.3.1.2 ENSAIOS DINÂMICO-MECÂNICOS

Nos ensaios dinâmico-mecânicos ou análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) determinou-se as propriedades de compressão de acordo com a norma ASTM D-4092-90^[81].

As propriedades dinâmico-mecânicas foram determinadas em um equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA) da NETZSCH, DMA 242, conforme mostra a Figura 24^[65].

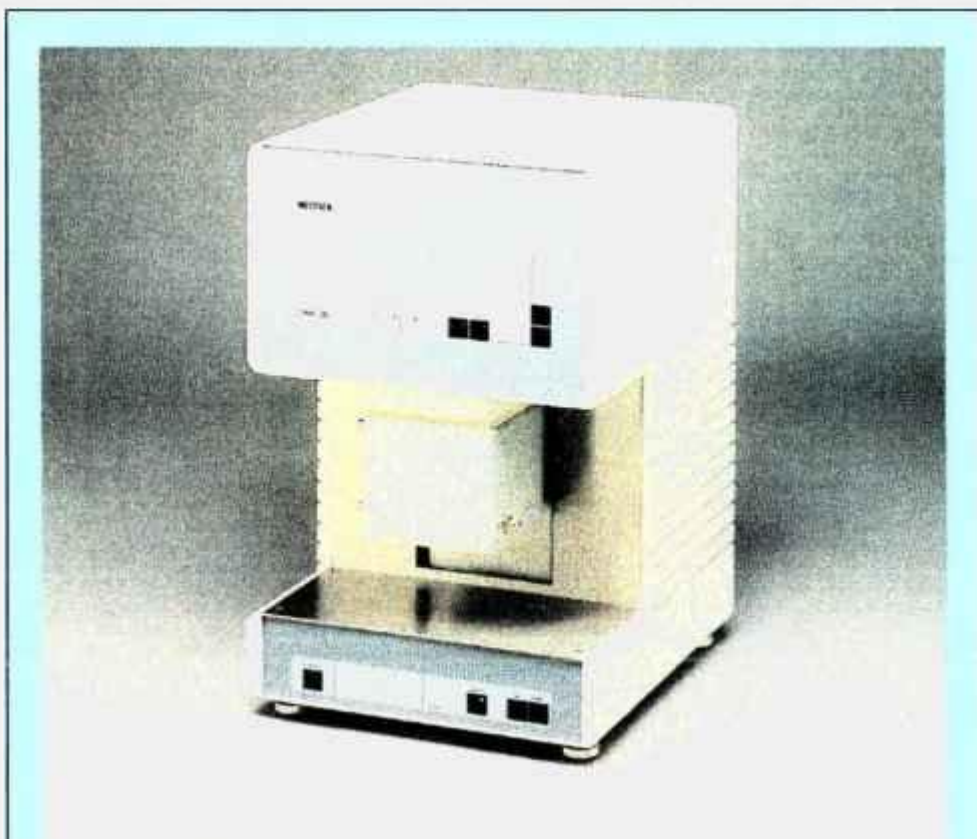


FIGURA 24 - Equipamento DMA 242, da NETZSCH, utilizado nos ensaios de DMA^[65]

A unidade consiste de um oscilador e sensor, que pode ser movido em relação ao porta-amostra, por meio de um motor. Força estática também pode ser aplicada a amostra.

A Figura 25 mostra o diagrama esquemático do princípio de operação do equipamento DMA 242.

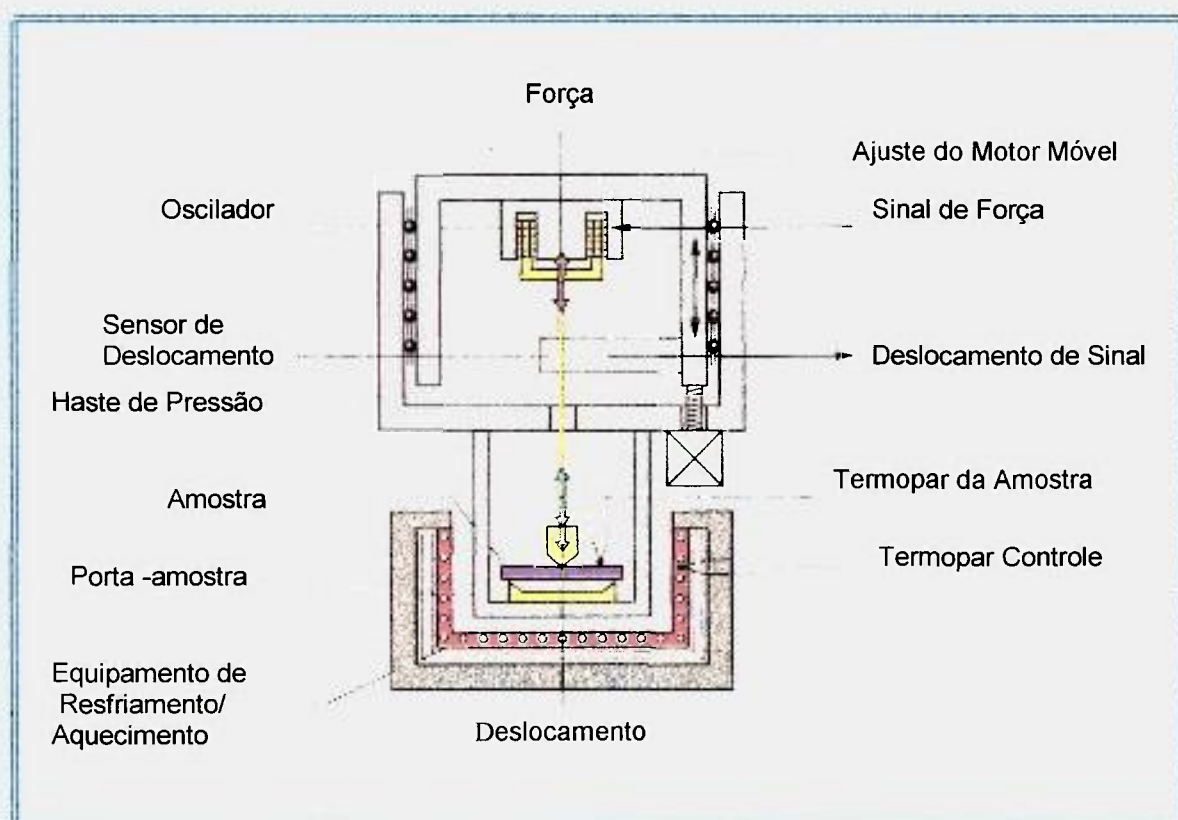


FIGURA 25- Diagrama esquemático do princípio de operação do DMA 242, da NETZSCH, utilizado nos ensaios de DMA^[65].

A posição da haste registrada pelo sensor de deslocamento, é o deslocamento da amostra. O sinal de deslocamento produzido pelo sensor é sensível, linear e praticamente sem retardo.

A amostra é suportada pelo porta-amostra, enquanto a haste aplica a força à amostra.

No presente trabalho mediu-se as propriedades mecânicas de compressão. A amostra colocada em um porta-amostra de área plana é submetida a força exercida por meio de uma haste adequada, como apresentada na Figura 26, com extremidade também plana.

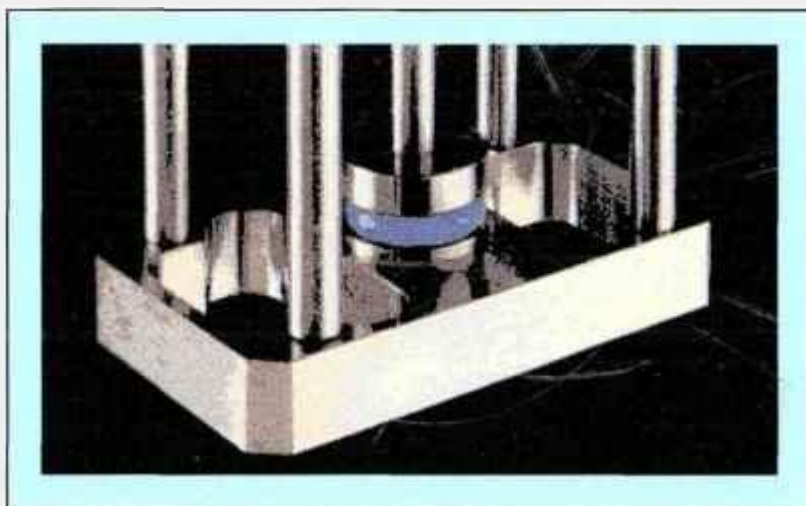


FIGURA 26- Haste utilizada nos ensaios dinâmico-mecânicos de compressão^[65].

As condições de ensaio foram:

➤ **1ª FASE:**

- ◆ Temperatura: -130°C a 0°C
- ◆ Razão de Aquecimento: 1°C/min
- ◆ Atmosfera: Nitrogênio

- ◆ Força Proporcional (PF): 1,1N
- ◆ Força Dinâmica: 3,0N
- ◆ Força Estática: 3,3N
- ◆ Amplitude: 7,5 μ m

➤ *2ª FASE:*

- ◆ Temperatura: -10°C a +70°C
- ◆ Razão de Aquecimento: 1°C/min
- ◆ Atmosfera: Ar
- ◆ Força Proporcional (PF): 1,1N
- ◆ Força Dinâmica: 0,8N
- ◆ Força Estática: 0,01N
- ◆ Amplitude: 7,5 μ m

3.3.2 DESIDRATAÇÃO

Verificou-se a desidratação das membranas de duas maneiras, isto é, medindo-se a variação de massa por meio de:

- ◆ Balança analítica Micronal 1050. As amostras foram mantidas em suas embalagens originais, em temperatura ambiente. As massas das amostras utilizadas nos experimentos foram da ordem de 20g.
- ◆ Termobalança^[64,82] Shimadzu TGA-50 (Figura 27). As amostras foram mantidas em condições rigorosamente isotérmicas a 37°C, com vazão de ar sintético de

50mL/min. As massas das amostras utilizadas nos experimentos de termogravimetria foram da ordem de 25mg.

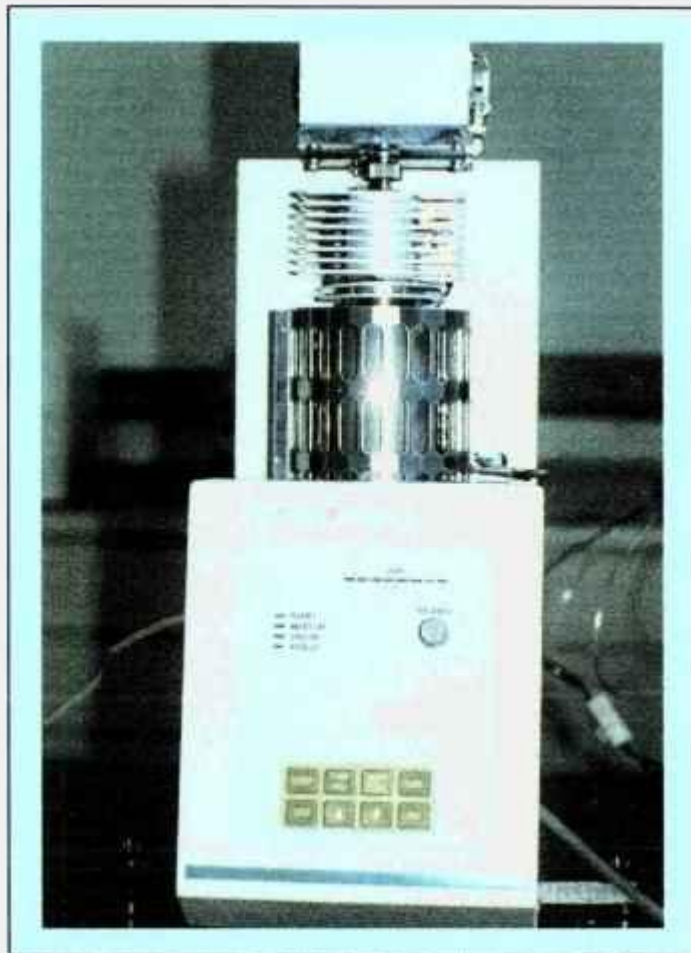


FIGURA 27 - Termobalança Shimadzu TGA-50 equipamento utilizado nos ensaios de desidratação.

Para obter-se a porcentagem de desidratação foi utilizada a seguinte relação:

$$\%D = [(W_i - W_f) / W_i] \times 100\%$$

(E.33)

onde: %D = porcentagem de desidratação

W_i = massa inicial da amostra

W_f = massa final da amostra

3.3.3 FRAÇÃO GEL

O ensaio da extração da fração solúvel e obtenção da fração gel (fração do polímero que sofreu reticulação) é uma das ferramentas necessárias para a estimativa da densidade de reticulação dos materiais obtidos^[1,68].

Para realização destes ensaios, utilizou-se extratores Soxhlet para remoção da fração solúvel das amostras irradiadas^[83], com água fervente por 36 horas. Os géis obtidos foram então secos até peso constante.

Para obter-se a fração gel e a fração solúvel foram utilizadas as seguintes relações:

$$F_S = [(W_i - W_f) / W_i] \times 100\% \quad (\text{E.34})$$

$$F_G = 100\% - F_S \quad (\text{E.35})$$

onde: W_i = massa inicial de PVP na amostra

W_f = massa de gel seco

F_S = fração solúvel

F_G = fração gel

3.3.4 INTUMESCIMENTO ("SWELLING")

A absorção de água foi determinada pelo aumento de massa das membranas em relação ao tempo de permanência em água (intumescimento) de acordo com a norma ASTM D 570^[84].

As amostras foram mantidas em água por um período de 216 horas, sendo verificada a absorção de água a cada hora nas primeiras 24 horas, e, posteriormente, a cada 24 horas até peso constante.

$$\% \text{ de água} = \frac{(\text{massa da membrana intumescida} - \text{massa da membrana}) \times 100}{(\text{massa da membrana})} \quad (\text{E.36})$$

3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Determinação do tipo de estrutura morfológica da membrana no Microscópio Eletrônico de Varredura^[64,77] JMS 840-A, da Jeol Ltd, equipamento disponível no IPEN.

As amostras foram obtidas a partir de membranas secas inicialmente em estufa a 35°C, e a seguir liofilizadas, e posteriormente colocadas em nitrogênio líquido para obter-se uma fratura frágil. As amostras assim obtidas foram revestidas com ouro e grafite e posteriormente observadas.

3.3.6 ANÁLISE MATEMÁTICA

3.3.6.1 TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA

O tamanho da rede polimérica intumescida pode ser avaliada usando a equação^[70]:

$$\xi = 0,1 V_{2,s}^{-1/3} (C_n N)^{1/2} l \quad (\text{E.37})$$

onde: ξ = tamanho da rede polimérica (nm);

$V_{2,s}$ = volume da fração gel no estado de equilíbrio intumescido;

$V_{2,s} = d_w w_a / (d_w w_a + (w_s - w_a) d_p)$;

d_w = densidade da água = 1000 kg/m³;

d_p = densidade do polímero = 1190 kg/m³;

$V_{2,r}$ = volume da fração gel no estado relaxado

$V_{2,r} = d_w w_a / (d_w w_a + (w_p - w_a) d_p)$;

w_p = massa do polímero;

w_s = massa da fração gel;

w_a = massa do gel intumescido;

C_n = coeficiente de rigidez = 6,9 (o mesmo considerado para o poli(metacrilato de metila)^[70];

l = comprimento de uma ligação individual C-C = 0,154 nm;

N = número de meros entre as ligações cruzadas = $2M_c / M$;

M_c = massa molar média entre as ligações cruzadas;

M = massa molar de um mero = 111 kg/kmol;

$$1/M_c - 1/M = \{ 1/ d_p V_1 [\ln(1-V_{2,s}) + V_{2,s} + \mu V_{2,s}^2] \} / \{ V_{2,r} [(V_{2,s}/V_{2,r})^{1/3} - 1/2(V_{2,s}/V_{2,r})] \};$$

$$V_1 = \text{volume molar da água} = 18 \times 10^{-6} \text{m}^3;$$

μ = coeficiente de Flory-Huggins = 0,49 para o sistema polimérico água-polivinilpirrolidona a 303K^[70].

3.3.6.2 DETERMINAÇÃO DA DOSE DE GEL

A dose de gel foi determinada a partir dos dados obtidos pela análise da fração gel-fração solúvel, através da relação desenvolvida por Olejniczak et al.^[15], apresentada na equação E.18.

$$S + \sqrt{S} = (p_0/q_0) + \{ [2 - (p_0/q_0)] (D_v + D_G) / (D_v + D) \} \quad (\text{E.18})$$

A relação p_0/q_0 e a dose de gel (D_G) foram obtidas graficamente. A relação p_0/q_0 é obtida pela intersecção quando $D \rightarrow \infty$, enquanto D_G quando $(S + \sqrt{S}) = 2$.

A dose virtual (D_v) foi calculada a partir do gráfico $[(S + \sqrt{S}) - p_0/q_0]$ em função da dose (D).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS MECÂNICOS

4.1.1 ESCOLHA DO ENSAIO DE TRAÇÃO

Foi feito um estudo comparativo entre os ensaios de tração, para aplicação em membranas hidrofílicas a base de hidrogéis.

A comparação foi feita, visando a escolha do corpo de prova mais adequado, para facilitar o manuseio, entre as diferentes normas ASTM D638^[78], já utilizadas em ensaios de tração em membranas hidrofílicas, e a norma ABNT NBR 6241/80^[79], que utiliza corpos de prova menores, empregada em ensaios de tração em materiais poliméricos.

Os corpos de prova utilizados foram o do tipo borboleta, como mostrado na Figura 23, de acordo com as dimensões indicadas para cada norma.

De acordo com a norma ASTM D638 o corpo de prova utilizado para ensaios de tração com obtenção das curvas tensão-deformação em membranas hidrofílicas apresenta as seguintes dimensões:

L = 33,0mm	L₀ = 115,0mm
G = 25,0mm	W₀ = 19,0mm
R = 14,0mm	W_C = 6,0mm
D = 25,5mm	R₀ = 25,0mm

De acordo com a norma ABNT NBR 6241/80 são dois os tipos de corpos de prova indicado para ensaios de tensão-deformação em materiais poliméricos e apresentam as seguintes dimensões:

Corpo de prova Tipo I:

L = 17,0mm	L₀ = 50,0mm
G = 10,0mm	W₀ = 8,5mm
R = 10,0mm	W_C = 4,0mm
D = 8,0mm	R₀ = 7,5mm

Corpo de prova Tipo II:

L = 25,0mm	L₀ = 75,0mm
G = 20,0mm	W₀ = 12,5mm
R = 12,5mm	W_C = 4,0mm
D = 12,5mm	R₀ = 8,0mm

A velocidade de ensaio utilizada para os corpos de prova de acordo com a norma ASTM foram de 40mm/min.

A velocidade de ensaio utilizada para os corpos de prova de acordo com a norma ABNT foram de 25mm/min, para os corpos de prova do Tipo I, e de 40mm/min e 25mm/min para os corpos de prova do Tipo II.

As velocidades foram escolhidas de maneira a propiciar um tempo de ensaio entre 0,5 e 5 minutos, e o número de corpos ensaiados foi seis, dos quais foram selecionados 5 dos resultados obtidos, de acordo com as normas ASTM D638 e ABNT NBR 6241/80.

As membranas utilizadas neste ensaio foram as do tipo C, obtidas com 8% de PVP e dose de 25kGy.

Observa-se por meio dos resultados, mostrados nas Tabelas VII e VIII, que não existe diferença significativa entre os valores obtidos de tensão de ruptura e de alongamento tanto para os diferentes tipos de corpos de prova como para as velocidades ensaiadas.

TABELA VII - Resistência à tração na ruptura utilizando as diferentes normas ASTM D638 e ABNT NBR 6241/80

TENSÃO DE RUPTURA ($\times 10^{-3}$MPa)			
VELOCIDADE (mm/min)	NORMA ASTM D638	NORMA ABNT NBR TIPO I	NORMA ABNT NBR TIPO II
40	0,0083\pm0,0005	-	0,0092\pm0,0006
25	-	0,0084\pm0,0007	0,0090\pm0,0006

TABELA VIII - Alongamento na ruptura utilizando as diferentes normas ASTM D638 e ABNT NBR 6241/80

ALONGAMENTO NA RUPTURA			
(%)			
VELOCIDADE (mm/min)	NORMA ASTM D638	NORMA ABNT NBR TIPO I	NORMA ABNT NBR TIPO II
40	114,1±8,1	-	114,1±10,3
25	-	109,9±9,9	116,0±11,6

Segundo a norma ASTM, a área do corpo de prova apresenta um comprimento de 115mm e largura de 20mm, enquanto que, para a norma ABNT, a área de corte necessária para obtenção de um corpo de prova Tipo I é de 50mm de comprimento por 8,5mm de largura. Para corpos de prova do Tipo II a área de corte necessária para a obtenção de um corpo de prova é de 75mm de comprimento por 12,5mm de largura. Pode-se observar que o corpo de prova indicado pela ASTM consome 240% a mais de material do que o corpo de prova Tipo II indicado pela ABNT e 540% a mais de material do que o corpo de prova Tipo I indicado pela ABNT.

Conclui-se que o corpo de prova recomendado pela ABNT do Tipo I é o mais indicado para este tipo de ensaio, pois apresenta uma área de corte menor do que os demais corpos de prova, facilitando o manuseio da amostra, gerando um número maior de corpos de prova a partir de uma amostra (sem variação na composição ou nas condições de obtenção) e consequentemente gerando uma economia de material e tempo na confecção dos corpos de prova, conservando a integridade dos resultados^[43].

4.1.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO:

As membranas obtidas foram caracterizadas por meio de ensaios de tração, obtendo-se curvas do tipo tensão-deformação de acordo com a norma escolhida no item anterior.

4.1.2.1 MEMBRANAS TIPO A

As Tabelas IX e X, e as Figuras 28 e 29 mostram os resultados do ensaio para as membranas do tipo A.

TABELA IX - *Variação da resistência à tração na ruptura em função da concentração de PVP e ágar para membranas obtidas com 3% de PEG e dose de 20kGy.*

[PVP] (%)	[ÁGAR] (%)			
	0,4	0,6	0,8	1,0
	τ (MPa)	τ (MPa)	τ (MPa)	τ (MPa)
0,0	-	-	-	-
1,0	-	-	-	-
2,0	0,005±0,002	-	-	-
4,0	0,013±0,002	0,016±0,002	0,029±0,004	0,012±0,002
6,0	0,012±0,001	0,017±0,002	0,026±0,004	0,012±0,002
8,0	0,015±0,002	0,020±0,003	0,036±0,004	0,014±0,002
10,0	0,015±0,001	0,020±0,002	0,034±0,004	0,016±0,002
12,0	0,016±0,002	0,020±0,002	0,033±0,003	0,019±0,002
14,0	0,017±0,002	0,023±0,003	0,026±0,003	0,019±0,002
16,0	0,020±0,003	0,025±0,003	0,026±0,003	0,022±0,002

TABELA X - Variação do alongamento na ruptura, sob tração, em função da concentração de PVP e ágar para membranas obtidas com 3% de PEG e dose de 20kGy.

[PVP] (%)	[ÁGAR] (%)			
	0,4	0,6	0,8	1,0
	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)
0,0	-	-	-	-
1,0	-	-	-	-
2,0	129±20	-	-	-
4,0	155±22	199±28	174±28	141±23
6,0	136±24	209±38	182±27	143±23
8,0	133±23	206±31	230±37	169±29
10,0	124±20	213±32	215±39	179±25
12,0	134±24	206±27	246±37	238±43
14,0	145±22	243±39	246±39	287±40
16,0	196±27	240±36	289±40	330±49

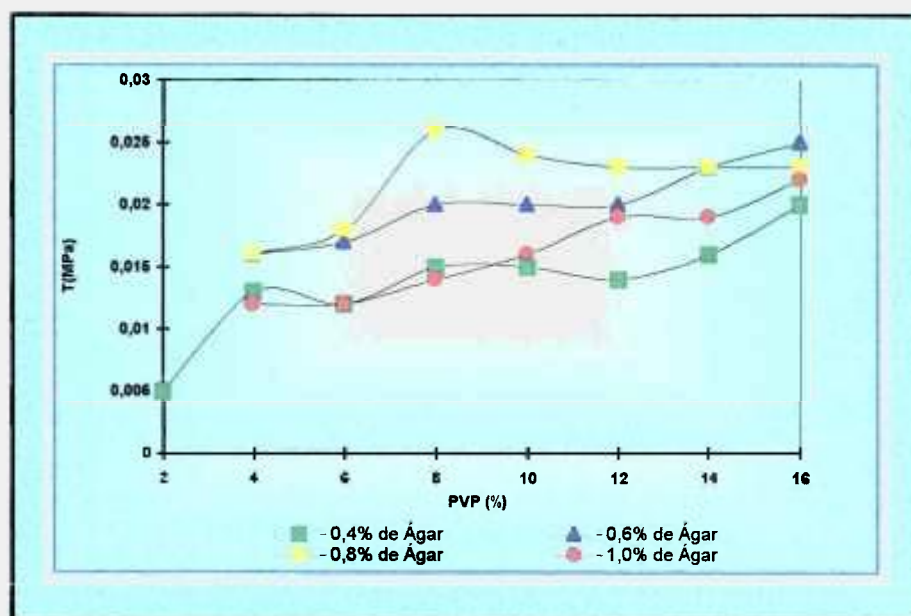


FIGURA 28 - Resistência à tração na ruptura em função da concentração de PVP e ágar para membranas obtidas com 3% de PEG e dose de 20kGy.

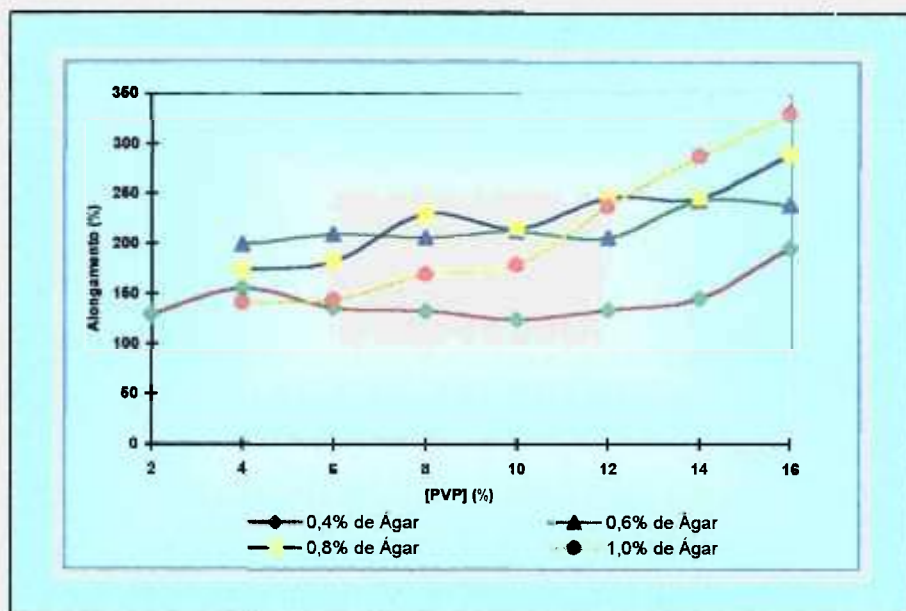


FIGURA 29 - Alongamento na ruptura, sob tração, em função da concentração de PVP e de ágar para membranas obtidas com 3% de PEG e dose de 20kGy.

Por meio dos experimentos observou-se que:

- ◆ Nas quatro séries não houve formação de membrana para as amostras contendo 0% de PVP;
- ◆ Na série contendo 1% de ágar não houve formação de membrana para as amostras contendo 1% e 2% de PVP;
- ◆ Na série contendo 0,8% de ágar não houve formação de membrana, mas houve a formação de um gel incipiente, para as amostras contendo 1% e 2% de PVP;
- ◆ Na série contendo 0,6% de ágar não houve formação de membrana para as amostras contendo 1% de PVP, mas houve a formação de um gel mais consistente que nas da série contendo 0,8% de ágar com a mesma concentração de PVP;

- ◆ Na série contendo 0,6% de ágar houve formação de membrana para as amostras contendo 2% de PVP, mas estas se mostraram muito frágeis não sendo possível ensaiá-las;
- ◆ Na série contendo 0,4% de ágar não houve formação de membrana para as amostras contendo 1% de PVP, mas houve a formação de um gel mais consistente que nas da série contendo 0,8% de ágar com a mesma concentração de PVP, semelhante ao da série contendo 0,6% de ágar;
- ◆ Na série contendo 0,4% de ágar houve formação de membrana para as amostras contendo 2% de PVP, mais consistente que na série contendo 0,6% de ágar sendo possível ensaiá-las;
- ◆ A Figura 28 mostra que a resistência à tração tem seus valores mais altos para 0,8% de ágar , sendo que o seu valor máximo foi obtido para 0,8% de ágar e 8% de PVP;
- ◆ A Figura 29 mostra que a elasticidade aumenta com o aumento de PVP;

Para baixas concentrações de PVP (1 e 2%) verifica-se que a formação de géis incipientes ou membranas é favorecida em concentrações de ágar entre 0,4 e 0,6%, indicando que para concentrações maiores o ágar agiria como um capturador de radicais, pois observa-se que diminui a formação de géis.

4.1.2.2 MEMBRANAS TIPO B

As Tabelas XI e XII, e as Figuras 30 e 31 mostram os resultados dos ensaios para as membranas do tipo B.

TABELA XI - Variação da resistência à tração na ruptura em função da concentração de PVP e PEG para membranas obtidas com 0,8% de ágar e dose de 20kGy.

[PEG] (%)	[PVP] (%)			
	6,0	8,0	10,0	12,0
	τ (Mpa)	τ (MPa)	τ (MPa)	τ (MPa)
0,0	0,029±0,004	0,031±0,003	0,033±0,004	0,035±0,004
1,0	0,027±0,003	0,028±0,003	0,037±0,004	0,035±0,004
2,0	0,019±0,003	0,027±0,003	0,024±0,002	0,026±0,003
3,0	0,026±0,002	0,036±0,004	0,033±0,004	0,033±0,003
5,0	0,024±0,003	0,035±0,005	0,031±0,004	0,032±0,004
10,0	0,020±0,002	0,022±0,003	0,023±0,003	0,026±0,003

TABELA XII - Variação do alongamento na ruptura, sob tração, em função da concentração de PVP e PEG para membranas obtidas com 0,8% de ágar e dose de 20kGy.

[PEG] (%)	[PVP] (%)			
	6,0	8,0	10,0	12,0
	ε (%)	ε (%)	ε (%)	ε (%)
0,0	75±12	83±13	94±14	100±17
1,0	134±24	159±25	165±26	198±30
2,0	157±28	186±32	193±26	204±29
3,0	182±26	229±41	224±36	245±42
5,0	247±37	217±33	306±52	315±50
10,0	304±47	318±45	374±60	385±61

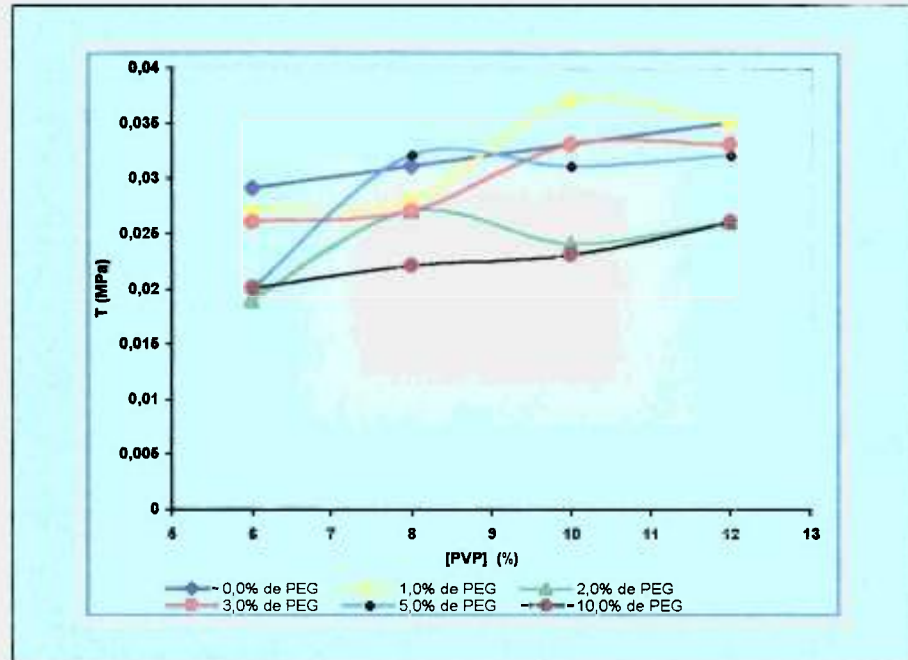


FIGURA 30 - Resistência à tração na ruptura em função da concentração de PVP e de PEG para membranas obtidas com 0,8% de ágar com dose de 20kGy

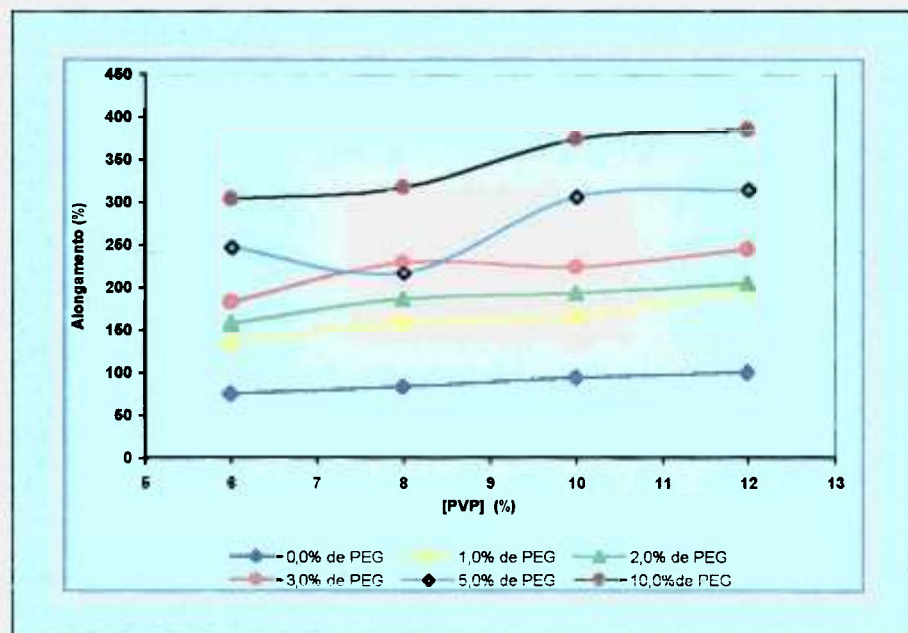


FIGURA 31 - Alongamento na ruptura, sob tração, em função da concentração de PVP e de PEG para membranas obtidas com 0,8% de ágar com dose de 20kGy

Por meio dos experimentos observou-se que:

- Houve a formação de membrana para todas as séries obtidas;
- A Figura 30 mostra que a resistência à tração aumenta com a concentração de PVP e apresenta um decréscimo em seus valores com o aumento da concentração de PEG (efeito plastificante);
- A Figura 31 mostra que o alongamento aumenta com o aumento da concentração de PVP e de PEG.

O efeito plastificante do PEG é demonstrado pelo aumento do alongamento na ruptura, e pela diminuição da resistência à tração pois provoca um decréscimo da resistência das forças coesivas intermoleculares.

O aumento do alongamento na ruptura, em função da concentração de PVP, pode ser atribuído ao aumento de ligações cruzadas, o que é peculiar deste sistema que contém alta concentração de água.

4.1.2.3 MEMBRANAS TIPO C

Os ensaios do tipo tensão deformação foram executados para todas as amostras sete dias após a irradiação. As amostras obtidas com doses de 15 e 25kGy foram ensaiadas periodicamente, com o objetivo de se verificar o comportamento mecânico das membranas com o tempo (envelhecimento da membranas).

As Tabelas XIII a XVIII e as Figuras 32 a 37 mostram os resultados apresentados para os ensaios executados com as membranas do tipo C.

TABELA XIII- Variação da resistência à tração na ruptura em função da concentração de PVP e da dose para membranas obtidas com 0,8% de ágar e 3% de PEG.

[PVP] (%)	DOSE (kGy)				
	15	20	25	30	35
	τ (MPa)	τ (MPa)	τ (MPa)	τ (MPa)	τ (MPa)
2	0,009±0,002	0,010±0,001	0,011±0,001	0,011±0,001	0,008±0,001
5	0,014±0,002	0,017±0,001	0,017±0,001	0,018±0,001	0,015±0,001
8	0,017±0,002	0,025±0,001	0,027±0,001	0,028±0,001	0,025±0,001
10	0,019±0,003	0,024±0,001	0,028±0,001	0,030±0,001	0,027±0,001
12	0,020±0,003	0,026±0,001	0,030±0,001	0,033±0,001	0,029±0,001
16	0,022±0,004	0,028±0,001	0,037±0,001	0,038±0,001	0,034±0,001

TABELA XIV- Variação do alongamento na ruptura, sob tração, em função da concentração de PVP e da dose para membranas obtidas com 0,8% de ágar e 3% de PEG.

[PVP] (%)	DOSE (kGy)				
	15	20	25	30	35
	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)
2	24±5	174±32	153±32	148±19	132±18
5	133±25	182±29	174±31	154±17	143±20
8	138±20	230±41	192±24	172±21	169±19
10	151±26	235±42	214±30	188±21	175±22
12	159±30	246±42	229±25	213±20	191±23
16	245±45	280±59	236±25	218±23	205±22

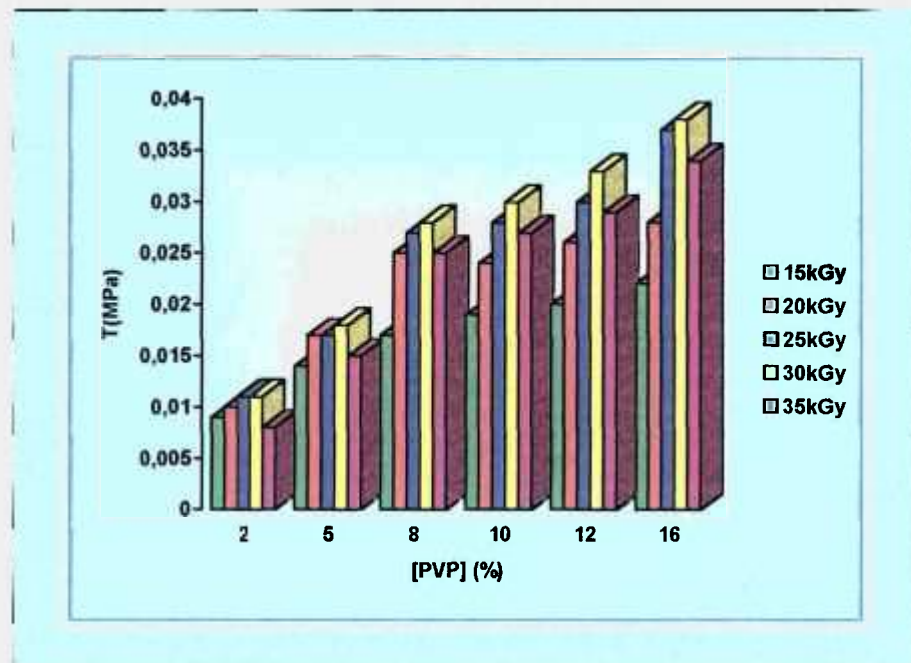


FIGURA 32 - Resistência à tração na ruptura em função da concentração de PVP e da dose para membranas obtidas com 0,8% de ágar e 3% de PEG, após 7 dias de terem sido irradiadas.

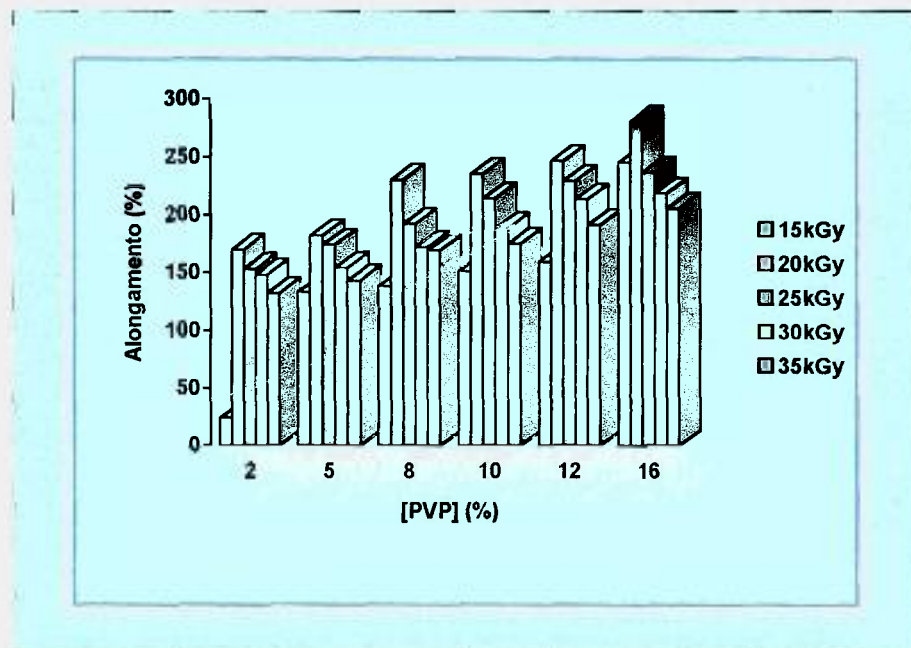


FIGURA 33 - Alongamento na ruptura, sob tração, em função da concentração de PVP e da dose para membranas obtidas com 0,8% de ágar e 3% de PEG, após 7 dias de terem sido irradiadas.

Por meio dos experimentos observa-se que:

- ◆ Há formação de membrana em todas as amostras;
- ◆ Na Figura 32, os valores de resistência à tração aumentam com a concentração de PVP e com a dose de radiação até 30kGy, acima desta dose estes valores decrescem, indicando uma fragilização na cadeia, provavelmente, devido ao excesso de ligações cruzadas;
- ◆ A Figura 33 mostra que o alongamento aumenta com o aumento da concentração de PVP e diminui com a dose de irradiação. O resultado de alongamento obtido com o hidrogel irradiado com dose de 15kGy não segue a tendência das demais doses, pois provavelmente sua reticulação é muito baixa.

TABELA XV - Variação da resistência à tração na ruptura em função do tempo e da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 15 kGy.

TEMPO (DIAS)	[PVP]					
	2%	5%	8%	10%	12%	16%
	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)
7	8,57±0,86	13,52±1,62	16,80±1,85	19,08±2,10	20,04±2,61	22,03±2,62
30	9,40±1,22	14,61±1,61	18,50±1,85	22,55±2,48	24,52±2,45	24,92±3,36
60	14,14±1,84	17,04±1,70	23,54±2,82	23,37±3,27	28,32±3,68	21,04±2,94
120	12,34±1,23	16,28±1,95	22,83±2,74	22,51±2,25	28,79±3,17	28,83±2,29
180	13,20±1,58	16,19±2,10	22,71±2,95	23,65±2,36	28,14±3,38	30,15±3,77
240	14,19±1,99	18,20±1,82	24,13±2,89	24,67±2,71	30,97±3,10	33,42±3,68
300	15,14±1,82	19,28±1,93	26,43±2,64	26,72±3,21	32,78±3,39	35,95±3,72
360	18,47±2,03	21,47±2,58	29,57±3,84	30,08±4,21	36,04±4,69	37,27±4,47

TABELA XVI - Variação da resistência à tração na ruptura em função do tempo e da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 25 kGy.

TEMPO (DIAS)	[PVP]					
	2%	5%	8%	10%	12%	16%
	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)	τ ($\times 10^{-3}$ MPa)
7	10,51±1,37	16,80±1,93	27,10±2,98	28,33±2,85	29,51±3,69	36,81±4,86
30	13,33±1,47	25,29±2,53	28,43±3,41	29,94±3,89	32,83±3,77	37,16±3,74
60	17,37±2,08	23,53±2,59	29,46±2,95	30,10±3,31	33,09±3,31	41,65±5,21
120	16,26±1,79	24,22±3,13	28,92±2,89	29,85±3,25	33,24±3,99	41,24±5,77
180	22,32±2,99	25,07±2,51	38,43±4,80	41,44±4,22	42,08±5,89	52,01±5,72
240	33,25±3,99	42,70±5,76	54,24±6,94	60,09±6,92	64,16±7,06	65,67±6,57
300	34,17±4,61	58,15±6,80	68,87±7,57	72,53±7,34	76,25±9,15	83,45±9,40
360	36,69±4,91	79,48±8,74	97,91±9,87	87,62±9,35	92,90±9,74	95,40±9,98

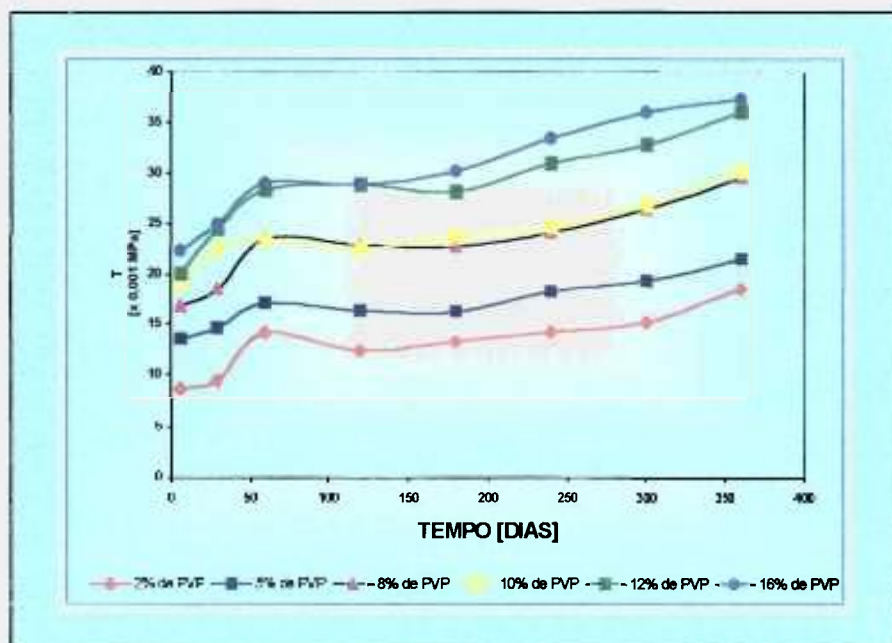


FIGURA 34 - Variação da resistência à tração na ruptura em função do tempo e da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 15kGy.

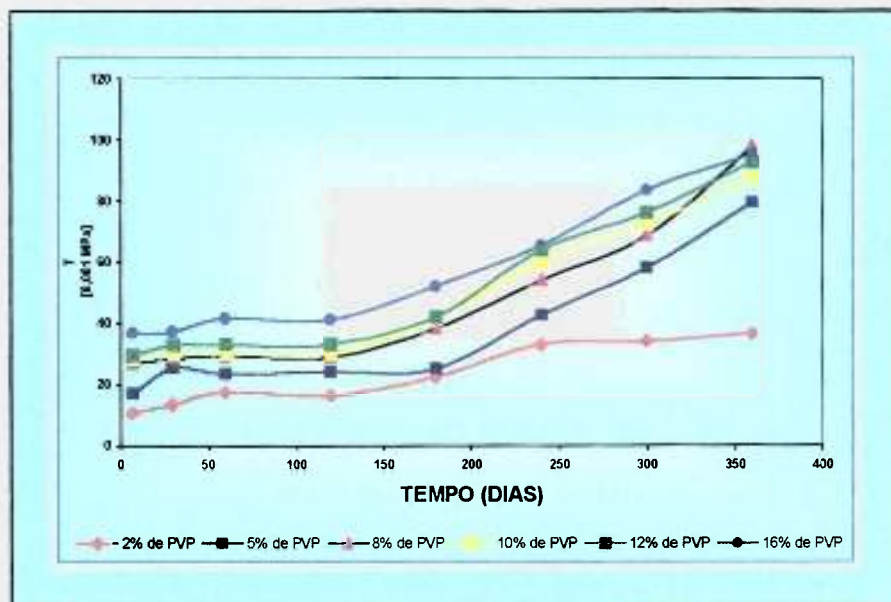


FIGURA 35- Variação da resistência à tração na ruptura em função do tempo e da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 25 kGy.

TABELA XVII - Alongamento na ruptura em função do tempo e da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 15 kGy.

TEMPO (DIAS)	[PVP]					
	2%	5%	8%	10%	12%	16%
	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)
7	24±4	133±23	139±19	151±27	159±26	194±37
30	33±5	199±32	210±34	212±35	237±35	245±39
60	39±7	237±36	245±39	247±47	265±50	270±47
120	40±6	235±45	246±44	250±43	272±46	275±46
180	46±8	239±41	251±43	264±43	283±48	287±46
240	57±9	248±40	285±48	293±51	307±63	310±56
300	64±11	292±49	300±50	315±53	320±58	328±62
360	75±12	304±36	317±56	328±52	343±55	358±57

TABELA XVIII - Alongamento na ruptura em função do tempo e da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 25 kGy.

TEMPO (DIAS)	[PVP]					
	2%	5%	8%	10%	12%	16%
	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)	ϵ (%)
7	153±24	173±28	192±35	214±35	229±41	237±38
30	154±23	174±27	176±28	216±39	235±38	240±42
60	158±26	175±28	177±30	217±36	238±37	245±40
120	160±25	178±27	184±31	220±37	237±43	250±43
180	166±28	189±32	197±33	225±38	247±47	258±46
240	173±29	191±31	214±33	237±39	259±41	261±43
300	186±32	220±37	222±35	249±40	274±48	287±53
360	193±32	226±43	243±40	264±44	291±53	295±54

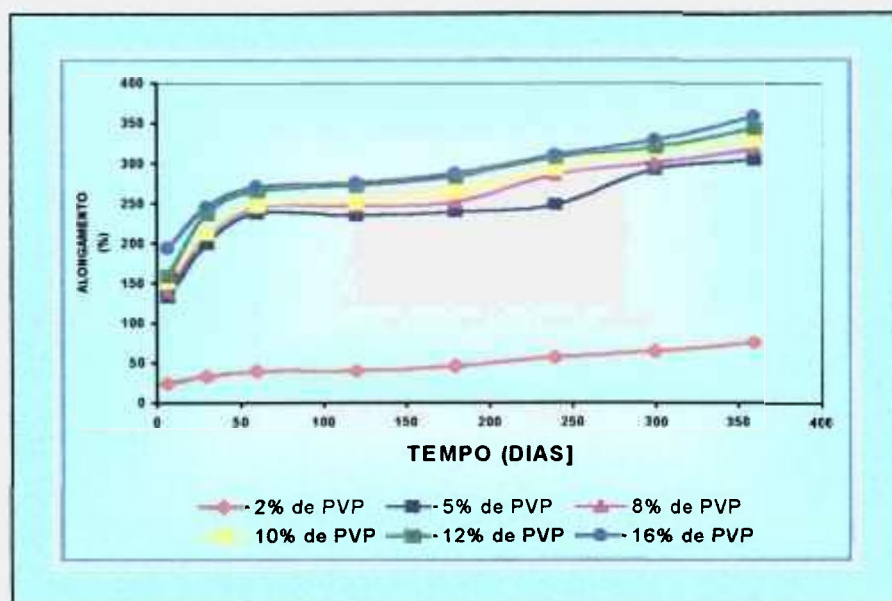


FIGURA 36 - Alongamento na ruptura em função do tempo e da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 15 kGy.

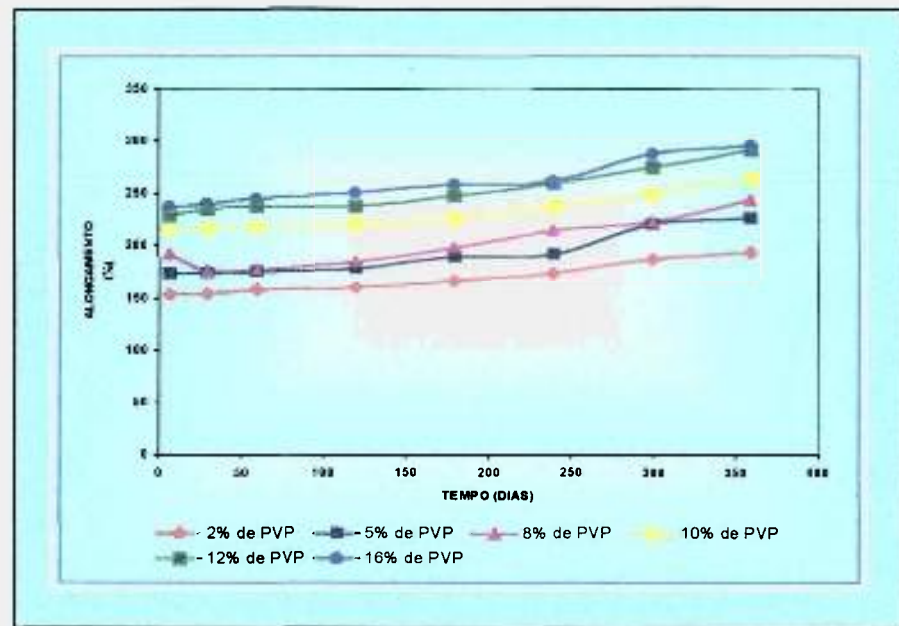


FIGURA 37 - Alongamento na ruptura em função do tempo e da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 25 kGy.

Por meio dos experimentos observa-se que:

- ◆ Há um aumento nos valores de resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura dos hidrogéis com o tempo, no período de 12 meses e doses de irradiação estudados, 15 e 25 kGy (Figuras 34 a 37);
- ◆ As Figuras 34 e 35 demonstram que nos primeiros 60 dias ocorre um aumento nos valores das propriedades, provavelmente devido a perda mais acentuada de água, e conseqüente aumento de emaranhamento.

Entre 60 e 150 dias ocorre uma estabilização, sendo que para períodos superiores a 150 dias os valores voltam a crescer;

4.1.2.4 MEMBRANAS TIPO D

A Tabela XIX e as Figuras 38 e 39 mostram os resultados apresentados pelas membranas do tipo D.

TABELA XIX - Variação da resistência à tração na ruptura em função da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 25kGy.

PVP (%)	τ_m (MPa)	ϵ (%)
5	0,014±0,002	173±32
8	0,020±0,003	192±31
10	0,034±0,004	215±37
12	0,036±0,004	229±39
16	0,043±0,006	236±42
20	0,050±0,006	237±38
30	0,056±0,007	245±42
40	0,113±0,014	250±45
50	0,188±0,021	255±48
60	0,193±0,022	266±46
70	-	-
80	-	-

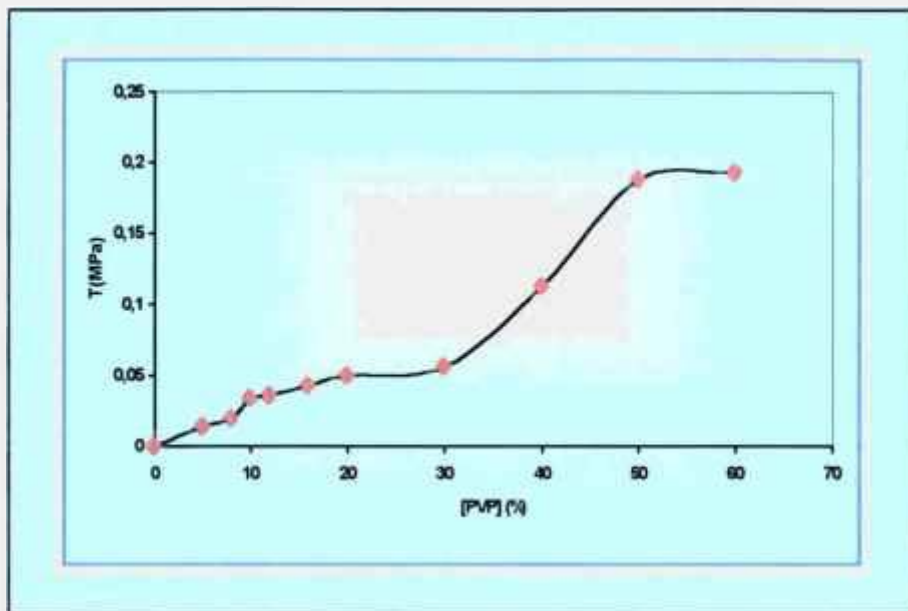


FIGURA 38 - Resistência à tração na ruptura em função da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 25 kGy.

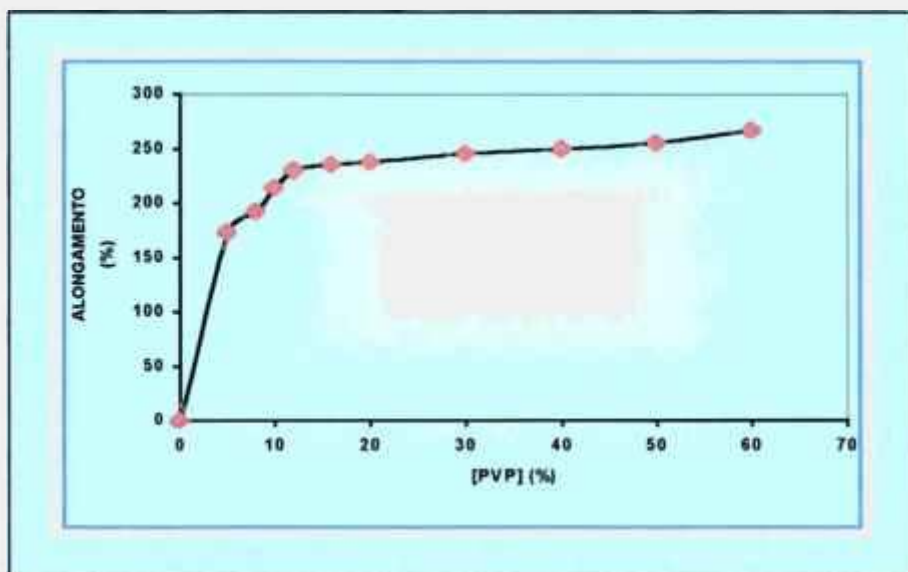


FIGURA 39 - Alongamento sob tração, na ruptura, em função da concentração de PVP para membranas obtidas com 0,8% de ágar, 3% de PEG e dose de 25kGy.

Por meio dos experimentos observa-se que:

- ◆ Houve formação de membrana para todas as amostras;
- ◆ Não foi possível ensaiar as amostras contendo 70 e 80% de PVP, pois sendo muito quebradiças, se desfizeram quando da retirada do molde ou na preparação dos corpos de prova, provavelmente devido a alta densidade de ligações cruzadas;
- ◆ Os valores de resistência à tração e alongamento aumentam com a concentração de PVP conforme dados das Figuras 38 e 39.

Os resultados indicam que há um aumento de ligações cruzadas com o aumento da concentração de PVP e, a diminuição na concentração de água, e conseqüentemente da geração de radicais HO^\bullet e elétron aquoso não prejudica as reações de reticulação, para uma mesma dose de irradiação. Provavelmente o decréscimo das concentrações dos radicais HO^\bullet e elétron aquoso é compensado pelo aumento da concentração dos radicais produzidos a partir do PVP.

O decréscimo da concentração de água diminui o seu efeito plastificante na membrana, permitindo um maior emaranhamento e interação entre as cadeias de PVP.

4.1.2.5 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DOS TIPOS "D" E "E"

A Tabela XX mostra os resultados dos ensaios tipo tensão-deformação para as membranas do tipo D, compostas por uma única camada, e para as membranas tipo E ("sandwich"), compostas por duas camadas.

TABELA XX - Resistência à tração e alongamento das Membranas tipos "D" e "E"

TIPO DE MEMBRANA		τ (MPa)	ϵ (%)
D	(8%)	0,027±0,003	192±35
	(40%)	0,113±0,014	250±43
	(50%)	0,188±0,023	255±38
E	(8% / 40%)	0,046±0,007	197±39
	(8% / 50%)	0,061±0,009	209±40

A partir dos dados da Tabela XX observa-se que:

- ◆ Os valores médios de resistência à tração das membranas obtidas por concentração do tipo D é maior do que os valores médios obtidos para as membranas tipo E, nas duas composições estudadas, na dose de 25 kGy;
- ◆ Os valores médios de porcentagem de alongamento é maior para as membranas obtidas por concentração do tipo D do que os valores médios obtidos para as membranas tipo E, nas duas composições estudadas, na dose de 25 kGy.

Apesar das membranas do tipo D apresentarem melhores características mecânicas do que as membranas do tipo E, estas preservam uma maior quantidade de água e portanto sua funcionalidade como curativo tópico.

4.1.3 ENSAIOS DINÂMICO-MECÂNICOS

As propriedades dinâmico-mecânicas foram verificadas para as membranas dos tipos C e D.

A escolha da frequência de ensaio, para a apresentação dos resultados, deu-se pela que apresentou maior intensidade de resposta à solicitação.

Para análise mais adequada dos resultados foram feitos os ensaios dinâmico-mecânicos dos padrões:

- ◆ 8% PVP;
- ◆ 8% PVP + 0,8% ágar;
- ◆ 8% PVP + 3% PEG.

As Figuras 40 a 43 mostram os resultados apresentados pelos padrões.

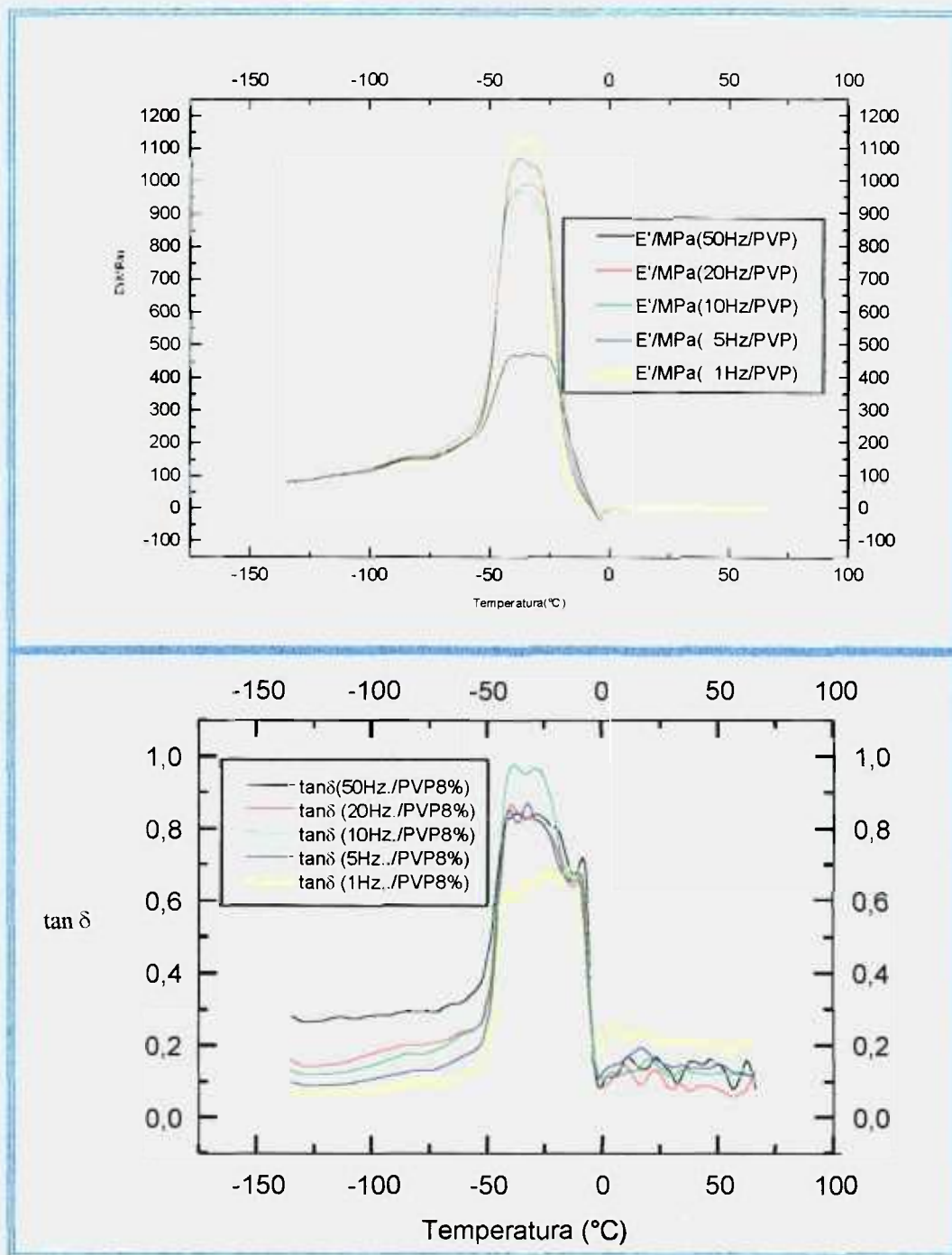


FIGURA 40 - Resistência à compressão em função da temperatura e frequência para o padrão [PVP(8%)], irradiado com 25kGy.

1ª e 2ª Fase (-130°C a +70°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

Por meio dos resultados apresentados na Figura 40 (padrão [PVP(8%)]) observa-se um pico entre as temperaturas de -50°C e -20°C nos valores obtidos tanto para o módulo de armazenamento E' , como para o fator de amortecimento $\tan \delta$, mostrando que nesta faixa de temperatura ocorre uma mudança no módulo de perda dinâmica E'' , ou seja há uma mudança no módulo viscoso (transição térmica).

Observa-se um aumento significativo do módulo de armazenamento E' acompanhado de um aumento ainda maior de E'' , provavelmente devido ao tipo de sistema envolvido (padrão [PVP(8%)]).

Este fenômeno seria compatível com a transição vítrea do sistema [PVP+água], apesar do PVP puro apresentar transição vítrea a 173°C . Provavelmente, a modificação deste valor, apresentada pelo hidrogel com 8% de PVP, deu-se devido a presença da água em alta concentração, que age como um plastificante.

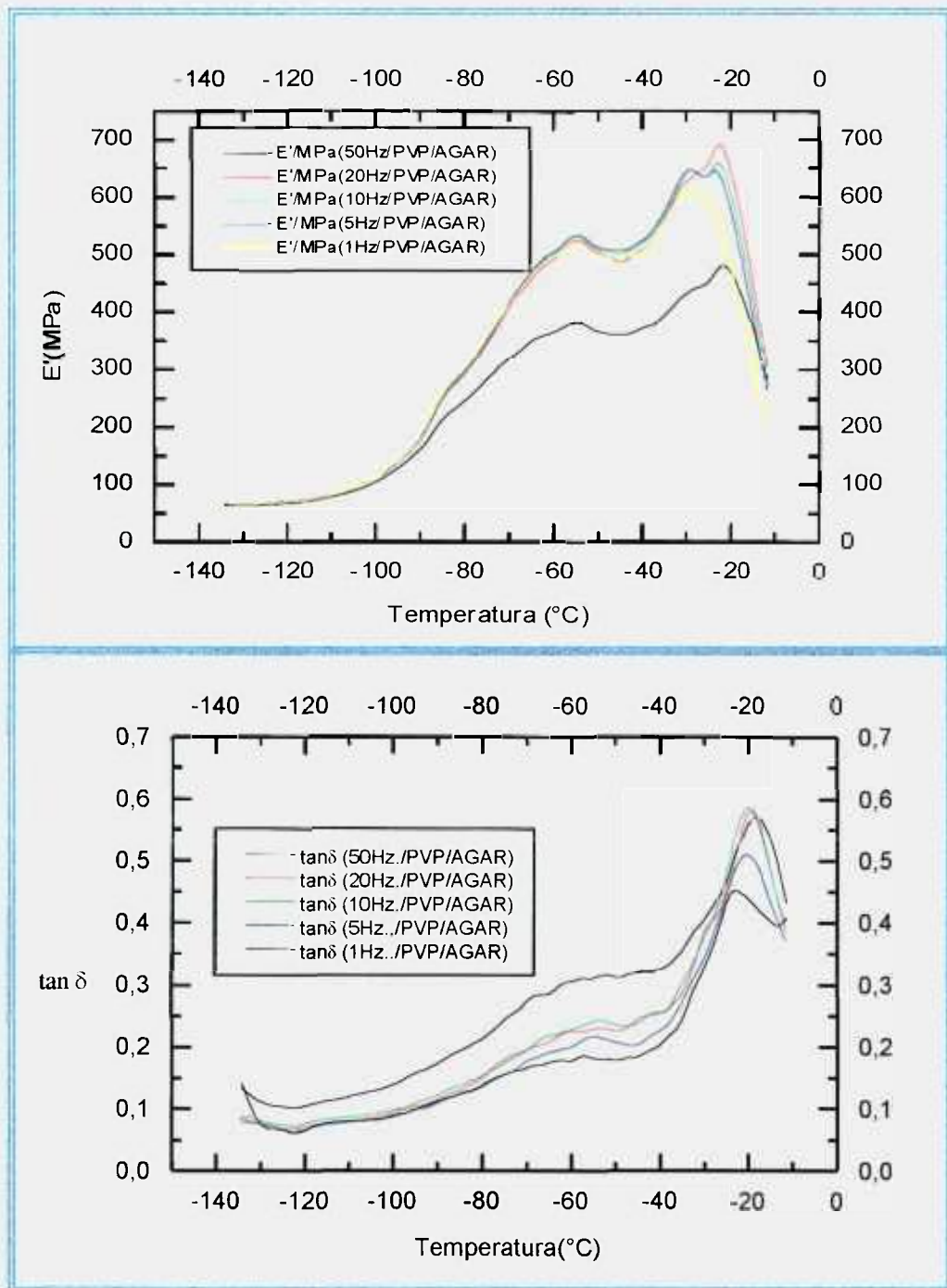


FIGURA 41 - Resistência à compressão em função da temperatura e frequência para o padrão [PVP(8%)+ ágar(0,8%)], irradiado com 25kGy.

1ª Fase(-130°C a 0°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

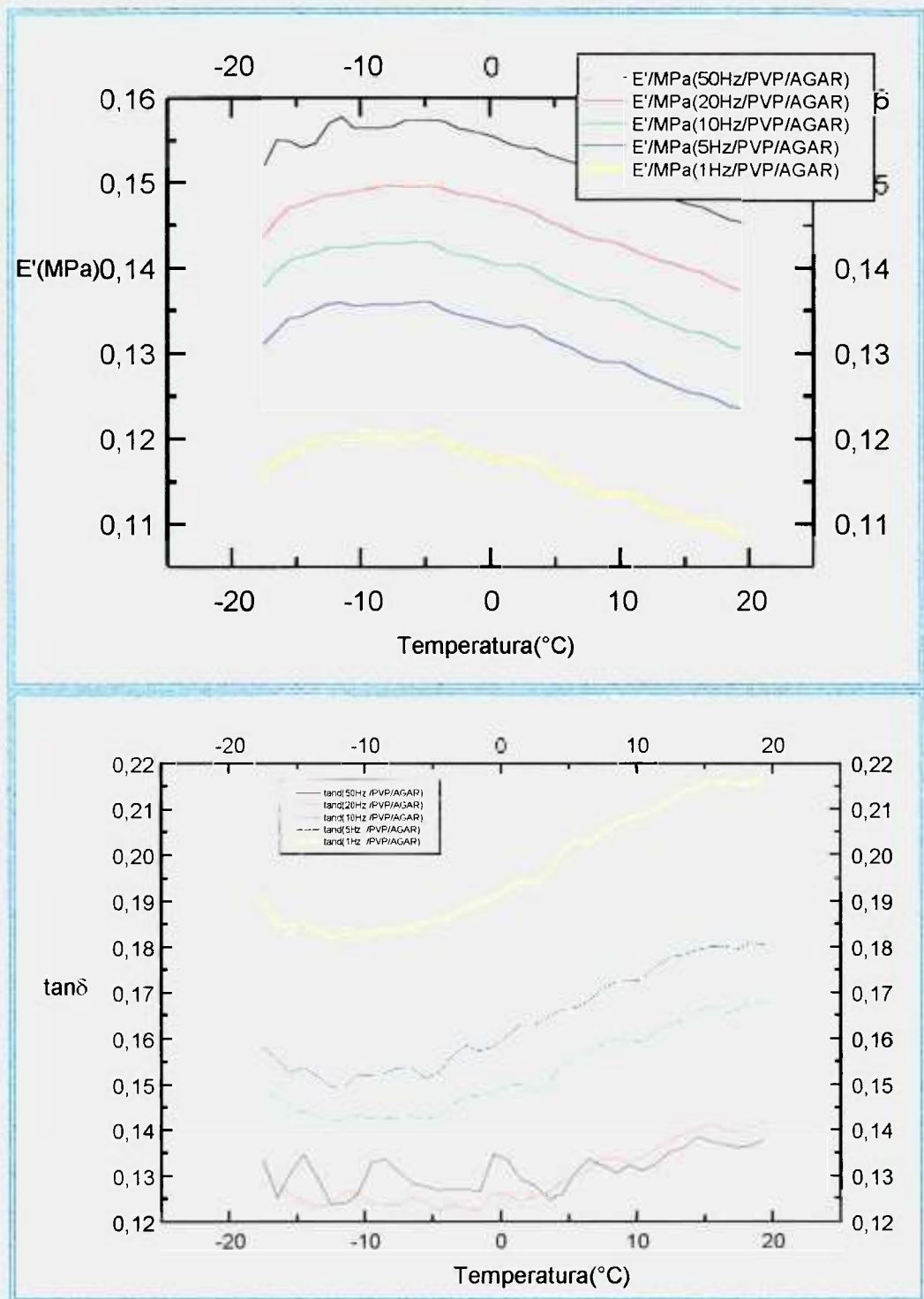


FIGURA 42 - Resistência à compressão em função da temperatura e frequência para o padrão PVP(8%)+ágar(0,8%), irradiado com 25kGy. 2ª Fase(-10°C a +70°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan\delta$)

Por meio dos resultados apresentados na Figura 41 (padrão [PVP(8%)+ ágar(0,8%)]) observa-se que:

- ◆ Houve um grande alargamento do pico (E' e $\tan \delta$), em relação a Figura 40 (padrão [PVP(8%)]), devido a presença do ágar;
- ◆ O módulo de armazenamento do sistema [PVP/ágar/água] aumenta lentamente a partir de -100°C , enquanto que para o sistema [PVP/água] é observado um aumento brusco a -50°C ;
- ◆ Os valores de E' a partir de -50°C , para o sistema [PVP/ágar/água], apresenta valores significativamente mais baixos do que os apresentados pelo sistema [PVP/água].

Observa-se que quantidade dez vezes menor de ágar em relação ao PVP causam mudanças de comportamento em grande magnitude. Estas constatações podem ser explicadas pela formação de uma nova rede polimérica de ágar que interpenetra a rede de PVP, pois o decréscimo de $\tan \delta$ indica uma maior dificuldade de mobilidade das cadeias poliméricas.

Em temperaturas maiores que 0°C (Figura 42) não foram observadas transições.

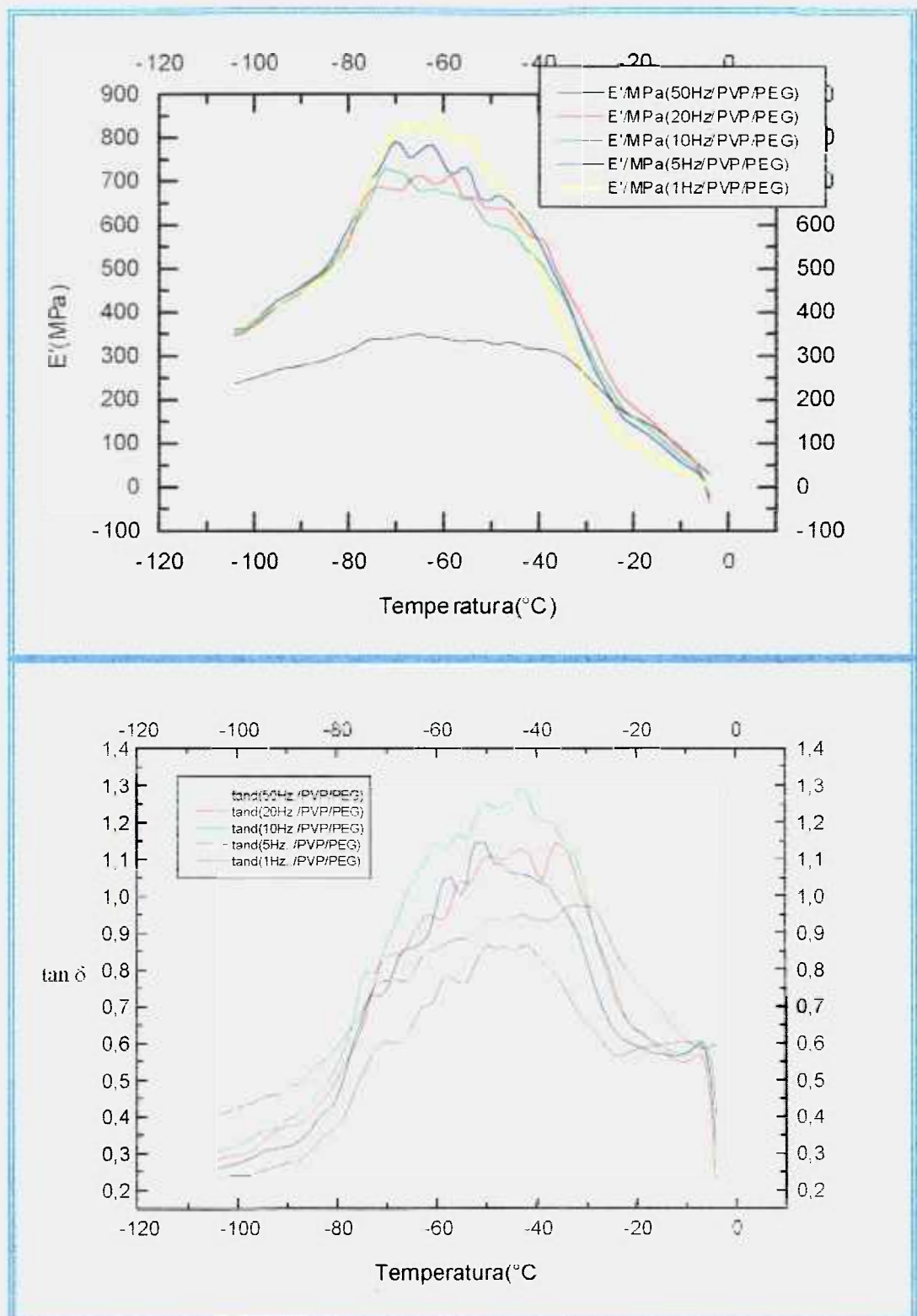


FIGURA 43 - Resistência à compressão em função da temperatura e frequência para o padrão [PVP(8%)+ PEG(3%)], irradiado com 25kGy.

1ª Fase (-130°C a 0°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

Os resultados obtidos por meio dos ensaios dinâmico-mecânicos para o padrão [PVP(8%) + PEG(3%)], apresentados na Figura 43, mostra um deslocamento na posição do pico, em relação a Figura 40 (padrão [PVP(8%)]), devido a presença do PEG.

Os valores obtidos de $\tan \delta$ para o padrão [PVP(8%) + PEG(3%)] são maiores que os valores obtidos para o padrão [PVP(8%)], e a temperatura da transição térmica diminuiu em cerca de 20°C mostrando que há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas devido ao efeito plastificante do PEG.

4.1.3.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DO TIPO C

As Figuras 44 a 50 mostram os resultados apresentados pelas membranas do tipo C.

As Figuras 44 e 45 são representativas do comportamento dos hidrogéis em função da frequência. Nelas estão apresentados os dados referentes as membranas do tipo C, com 8% de PVP irradiados com 25kGy. A Figura 44 é representativa da 1ª fase e a Figura 45 é representativa da 2ª fase. O comportamento relativo dos hidrogéis obtidos com outras concentrações de PVP e irradiados com outras doses é semelhante.

Figuras semelhantes a Figura 50 foram observadas para o comportamento dos hidrogéis obtidos com outras doses de irradiação, no intervalo de temperatura estudado +20 - +40°C. Estudou-se este intervalo pois corresponde a faixa de temperatura na qual a membrana deverá ser utilizada como curativo tópico.

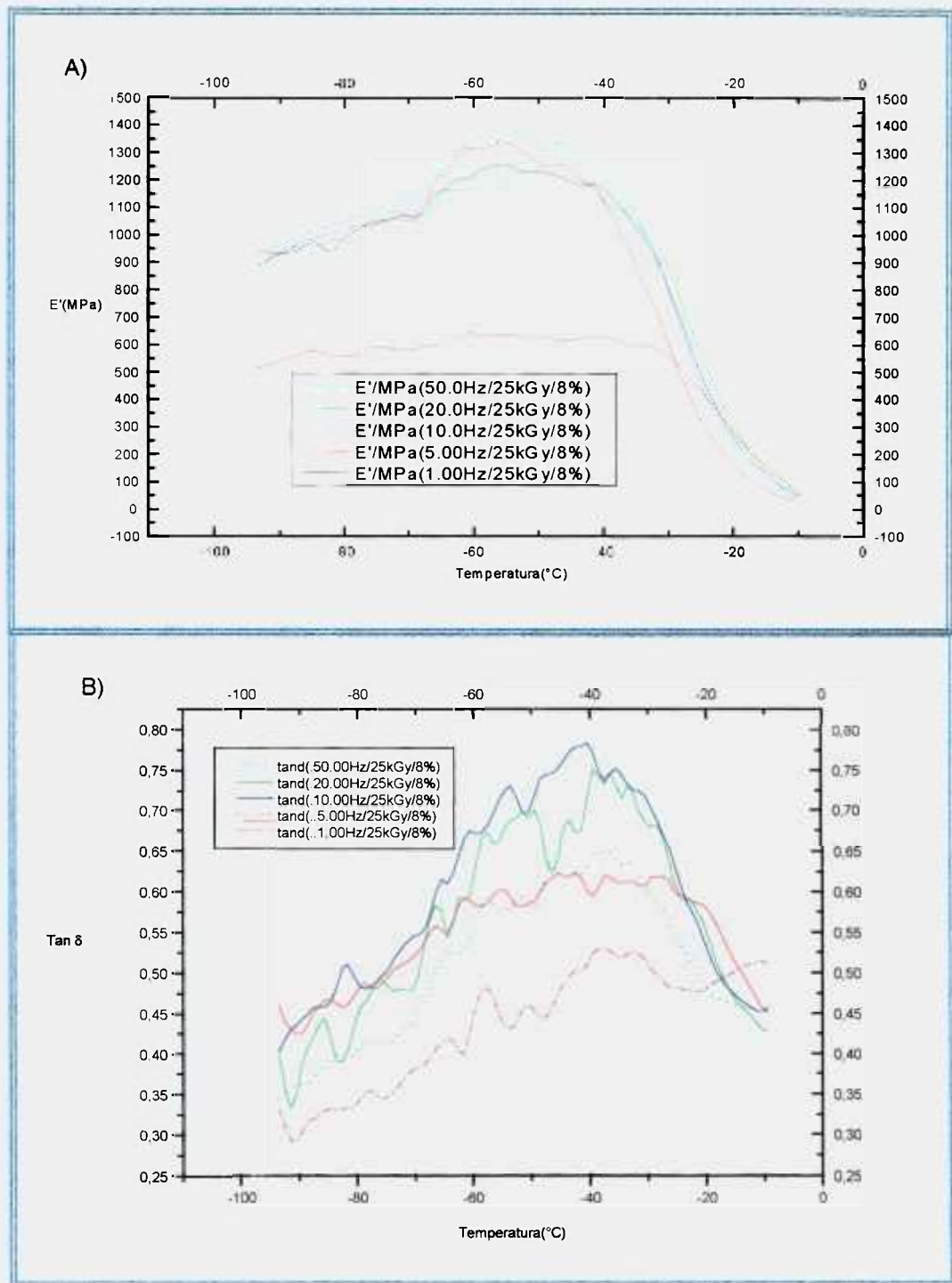


FIGURA 44 - Resistência à compressão em função da temperatura e frequência para membranas do tipo C, obtidas com 8% de PVP, irradiadas com 25kGy.

1ª Fase(-130 $^{\circ}$ C a 0 $^{\circ}$ C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento (tan δ)

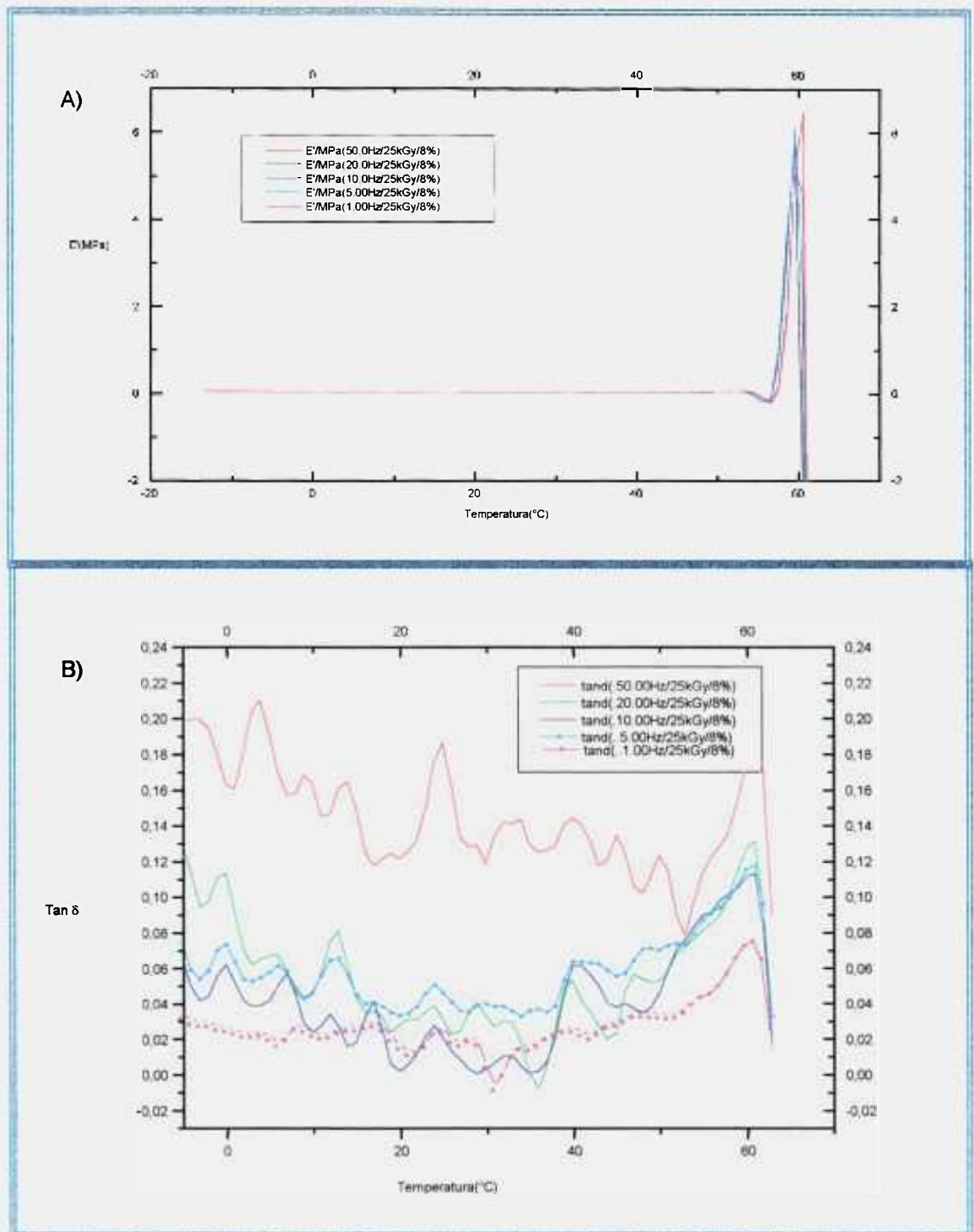


FIGURA 45 - Resistência à compressão em função da temperatura e frequência para membranas do tipo C, obtidas com 8% de PVP, irradiadas com 25kGy. 2ª Fase (-10°C a +70°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

A Figura 44 permite observar que a frequência de 50Hz mostra-se mais adequada, apresentando com maior precisão as transições térmicas dos hidrogéis nas condições impostas na 1ª fase do experimento.

Os altos valores de E' são atribuídos à água no estado sólido (gelo).

Observa-se, por meio da Figura 45, que não há variações significativas para os resultados obtidos para as condições impostas na 2ª fase do experimento.

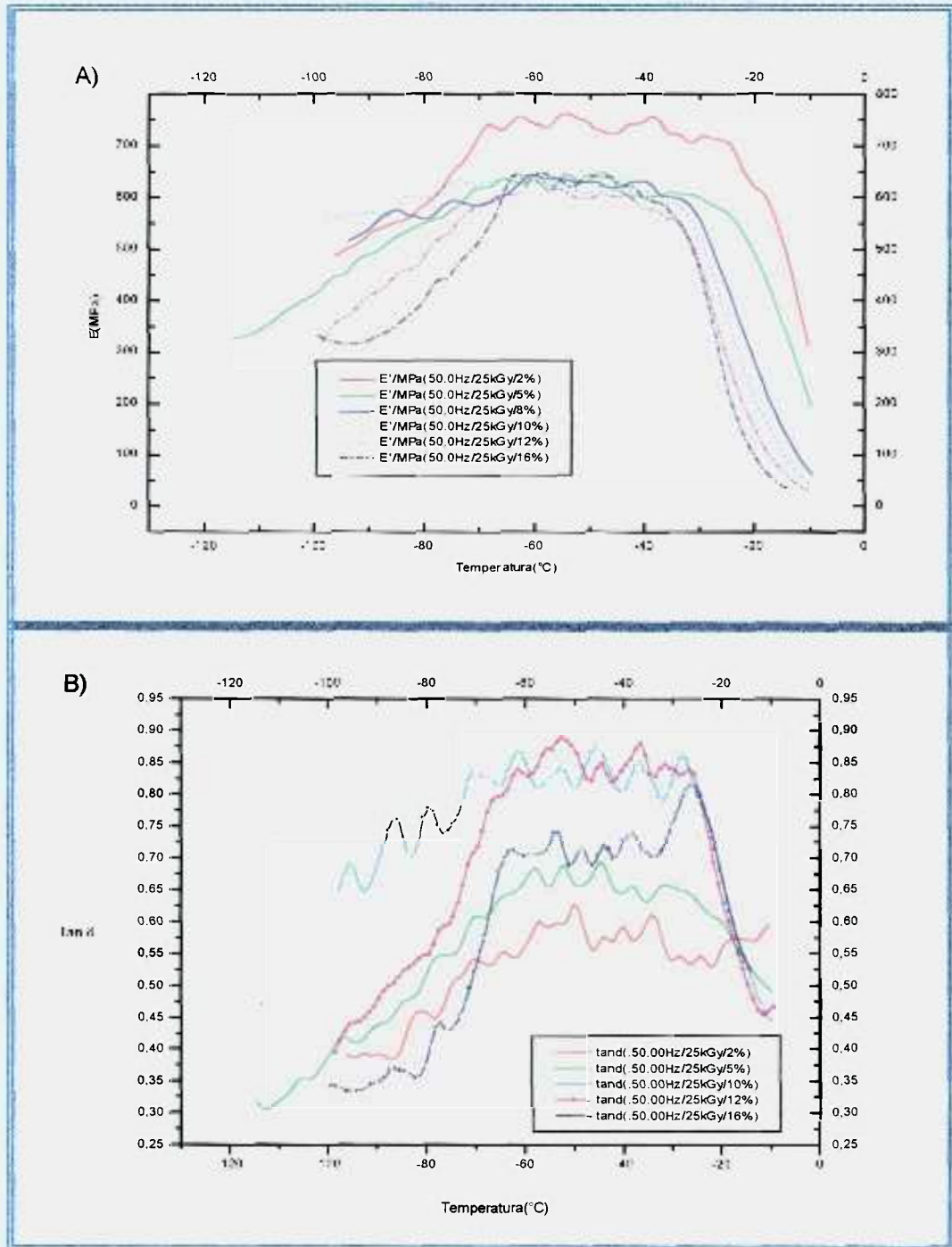


FIGURA 46 - Resistência à compressão em função da temperatura e concentração de PVP, na frequência de 50Hz para membranas do tipo C, irradiadas com 25kGy. 1ª Fase (-130°C a 0°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

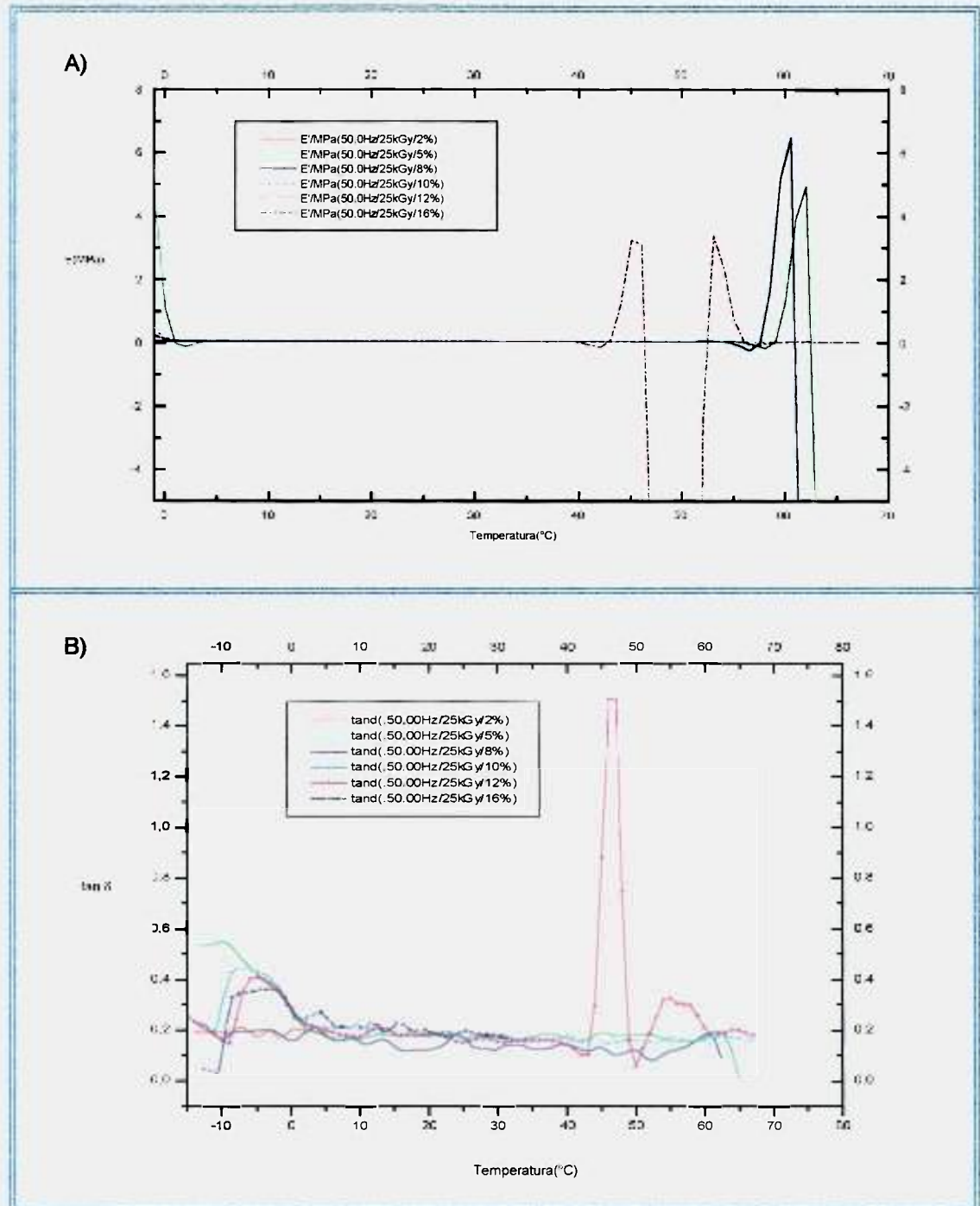


FIGURA 47 - Resistência à compressão em função da temperatura e concentração de PVP, na frequência de 50Hz para membranas do tipo C, irradiadas com 25kGy. 2ª Fase (-10°C a +70°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento (tan δ)

A Figura 46 permite observar que:

- ◆ A faixa de temperatura correspondente ao pico no módulo de armazenamento E' é deslocada para valores menores quanto maior for a concentração de PVP;

Os comportamentos observados podem ser explicados pela diminuição do efeito da água e conseqüente aumento do efeito do PVP nesta faixa de temperatura.

Com o decréscimo da concentração de água há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, ou seja, a baixas temperaturas não há uma influência efetiva das ligações cruzadas sobre $\tan \delta$.

Por meio da Figura 47 observa-se que a membrana perde a sua capacidade de resposta ao ensaio na faixa de temperatura entre 55°C e 60°C.

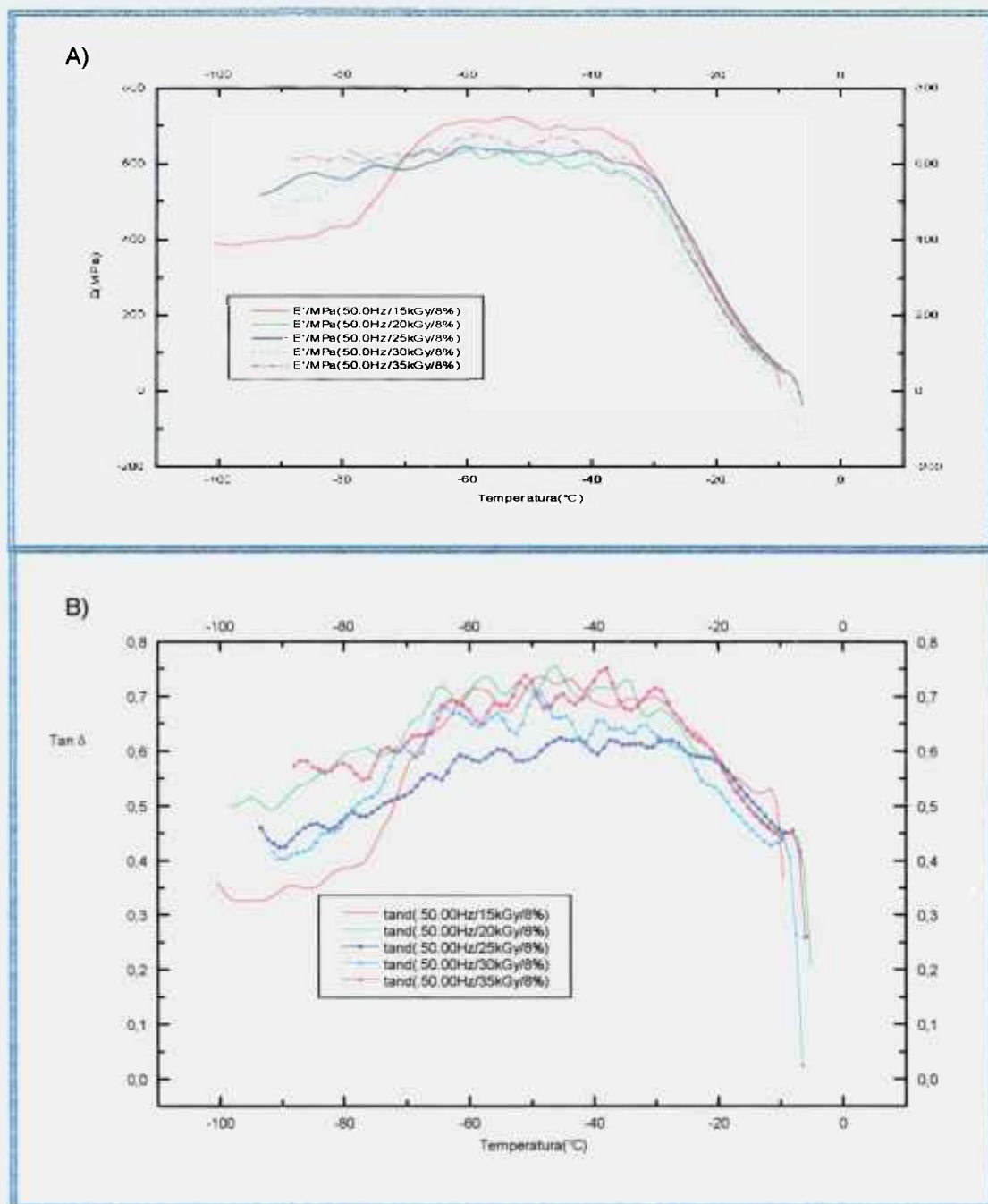


FIGURA 48 - Resistência à compressão em função da temperatura e da dose, na frequência de 50Hz para membranas do tipo C, obtidas com 8% de PVP. 1ª Fase (-130 a 0°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

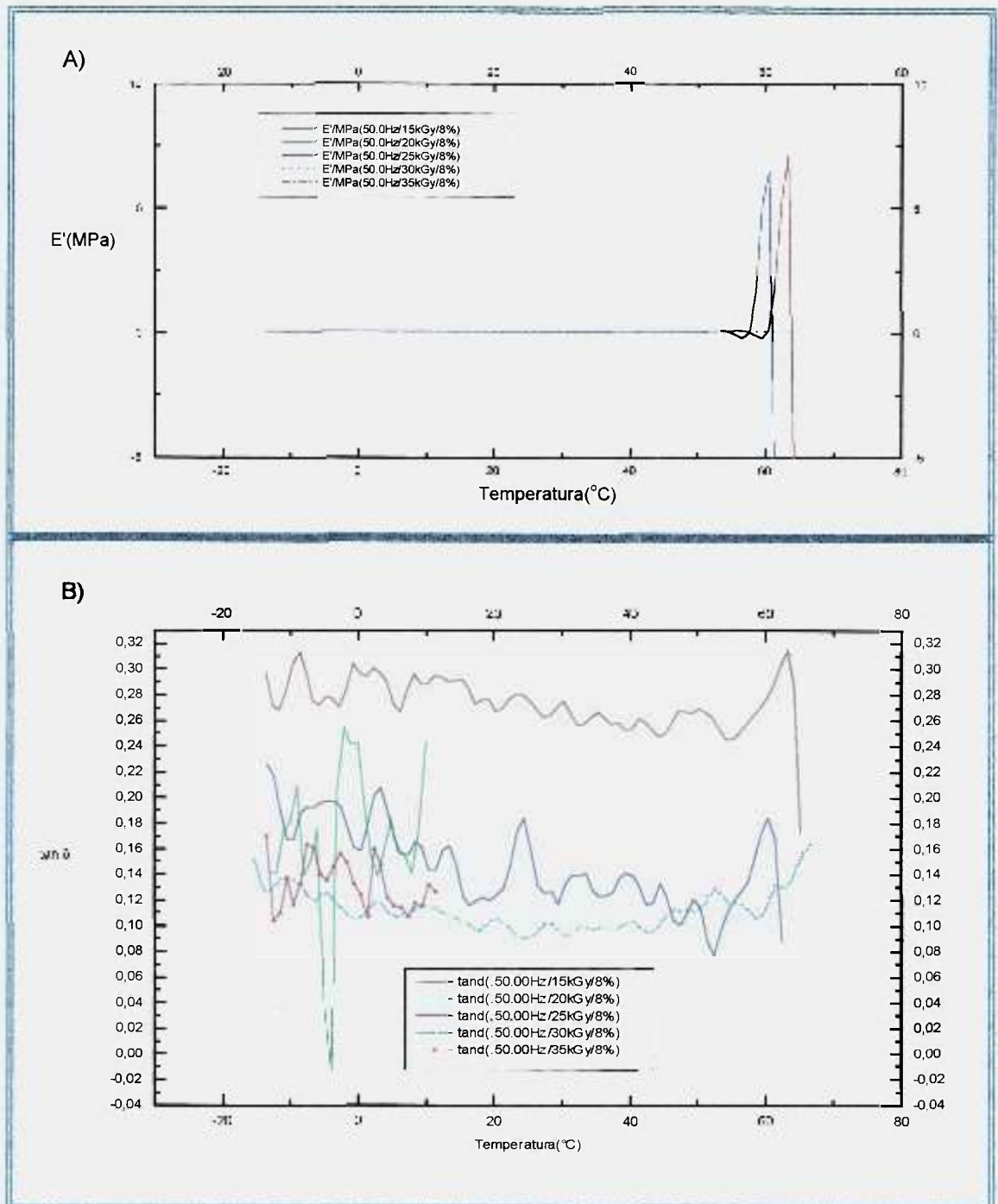


FIGURA 49 - Resistência à compressão em função da temperatura e da dose, na frequência de 50Hz para membranas do tipo C, obtidas com 8% de PVP. 2ª Fase (-10°C a +70°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

Por meio da Figura 48 observa-se que não há variações significativas tanto no módulo de armazenamento E' , como no amortecimento $\tan \delta$, com o aumento da dose de irradiação, na faixa de temperatura estudada (-130°C a 0°C), pois a fração polimérica do sistema é a mesma em todas as amostras.

Por meio da Figura 49 observa-se que não há variações significativas no módulo de armazenamento E' , enquanto $\tan \delta$ diminui com o aumento da dose de irradiação, devido ao efeito do aumento da densidade de ligações cruzadas com a dose, que é significativo nesta faixa de temperatura (-10°C a $+70^{\circ}\text{C}$).

Observa-se, por meio da Figura 49, que não ocorre variação na faixa de temperatura de colapso da membrana (temperatura onde a membrana perde sua capacidade de resposta) com o aumento da dose.

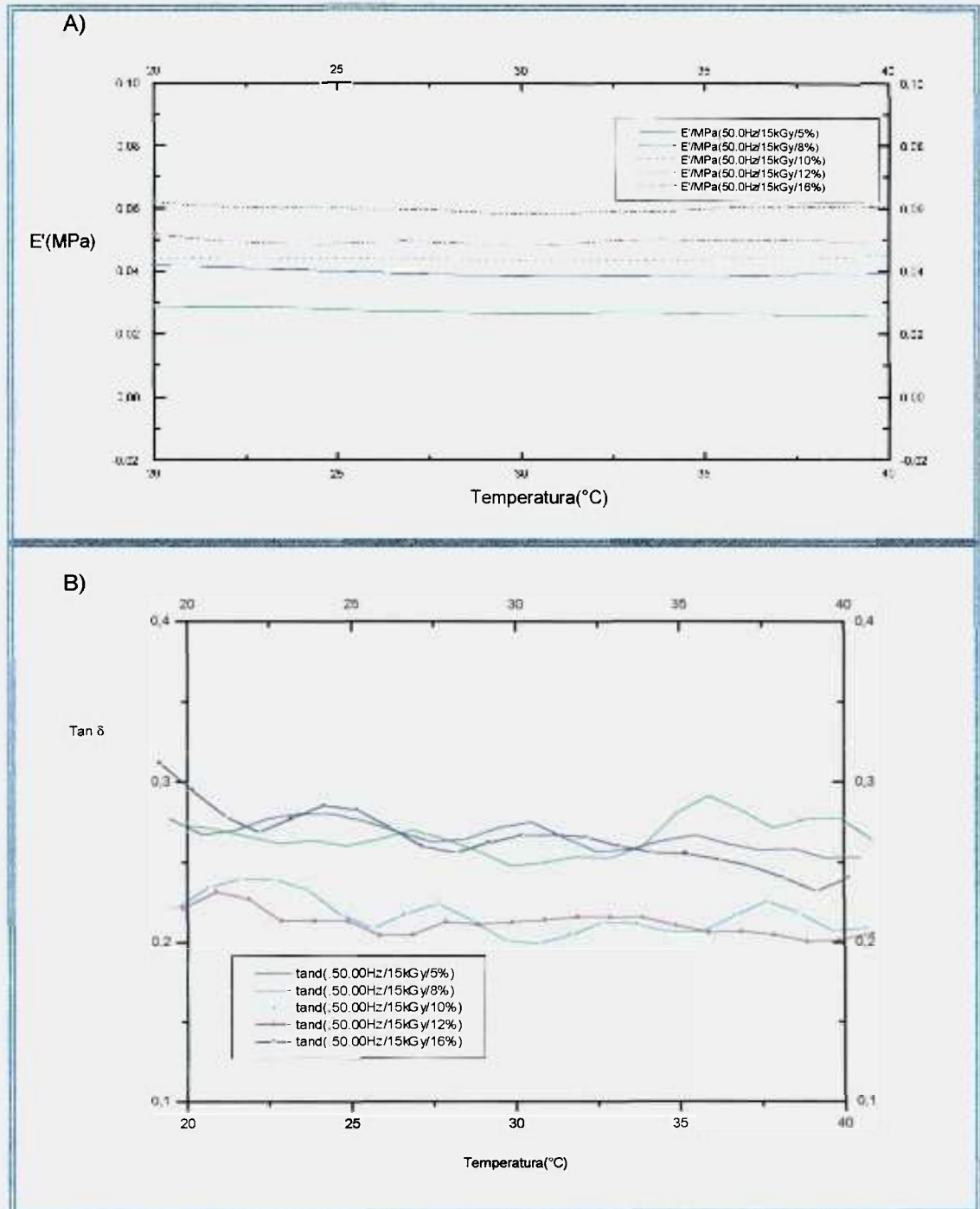


FIGURA 50 - Resistência à compressão em função da temperatura e concentração de PVP, na frequência de 50Hz para membranas do tipo C, irradiadas com 15kGy. 2ª Fase (+20°C a +40°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

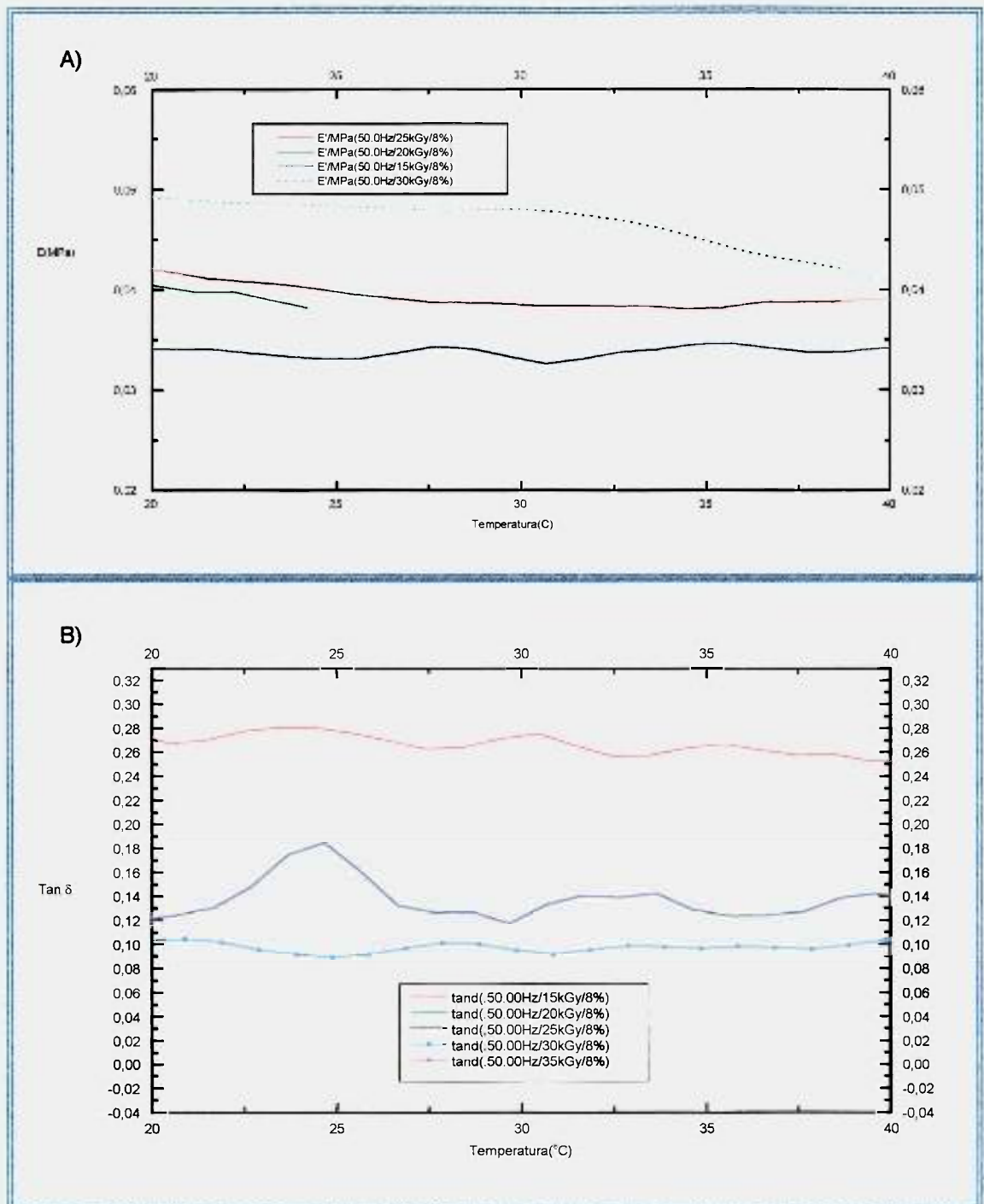


FIGURA 51 - Resistência à compressão em função da temperatura e da dose, na frequência de 50Hz para membranas do tipo C, obtidas com 8% de PVP. 2ª Fase (+20°C a +40°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

Os resultados obtidos por meio dos ensaios dinâmico-mecânicos tipo compressão, para as membranas do tipo C, indicam que há um aumento nos valores de resistência à compressão com o aumento da concentração de PVP e da dose de irradiação, na faixa de interesse entre 20 e 40°C, Figuras 50 e 51. Este aumento nos valores de resistência à compressão é devido, provavelmente, ao aumento de ligações cruzadas provocado pelo o aumento da concentração de PVP e do aumento da dose de irradiação; e o aumento ocasionado pelo próprio PVP.

4.1.3.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MEMBRANAS DO TIPO D

As Figuras 52 a 54 mostram os resultados apresentados pelas membranas do tipo D.

Os resultados obtidos por meio dos ensaios dinâmico-mecânicos tipo compressão, para as duas fases do experimento, -130°C a 0°C e -10°C a +70°C, mostraram-se semelhantes aos observados para as membranas do tipo C.

Nas membranas do tipo D a tendência dos resultados são mais evidentes devido a técnica de preparação das amostras (concentração de hidrogéis), pela qual se obtém hidrogéis mais homogêneos.

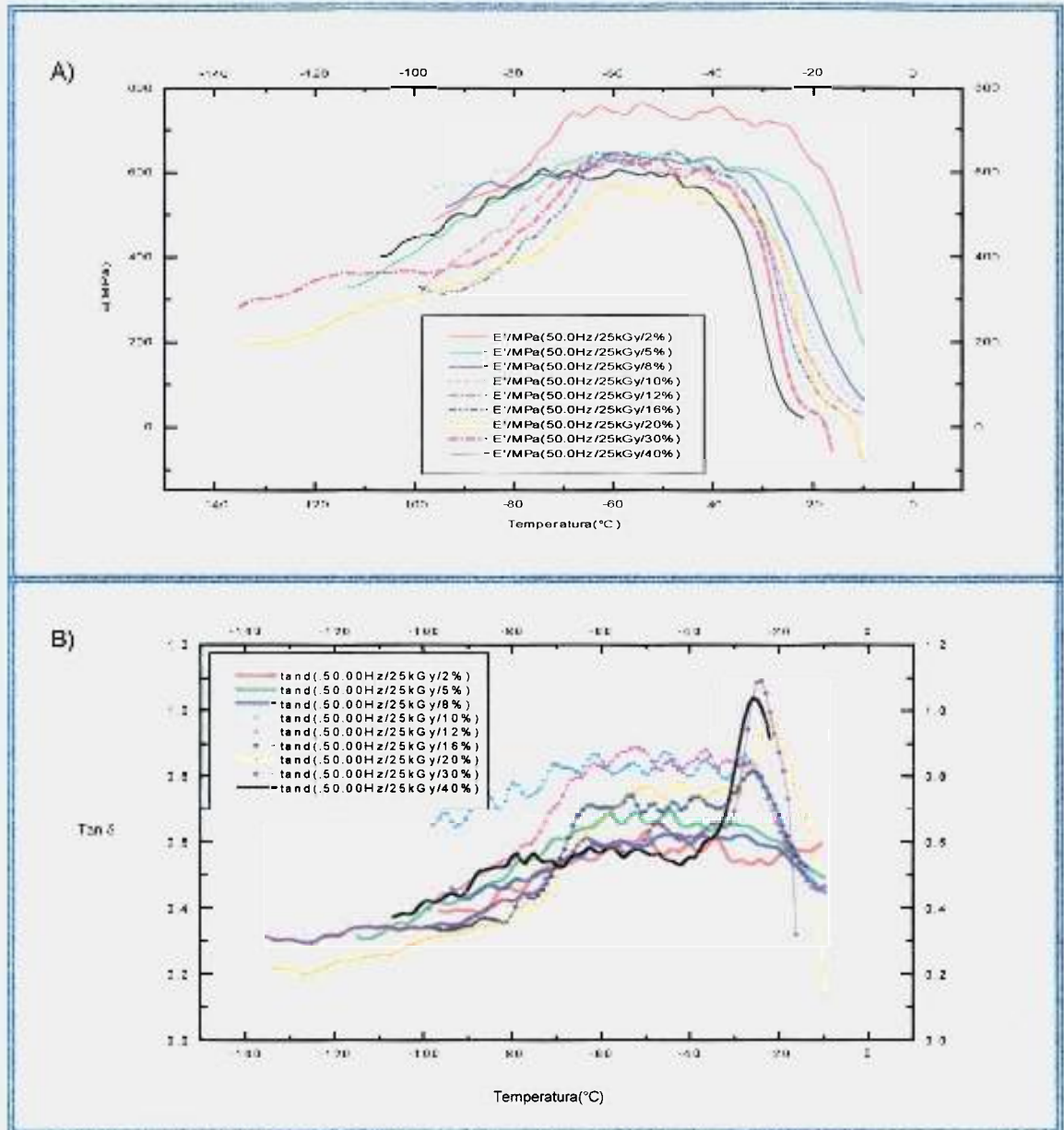


FIGURA 52 - Resistência à compressão em função da temperatura e concentração de PVP, na frequência de 50Hz para membranas do tipo D, irradiadas com 25kGy. 1ª Fase (-130°C a 0°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

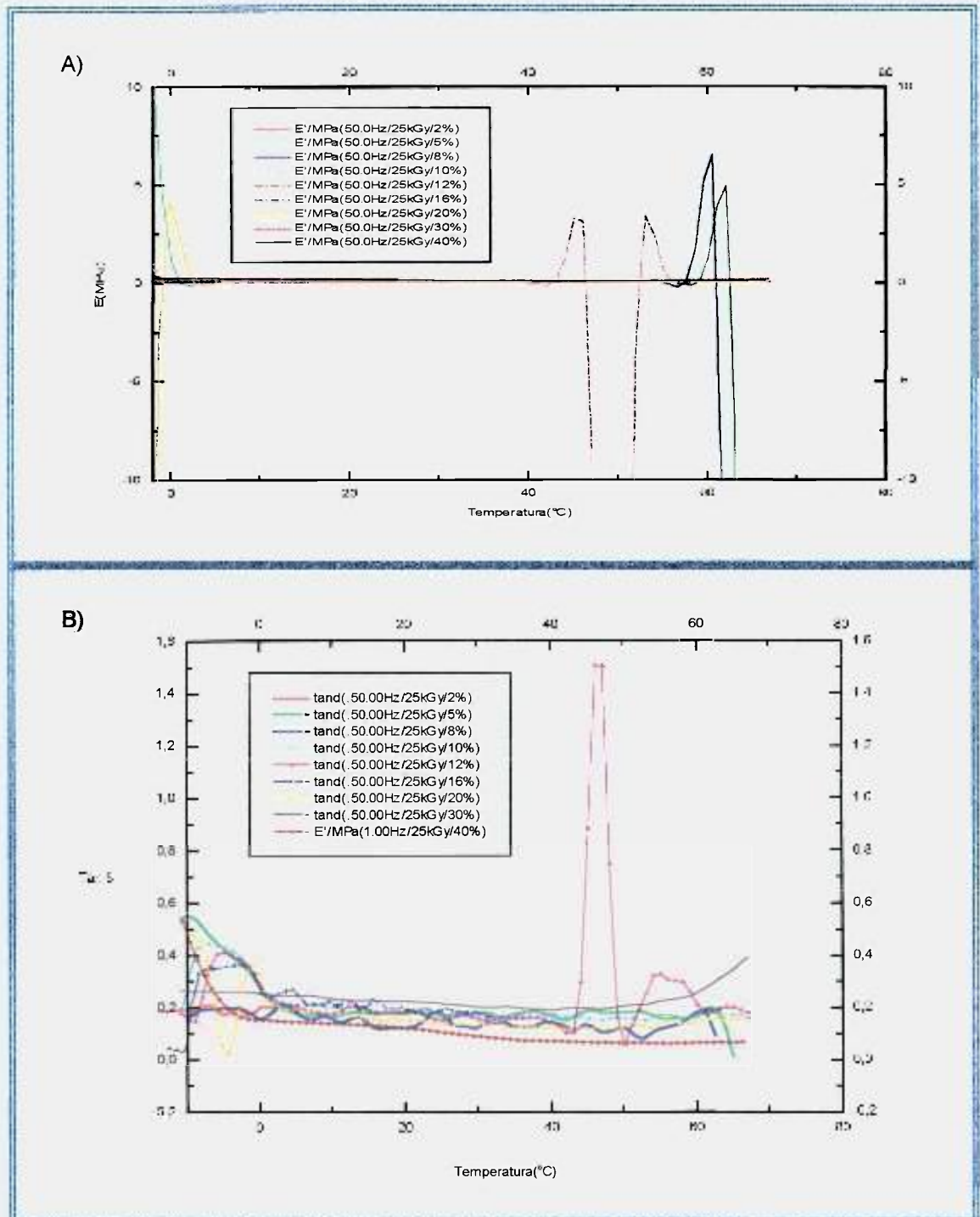


FIGURA 53 - Resistência à compressão em função da temperatura e concentração de PVP, na frequência de 50Hz para membranas do tipo D, irradiadas com 25kGy. 2ª Fase (-10°C a +70°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento ($\tan \delta$)

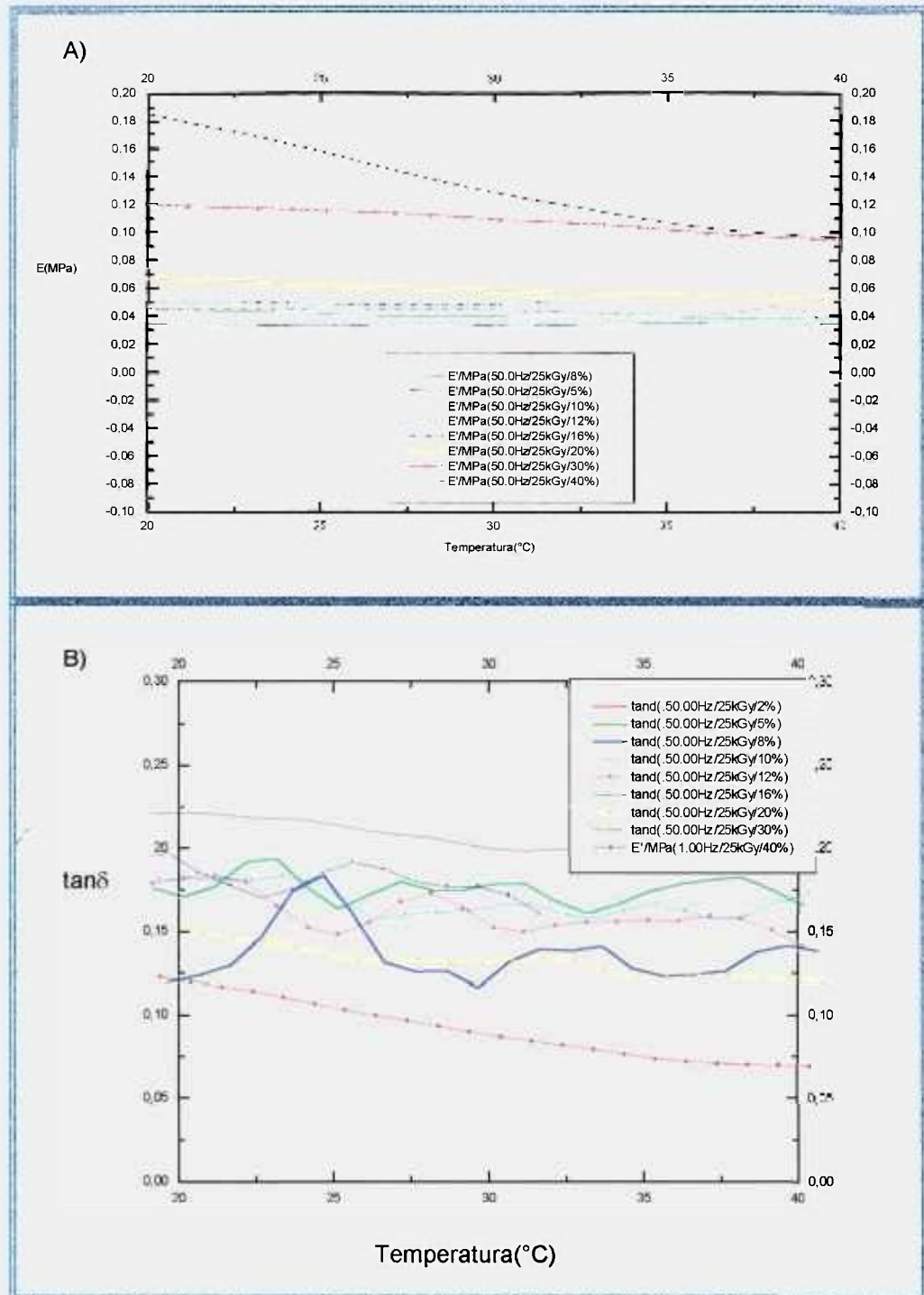


FIGURA 54 - Resistência à compressão em função da temperatura e concentração de PVP, na frequência de 50Hz para membranas do tipo D, irradiadas com 25kGy. 2ª Fase (+20°C a +40°C).

A) Módulo de estocagem ou armazenamento (E')

B) Fator de perda ou amortecimento (tanδ)

4.2 DESIDRATAÇÃO

4.2.1 DESIDRATAÇÃO DAS MEMBRANAS EM FUNÇÃO DO TEMPO

A desidratação em função do tempo foi acompanhada para as membranas do tipo C, obtidas nas doses de 15, 25 e 35kGy.

Os resultados por meio de balança analítica, estão apresentados nas Tabelas XXI a XXIII e nas Figuras 55 a 57.

TABELA XXI - Variação da porcentagem de desidratação com o tempo para membranas Tipo C, obtidas com dose de 15kGy.

TEMPO (DIAS)	% DE DESIDRATAÇÃO					
	2% de PVP	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
7	0,24±0,01	0,25±0,01	0,32±0,02	0,37±0,02	0,26±0,01	0,31±0,02
14	1,02±0,05	0,99±0,08	0,99±0,08	1,17±0,08	0,87±0,04	1,07±0,07
21	2,36±0,13	2,23±0,16	2,23±0,18	2,59±0,17	2,01±0,11	2,29±0,14
30	4,65±0,33	4,43±0,31	4,45±0,31	4,49±0,22	4,02±0,28	4,54±0,38
60	12,07±0,97	12,63±0,97	13,50±0,88	12,49±0,62	13,75±1,10	11,55±0,81
90	14,94±0,97	15,09±0,91	15,69±1,02	15,57±1,24	16,57±1,08	14,56±1,02
120	18,84±1,32	19,92±1,39	20,15±1,51	19,67±1,28	19,49±1,36	20,35±1,22
150	22,29±1,45	24,57±1,60	24,58±1,47	24,78±1,59	23,77±1,55	25,17±1,26
180	29,67±1,48	31,58±1,58	31,83±2,23	31,41±1,88	30,93±1,55	32,87±1,80
210	35,67±1,78	36,51±2,37	35,34±2,30	37,19±3,16	36,85±2,95	38,54±2,59
240	43,82±3,42	44,92±2,69	45,15±2,26	44,67±3,13	44,49±3,11	45,35±3,40
270	60,39±3,92	61,37±3,37	61,43±3,38	60,93±4,26	60,08±4,81	61,97±4,03
300	71,98±4,68	73,76±3,69	69,92±5,94	69,51±5,21	68,42±5,47	67,01±4,35

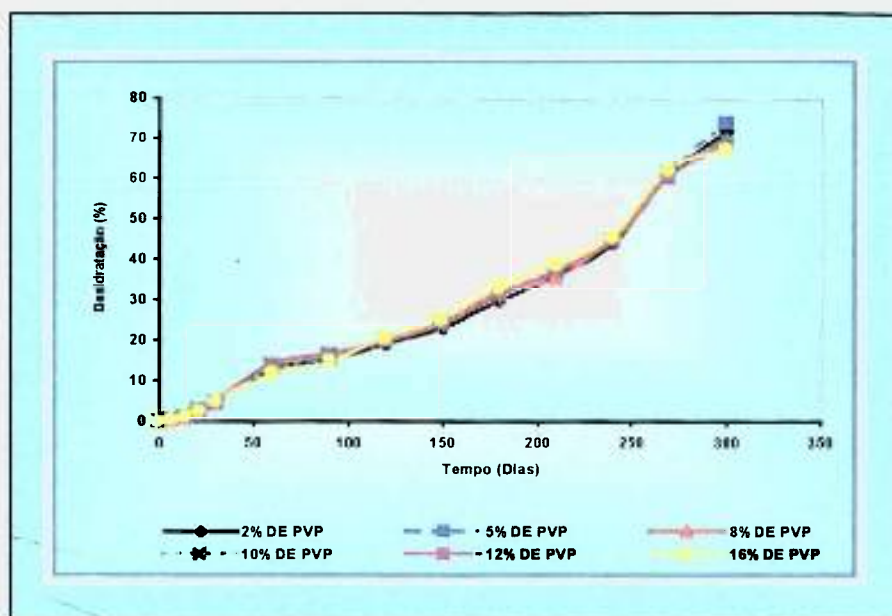


FIGURA 55 - Variação da porcentagem de desidratação com o tempo para membranas do tipo C, irradiadas com dose de 15kGy.

TABELA XXII - Variação da porcentagem de desidratação com o tempo para membranas Tipo C, obtidas com dose de 25kGy.

TEMPO (DIAS)	% DE DESIDRATAÇÃO					
	2% de PVP	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
7	0,35±0,02	0,36±0,02	0,42±0,03	0,48±0,03	0,37±0,02	0,42±0,03
14	1,42±0,07	1,13±0,06	0,86±0,05	1,34±0,07	0,88±0,06	1,45±0,08
21	2,41±0,13	2,36±0,16	1,95±0,10	2,73±0,17	2,32±0,16	2,61±0,16
30	3,43±0,24	3,59±0,21	3,20±0,22	3,98±0,26	3,78±0,17	4,12±0,28
60	6,08±0,24	7,28±0,36	5,59±0,36	7,09±0,46	6,60±0,36	7,42±0,41
90	12,17±0,54	14,63±0,80	12,70±0,63	14,28±0,86	14,99±0,75	18,21±1,18
120	18,12±1,35	20,54±1,44	21,55±1,07	22,30±1,89	25,05±1,63	29,41±1,76
150	23,99±1,20	26,92±2,15	28,02±2,24	29,58±2,07	30,55±1,53	37,72±2,45
180	33,13±1,82	31,05±2,02	33,63±2,18	36,10±2,53	34,92±1,57	44,61±3,34
210	41,00±2,87	37,37±2,61	41,04±2,67	42,63±3,19	43,47±2,61	51,82±2,08
240	53,16±3,18	47,05±3,01	50,84±2,54	52,39±2,09	51,13±3,07	58,71±4,40
270	66,15±3,64	63,69±3,18	62,52±5,00	62,79±4,71	62,03±4,34	62,38±3,43
300	74,34±5,92	70,55±3,52	72,55±4,71	72,67±5,81	69,03±4,83	70,54±4,23

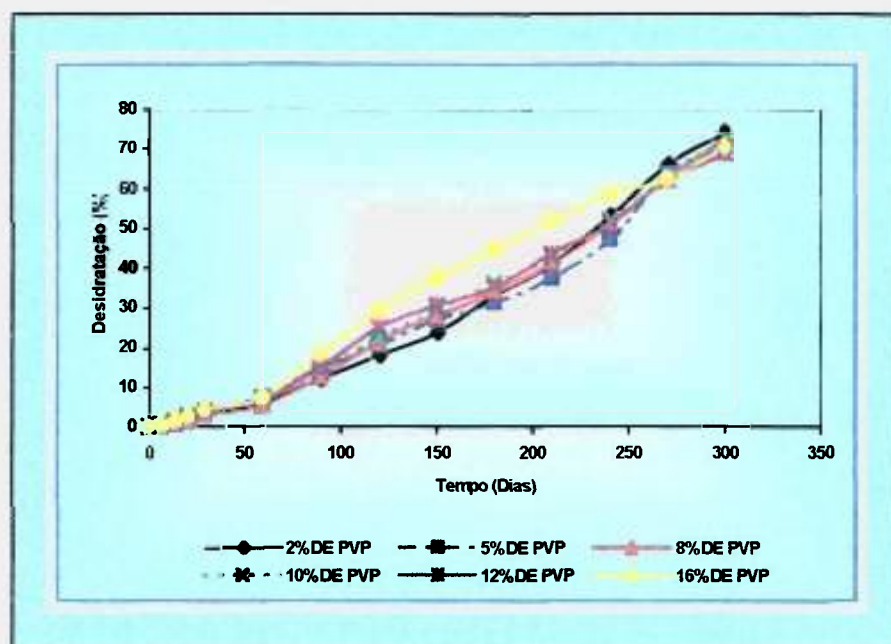


FIGURA 56 - Variação da porcentagem de desidratação com o tempo para membranas do tipo C, irradiadas com dose de 25kGy.

TABELA XXIII - Variação da porcentagem de desidratação com o tempo para membranas Tipo C, obtidas com dose de 35kGy.

TEMPO (DIAS)	% DE DESIDRATAÇÃO					
	2% de PVP	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
7	0,37±0,02	0,41±0,03	0,43±0,03	0,47±0,02	0,41±0,03	0,44±0,02
14	1,48±0,10	0,96±0,05	1,26±0,10	1,19±0,05	1,20±0,084	1,52±0,11
21	2,53±0,16	2,47±0,21	2,14±0,15	2,35±0,12	2,33±0,16	2,54±0,21
30	5,14±0,21	5,02±0,42	4,33±0,26	4,76±0,26	4,56±0,48	4,96±0,35
60	15,57±0,70	13,62±0,88	13,11±0,72	14,33±1,00	13,50±0,81	14,64±0,88
90	25,71±1,02	19,57±1,37	19,27±1,26	23,08±1,27	21,06±1,37	20,60±1,24
120	28,76±1,44	21,81±1,09	20,72±1,35	25,58±1,66	23,28±1,51	24,05±1,08
150	32,47±2,11	28,62±2,00	24,71±1,86	28,95±2,03	27,25±2,18	26,24±1,31
180	44,63±2,78	34,98±2,97	31,90±1,94	36,67±2,20	39,56±1,98	33,05±2,15
210	53,63±4,02	43,51±2,83	40,24±1,83	41,84±2,43	48,08±2,40	37,61±1,88
240	64,49±4,83	55,25±3,59	47,96±2,88	49,51±4,36	55,02±3,58	43,87±2,41
270	73,39±3,68	66,69±3,33	58,92±4,12	60,51±3,93	64,93±4,54	63,03±4,10
300	75,33±4,14	73,49±5,14	70,01±4,56	71,54±5,01	69,36±4,53	71,40±5,71

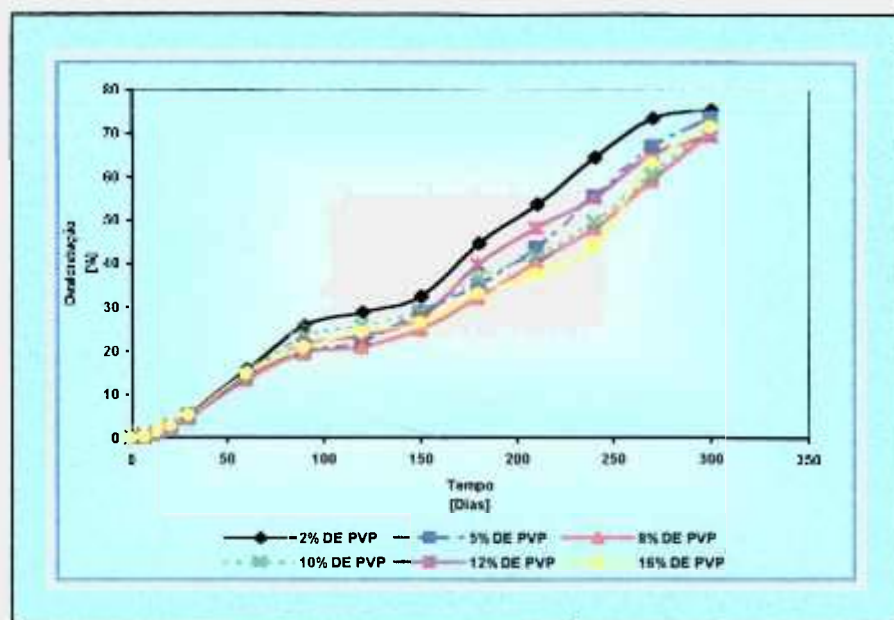


FIGURA 57 - *Varição da porcentagem de desidratação com o tempo para membranas do tipo C, irradiadas com dose de 35KGy.*

Por meio dos experimentos observou-se que:

- ◆ Praticamente não há variação no comportamento de desidratação das diferentes membranas estudadas, nas condições investigadas, para uma mesma dose de irradiação;
- ◆ Para o mesmo período de desidratação, há um pequeno aumento na porcentagem de desidratação, da ordem de 1 a 3%, com o aumento da dose de irradiação, para uma dada concentração de PVP.

4.2.2- DESIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA COM ARRASTE DE AR

A desidratação isotérmica, com arraste de ar, foi acompanhada em função do tempo para as membranas do tipo C, obtidas nas doses de 15, 20, 25, 30 e 35kGy, por meio de termobalança^[85].

A Figura 58 é representativa das outras doses, já que não se observam variações de comportamento entre as curvas obtidas com membranas irradiadas com diferentes doses.

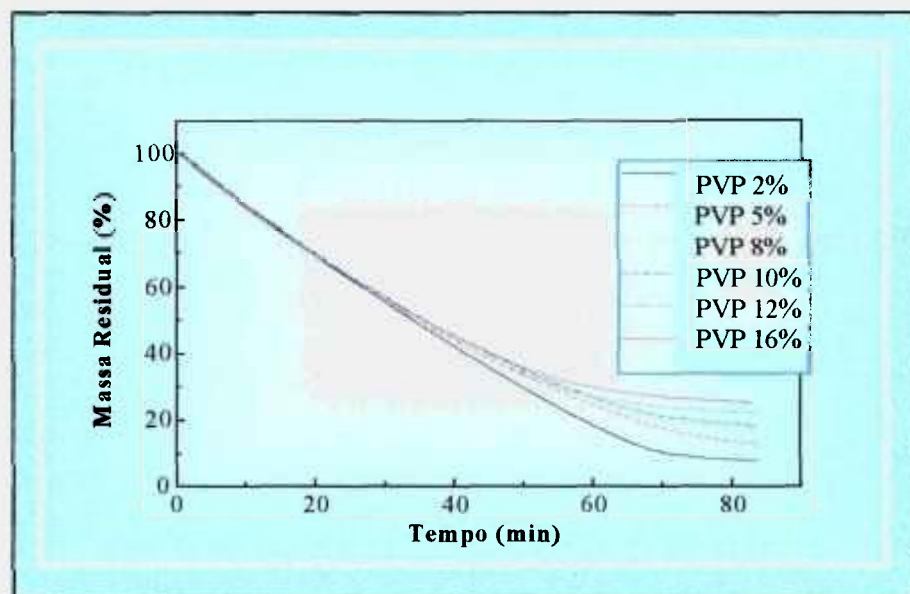


FIGURA 58 -Desidratação isotérmica (37°C) das membranas obtidas com 0,8% de ágar e 3% de PEG para diferentes concentrações de PVP irradiadas na dose de 30kGy.

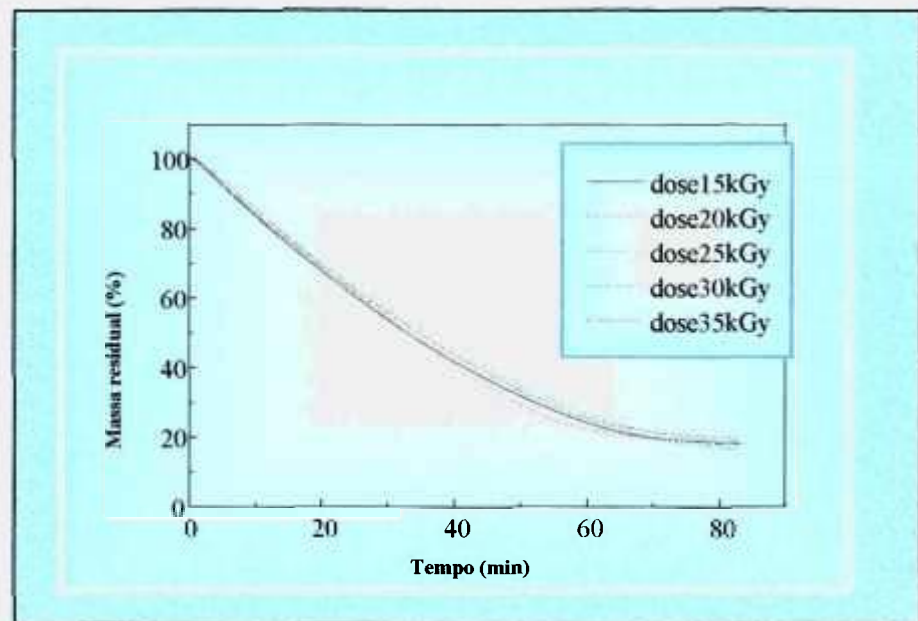


FIGURA 59 -Desidratação isotérmica (37°C) das membranas do tipo C obtidas com 10% de PVP e irradiadas nas doses de 15, 20, 30 e 35kGy.

Por meio dos experimentos observou-se que não há variação no comportamento de desidratação das diferentes membranas estudadas, nas condições investigadas.

As massas residuais apresentadas nas curvas da Figura 58 são proporcionais à quantidade de PVP presente nas membranas e, aparentemente, não estão relacionadas com a retenção de água na rede.

O objetivo do estudo era verificar se alterações de composição dos hidrogéis ou da dose de radiação interferem no comportamento de desidratação das membranas quando em contato com a pele humana, permitindo variar seu tempo de vida útil. Entretanto como demonstrado pelas Figuras 58 e 59 a desidratação na faixa de interesse de uso como

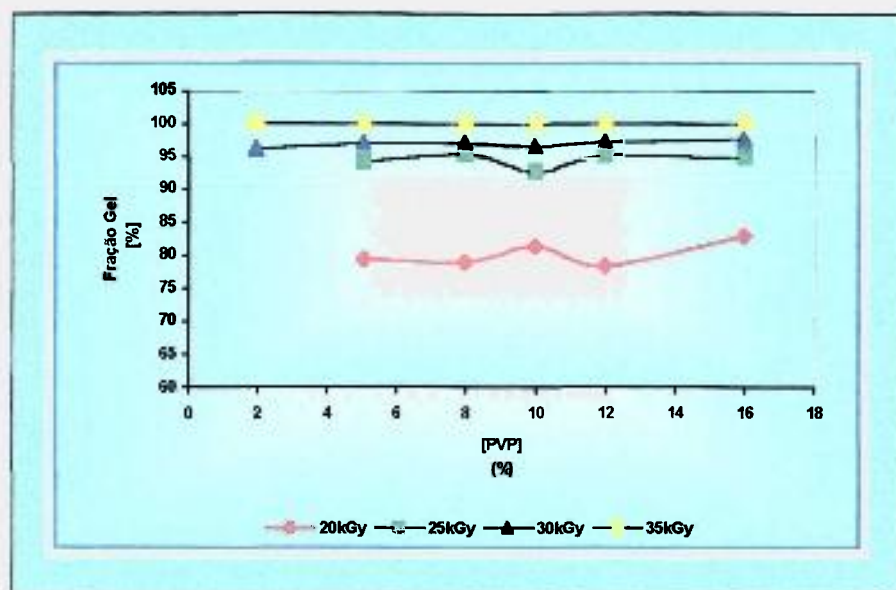


FIGURA 60 - Fração gel em função da concentração de PVP e da dose para membranas do tipo C.

TABELA XXV - Fração gel em função da dose para membranas contendo 8% de PVP, 0,8% de ágar e 3% de PEG.

DOSE (kGy)	FRAÇÃO GEL (%)
0,28	8,50±0,25
1,0	15,80±0,32
5,0	36,90±0,73
10,0	67,88±1,01
15,0	73,64±0,88
20,0	78,83±1,21
25,0	95,26±1,14
30,0	96,87±1,16
35,0	100,00
50,0	100,00
100,0	100,00

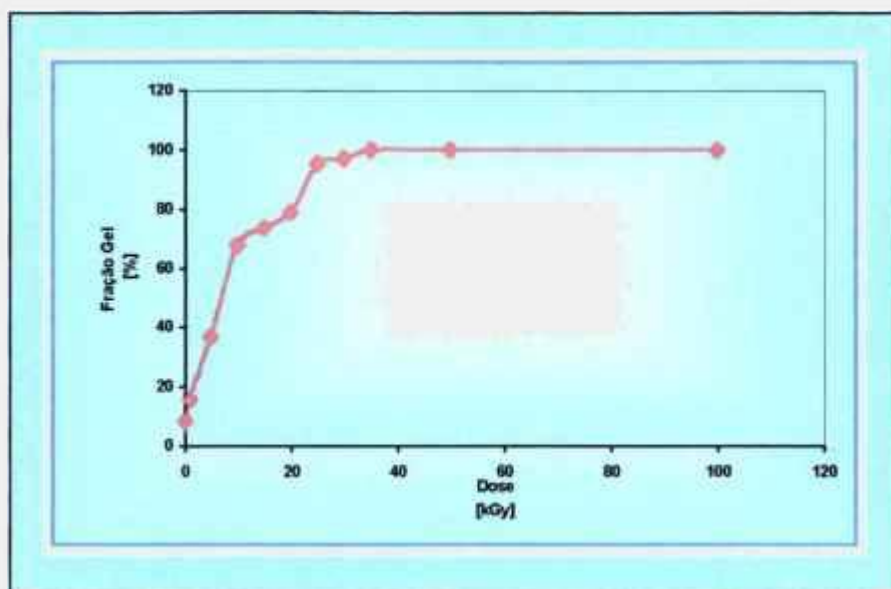


FIGURA 61 - Fração gel em função da dose para membranas contendo 8% de PVP, 0,8% de ágar e 3% de PEG.

As curvas apresentadas nas Figuras 60 e 61 permitem concluir que quanto maior a dose, maior é a fração gel até 30kGy. Em amostras irradiadas com doses mais altas, não se observa alteração dos valores de fração gel, mostrando que praticamente todo o PVP está fazendo parte da rede insolúvel.

Mesmo em doses muito mais altas que a necessária para formar 100% de gel não se observa aumento de massa que indique reação com PEG.

A Figura 60 mostra que praticamente não há variação da fração gel para amostras com diferentes concentrações de PVP, irradiadas com a mesma dose.

4.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA ("SWELLING")

4.4.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA MEMBRANAS DO TIPO C

Foi determinada a absorção de água para as membranas do tipo C obtidas nas doses de irradiação de 15, 20, 25, 30 e 35kGy.

A absorção de água foi determinada para as membranas úmidas, após 7 dias de terem sido irradiadas, para as membranas secas em estufa a 35°C e para as suas frações gel.

4.4.1.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA MEMBRANAS DO TIPO C, ÚMIDAS

A capacidade de intumescimento das membranas do tipo C úmidas (não desidratadas) está representada nas Tabelas XXVI a XXX e nas Figuras 62 a 67.

TABELA XXVI - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 15kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA					
	2% de PVP	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	58±4	78±5	81±4	90±6	121±7	54±3
4	63±4	170±12	143±8	191±11	262±13	115±5
7	136±9	236±16	165±9	268±14	310±17	166±9
10	155±10	246±16	177±10	315±18	339±19	213±12
12	168±11	166±10	231±12	323±18	349±19	264±14
15	170±11	291±16	274±15	365±19	361±20	305±16
18	185±9	322±19	286±11	399±16	381±14	339±14
21	187±7	327±12	315±10	421±16	406±16	380±11
24	189±7	348±8	337±10	431±18	514±16	349±10
48	270±12	386±13	375±12	467±17	549±17	493±16
72	285±14	402±16	381±15	491±20	552±23	567±21
96	336±10	414±11	383±18	495±21	555±21	605±22
120	348±8	417±10	387±15	500±20	556±20	640±24
144	354±8	427±9	388±16	504±15	562±22	661±25
168	430±12	450±10	395±15	509±15	565±17	668±23
192	458±10	461±12	396±10	516±12	566±13	670±20
216	458±10	461±12	396±10	516±12	566±13	670±20

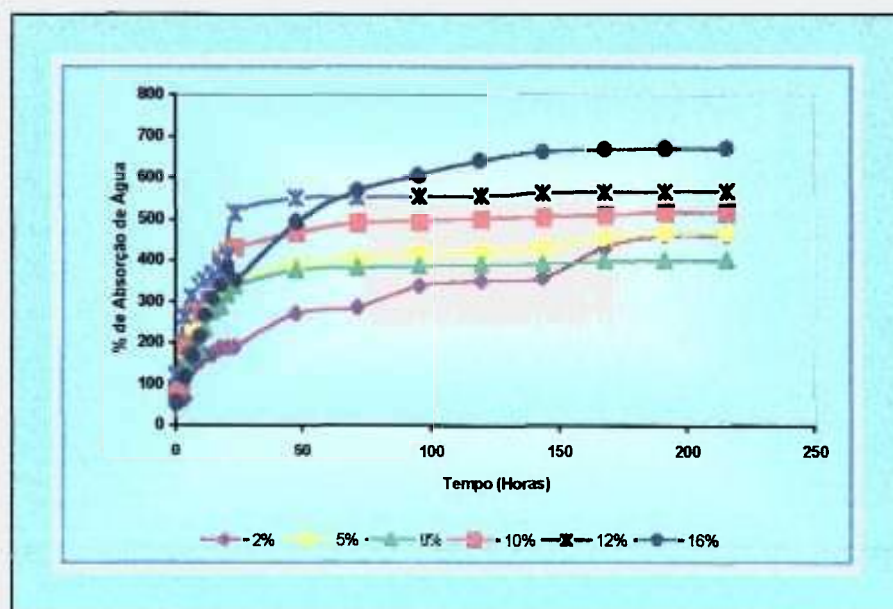


FIGURA 62 - Absorção de água em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 15kGy.

TABELA XXVII - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 20kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA					
	2% de PVP	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	84±5	78±4	68±4	77±4	93±6	49±3
4	153±8	160±10	139±8	155±8	199±11	93±5
7	174±9	182±10	183±10	199±11	222±12	115±6
10	205±12	212±11	190±11	230±12	256±15	125±7
12	244±13	214±12	217±14	245±13	262±15	139±8
15	256±14	243±13	226±13	265±11	283±15	148±8
18	275±11	253±14	258±10	276±8	289±11	149±6
21	287±8	257±10	261±11	290±9	300±12	170±7
24	289±8	266±8	279±8	301±9	315±13	215±9
48	363±11	283±11	287±11	313±10	353±13	301±11
72	382±16	284±9	302±11	321±11	396±16	348±14
96	423±17	292±13	313±12	341±13	427±17	394±16
120	438±17	301±11	314±12	342±13	428±18	434±17
144	455±19	311±11	317±13	349±14	429±17	436±18
168	546±16	323±12	336±13	364±13	443±18	441±18
192	560±19	342±14	346±10	369±12	449±16	441±18
216	560±19	342±14	346±10	369±12	449±16	441±18

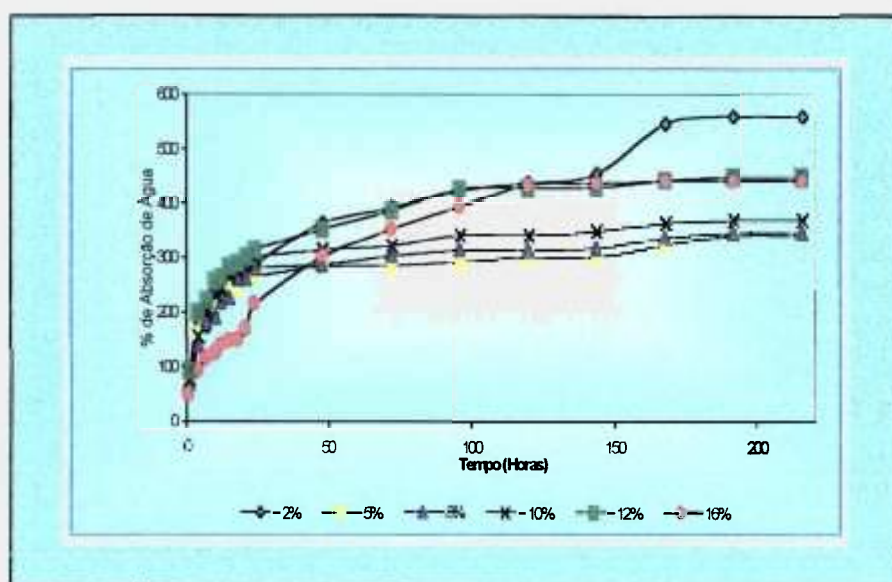


FIGURA 63 - Absorção de água em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 20kGy.

TABELA XXVIII - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 25kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA					
	2% de PVP	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	31±2	42±3	47±3	54±3	56±3	72±5
4	47±2	85±5	89±5	109±7	120±7	150±4
7	52±3	97±5	102±6	134±7	144±8	177±9
10	54±3	105±6	115±7	147±8	155±8	195±11
12	57±3	113±6	117±7	152±8	170±10	206±11
15	60±3	124±7	124±6	160±9	179±10	209±11
18	67±3	133±5	125±7	171±9	188±10	218±9
21	72±2	138±4	154±5	181±7	196±8	241±9
24	85±3	150±7	166±8	188±6	206±8	269±11
48	96±4	154±5	167±6	191±8	211±9	269±10
72	100±4	157±6	171±5	192±8	217±8	271±11
96	103±4	164±7	174±7	192±8	220±7	279±12
120	116±5	166±6	181±7	196±7	221±7	286±11
144	139±4	174±7	182±7	197±7	222±7	293±12
168	146±5	178±7	185±6	200±7	228±7	296±12
192	153±5	180±5	185±6	203±7	229±6	304±10
216	153±5	180±5	185±6	203±7	229±6	304±10

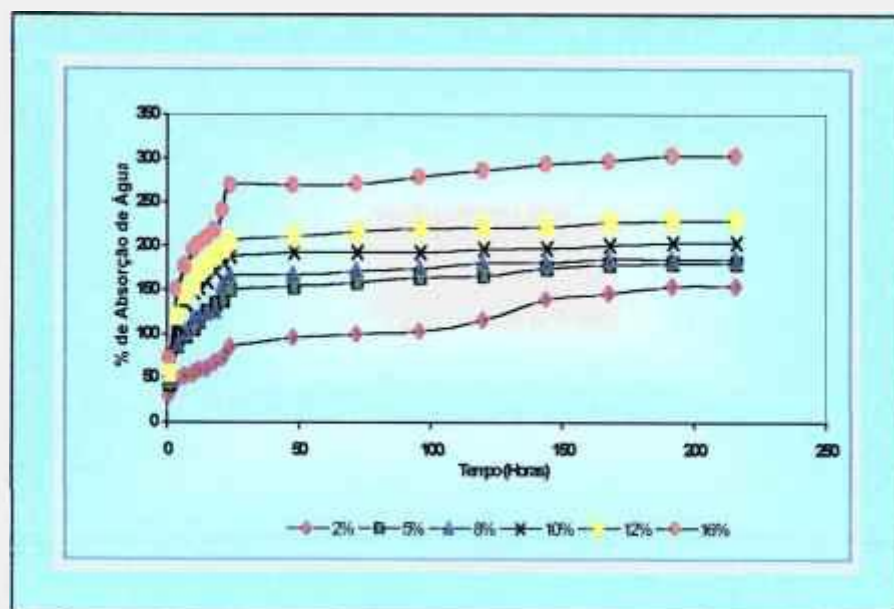


FIGURA 64 - Absorção de água em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 25kGy

TABELA XXIX - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 30kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA					
	2% de PVP	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	57±3	80±4	97±6	124±7	107±6	46±3
4	128±7	138±7	158±9	195±11	197±11	80±4
7	129±7	175±10	176±10	213±12	220±12	104±6
10	180±10	178±9	194±11	214±12	242±14	127±7
12	185±12	195±11	197±11	242±12	246±13	155±7
15	221±12	207±9	213±11	264±13	254±13	168±9
18	234±9	223±6	220±9	268±15	257±11	186±7
21	253±10	228±7	227±7	292±10	269±8	188±5
24	269±11	337±10	238±11	313±12	285±13	199±8
48	330±12	242±7	246±9	327±9	313±11	245±7
72	367±15	247±8	258±10	333±13	328±10	310±13
96	387±16	253±7	263±11	344±15	339±15	339±13
120	426±18	258±11	270±9	348±14	356±16	352±13
144	423±17	267±10	276±11	354±14	363±14	360±14
168	429±17	262±10	278±10	355±11	364±11	363±15
192	458±13	273±9	291±8	367±9	376±11	375±10
216	458±13	273±9	291±8	367±9	376±11	375±10

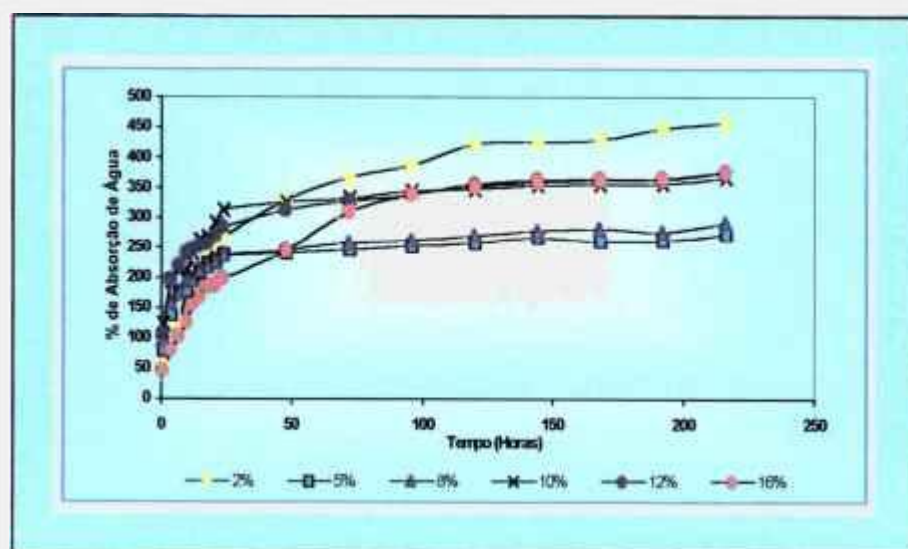


FIGURA 65 - Absorção de água em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 30kGy.

TABELA XXX - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 35kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA					
	2% de PVP	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	12±1	36±2	41±3	35±2	51±3	53±2
4	40±2	59±3	70±4	60±3	85±4	83±5
7	63±3	74±4	85±5	73±4	98±6	96±5
10	99±6	94±5	114±7	95±5	116±7	123±7
12	113±6	96±5	135±7	135±7	169±8	160±9
15	125±6	114±5	150±8	142±7	180±9	170±9
18	140±5	122±4	161±7	155±5	194±6	179±8
21	188±8	124±4	168±6	156±6	204±6	192±7
24	203±9	126±4	179±8	160±4	215±8	216±10
48	248±8	139±5	205±8	174±6	237±7	232±9
72	268±11	149±5	218±9	178±6	238±10	235±7
96	272±11	164±5	220±10	182±6	245±9	239±9
120	289±13	203±8	223±9	188±7	252±9	257±10
144	289±8	203±8	223±9	188±7	252±9	257±10
168	289±8	203±8	223±9	188±7	252±9	257±10
192	289±8	203±8	223±9	188±7	252±9	257±10
216	289±8	203±8	223±9	188±7	252±9	257±10

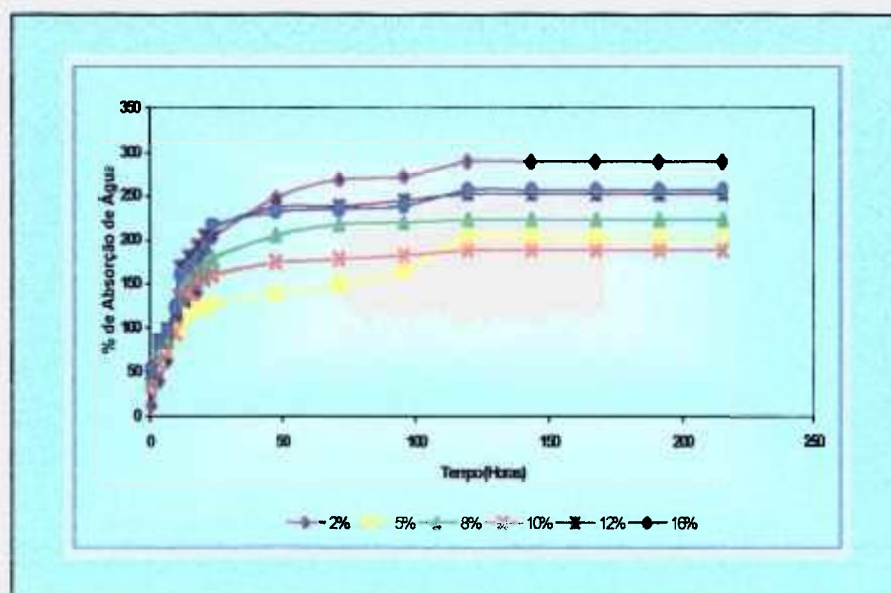


FIGURA 66 - Absorção de água em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, obtidas com dose de 35kGy.

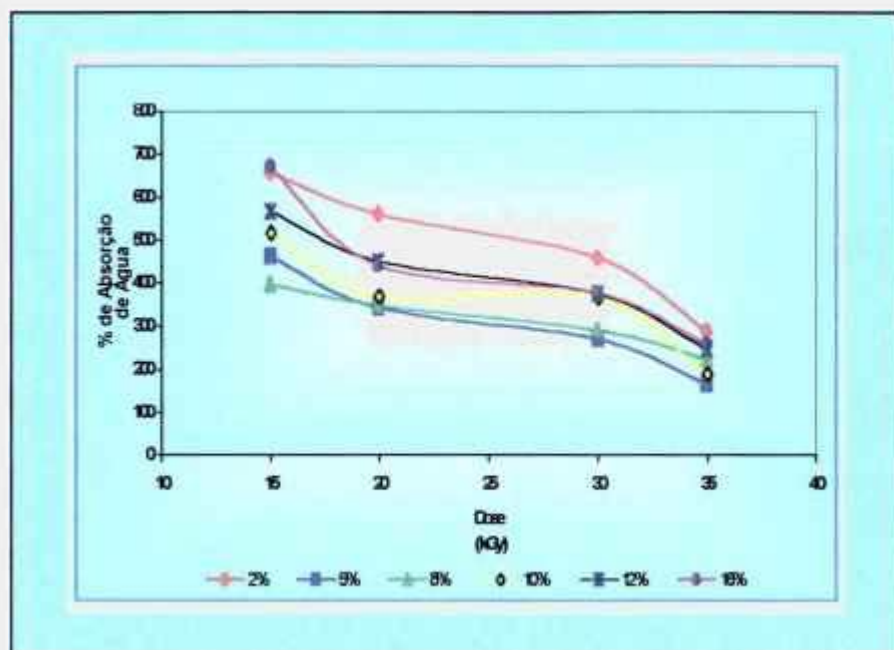


FIGURA 67 - Absorção de água em função da concentração de PVP e da dose para membranas do tipo C, úmidas.

Os ensaios de absorção de água mostraram que:

- ◆ A absorção de água ocorre por meio de três cinéticas diferentes: no primeiro estágio, logo que a amostra é colocada em contato com a água, ocorre uma rápida absorção devido a superfície hidrofílica e capilaridade. No segundo estágio, que se estende até as primeiras 24 horas, a absorção ocorre com menor velocidade, indicando que o intumescimento ocorre por meio de um mecanismo típico de difusão. No terceiro estágio, após as primeiras 24 horas, ocorre um aumento menor no conteúdo de água, devido, provavelmente, a uma relaxação lenta da rede polimérica.

- ◆ As Figuras 62 a 67 permitem observar que quanto maior a concentração de PVP no hidrogel, maior é a quantidade de água absorvida, para concentrações de PVP acima de 5%. Entretanto, para uma mesma concentração de PVP, quanto maior for a dose de radiação menor é a capacidade de intumescimento do hidrogel no equilíbrio;
- ◆ Observa-se que as curvas apresentadas na Figura 67 apresentam duas etapas. Na primeira etapa, ocorre um rápido decréscimo na absorção de água com o aumento da dose, devido ao aumento significativo da densidade das ligações cruzadas, com conseqüente decréscimo na mobilidade da rede. Na segunda etapa, o decréscimo da quantidade de água absorvida é mais lento, pois o aumento da densidade de ligações cruzadas é menor devido ao nível de rigidez da estrutura polimérica;
- ◆ Para a concentração de PVP igual a 2% a absorção de água é maior que para as demais concentrações estudadas, provavelmente devido a baixa densidade de ligações cruzadas, e ao alto conteúdo de água na membrana úmida, em relação a massa seca.

Foi calculada a absorção de água (intumescimento) das membranas úmidas, corrigidas pela massa seca (conteúdo de reagentes sólidos), como uma função do tempo de hidratação e da concentração de PVP, como mostra a Figura 68; e o efeito da dose na absorção de água como mostrado na Figura 69, com o objetivo de comparar posteriormente os resultados com a absorção de água pela fração gel seca.

Verifica-se que a absorção de água, corrigida pela massa seca, diminui com o aumento da concentração de PVP, para uma mesma dose de radiação, mostrando que

quanto maior a quantidade de PVP, menor é o tamanho da rede polimérica devido a maior densidade de ligações cruzadas^[86].

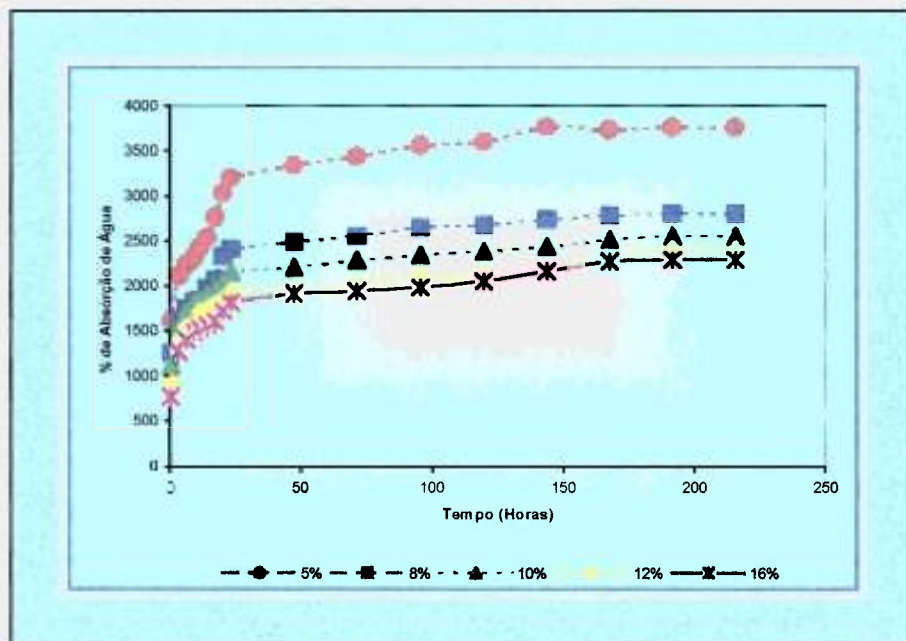


FIGURA 68 - Absorção de água em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, úmidas, em relação a massa seca, obtidas com dose de 25kGy.

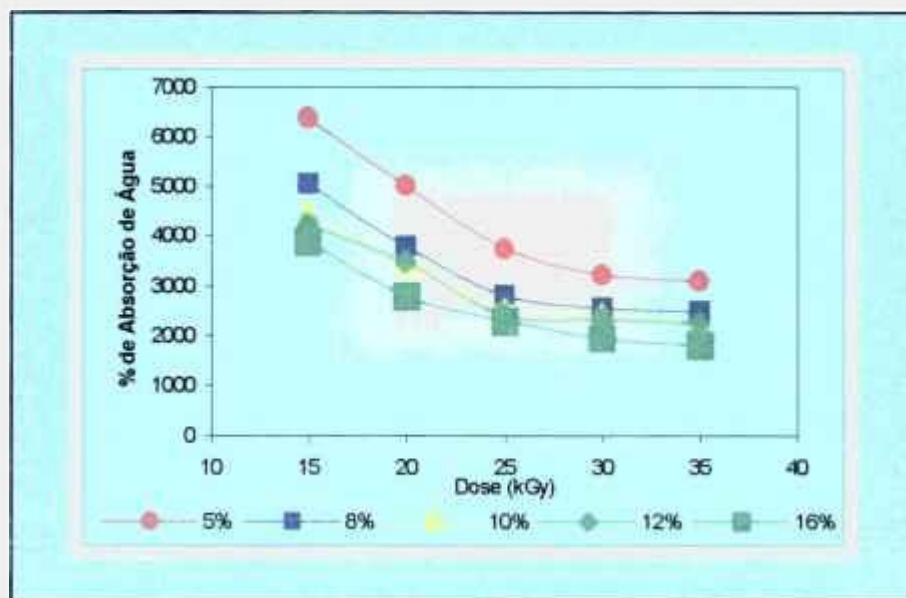


FIGURA 69 - Absorção de água em função da concentração de PVP e da dose, para membranas do tipo C, úmidas, em relação a massa seca, obtidas com dose de 25kGy.

4.4.1.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA MEMBRANAS DO TIPO C, SECAS

A absorção de água pelas membranas secas foi estudada com o propósito de avaliar o processo de degradação durante a secagem e intumescimento, como apresentado pelas Tabelas XXXI e XXXII e Figuras 70 e 71

TABELA XXXI - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para membranas do tipo C, secas, obtidas com dose de 25kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA				
	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	508±31	498±27	460±25	325±18	306±18
4	777±39	757±42	753±43	632±36	587±35
7	936±50	889±48	880±44	781±45	770±43
10	952±53	897±50	883±48	794±44	780±44
12	968±54	903±46	888±34	803±45	789±43
15	987±55	914±51	893±26	815±34	794±44
18	1029±46	930±37	898±36	846±24	823±33
21	1178±32	971±30	951±34	917±27	860±33
24	1122±40	1032±39	1014±39	995±31	949±27
48	1187±39	1076±41	1045±36	1025±42	1021±37
72	1243±51	1109±33	1096±41	1057±51	1036±41
96	1255±48	1153±44	1127±43	1081±43	1062±48
120	1267±47	1161±46	1144±43	1122±45	1073±43
144	1273±02	1195±47	1177±46	1164±44	1086±46
168	1286±52	1216±47	1204±28	1190±37	1103±38
192	1302±40	1224±35	1209±29	1195±33	1108±36
216	1302±40	1224±35	1209±29	1195±33	1108±36

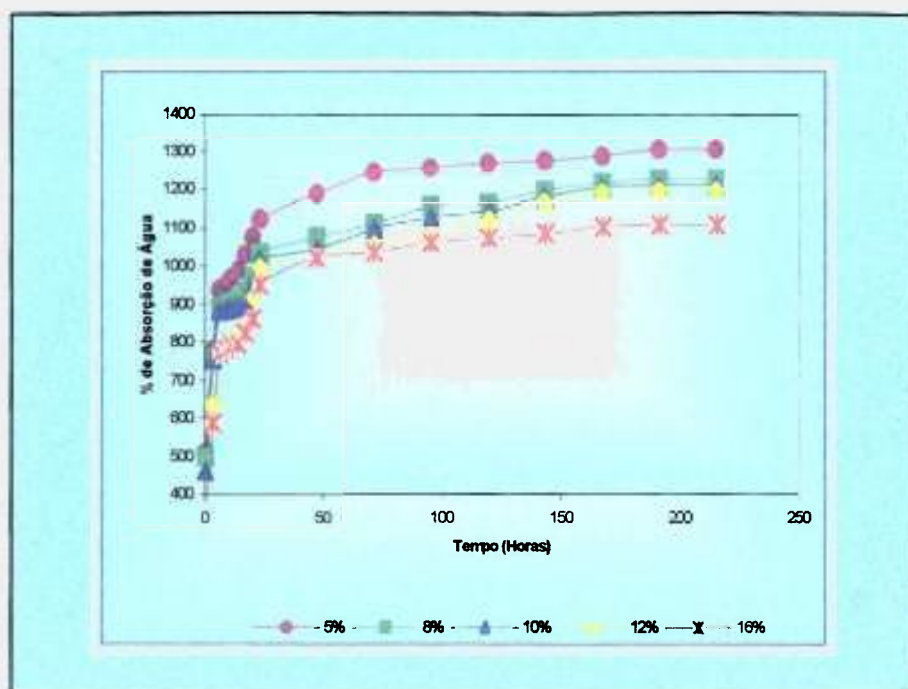


FIGURA 70 - Absorção de água em função do tempo e da concentração de PVP para membranas do tipo C, secas, obtidas com dose de 25kGY.

A Figura 70 mostra exatamente o mesmo comportamento observado na Figura 68, embora os valores de equilíbrio serem muito menores, indicando um decréscimo no tamanho da rede polimérica, com o processo de secagem, indicando que provavelmente, ocorre interação entre as cadeias (formação de "entanglements": entrelaçamentos).

TABELA XXXII - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e da dose para membranas do tipo C, secas.

DOSE (kGy)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA				
	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
15	1425±43	1515±51	1334±44	1252±36	1231±38
20	1382±34	1312±37	1256±42	1233±33	1183±34
25	1302±40	1224±35	1209±29	1195±33	1108±36
30	1042±25	1021±34	1037±36	909±28	894±26
35	961±28	918±26	877±28	855±24	831±23

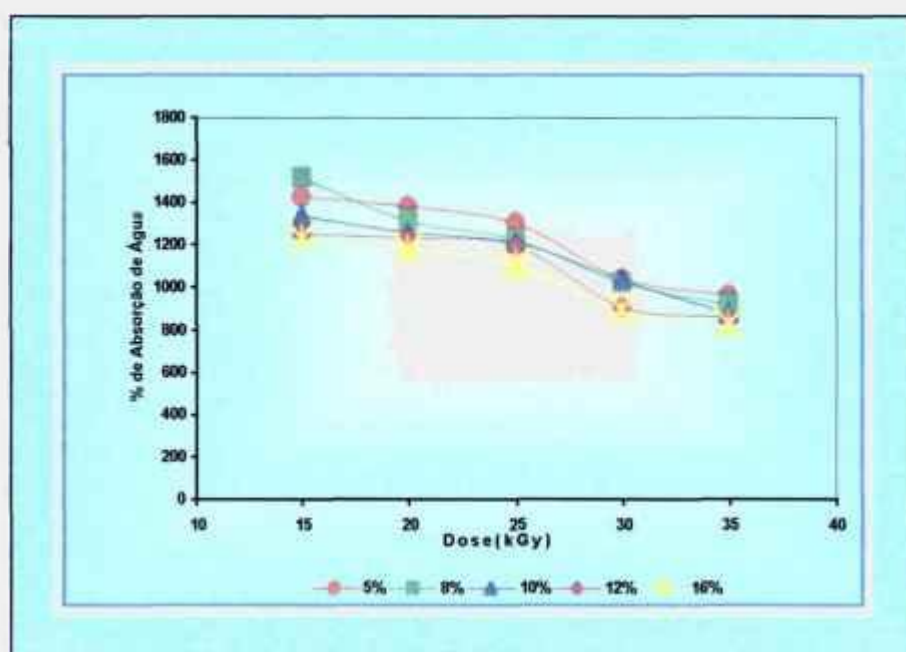


FIGURA 71 - Absorção de água em função da concentração de PVP e da dose para membranas do tipo C, secas.

Observa-se um pequeno decréscimo na capacidade de intumescimento das membranas com o aumento da dose e da concentração de PVP, quando comparada com a obtida para as membranas hidratadas. O comportamento da membrana seca mostra uma pequena dependência na densidade original das ligações cruzadas criadas pela recombinação de macrorradicais de PVP após a irradiação. O processo de secagem, provavelmente, criou outra estrutura devido ao emaranhamentos ("*entanglements*") das moléculas, diminuindo a capacidade de absorção de água.

4.4.1.3 RESULTADOS OBTIDOS PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO C

As Tabelas XXXIII a XXXVII e as Figuras 72 a 77 apresentam dados de intumescimento da fração gel das membranas do tipo C.

TABELA XXXIII - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração e do tempo para a fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 15kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA				
	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	853±51	694±34	616±37	561±32	516±28
4	1610±84	1429±83	1234±74	1105±62	953±54
7	1836±101	1565±87	1526±87	1473±82	1351±78
10	2284±132	2057±117	1731±97	1594±88	1449±78
12	2502±140	2204±121	1983±109	1886±79	1603±67
15	2803±156	2572±144	2050±162	1948±66	1791±72
18	2859±109	2806±126	2244±85	2121±63	1815±54
24	3025±118	2835±119	2476±87	2251±65	2035±91
48	3373±131	3034±136	2570±77	2341±84	2207±88
72	3482±122	3397±101	2684±80	2373±97	2238±67
96	3585±118	3543±145	2701±85	2378±90	2257±86
120	3672±150	3637±109	2796±109	2383±95	2272±84
144	3701±144	3671±139	2799±98	2424±85	2285±87
168	3713±129	3671±139	2808±92	2424±85	2291±89
192	3713±129	3671±139	2816±101	2424±85	2291±89
216	3713±129	3671±139	2816±101	2424±85	2291±89

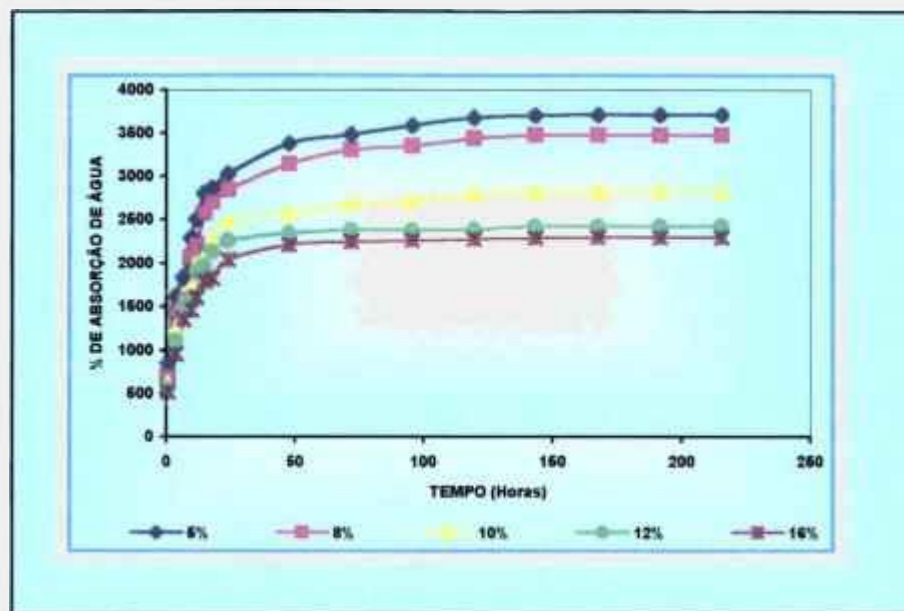


FIGURA 72 - Absorção de água em função do tempo e da concentração de PVP para a fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 15kGy

TABELA XXXIV - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para a fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 20kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA				
	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	784±43	657±39	574±34	531±28	501±29
4	1309±76	1319±80	1120±59	1050±59	949±54
7	1786±102	1501±84	1495±81	1405±79	1203±68
10	2015±108	1859±104	1648±95	1528±90	1447±78
12	2179±93	2071±116	1865±112	1633±86	1583±65
15	2321±91	2257±110	1966±108	1749±97	1689±64
18	2484±75	2369±90	2089±89	1821±85	1715±60
24	2677±90	2477±76	2270±91	1976±79	1874±60
48	3068±119	2674±77	2425±90	2185±88	2045±74
72	3308±116	2838±95	2546±96	2272±75	2150±86
96	3439±134	2991±107	2602±91	2380±83	2200±86
120	3521±127	3003±114	2614±94	2403±91	2275±93
144	3577±132	3089±130	2621±98	2418±96	2314±76
168	3580±129	3180±124	2641±95	2457±90	2352±77
192	3590±129	3180±124	2652±95	2466±88	2370±78
216	3590±129	3180±124	2652±95	2466±88	2370±78

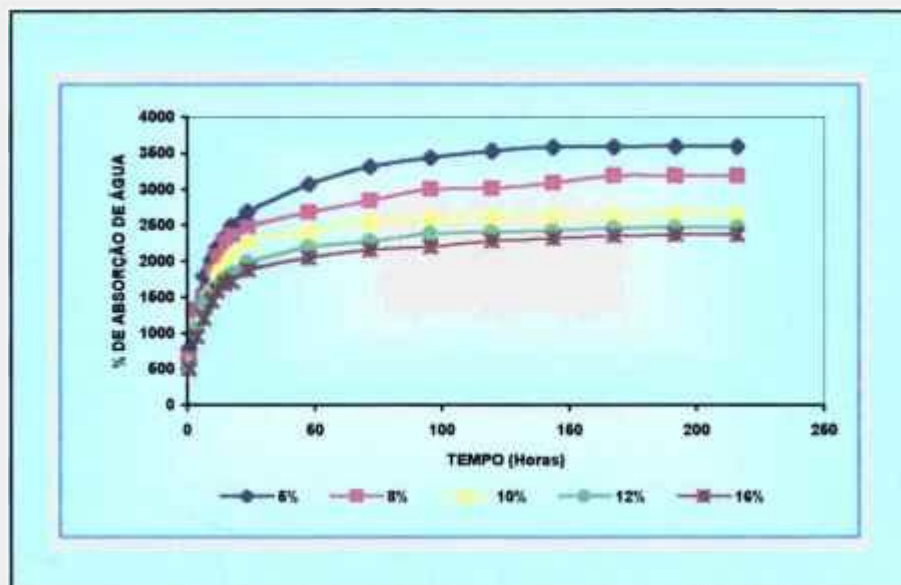


FIGURA 73 - Absorção de água em função do tempo e da concentração de PVP para a fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 20kGy

TABELA XXXV - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração do tempo e da concentração de PVP para a fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 25kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA				
	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	735±42	606±34	543±29	521±31	439±24
4	1230±70	1134±65	1097±61	1039±62	888±49
7	1610±93	1524±87	1474±79	1340±75	1247±72
10	1785±99	1684±94	1487±77	1451±84	1442±81
12	2016±113	1847±92	1643±89	1610±90	1473±82
15	2169±108	2007±90	1757±98	1730±97	1586±79
18	2319±88	2089±81	1848±83	1816±79	1978±75
24	2611±99	2273±104	2168±104	2066±86	1886±73
48	3028±139	2455±88	2295±105	2173±76	2029±79
72	3257±130	2579±93	2421±104	2251±90	2072±72
96	3454±138	2623±102	2480±104	2352±84	2081±69
120	3513±133	2674±120	2503±90	2388±93	2089±73
144	3623±152	2735±109	2518±106	2390±83	2093±77
168	3681±136	2759±99	2527±101	2395±84	2099±74
192	3755±131	2759±82	2555±97	2398±72	2100±74
216	3755±131	2759±82	2555±97	2398±72	2100±74

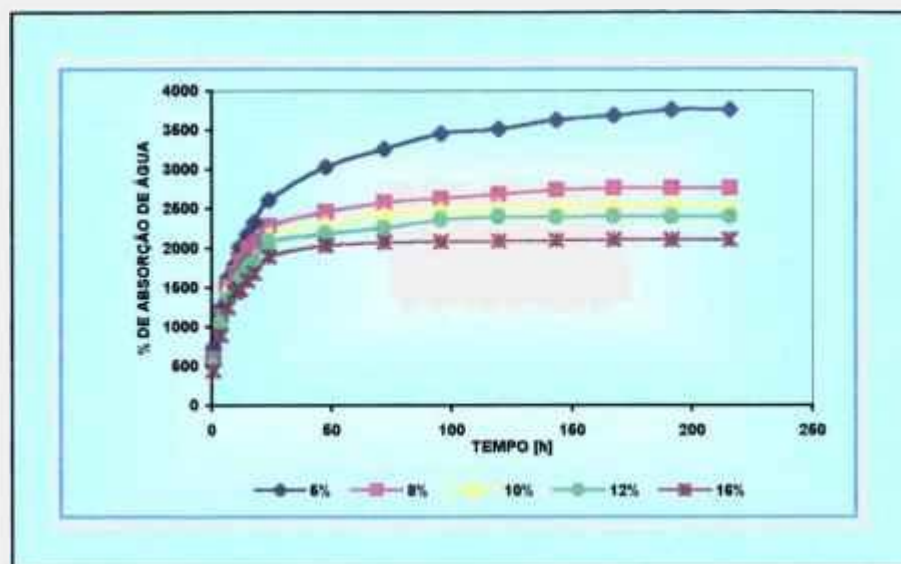


FIGURA 74 - Absorção de água em função do tempo e da concentração de PVP para a fração gel membranas do tipo C, obtidas com dose de 25kGy.

TABELA XXXVI - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para a fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 30kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA				
	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	685±38	585±33	556±32	460±26	436±26
4	1361±82	1171±68	1067±58	993±54	982±51
7	1703±97	1475±83	1335±68	1199±61	1058±53
10	1829±104	1576±94	1503±81	1315±68	1238±65
12	1941±108	1725±103	1605±83	1356±68	1287±66
15	2059±103	1876±105	1688±83	1574±79	1416±72
18	2196±99	1917±96	1822±84	1619±73	1520±73
24	2305±78	2075±100	1957±78	1620±61	1562±76
48	2389±86	2175±98	2073±79	1711±65	1605±75
72	2485±87	2234±100	2117±82	1741±67	1621±76
96	2544±89	2252±97	2125±83	1759±68	1638±77
120	2562±97	2263±90	2199±88	1760±70	1642±71
144	2593±104	2268±88	2213±86	1776±68	1653±65
168	2639±100	2274±82	2238±92	1804±72	1659±58
192	2639±100	2299±80	2275±86	1818±65	1690±56
216	2639±100	2299±80	2275±86	1818±65	1690±56

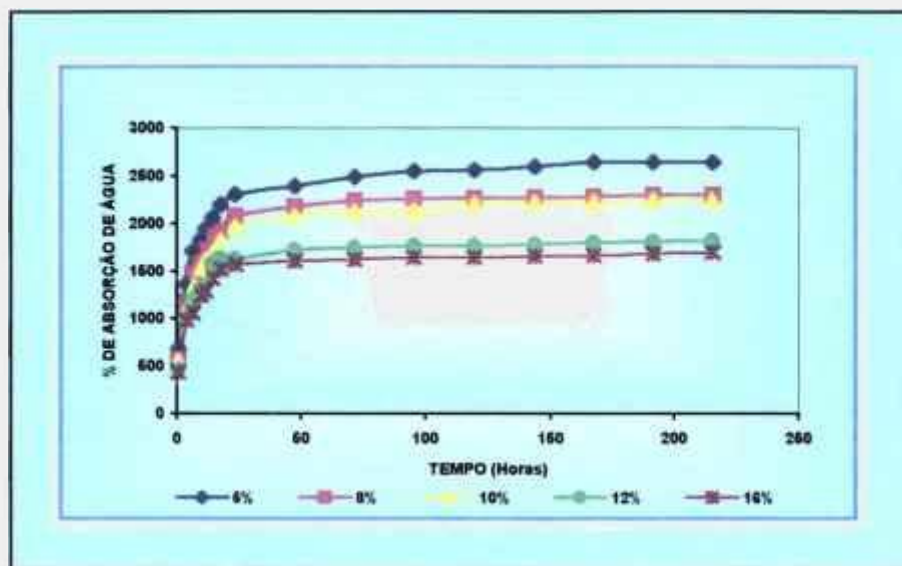


FIGURA 75 - Absorção de água em função do tempo e da concentração de PVP para a fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 30kGy

TABELA XXXVII - Absorção de água (intumescimento) em função da concentração de PVP e do tempo para a Fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 35kGy.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA				
	5% de PVP	8% de PVP	10% de PVP	12% de PVP	16% de PVP
1	613±33	456±25	372±21	319±18	291±17
4	1083±63	1034±56	891±48	889±46	772±42
7	1321±67	1263±64	1253±63	1207±60	1052±54
10	1410±73	1338±71	1293±75	1284±66	1243±74
12	1544±78	1455±74	1447±72	1414±73	1394±78
15	1599±81	1597±80	1518±74	1437±80	1428±71
18	1671±75	1654±76	1525±76	1525±68	1467±66
24	1734±70	1723±83	1709±75	1658±79	1652±73
48	1883±84	1829±66	1784±82	1741±66	1659±76
72	2002±70	1957±68	1919±86	1791±70	1750±73
96	2070±72	2035±88	1934±75	1863±84	1768±74
120	2099±84	2039±81	1963±78	1883±81	1799±79
144	2130±83	2060±78	1966±77	1885±77	1831±73
168	2132±81	2068±72	2063±74	1991±75	1911±73
192	2132±81	2068±72	2063±74	1991±75	1911±73
216	2132±81	2068±72	2063±74	1991±75	1911±73

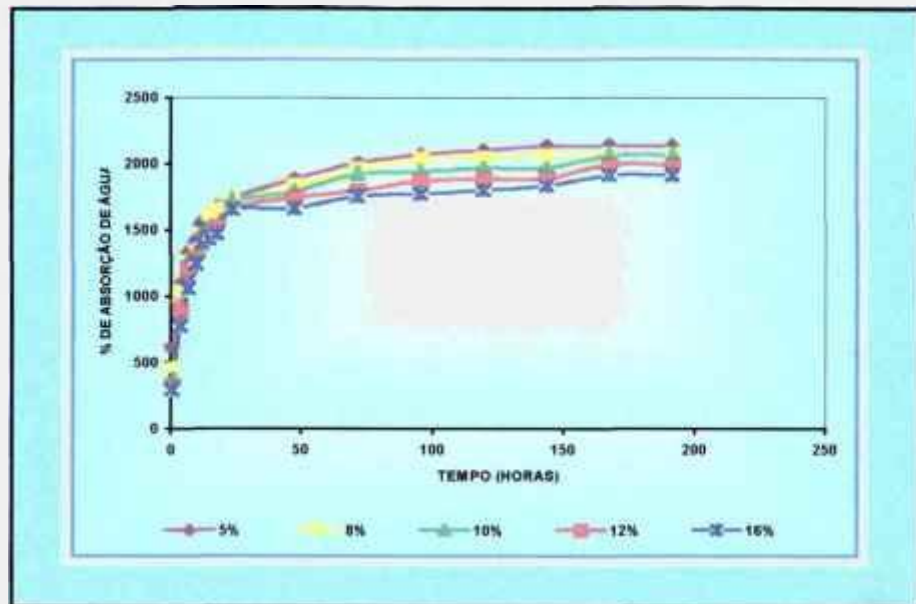


FIGURA 76 - Absorção de água em função da concentração de PVP e do tempo para a fração gel das membranas do tipo C, obtidas com dose de 35 kGy

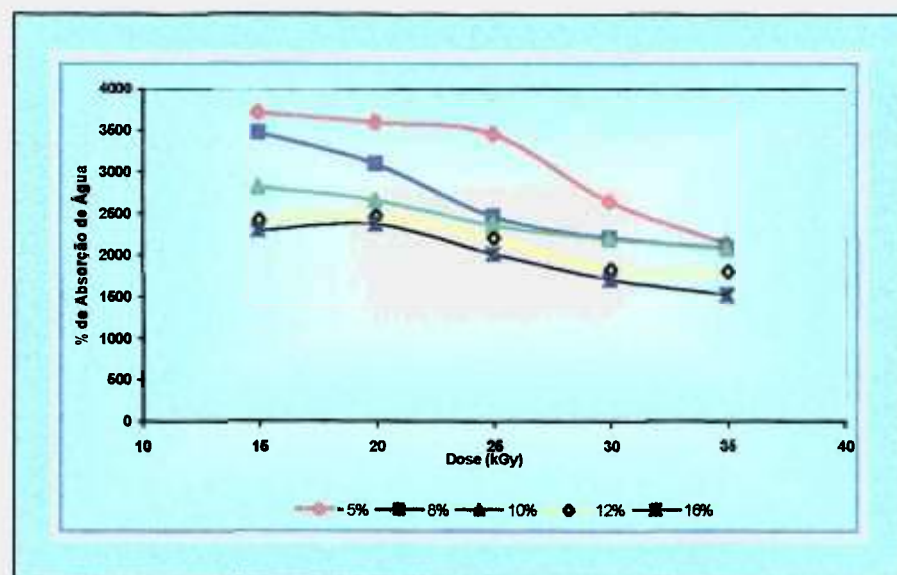


FIGURA 77 - Absorção total de água em função da concentração de PVP e da dose para a fração gel das membranas do tipo C.

As Figuras 72 a 77 permitem observar que, quanto maior é a concentração de PVP no hidrogel, menor é a quantidade de água total absorvida. Entretanto, para uma mesma concentração de PVP, quanto maior for a dose de radiação menor é a capacidade de intumescimento do hidrogel no equilíbrio.

Os dados apresentados nas Figuras 72 a 76 estão de acordo com os apresentados nas Figuras 68 e 69, que leva em conta no cálculo do intumescimento da membrana úmida a quantidade de água já contida na rede.

4.4.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA A FRAÇÃO GEL DAS MEMBRANAS DO TIPO F

A Tabela XXXVIII e as Figuras 78 e 79 mostram os resultados de intumescimento da fração gel das membranas do tipo F.

Como nos dados obtidos no experimento anterior, observa-se que há um decréscimo de absorção de água, na fração gel, com o aumento da dose para hidrogéis com igual concentração de PVP.

TABELA XXXVIII - Absorção de água (intumescimento) em função da dose e do tempo para membranas do tipo F.

TEMPO (HORAS)	% DE ABSORÇÃO DE ÁGUA							
	10kGy	15kGy	20kGy	25kGy	30kGy	35Kgy	50kGy	100kGy
1	760±40	694±34	657±39	606±34	585±33	456±25	438±24	426±24
4	1464±82	1429±83	1319±80	1134±65	1171±68	1034±56	1030±49	1027±49
7	1606±90	1565±87	1501±84	1524±87	1475±83	1263±64	1230±67	1090±55
10	2064±118	2057±117	1859±104	1684±94	1576±94	1338±71	1267±68	1048±55
12	2318±123	2204±121	2071±116	1847±92	1725±98	1455±74	1381±69	1071±57
15	2737±115	2572±144	2257±110	2007±90	1876±98	1597±80	1484±67	1092±58
18	2831±113	2806±126	2369±90	2089±81	1917±96	1654±76	1555±60	1126±59
24	2844±102	2835±119	2477±76	2273±104	2075±99	1723±83	1706±55	1197±52
48	3292±125	3034±136	2674±77	2455±88	2175±98	1829±66	1794±68	1215±47
72	3550±145	3397±101	2838±95	2579±93	2234±99	1957±68	1821±67	1246±46
96	3610±148	3543±145	2991±107	2623±102	2252±97	2035±88	1852±65	1279±46
120	3658±153	3637±109	3003±114	2674±120	2263±90	2039±81	1862±71	1297±45
144	3727±149	3671±139	3089±130	2735±109	2268±88	2060±78	1868±69	1318±47
168	3727±149	3671±139	3180±124	2759±99	2274±82	2068±72	1868±69	1318±46
192	3727±149	3671±139	3180±124	2759±82	2299±80	2068±72	1868±69	1318±46
216	3727±149	3671±139	3180±124	2759±82	2299±80	2068±72	1868±69	1318±46

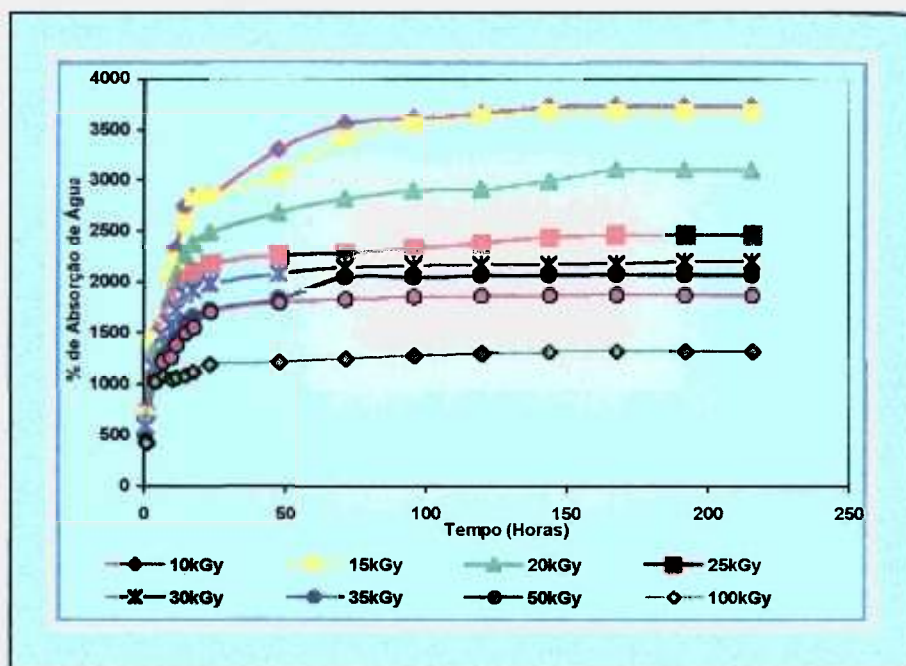


FIGURA 78 - Absorção de água em função da dose de irradiação e do tempo para membranas do tipo F, produzidas com 8% de PVP, 0,8% de ágar e 3% de PEG.

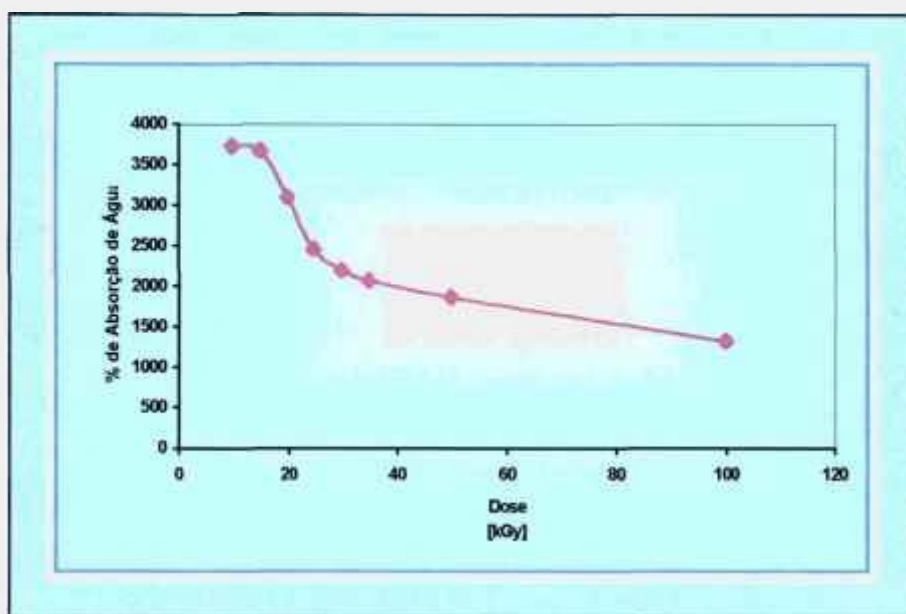


FIGURA 79 - Absorção de água em função da dose de irradiação para fração gel das membranas do tipo F, produzidas com 8% de PVP, 0,8% de ágar e 3% de PEG.

4.5 ANÁLISE MATEMÁTICA

4.5.1 CARACTERÍSTICAS DA REDE POLIMÉRICA

O tamanho da rede polimérica, a massa molar média entre duas ligações cruzadas e o grau de equilíbrio de intumescimento foram calculados para as membranas dos tipos C e F.

4.5.1.1 CARACTERÍSTICAS DA REDE POLIMÉRICA DAS MEMBRANAS DO TIPO C

As características da rede polimérica das membranas do tipo C estão apresentadas na Tabela XXXIX.

TABELA XXXIX - Características da rede polimérica das membranas do tipo C em função da dose e da concentração de PVP.

<i>DOSE (KGy)</i>	<i>[PVP] (%)</i>	<i>GRAU DE EQUILÍBRIO DE INTUMES- CIMENTO (w_s-w_a)/w_a</i>	<i>MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE AS LIGAÇÕES CRUZADAS M_c (kg/kmol)</i>	<i>TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA (nm)</i>
20	2	35,90	17086	2,500
	8	31,80	14100	2,184
	10	26,52	10949	1,814
	12	24,46	9505	1,651
	16	23,70	9338	1,616
25	2	37,55	20569	2,785
	8	27,59	13120	2,011
	10	25,55	11452	1,833
	12	23,98	10585	1,727
	16	21,00	8611	1,492
30	2	26,39	12439	1,931
	8	22,99	10070	1,662
	10	22,75	9867	1,639
	12	18,18	7031	1,288
	16	16,90	6308	1,192
35	2	21,32	9201	1,550
	8	20,68	8781	1,500
	10	20,63	8748	1,496
	12	19,61	8283	1,439
	16	19,11	7777	1,376

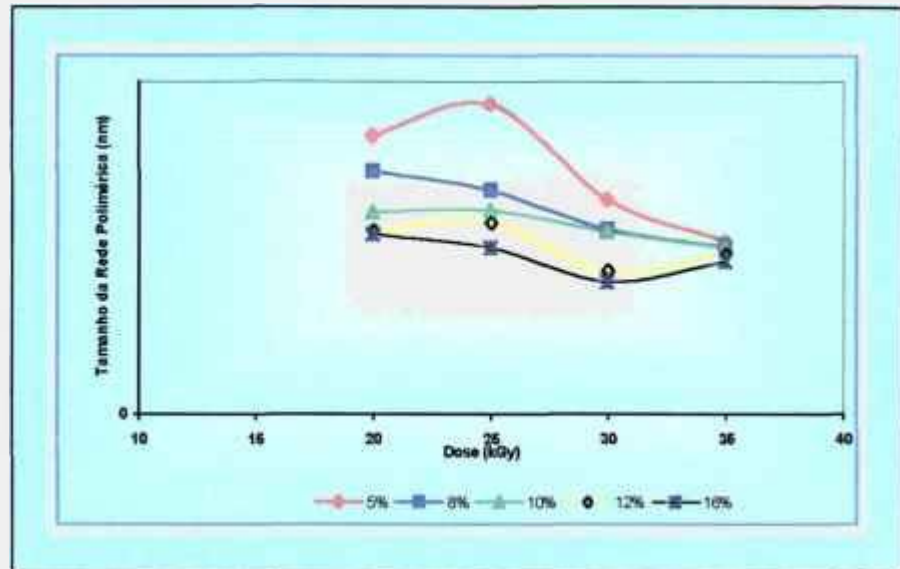


FIGURA 80 - Tamanho da rede polimérica em função da concentração de PVP e da dose para membranas do tipo C.

Os dados da Tabela XXXIX e a Figura 80 permitem observar que:

- ◆ Com o aumento da concentração de PVP e da dose de irradiação a que foram submetidos os hidrogéis, ocorre um decréscimo nos valores que exprimem o grau de equilíbrio de intumescimento, a massa molar média entre as ligações cruzadas e o tamanho da rede polimérica;
- ◆ A influência da variação da dose na formação de ligação cruzadas é maior do que a influência exercida pela variação da concentração de PVP, pois, a concentração total de radicais livres formados no meio, que darão início às reações de reticulação, tem maior dependência da dose do que da concentração de PVP;

- ◆ A Figura 80 mostra que entre 30 e 35kGy, para concentrações de PVP acima de 12%, há um aumento no tamanho da rede polimérica, pois, provavelmente, para concentrações mais altas de PVP há um decréscimo na eficiência das reações de reticulação devido a rigidez da cadeia.

4.5.1.2 CARACTERÍSTICAS DA REDE POLIMÉRICA DAS MEMBRANAS DO TIPO F

A Tabela XL e Figura 81 mostram as características das membranas do tipo F.

Como nos dados obtidos para as membranas do tipo C, observa-se que com o aumento da dose de irradiação a que foram submetidos os hidrogéis, ocorre um decréscimo nos valores que exprimem o grau de equilíbrio de intumescimento, a massa molar média entre as ligações cruzadas e o tamanho da rede polimérica.

Observa-se, na concentração de PVP estudada, que o decréscimo no tamanho da rede polimérica é mais acentuado para as doses até 35kGy. Acima destas doses o tamanho da rede polimérica decresce a uma taxa menor, mostrando que acima destas doses a rede polimérica torna-se mais rígida, dificultando a recombinação dos macrorradicais formados.

TABELA XL - Características da rede polimérica das membranas do tipo F em função da dose

DOSE (kGy)	GRAU DE EQUILÍBRIO DE INTUMESCIMENT O ($w_s - w_a$)/ w_a	MASSA MOLAR MÉDIA ENTRE AS LIGAÇÕES CRUZADAS M_c (kg/kmol)	TAMANHO DA REDE POLIMÉRICA (nm)
10	37,27	16063	2,454
15	34,70	16651	2,486
20	31,80	14100	2,184
25	27,59	13120	2,011
30	22,99	10070	1,662
35	20,68	8781	1,500
50	18,68	7509	1,343
100	13,18	4388	0,919

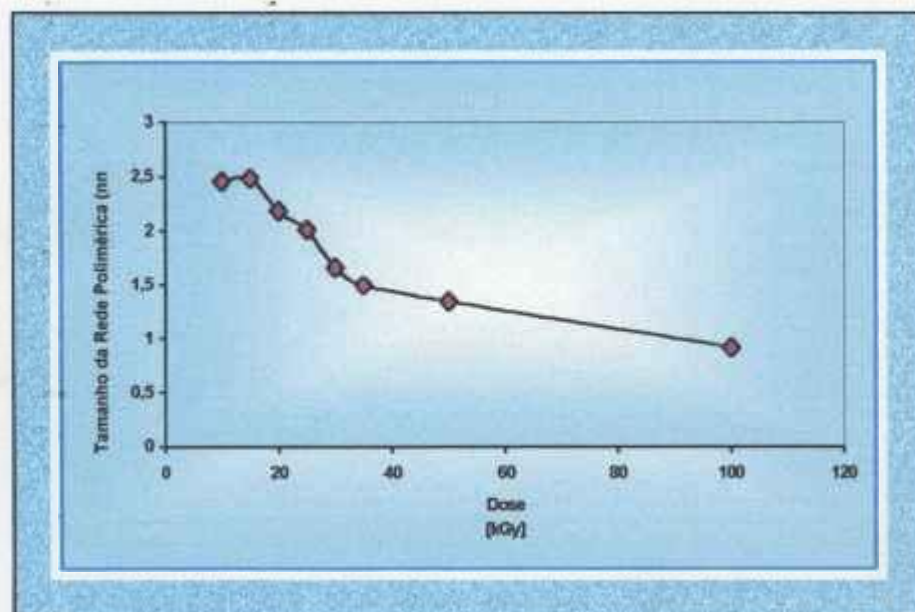


FIGURA 81 - Tamanho da rede polimérica em função da dose para membranas do tipo F.

4.5.2 RELAÇÃO ENTRE A FRAÇÃO SOLÚVEL E A DOSE

A análise matemática dos resultados obtidos foi feita de acordo com a equação E.18, para as membranas do tipo F, com o objetivo de obter-se a relação entre a dose aplicada e a fração solúvel.

4.5.2.1 DETERMINAÇÃO DA DOSE DE GEL E DA RAZÃO ENTRE A DENSIDADE DE DEGRADAÇÃO E A DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

A dose de gel e a razão entre a densidade de cisão e a densidade de ligações cruzadas foram determinadas a partir da reta de ajuste obtida com os dados experimentais da fração solúvel das membranas do tipo F.

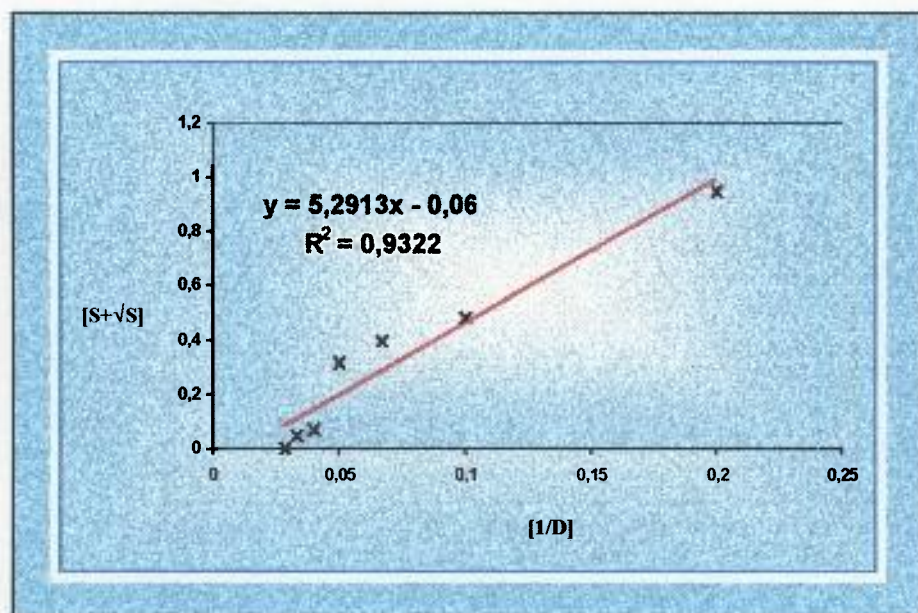


FIGURA 82 - Curva $S+\sqrt{S}$ em função de $1/D$.

De acordo com a Figura 82, para as membranas do tipo F, a reta de ajuste obtida para $S+\sqrt{S}$ em função do inverso da dose, pode ser representada pela equação:

$$S+\sqrt{S} = 0,529 (1/D) - 0,0694 \quad (\text{E38})$$

A dose de gel foi calculada por meio da equação E.38, para $S+\sqrt{S} = 2$.

$$D_G = 2,558 \text{ kGy}$$

A razão entre a densidade de degradação e a densidade de ligações cruzadas foi calculada pela equação de ajuste da reta obtida na Figura 48, na intersecção quando $D \rightarrow \infty$.

$$p_0/q_0 = - 0,0694$$

Observa-se que a equação E.38 seria a equação proposta por Charlesby e Pinner, para o sistema PVP utilizado.

4.5.2.2 DETERMINAÇÃO DA DOSE VIRTUAL

A dose virtual foi determinada a partir da reta de ajuste obtida com os dados $[(S+\sqrt{S}) - p_0/q_0]$ em função da dose.

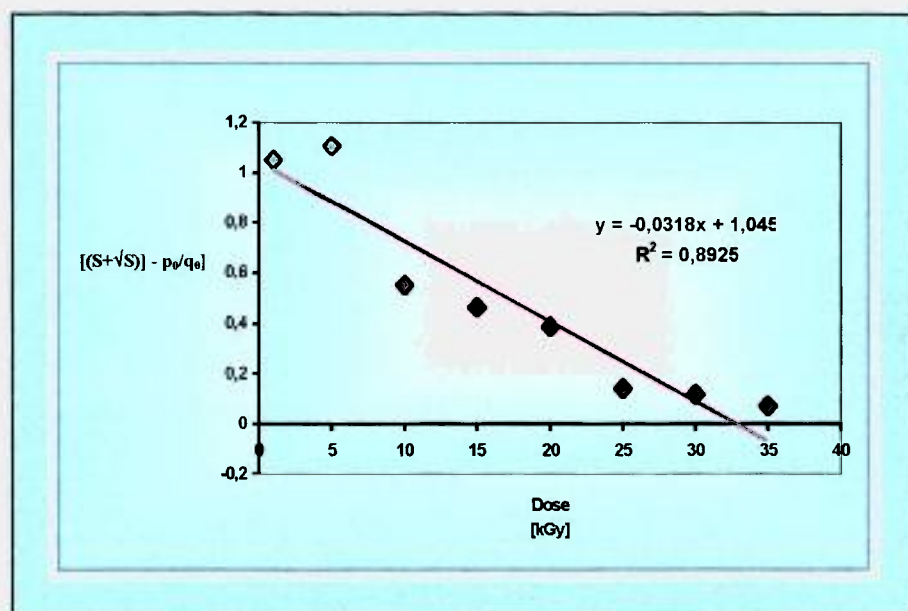


FIGURA 83 - Curva $[(S+\sqrt{S}) - p_0/q_0]$ em função da dose.

De acordo com a Figura 49, para as membranas do tipo F, a reta de ajuste obtida para $[(S+\sqrt{S}) - p_0/q_0]$ em função da dose, pode ser representada pela equação:

$$[(S+\sqrt{S}) - p_0/q_0] = -0,0318 D + 1,0454$$

(E39)

A dose virtual foi calculada por meio da equação E.39, para $[(S+\sqrt{S})] = 2$.

$$D_V = -27,836kGy$$

4.5.2.3 EQUAÇÃO DE OLEJNICZAK, CHARLESBY E ROSIAK PARA AS MEMBRANAS DO TIPO F

De acordo com os resultados obtidos nos itens 4.6.1 e 4.6.2 determinou-se a relação entre a dose aplicada e a fração solúvel, equação de Olejniczak et al^[15] para as membranas do tipo F.

$$S + \sqrt{S} = -0,0694 - \frac{40,802}{(-27,836 + D)} \quad (E.40)$$

Observa-se que a dose de gel e a razão p_0/q_0 determinada pela relação de Charlesby e Pinner^[35] apesar de sua boa tendência a linearidade ($R^2=0,9322$), leva a um desvio, que deve ser corrigido pois a razão p_0/q_0 é negativa. O valor obtido para a da razão p_0/q_0 apesar de negativo, é próximo de zero, e o erro experimental da medida é grande (10-15%).

Utilizando estes valores na equação de Olejniczak et al^[15] para a correção do desvio, obtém-se uma dose virtual muito baixa (-27,836kGy), pois os dados experimentais obtidos não correspondem a uma linearidade adequada.

De acordo com o recomendado por Oleniczak et al^[15], neste caso, utilizou-se um programa computacional, para correção tanto da razão p_0/q_0 como da dose virtual.

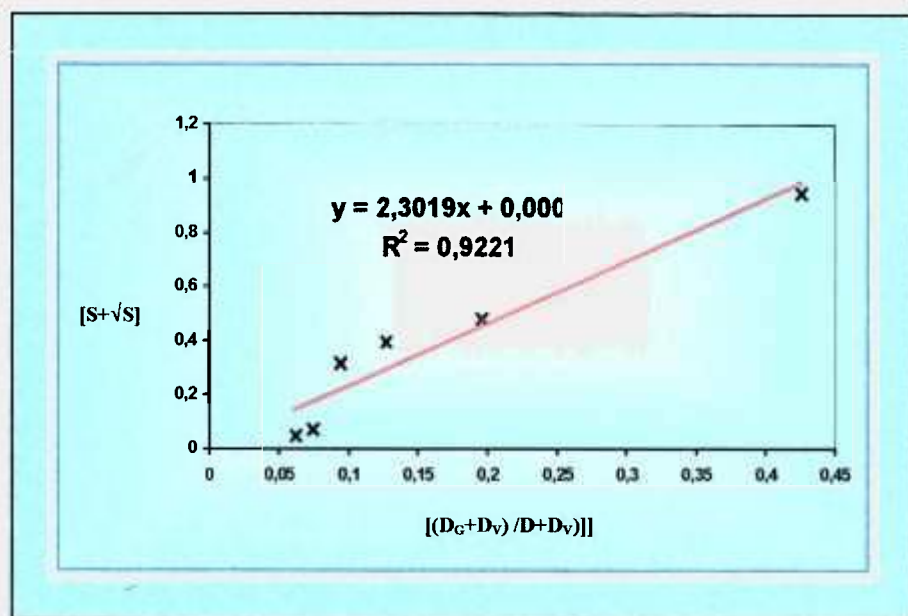


FIGURA 84 - Curva $S + \sqrt{S}$ em função de $[(D_G + D_V) / (D + D_V)]$.

Por meio da Figura 84 obteve-se os seguintes valores corrigidos:

$$D_V = -0,75 \text{ kGy}$$

$$p_0/q_0 = 0,0009$$

De acordo com os novos valores de D_V e p_0/q_0 a equação de Olejniczak et al^[15] para as membranas do tipo F passa a ser representada pela equação E.41.

$$S + \sqrt{S} = 0,0009 - \frac{3,614}{(-0,75 + D)}$$

(E.41)

Por meio dos resultados obtidos tanto a equação de Charlesby e Pinner quanto a equação de Olejniczak et al mostram-se adequadas ao sistema PVP utilizado.

Na prática, podemos afirmar que a razão p_0/q_0 tende a zero para o sistema PVP utilizado, ou seja, predomina a reticulação.

4.6 MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS

A morfologia das membranas do tipo D e E foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

As Figuras 80 a 91 apresentam as micrografias obtidas para as membranas do tipo F.

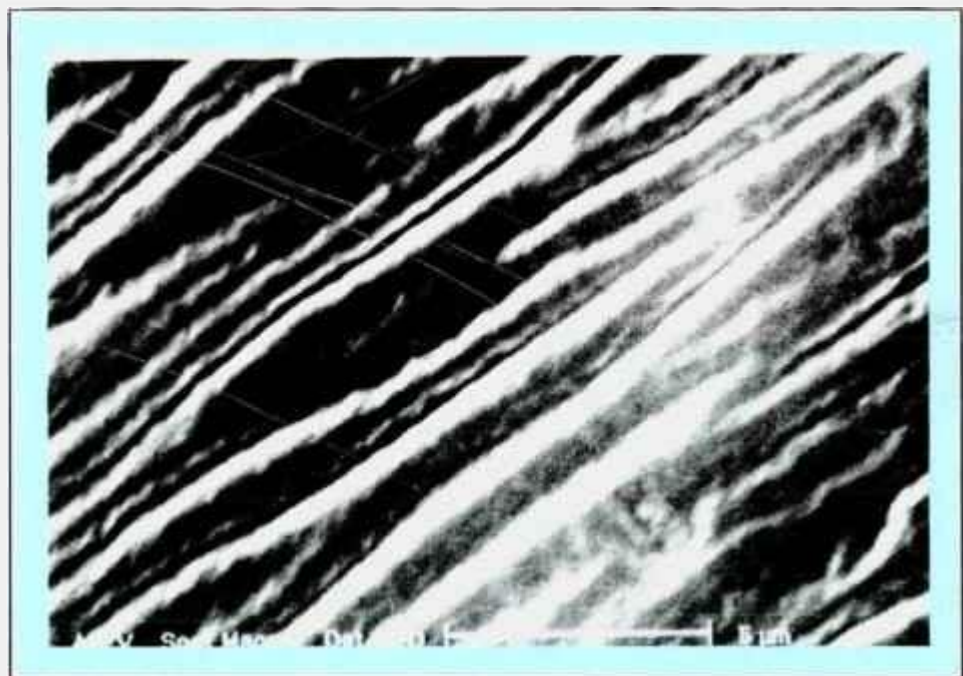


FIGURA 85 - Micrografia obtida em MEV da membrana do tipo D, obtida com 8% de PVP, irradiada com dose de 25kGy, após secagem em estufa a 35°C e clivagem em nitrogênio líquido.

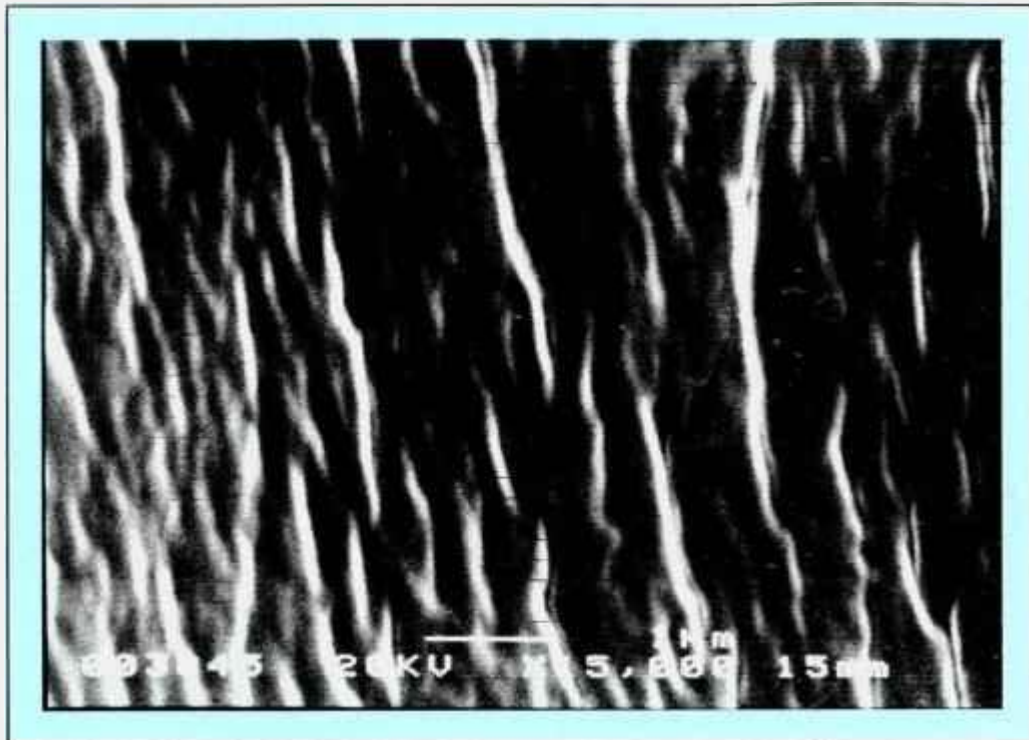


FIGURA 86 - Micrografia obtida em MEV da membrana do tipo D, obtida com 20% de PVP, irradiada com dose de 25kGy, após secagem em estufa a 35°C e clivagem em nitrogênio líquido.

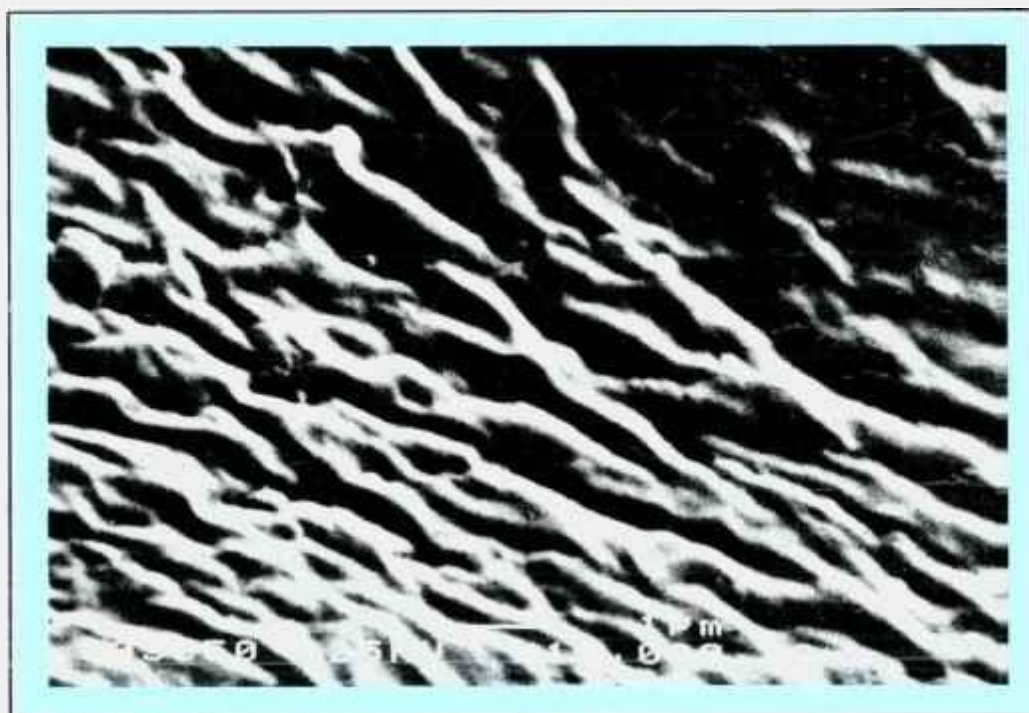


FIGURA 87 - Micrografia obtida em MEV da membrana do tipo D, obtida com 30% de PVP, irradiada com dose de 25kGy, após secagem em estufa a 35°C e clivagem em nitrogênio líquido.

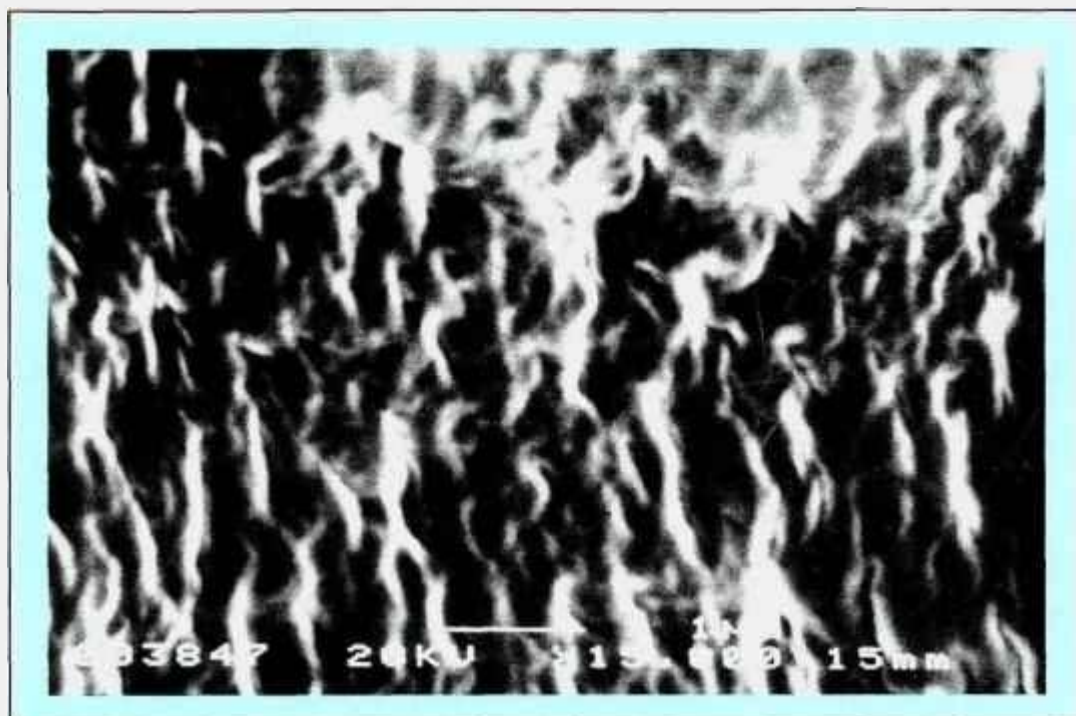


FIGURA 88 - Micrografia obtida em MEV da membrana do tipo D, obtida com 40% de PVP, irradiada com dose de 25kGy, após secagem em estufa a 35°C e clivagem em nitrogênio líquido.

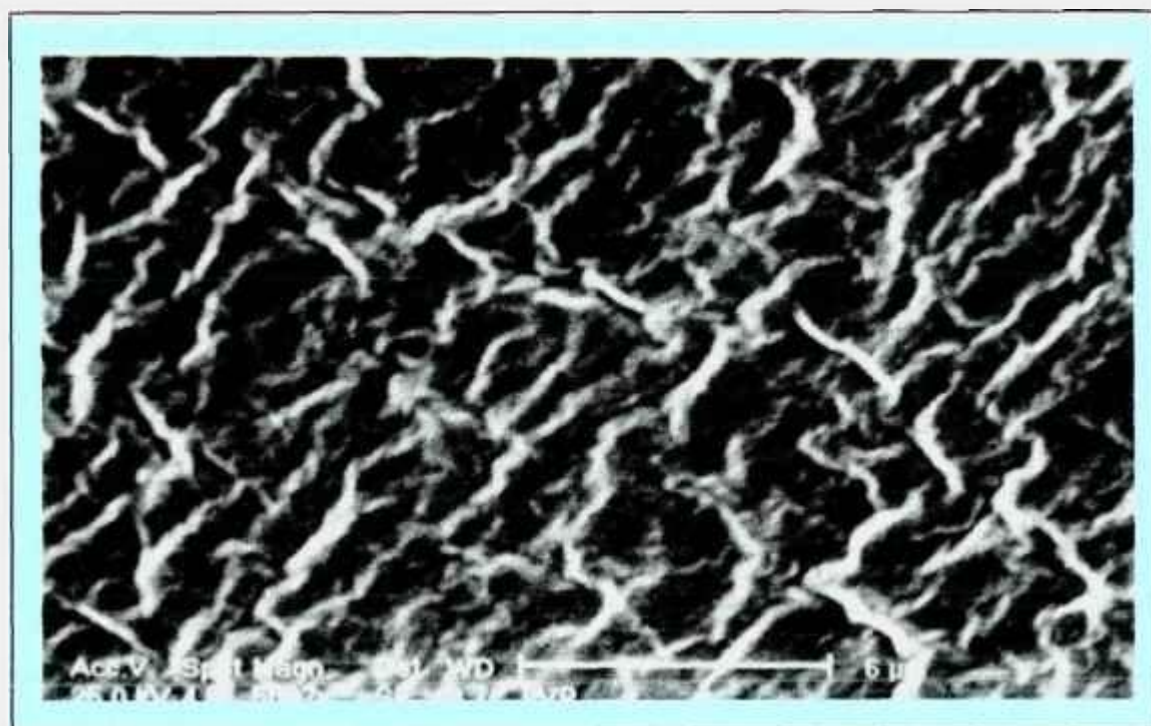


FIGURA 89 - Micrografia obtida em MEV da membrana do tipo D, obtida com 50% de PVP, irradiada com dose de 25kGy, após secagem em estufa a 35°C e clivagem em nitrogênio líquido.

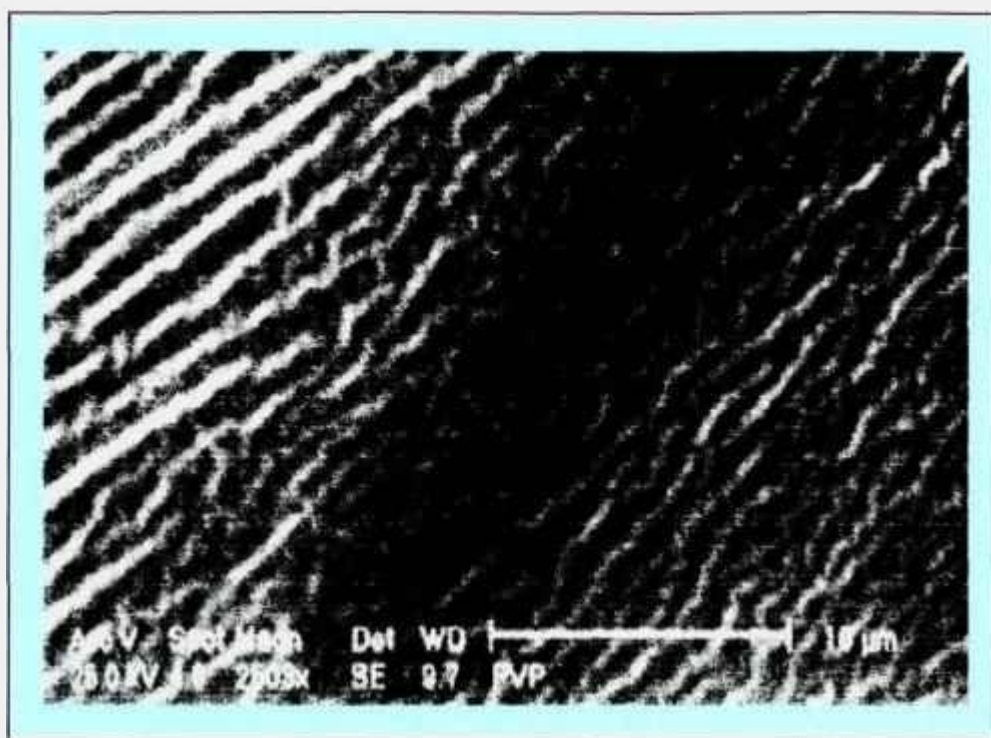


FIGURA 90 - Micrografia obtida em MEV da membrana do tipo E, composta por camadas de 8 e 40% de PVP, irradiada com dose de 25kGy, após secagem em estufa a 35°C e clivagem em nitrogênio líquido.

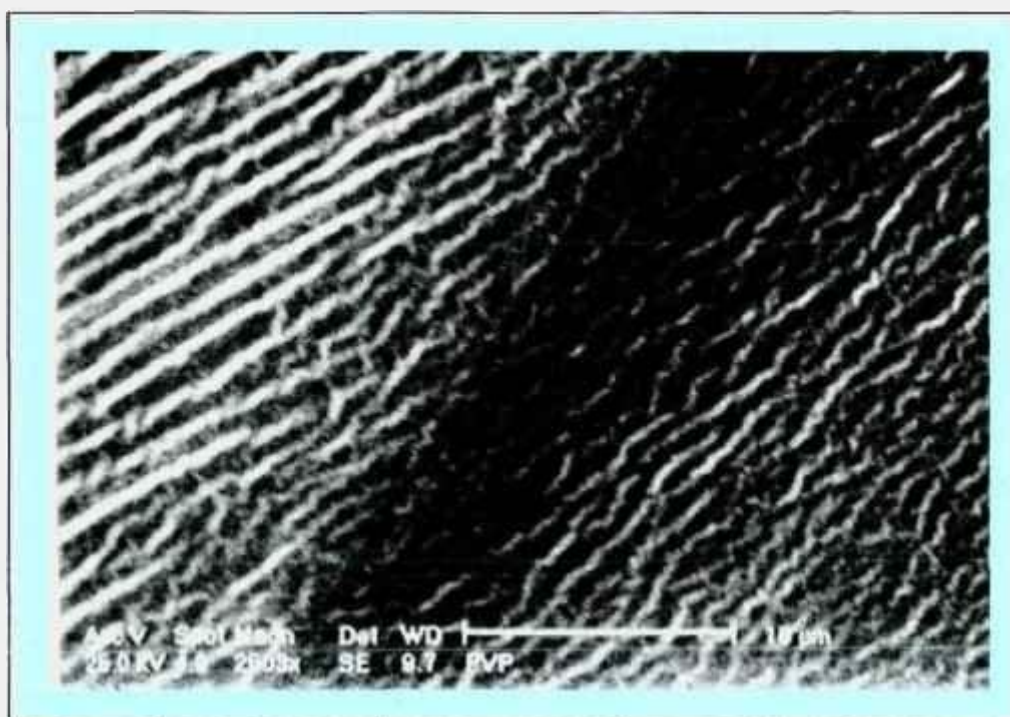


FIGURA 91 - Micrografia obtida em MEV da membrana do tipo E, composta por camadas de 8 e 50% de PVP, irradiada com dose de 25kGy, após secagem em estufa a 35°C e clivagem em nitrogênio líquido.

As micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura apresentam com nitidez a morfologia das membranas. É possível observar que para uma mesma dose e diferentes concentrações de PVP, ocorre uma mudança na morfologia da membrana, indicando, como consequência, uma maior densidade das ligações cruzadas.

Por meio das micrografias apresentadas nas Figuras 90 e 91 observa-se que as membranas compostas por duas camadas apresentam morfologias distintas nas diferentes camadas, ou seja diferentes densidades de reticulação, e, portanto, não houve migração de água para a camada mais concentrada de PVP durante a irradiação.

5 CONCLUSÕES

Por meio dos ensaios realizados conclui-se que:

- É possível obter-se hidrogéis com concentrações de PVP abaixo das usuais (7-8%) e acima de sua solubilidade em água, mostrando que as reações de reticulação se dão com altas ou baixas concentrações de PVP;
- É possível obter-se membranas com múltiplas camadas, com concentrações distintas de PVP e com densidades de reticulação diferentes. Membranas deste tipo contendo camadas de 8 e 50% de PVP, irradiadas com 25kGy são as que reúnem propriedades mecânicas e absorção de água mais adequadas para utilização como produto tópico;
- Quanto maior a concentração de PVP contido na membrana e maior a dose de irradiação menor é o tamanho da rede polimérica formada (maior densidade de ligações cruzadas), e menor é a absorção de água;
- Quanto maior a concentração de PVP contido na membrana e maior a dose de irradiação maior a fração de PVP que se encontra na rede polimérica;
- O efeito da variação da dose de irradiação é mais efetivo do que o efeito da variação da concentração de PVP, na formação de ligações cruzadas;

- Nas membranas contendo 1% ou menos de ágar a resistência à tração tem seus valores mais altos para os hidrogéis obtidos com 0,8% de ágar;
- A concentração de ágar não influi significativamente nos valores de porcentagem de alongamento;
- Quanto maior a concentração de PEG contido no hidrogel menor é a sua resistência à tração, e maior é a porcentagem de alongamento, atuando como um plastificante;
- Nas membranas contendo 8% de PVP, 0,8% de ágar e 3% de PEG, irradiadas com dose de 30kGy ou maior, praticamente todo o PVP se encontra na rede;
- O tamanho da rede polimérica diminui com a dose de irradiação;
- O tamanho da rede polimérica formada para membranas com 8% de PVP, 0,8% de ágar e 3% de PEG varia de 0,919 a 2,454nm para doses entre 10 e 100kGy;
- As membranas formadas por uma única camada, a serem utilizadas como produto tópico (contendo acima de 50% de água), quando embaladas em filme de polietileno têm sua vida útil estimada entre 7 e 8 meses;
- A concentração de PVP, PEG e ágar não influencia significativamente na desidratação das membranas;
- Os resultados dos ensaios dinâmico-mecânicos confirmam os resultados dos ensaios mecânicos, mostrando que há um aumento das propriedades com o aumento da

concentração de PVP e da dose até 30kGy. Doses acima de 30kGy provocam um decréscimo nas propriedades mecânicas ;

- Tanto a equação de Charlesby e Pinner^[35] quanto a de Olejniczk et al^[15] mostram-se válidas para os hidrogéis obtidos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da adição de tenso ativos ao hidrogel para diminuir o número de bolhas formadas durante a reticulação. A maior difusão do H₂, formado durante a reticulação, diminui o número de bolhas formadas, proporcionando um conseqüente aumento das propriedades mecânicas.
- Produzir hidrogéis com camadas de reforços poliméricos. O reforço pode ser um tecido de fibras poliméricas inertes como o polipropileno.
- Estudar a compatibilização de diferentes tipos de reforços com a matriz de PVP, visando uma maior interação entre o reforço e a matriz. Esta compatibilização pode ser alcançada por reação de graftização tanto no PVP quanto no reforço estudado.
- Estudar a formação de hidrogéis com outros polímeros hidofílicos.
- Estudar novos tipos de embalagens para o acondicionamento das membranas hidrofílicas, visando um aumento de sua vida útil.

- Estudar a cinética de difusão de outros compostos através da rede polimérica formada pelo hidrogel.

- Produzir hidrogéis substituindo o PEG por outros tipos de plastificantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]DARWIS, D. ; HILMY, N. ; HARDNINGSIH, L. ; ERLINDA, T. Poly(n-vinylpyrrolidone) hydrogels: 1. Radiation polymerization and crosslinking of n-vinylpyrrolidone. **Radiat. Phys. Chem.** v.42, n. 4-6: p. 907-910,1993.
- [2]BEVINGTON, A. **Comprehensive polymer science**. Ed.Colin Booth & Colin Price. Interpretating polymer network, 1990. p. 423-436.
- [3]McCRUM, N. G.; BUCKLEY C. P.; BUCKNALL, C. B. **Principles of polymers engineering**. Oxford University Press, Oxford, 1988. p. 8-16.
- [4]MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo 1986. p.1-8.
- [5]ROSIK, J. M. Hydrogels Dressings- in CLOUGH, R. L.; SHALABY, S, W. "Radiations Effects on Polymers". DC, 1991. p.271-299.
- [6]ROSIK, J. M. & OLEJNICZAK, J. Medical Applications of Radiation Formed Hydrogels. **Radiat. Phys. Chem.** v.42, n 4-6, p. 903-906,1993.
- [7]ROSIK, J. M. et al. Radiation technology for immobilization of bioactive materials: IAEA-TECDOC. p. 95,1988.
- [8]HORT, E. V. & GROSSER, F.; BRIT. Patent N° 1022945 (Mar. 16,1966)
- [9]ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed.; HYDROGELS; v. 17, p. 783-806.1993
- [10]MERIJAN, A. & CO-WORKS; U.S. Patent N° 3350364 (Oct. 31,1967)
- [11]HILMY, N.; DARWIS, D.; HARDININGSIH, L. Poly(n-vinylpirrolidone) hidrogels: 2. Hidrogels composites as wound dressing for tropical environment. **Radiat. Phys. Chem.** v. 42, n 4-6, p. 911-914, 1993.

- [12] ROSIAK, J.; RUCINSKA-RYBUS, A.; PEKALA, W. Polish Patent N^o 151581 and also: US Patent N^o 4871490; FRG Patent N^o 3744289; GDR Patent N^o 273200. Out., 3, 1989.
- [13] BACARO, S.; PAJEWSKI, L. A.; SCOCCIA, G.; VOLPE, R.; ROSIAK, J.M. Mechanical properties of polyvinylpyrrolidone (PVP) hydrogels undergoing radiation. **Novel Instruments Methods**. n. 105, p. 100-102, 1995.
- [14] GÜVEN, O.; YIGIT, F. Effect of association on the gelation of aqueous poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone) solutions With γ -rays. **Radiat. Phys. Chem.** v.20, n. 5-6, p. 347-350, 1982
- [15] OLEJNICZAK, J.; ROSIAK, J.; CHARLESBY, A. Gel/Dose Curves for Polymers Undergoing Simultaneous Cross-linking and Scission. **Radiat. Phys. Chem.** v. 38, p. 113-118, 1991.
- [16] EISBERG, R. E RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Ed Campus, 1988.
- [17] CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER PROCESSING AND APPLICATION; RADIATION EFFECTS ON POLYMERS. New York: Pergamon Press. p. 581-588. 1992
- [18] SPINKS, J.W.T. & WOODS, R.J. **An Introduction to Radiation Chemistry**. New York: John Wiley e Sons Inc, 1990.
- [19] SCHNABEL, W. **Polymer Degradation, Principles and Practical Applications**. Munich: Hanser International, 1981.
- [20] O'DONNELL, J.H. & SANGSTER, D.F. **Principles of Radiation Chemistry**. New York: Arnold E., 1970.
- [21] TIPLER, P. A. **Física Moderna**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., 1981.

- [22]SINGH, A. & SILVEMAN, J. Radiation Processing on Overview - in Singh A. & Silverman, J. Editors. Radiation Processing of Polymers, Ch. 1 New York: Oxford, University Press, 1992.
- [23]BECHARA, J. M. **Uso da radiação na cura de compósitos de fibras de carbono em matriz epóxi.** São Paulo: 1995. Dissertação. Universidade Mackenzie.
- [24]BILLMEYER, F.W. **Textbook of Polymer Science.** New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [25]GUEDES, S. M. **Estudo da reação seletiva da Abstração do átomo de hidrogênio na radiólise e na fotólise de misturas de alcanos a 77K.** São Paulo, 1978. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1978.(IEA - DT - 102).
- [26]TABATA, Y.; ITO, Y.; SEIICHI, T. **Handbook of Radiation Chemistry.** Boca Raton, Florida. CRC Press, p. 321-332, 1991.
- [27]ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. New York, N.Y.: Wiley Interscience, 2 Ed., v.13, p.667-707,1988.
- [28]CLEGG, D. W. & COLLYER, A.A. **Irradiation Effects on Polymers.** New York, N.Y.: Wiley Intrscience, 1964.
- [29]WILSKY, H. The radiation induced degradation of polymers. **Radiat. Phys. Chem.** v. 29, n.1, p.1-14, 1987.
- [30]SANGSTER, D. F. **Early events in high-energy irradiation of polymer.** In O' DONNELL & REICHMANIS, E. Editors. Effects of radiation on high Technology polymers. Washington: American Chemical Society, Symposium Series,381, Ch 2, p.14-26, 1989.

- [31]PLATZER, N. A. J. **Irradiation of polymers.** Washington: American Chemical Society, 1967.
- [32]SAUNDERS, C.B.; DICKSON, L. W. & SINGH, A. **Curing of polymers and composites for gamma and electron beam radiation.** Canada: ACCL, 9084, 1987.
- [33]DOLE, M. **The radiation chemistry of macromolecules.** New York: Academic Press, v.I. 1972.
- [34]SCOTT, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilization.** New York, N.Y.: Elsevier Applied Science, 1990.
- [35]CHARLESBY, A., Pinner, J. **Atomic Radiation and Polymer.** Pergamon Press. New York, 1960.
- [36]INOUKUTI, M. Gel formation in polymers resulting from simultaneous cross-linking and scission. **J. Chem. Phys.**, v. 38, p. 2999, 1963.
- [37]ZANG, W.; SUN, J. & QUIAN; B. Structure effects on the sol fraction-dose relationship in radiation cross-linking of polymers. **Polymer Communication.** v. 59, n. 1, p.17, 1985.
- [38]CLELAND, M.R. **High Power Electron Acceleration for Industrial Radiation Processing-** in SINGH, A. & SILVERMAN, J. Editors. **Radiation Processing of Polymer,** Ch. 3. New York: Oxford University Press, 1992.
- [39]AECL - IMPELA **Electron Acceleration -** Atomic Energy of Canada Limited, Whiteshell Laboratories. Pinawa, Manitoba, Canada, 1993.
- [40]PACANSKY, J. & WALTMAN, R.J. **Electron Beam-Radiation Curing.** p.16-34. Norwalk: Radiation Curing Publications, November, 1987.

- [41]ZATZ, J. L.; KUSHLA,G. P. Gels - in **HEBERMAN, H. A.; RIEGER, M. M.; BANKER, G. S.** Pharmaceutical Dosage Forms. v.2. Marcel Dekker Inc. New York, 1989.
- [42]SEYMOUR, R. B.;CARRAHER JR., C. E. **Polymer Chemistry an Introduction.** 3th Ed. Marcel Dekker Inc. New York, 1992.
- [43] **ENCYCLOPEDIA OF TECHNOLOGY CHEMISTRY.** Kirk e Othmer Editors. InterScience Publishers Inc. 3th Ed. v.13. p. 22-31,1992.
- [44]**ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING.** 2^o Ed.; **POLYVYNILPIRROLIDONE;** v. 17. p. 199-257, 1992.
- [45]GAF CORPORATION. Plasdone K-90. (Boletim Técnico)
- [46]ULANSK, P.; BOTHE, E.; ROSIAK, J. M. and VON SONNTAG, C. OH-Radical-Induced Crosslinking and Strand Breakage of poly(vinil alcohol) and its monomeric model pentane-2,4-diol. A pulse radiolise and product study. **Macromol. Chem Phys.** v. 195, p. 636-644, 1993.
- [47]ROSIK, J. M. ; OLEJNICZA, J. and PEKALA, W. Fast Reaction of Polymers i. Crosslinking and degradation poyvynilpirrolidone. **Radiat. Phys. Chem.** v.36, p.747-755, 1990.
- [48] **ENCYCLOPEDIA OF TECHNOLOGY CHEMISTRY.** Kirk e Othmer Editors. InterScience Publishers Inc. 3th Ed. v. 1, p. 538-545, 1992.
- [49]MERK INDEX - 1992
- [50]GRANT, J. **Hackh's Chemical Dictionary.** Ed. The Blakiston Company. Philadelphia. s.d.
- [51]MAKUUCHI, K. Takasaki Radiation Chemistry Research Establishmen. JAERI. 1995.

- [52]KIRK- OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 3^a Ed,;
ETHILENE OXIDE POLYMERS; v.18- p. 616-632, 1992.
- [53]ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. 5th Ediction;
VCH Publishers, vol A-10, pg 103-129. New York, 1987.
- [54]RODRIGUES, F. **Principios de Sistemas de Polímeros**. El Manual Moderno, S. A. de
C. V. Mexico, 1984.
- [55]MERRILL, E. W.; DENNISON, K. A. and SUNG, C. Partitioning and Diffusion of
Solutes in Hydrogels of Poly(ethylene oxide). **Biomaterials**. v. 14, n.15, p. 1117-
1126, 1993.
- [56]KIRK- OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 2^a Ed,;
POYETHILENE GLICOLES. vol. 12, p. 626-670, 1992.
- [57]TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**. John Wiley & Sons.
New York, 1979. p. 43.
- [58]GOWARIKER, V. R.; VIS WANATHAN, N. V.; SREEDHAR, J. **Polymer Science**.
John Wiley & Sons. 1986. p. 169-171, New York.
- [59]NIELSEN, L. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. Marcel Decker
Inc. v. 1 p. 1-17. New York, 1988.
- [60]CALLISTER JR.,W. D. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 4th
Ediction. John Wiley & Sons, Inc. p. 3-4. New York, 1997.
- [61]VAN VLACK, L. H. **Princípio da Ciência e Tecnologia dos Materiais**. Editora
Campos. p. 1-17. Rio de Janeiro, 1988.
- [62]SHAH, V. **Handbook of plastics testing technology**. Wiley Interscience, New York,
1984.

- [63]HAGE JUNIOR, E. Ensaio Mecânicos em Polímeros. Curso de Caracterização de Polímeros Através de Técnicas Experimentais. ABPol. São Carlos, 1991.
- [64]KAMPF, G. **Characterization of plastics by physical methods: experimental techniques and particle applications.** Hanser Publishers,. New York, 1986.
- [65]NETZSCH - Dynamic Mechanical Analyzer - DMA 242- Instruction Manual.1998.
- [66]WETTON, R.E. Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems. **Developments polymers characterization** .Chap. 5. Applied Science Publishers.1986.
- [67] CANEVAROLO JR, S.V. Análise Dinâmico-Mecânica para Sistemas Poliméricos Parte 1- O Amortecimento ($\tan \delta$). **Revista Polímeros e Tecnologia**. p.36-40. Maio 1991.
- [68]MURAYAMA, S. et al. Hydrophobic and hydrophilic interpenetrating polymer networks composed of polystyrene and poly(2-hydroxyethyl methacrylate): 1. PS-PHEMA sequential IPNs syntetized in the presence of a common solvent. **Polymer**. v. 34, n. 13, p. 2845-2852, 1993.
- [69]FLORY, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**. 13^a Reimp. Cornell University Press. New York, 1986.
- [70]ROSIK, J.M.; OLEJNICZAK, J. Medical applications of radiation formed hydrogels. **Radiat. Phys. Chem**, in Press,1998.
- [71]HAGE JUNIOR, E. Ensaio Mecânicos em Polímeros. Curso de Caracterização de Polímeros Através de Técnicas Experimentais. ABPol. São Carlos, 1991.
- [72]PEVITEC PROD. LAB. LTDA. Use of Oxoid Peptones, Hydrolisates and Biological Extracts. Boletim Técnico.

- [73]OXITENO. ATPEG 300. (Boletim Técnico).
- [74]IKADA, I. & MITA, T. Preparation of Hydrogels by Radiation Technicque. **Radiat. Phys. Chem.** v. 19. p 633-645, 1977.
- [75]WEIBIN, W.; PEIZHI, S, ; XINGGUO, W.; JINGHUI, N. Slow realise of wound healding drug from hydrogel wound dressing prepared by radiation crosslinking method. **Radiat. Phys. Chem.** v. 42, n. 4-6, p. 947-948, 1993.
- [76]SAUER, J. A. & PAE, K. D. **Mechanical properties of high polymers.** cap 7. "Introduction to polymer science and technology". Wiley Interscience, New York, 1977.
- [77]KOLE, P. & TRIPATHY, D. H. Studies on a self-crosslinkong blend system based on neoprene and polyacrilamide: 1. Mechanism and Characterization. **Polymer.** v. 34, n. 17, p. 3732-3737 ,1993.
- [78]AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D638-77a - Standard method of test for tensile properties of plastics.
- [79]ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 6241/80 - Tração à ruptura em materiais isolantes e coberturas protetoras extrudadas, para fios e cabos elétricos.
- [80]MIRANDA, L. F., MIRANDA A., LUGÃO, A.B., ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo comparativo entre ensaios de tração para aplicação em membranas hidrofílicas. In: VI CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, October 27-30,1996, Rio de Janeiro- R.J- Brazil. **CD-ROM...** Rio de Janeiro: ABEN, 1996.
- [81]AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D-4092-90 Standard method of test for dinamic-mechanical thermal analyser.

- [82]MACHADO, L.D.B.; MIRANDA, L.F.; PENTEADO,L.; LUGÃO, A.B.; ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo da influência da composição e da dose de radiação na desidratação de hidrogéis à base de polivinilpirrolidona. In: 4th MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, 18-22 Agosto, 1997. Poços de Caldas, Minas Gerais-Brazil. **Proceedings...** Poços de Caldas: ABEN, 1997, v.2, p. 1207-1211
- [83]VOGEL, A.I. **Química Orgânica: Análise Qualitativa**. 3^a Ed. Editora Ao Livro Técnico S.A. Rio de Janeiro, 1990.
- [84]AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 570. Standard method of test for water absorption..
- [85] LUGÃO, A.B.; MACHADO, L.D.B.; MIRANDA, L.F.; PENTEADO,L.; ALVAREZ, M.R.; ROSIAK, J.M. Study of wound dressing structure and hydrating/dehydrating properties, **Radiat. Phys. Chem.** v. 52, n. 1-6, p. 319-323, 1998.
- [86]MIRANDA, L.F.; MACHADO, L.D.B.; LUGÃO, A.B; RAMANATHAN, L.V. Crosslinking and degradation of PVP hydrogels as a function of dose and PVP concentration. 9th "TIHANY" SYMPOSIUM ON RADIATION CHEMISTRY, Tata, Hungria, 29 August a 03 September, anais; and in **Radiat. Phys. Chem.** in press.