



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA ESTRUTURA E DOS PARÂMETROS DE
RETICULAÇÃO DE MEMBRANAS HIDRÓFILAS À BASE
DE POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA) INDUZIDAS
POR RADIAÇÃO**

LILIAN CRISTINE LOPERGOLO

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

**Orientador:
Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani**

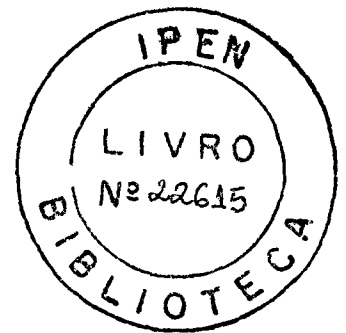
**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**“ESTUDO DA ESTRUTURA E DOS PARÂMETROS DE
RETICULAÇÃO DE MEMBRANAS HIDRÓFILAS À BASE DE
POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA) INDUZIDAS
POR RADIAÇÃO”**

LILIAN CRISTINE LOPÉRGOLO



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

ORIENTADOR:

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CATALANI

SÃO PAULO

2002

*Ao meu pai (in memoriam) e a
minha mãe pela paciência e amor.*

*“A ciência da vida é um salão soberbo e brilhantemente
iluminado que só podemos alcançar passando por uma longa e
medonha cozinha.”*

Claude Bernard

AGRADECIMENTOS

Ao Lique que se dispôs a me orientar, com dedicação e paciência. Obrigada pela confiança!!

Ao Lugão que iniciou esse trabalho, agradeço pelo total apoio e incentivo.

Ao Leo pela amizade, apoio e constante ajuda. Sempre serei grata!

Aos amigos do B-12, Paulo, Patrícia, Sandrinha, Erick, Jana, Valdecir, Silvia pelos anos de convívio, paciência e amizade. Valeu!!

Aos excelentes companheiros de laboratório que tive. Gabriel, Lolo, Carminha, Magali, Sérgio, TC, Maurício, Carla, Helena, Mimi, Xud's, Willy, Beth (acho que não esqueci de ninguém, espero!!).

À MSc. Sizue Rogero pela inestimável ajuda com os ensaios de citotoxicidade e amizade.

Aos colegas do IPEN que contribuíram para realização desse trabalho: Djalma, Gilberto, Luci, Souza, Celso (cebolinha), Nunes, Esperidiana, Beth, Carlos, Hiroshi, Cecília, Eddy. Obrigada!!

Aos colegas do IPEN e do IQUSP, que direta ou indiretamente colaboraram na realização desse trabalho.

À FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa.

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
1.INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS E ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO	9
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS	11
3.1. Radiação de Alta Energia.....	11
3.1.1. Polimerização.....	11
3.1.2. Copolimerização.....	13
3.1.3. Métodos de Enxertia.....	17
3.1.4. Reticulação.....	20
3.2. Desenvolvimento dos Curativos.....	24
3.2.1. Curativos de Primeira Geração.....	24
3.2.2. Curativos de Segunda Geração.....	24
3.2.3. Curativos de Terceira Geração.....	25
3.3. Formação do Hidrogel de PVP via Radiação de Alta Energia.....	27
3.3.1. Curativo de Hidrogel à base de PVP.....	29
3.4. Radiação Ultravioleta.....	31
3.4.1. Absorção da Radiação.....	32
3.4.2. Diagrama de Níveis de Energia.....	36
3.4.2.1. Estados Excitados Singlete e Tripleto.....	36
3.4.2.2. Transições Radioativas.....	39
3.4.2.3. Transições Não-Radioativas.....	40
3.4.3. Processos Fotoquímicos.....	40
3.4.4. Fotorreticulação de Polímeros.....	41
3.4.5. Formação do Hidrogel de PVP por Radiação Ultravioleta.....	44

3.5. Termodinâmica das Soluções Poliméricas.....	46
3.5.1. Potencial Químico, Pressão Osmótica e Segundo Coeficiente Virial.....	49
3.5.2. Espalhamento de Luz.....	52
3.6. Caracterização da Estrutura de Reticulação dos Hidrogéis.....	56
3.6.1. Densidade de Reticulação.....	56
3.6.2. Relação entre Reticulação e Degradação.....	58
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
4.1. Polímeros Envolvidos.....	62
4.1.1. Polipropileno - PP.....	62
4.1.2. Poli(N-vinil-2-pirrolidona) – PVP.....	63
4.1.3. Agar.....	64
4.1.4. Poli(etilenoglicol) – PEG.....	65
4.2. Caracterização Físico-Química.....	67
4.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	67
4.2.2. Ensaio Mecânicos.....	68
4.2.2.1. Ensaio de Tração e Alongamento.....	69
4.2.3. Análise Térmica.....	70
4.2.4. Análise Topográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
4.3. Obtenção do Copolímero de Enxerto por Radiação de Alta Energia.....	72
4.3.1. Intumescimento da Matriz Polimérica.....	72
4.3.2. Preparo do Copolímero de Enxerto.....	73
4.3.3. Efeito da Concentração do Monômero.....	74
4.3.4. Medidas de Intumescimento do PP Original e Enxertado.....	75
4.4. Obtenção de Membranas à base de PVP por Radiação de Alta Energia.....	76
4.4.1. Fração Sol-Gel.....	79

4.4.2. Ensaio de Intumescimento das Membranas com e sem Reforço.....	80
4.5. Obtenção de Membranas à base de PVP por Radiação Ultravioleta.....	82
4.5.1. Sistema de Irradiação para Obtenção dos Hidrogéis de PVP.....	82
4.5.2. Sistema de Irradiação para Obtenção dos Hidrogéis de PVP para os Ensaio Mecânicos.....	84
4.5.3. Análises de Viscosidade.....	84
4.5.4. Ensaio de Espalhamento de Luz.....	85
4.5.5. Ensaio de Densidade de Reticulação dos Hidrogéis Produzidos por Radiação Ultravioleta.....	85
4.5.6. Análises de Biocompatibilidade.....	86
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
5.1. Desenvolvimento do Reforço de Polipropileno Enxertado com Monômero Hidrofílico.....	88
5.1.1. Parâmetros de Enxertia.....	88
5.1.1.1. Efeito de solvente.....	88
5.1.1.2. Efeito da Concentração do Monômero.....	90
5.1.1.3. Caracterização do Copolímero por Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	92
5.1.1.4. Análise Termogravimétrica – TG.....	96
5.1.1.5. Caracterização do Copolímero por Análise Topográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	97
5.1.1.6. Análise de Intumescimento do Copolímero de Enxerto.....	100
5.2. Produção da Membrana Reforçada de Hidrogel de PVP Obtido por Radiação de Alta Energia.....	101

5.2.1. Fração Sol – Gel.....	101
5.2.2. Ensaio de Intumescimento.....	102
5.2.3. Ensaio Mecânico.....	103
5.3. Hidrogel de PVP Obtido por Radiação Ultravioleta – UV.....	106
5.3.1. Cálculo da Massa Molar Média entre Ligações Cruzadas.....	110
5.3.1.1. Comparação dos Resultados Obtidos com os Resultados Reportados na Literatura.....	121
5.3.2. Relação entre Densidade de Degradação e Densidade de Reticulação.....	124
5.3.3. Ensaio Mecânico dos Hidrogéis Obtidos por UV, sem Reforço.....	132
5.3.3.1. Ensaio de Tração e Alongamento.....	132
5.4. Avaliação da Biocompatibilidade dos Hidrogéis Obtidos.....	135
6. CONCLUSÃO.....	140
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142

**“ESTUDO DA ESTRUTURA E DOS PARÂMETROS DE RETICULAÇÃO DE MEMBRANAS
HIDRÓFILAS À BASE DE POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA) INDUZIDAS POR RADIAÇÃO”**

Lilian Cristine Lopergolo

RESUMO

Um hidrogel é um material polimérico que mostra habilidade de intumescer em água e retém uma significativa fração de água em sua estrutura, mas não dissolve em água. Um dos maiores problemas na aplicação desses materiais é sua baixa resistência mecânica, atribuída pelo alto grau de hidratação do gel. Este trabalho foi direcionado para estudar as interações entre fibras hidrofóbicas e hidrofílicas, com o objetivo de otimizar as propriedades mecânicas de membranas à base de poli(N-vinil-2-pirrolidona)PVP. As membranas foram preparadas irradiando-se a solução polimérica em um acelerador de elétrons. Foi empregado como reforço fibras de polipropileno enxertadas com metacrilato de metila. Outra forma de radiação foi estudada. A radiação ultravioleta foi usada como método alternativo para produção de membranas à base de PVP. As principais propriedades das membranas, tais como: conteúdo de gel, características de intumescimento, citotoxicidade, comportamento mecânico, densidade de reticulação, massa molar média entre ligações cruzadas e tamanho de poro foram estudadas.

“STUDY OF THE STRUCTURE AND PARAMETERS OF CROSSLINKING OF POLY(N-VINIL-2-PYRROLIDONE) BASED HYDROFYLIC MEMBRANES INDUCED BY RADIATION”

Lilian Cristine Lopergolo

ABSTRACT

A hydrogel is a polymeric material that exhibits the ability to swell in water and retains a significant fraction of water within its structure, but does not dissolve in water. One of the major problems in the application of these materials is their relatively poor mechanical strength, attributed to the high degree of hydration of the gel. This work focused to the study of the interactions between hydrophobic and hydrophilized fibers, with the objective of optimization of the mechanical properties of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) membranes. The membranes were prepared by electron beam irradiation of an aqueous polymer solution. Non-woven polypropylene fiber grafted with methylmethacrylate was employed as reinforcement. Another form of the irradiation was investigated. Ultraviolet radiation was used as an alternative method for the production of PVP membranes. The resulting changes in the main properties of the membranes, such as gel content, swelling characteristics, cytotoxicity , mechanical behavior, crosslinking density, average molecular weight between crosslinks and size pore were investigated.

1. INTRODUÇÃO

Na primeira metade do Século XX, o desenvolvimento de materiais poliméricos com grande capacidade absorvente visava exclusivamente a aplicação em produtos de cuidado pessoal, como o papel higiênico, lançado logo após a Primeira Guerra Mundial e absorventes femininos, introduzidos na década de 30¹. Sem exceção, estes materiais eram baseados em fibras de celulose adequadamente processadas. Uma grande mudança ocorreu na década de 60 com o aparecimento de géis de polímeros sintéticos, com grande capacidade hidrofílica. Homo e copolímeros de ácido acrílico, acrilamida e metacrilato de 2-hidroxi-etila (HEMA), reticulados por radiação ionizante ou por adição de derivados divinílicos durante a polimerização, geram materiais insolúveis em água, mas com grande capacidade de intumescimento.

Boa parte da pesquisa deste campo foi destinada ao desenvolvimento de materiais superabsorventes. Géis com capacidade de intumescimento de 2000 a 5000 vezes seu peso seco foram desenvolvidos, visando produtos descartáveis para higiene pessoal como fraldas e absorventes femininos².

Nos últimos anos muita atenção está sendo dada à pesquisa e desenvolvimento de biomateriais, principalmente na tentativa de substituir tecidos do corpo com materiais naturais e sintéticos. Uma das mais promissoras classes de materiais para aplicação biomédica são os hidrogéis ou peles artificiais, como também são chamados³.

Os hidrogéis são polímeros hidrofílicos reticulados que, na presença de água absorvem uma significativa quantidade desta, formando um gel elástico⁴.

Desde o desenvolvimento do gel poli(2-hidroxietilmetacrilato) (HEMA) em 1960⁵ e a descoberta de que a epitelização pode ser acelerada se o ferimento for mantido úmido pelo uso de um filme de polietileno em 1962⁶, os hidrogéis têm sido usados em diversas aplicações. A importância dos hidrogéis como biomateriais se deve à semelhança de suas propriedades físicas com os tecidos vivos, tais como: elevado conteúdo de água, consistência macia e elástica e baixa tensão superficial. Em função destas propriedades, os hidrogéis podem ser aplicados em cateteres, sensores (eletrodos), substratos para culturas de microorganismos, membranas de hemodiálise, curativos, lentes de contatos flexíveis, enxertos vasculares, imobilização de enzimas, sistemas liberadores de fármacos, etc. A leveza, a qualidade não abrasiva, sua permeabilidade e capacidade de umedecer substâncias biologicamente ativas são características suficientes para preparar materiais com excelentes propriedades biomédicas⁷. Os hidrogéis normalmente mostram boa compatibilidade em contato com o sangue, tecidos e fluídos do corpo⁸.

Outra grande aplicação de hidrogéis é na área de polímeros superabsorventes, notadamente na produção de fraldas descartáveis e outros produtos de higiene pessoal, onde há necessidade de absorção de fluidos. Tipicamente, estes materiais podem absorver de 30 a 100 vezes seu peso, mantendo-se estável até mesmo sob pressão. A demanda anual em 1992 era estimada em 320.000 toneladas métricas destes polímeros⁹.

Rosiak e colaboradores¹⁰ desenvolveram um sistema polimérico hidrófilo à base de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), polietilenoglicol (PEG) e agar, reticulado por feixe de elétrons de alta energia, com excelentes características para ser utilizado como curativo, principalmente em queimaduras. O hidrogel de PVP,

produzido pela irradiação de sua solução aquosa, tem sido aplicado no tratamento de muitas patologias, tais como: queimaduras, ulcerações da pele, curativo pós-operatório, etc¹¹.

O aumento da sobrevida observado nas estatísticas mundiais envolvendo doentes com queimaduras de até 40% de sua superfície corpórea¹² tem sido relacionado ao tratamento dos mesmos em centros especializados com monitoração eficiente, ao diagnóstico e controle do choque hipovolêmico inicial e ao advento de agentes microbianos tópicos e sistêmicos eficazes. Devido, principalmente, a infecções sistêmicas, cujo foco e via de penetração seriam a área queimada, semelhante aumento de sobrevida não foi registrado em pacientes com queimaduras superiores a 50% de sua superfície corpórea. Tornou-se evidente que a maior sobrevida dos grandes queimados está relacionada à remoção precoce dos tecidos desvitalizados e à cobertura definitiva das áreas cruentas. No entanto, excisões cirúrgicas parciais ou totais já na primeira semana pós queimadura, ou tão logo as condições clínicas do paciente o permitam, resultam em áreas cruentas, que necessitam ser recobertas com algum substituto cutâneo, evitando a desidratação tecidual e criando-se uma barreira contra potencial contaminação.

Os vários substitutos cutâneos biológicos (pele homogênea, pele liofilizada, âmnion) e sintéticos (películas plásticas, lâminas de colágeno bovino) disponíveis, representam alternativas de revestimento apenas temporárias, com adicionais desvantagens de custo por vezes elevado e escassez no âmbito nacional¹³. Até recentemente, as soluções para o revestimento das feridas seriam a cicatrização espontânea ou a utilização de autoenxertos de pele parcial retirados de áreas doadoras íntegras, ou restauradas, alternativas estas freqüentemente limitadas no

grande queimado, seja pela extensão da queimadura, seja pelas condições gerais do paciente.

Os hidrogéis à base de PVP imediatamente mostraram sua adequação ao uso, como recobrimento de feridas causadas por queimaduras, tendo em vista suas propriedades excepcionais às necessidades aos queimados. A característica que mais se destacou no uso clínico deste gel, segundo médicos e pacientes, foi sua capacidade de reduzir a dor. Isto se deve às propriedades físicas de maciez, umidade, flexibilidade, adesão e baixa temperatura em função da evaporação contínua de água¹⁴.

Na prática clínica foi observado que a manipulação desta membrana é dificultada devido a sua baixa resistência mecânica, pois o sistema polimérico sendo composto exclusivamente por polímeros hidrófilos tende a ser fragilizado, à medida que a membrana absorve água. Para agravar a situação, na opinião dos médicos brasileiros consultados, o ideal para a rede de saúde pública seria a produção de grandes placas de membranas que pudessem recobrir grandes áreas.

Vários autores^[15-26] têm estudado os hidrogéis à base de PVP, analisando os efeitos da dose de irradiação, o grau de intumescimento e outros parâmetros, com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas da membrana. Entretanto, ainda não se conseguiu membranas com boas propriedades mecânicas para o recobrimento de grandes superfícies.

Hilmy e colaboradores¹⁵ avaliaram as propriedades mecânicas, o grau de intumescimento e a resistência à bactérias, de um hidrogel à base de poli(N-vinil-2-pirrolidona), agar e polietilenoglicol (PEG). Verificaram que a adição de agar e PEG no sistema pode melhorar as propriedades mecânicas da membrana de

PVP. Podem, também, absorver uma quantidade significativa de água e são impermeáveis à bactérias, mesmo em ambientes tropicais a temperaturas de 29°C e umidade de 80%.

Ichijo, Kishi e colaboradores^[16,17] estudaram uma membrana à base de poli(metil éter vinílico) (PVME). A reticulação do hidrogel foi realizada através de radiação de alta energia, com a avaliação da termo-resposta da membrana. Vários sistemas utilizando o hidrogel à base de PVME foram estudados e em todos eles verificou-se que a membrana a baixa temperatura (10°C) distendia e a alta temperatura (50°C) contraia. Para projetos na área de próteses artificiais, tais como dedos e músculos, este comportamento é promissor.

Alvarez e colaboradores¹⁸ avaliaram um sistema composto de PVP, POE [Poli(óxido de etileno)] e agar, segundo o processo proposto por Rosiak. Verificou-se que o POE aumenta a capacidade de alongamento das membranas e diminui a resistência à tração, confirmando seu papel plastificante. Contudo, a membrana tornava-se frágil para grandes superfícies.

Lugão e colaboradores¹⁹ estudaram as propriedades de hidratação e desidratação de membranas à base de PVP preparadas de acordo com o método proposto por Rosiak. O estudo foi realizado por meio de análise termogravimétrica isotérmica. Observaram que o comportamento de desidratação não depende da composição da amostra.

Miranda e colaboradores²⁰ verificou que é possível obter 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, via radiação de alta energia.

Razzak e colaboradores²¹ avaliaram um hidrogel de PVP e PVA [poli(alcool vinílico)] reticulado por radiação gama com dose de 20kGy. Observaram que o hidrogel apresentava de 60 a 80% de conteúdo de gel e intumescimento na faixa de 40 a 250%. O hidrogel mostrou ser uma boa barreira à bactérias, apresentando boas propriedades mecânicas.

Kaplan e Guner²² estudaram a formação do hidrogel de PVP com concentrações diferentes de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) via radiação gama. Observaram que a presença de persulfato diminuiu a densidade de reticulação e conseqüentemente aumentou o intumescimento do hidrogel de PVP.

Maolin e colaboradores²³ estudaram redes semi-interpenetrantes (semi-IPNs) compostas de N-isopropilacrilamida (NIPAAm) e polímeros hidrofílicos, tais como: PVA, PVP e PAAc [poli(ácido acrílico)]. Os hidrogéis foram produzidos via radiação gama. Eles observaram que a incorporação de polímeros hidrofílicos lineares levou a várias mudanças no comportamento do intumescimento, se comparado ao hidrogel de NIPAAm puro. O grau de intumescimento do hidrogel combinado aumentou em até 100% do original.

Schonfeld e McGinity²⁴ relatam a produção de um curativo pela radiação da solução aquosa de PVP e reforçadas por um filme de polietileno colocado na parte superior do hidrogel. Contudo, o polietileno na forma de filme não é um material adequado para ficar na parte superior do curativo, pois ele não é altamente permeável à gás e vapor, sendo que um dos requisitos necessários para compor um curativo é que ele seja permeável ao oxigênio e gás carbônico, para acelerar o processo de cura.

Fabo²⁵ descreve um curativo formado por uma rede de fibras com orifícios definidos, encapsulados por uma resina. Uma das grandes desvantagens desta

patente é que parte do exsudado passa através dos orifícios do curativo sendo necessária a utilização de outro curativo para absorver o exsudado que o primeiro deixou passar.

Cheong e Delbono²⁶ produziram um hidrogel de glicerol, PEG e hidroxietil celulose. O hidrogel produzido, apresenta em seu molde orifícios de dois milímetros quadrados para a passagem de oxigênio e gás carbônico. Para o processo de cura da lesão isto é necessário, mas a desvantagem deste hidrogel é que estes orifícios deixam porta aberta para o ataque de bactérias.

Outra área bastante promissora na utilização dos hidrogéis é a engenharia de tecidos²⁷. Uma alternativa interessante para liberação das células para o tecido é o uso de hidrogéis que podem ser injetados no organismo. Os hidrogéis possuem estruturas similares a componentes macromoleculares do corpo e são considerados biocompatíveis, além de possuírem muitas aplicações na engenharia de tecidos e liberação de fármacos²⁸. A engenharia de tecidos é a mais recente aplicação dos hidrogéis, os quais são utilizados como "*scaffolds*" na construção de novos tecidos. Os hidrogéis, com grande potencial de aplicação na engenharia de tecidos, são divididos em duas categorias, de acordo com sua origem: naturais e sintéticos. Hidrogéis de polímeros naturais são largamente usados na engenharia de tecidos. Contudo, limitações do gel de polímeros naturais têm motivado métodos para modificar tais polímeros, bem como o uso de vários polímeros sintéticos²⁹.

A necessidade de se obter polímeros biocompatíveis e biodegradáveis utilizados em sistemas de liberação de fármacos, engenharia de tecidos, substratos mecânicos, etc., deu um grande impulso na pesquisa desta área. Um polímero natural bastante utilizado é a quitosana, um polissacarídeo catiônico,

obtido pela deacetilação alcalina da quitina, o principal componente da carapaça de crustáceos. A quitosana é reportada por ser não tóxica e bioabsorvível e tem sido explorada para liberação de muitos fármacos. A cinética de intumescimento e propriedades de liberação de matrizes reticuladas de quitosana/poliéster foram reportadas por Khalid e colaboradores³⁰.

Risbud e colaboradores³¹ desenvolveram um substrato de quitosana e poli(N-vinil-2-pirrolodona) PVP. Os hidrogéis foram sintetizados pela reticulação da blenda quitosana/PVP com glutaraldeído formando uma rede semi-interpenetrante (semi-IPN). Observaram que este substrato respondia muito bem a mudanças de pH e avaliaram a liberação do antibiótico amoxicilim em diferentes pHs. Em meio ácido, como sulco gástrico, estes hidrogéis são potentes candidatos à liberação deste antibiótico.

2. OBJETIVOS E ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO

Um dos maiores problemas para a utilização generalizada desta membrana em hospitais no país é a sua baixa resistência mecânica. A fragilidade chega a tal ponto, que membranas fabricadas nas composições padrões se rompem com facilidade quando retiradas das embalagens sem bastante cuidado, ou se rompem com o próprio peso se fabricadas um pouco maiores. O ideal para a rede de saúde pública, segundo os médicos da área, seria a produção de grandes placas de membranas que pudessem recobrir grandes áreas de queimados com gravidade. Portanto, fica clara a necessidade de aumentar significativamente a resistência à tração e ao alongamento destas membranas, sem prejudicar suas excepcionais propriedades.

Um outro problema para a ampla difusão comercial destas membranas é a necessidade de fontes de alta energia utilizadas no processo de irradiação. A radiação de alta energia tem inúmeras vantagens. A principal é permitir uma velocidade de processamento elevada, sendo que simultaneamente as membranas são reticuladas e esterilizadas já nas suas embalagens. Porém, o problema permanece: a maior parte dos empresários gostaria de poder reticular as membranas em suas próprias instalações, por motivos sigilosos e estratégicos, sendo necessário o desenvolvimento de um processo de reticulação que possa ser utilizado de forma privativa e mais flexível.

Este trabalho tem como objetivo aumentar a resistência mecânica da membrana à base de poli(N-vinil-2-pirrolidona), produzida por radiação de alta energia, por meio da adição de um reforço(fibras de polipropileno). Desta forma, as excelentes qualidades mecânicas desta poliolefina serão incorporadas

ao hidrogel promovendo reforço em sua estrutura. A compatibilização foi obtida através da enxertia de monômeros acrílicos no polipropileno, aumentando assim sua hidrofiliabilidade. Outro objetivo é desenvolver uma nova técnica de reticulação baseada em radiação ultravioleta, viabilizando sua produção por indústrias de pequeno/médio porte.

O método de preparação das membranas baseia-se no processo descrito por Rosiak e colaboradores¹⁰. A composição dos hidrogéis é a mesma dos produtos disponíveis comercialmente (HDR[®] e AQUA-GEL[®]); mas, com a introdução de um reforço na forma de “não tecido” enxertado com monômero acrílico torna o sistema inédito, bem como sua produção via radiação ultravioleta - UV.

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

3.1. Radiação de Alta Energia

3.1.1. Polimerização

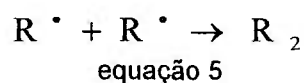
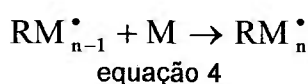
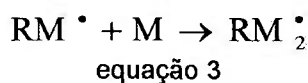
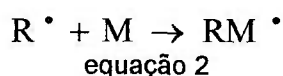
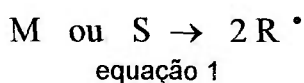
Estudos cinéticos de polimerização induzida pela radiação tem sido realizados nas últimas cinco décadas, para uma grande variedade de monômeros polimerizados em solução ou em fase gasosa, contribuindo para a elucidação de mecanismos reacionais^[32,33]. Desses estudos foi comprovado que:

1. a polimerização ocorre na maioria das vezes pelo mecanismo via radical livre;
2. o mecanismo de polimerização sempre envolve uma terminação mútua de crescimento de cadeias;
3. a velocidade de polimerização pode ser relacionada com a velocidade de produção de radicais no solvente;
4. a velocidade de produção de radicais no solvente é relacionada com a química da radiação do solvente.

Os monômeros típicos que formam hidrogéis pela polimerização induzida por radiação, entre outros são: ácido acrílico, ácido metacrílico, 2-hidroxi-metacrilato de etila, N-vinil-2-pirrolidona, acrilamida e N-isopropilacrilamida³⁴. A irradiação de soluções aquosas do monômero leva à formação do correspondente polímero. Por exemplo: a irradiação de soluções aquosas de N-vinil-2-pirrolidona e acrilamida, com dose de 25kGy, leva à formação de um hidrogel contendo mais

que 90% gel. Estes dois géis mostram alta absorvidade em água. As propriedades mecânicas de ambos são similares. Contudo, extratos do hidrogel de poliacrilamida mostram ação tóxica, devido ao monômero residual, enquanto que extratos da poli(N-vinil-2-pirrolidona) não são tóxicos³⁴.

A investigação sistemática da polimerização induzida pela radiação foi feita por Daiton³⁵, sendo então demonstrado que o mecanismo seguido durante a reação de polimerização era via radical livre. Neste processo, os radicais gerados no meio pela radiólise do monômero M e eventualmente o solvente S (equação 1) adicionam-se à dupla ligação do monômero, iniciando o crescimento das cadeias poliméricas (equação 2):



Os radicais primários R^{\bullet} podem combinar-se com o monômero (equação 2), entre si ou com a cadeia em crescimento RM_n^{\bullet} (obtendo-se um polímero P_n). Geralmente as equações 2, 5 e 6 são competitivas e as regras de competição se aplicam ao sistema. Se a concentração do monômero for muito alta e a taxa de

dose baixa, as equações 5 e 6 tornam-se desprezíveis reagindo todos os radicais livres com o monômero na reação³⁶.

3.1.2. Copolimerização

Para muitas aplicações as propriedades da superfície de um polímero são de igual ou maior importância que as propriedades do interior da matriz polimérica. No caso da interação de líquidos, propriedades como molhabilidade, adesão e sorção das superfícies poliméricas, possibilitam a aplicação dos materiais poliméricos na medicina e biotecnologia³⁷.

Superfícies poliméricas podem ser modificadas física, química ou biologicamente. As modificações físicas e químicas são feitas pela simples deposição física de outros componentes como surfatantes e polímeros ou, pela modificação química direta com a introdução de grupos funcionais específicos³⁶.

As fontes de energia, mais usuais para modificação química, são provenientes de irradiador gama (^{60}Co), acelerador de elétrons, reatores de descarga de plasma e processos fotoquímicos³⁸.

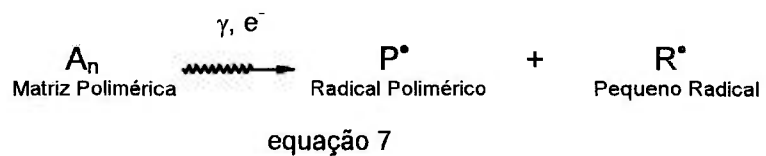
A técnica de enxertia induzida pela radiação ionizante é um método alternativo de modificação de materiais poliméricos. O produto polimérico obtido de um processo de enxertia é chamado de copolímero de enxerto. Um copolímero de enxerto é composto de uma cadeia principal ao longo da qual existem novas cadeias poliméricas ligadas, chamadas cadeias enxertadas.

O mecanismo da copolimerização por enxertia é análogo ao da homopolimerização, sendo que as espécies iniciadoras são radicais poliméricos.

A reação de enxertia pode ser dividida em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação³⁸.

Iniciação

Nesta etapa a matriz polimérica ao ser exposta à radiação ionizante produz as espécies iniciadoras da reação (equação 7):



O radical P^\bullet induz a reação de propagação.

A velocidade de formação dos radicais P e R depende somente da intensidade da radiação (I).

$$R \propto I \quad \text{então:} \quad R = k \cdot I$$

onde k é uma constante de velocidade.

O radical P^\bullet induz à reação de propagação (equação 8):



equação 8

A velocidade de iniciação (R_i) da reação de enxertia é (equação 9):

$$R_i = k_i \cdot [P^*] \cdot [M]$$

equação 9

onde k_i é uma constante para iniciação da reação de enxertia.

Propagação

Nesta etapa, o radical em crescimento combina com o monômero aumentando a cadeia (equação 10).



equação 10

A velocidade de propagação (R_p) depende somente da concentração de radicais livres e do monômero (equação 11). Então:

$$R_p = k_p \cdot [PM_n \cdot] \cdot [M]$$

equação 11

onde k_p é uma constante para propagação.

Terminação

Se dois macro-radicaís se combinam, a reação é terminada e o copolímero de enxerto é formado (equação 12) :

aplica-se apenas aos radicais formados na superfície da matriz polimérica); então, pode-se escrever³⁸:

$$k_i [P^*][M] = 2k_t \cdot [PM_n]^2$$

equação 15

$$R_i = 2k_t \cdot [PM_n \cdot]^2$$

equação 16

$$[PM_n \cdot] = [R_i / 2k_t]^{1/2}$$

equação 17

Substituindo-se, tem-se:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [R_i / 2k_t]^{1/2}$$

equação 18

3.1.3. Métodos de Enxertia

Vários autores^[39-42] estudaram a possibilidade de aumento da hidroflicidade de polímeros hidrofóbicos, por meio da enxertia de compostos hidrofílicos por radiação de alta energia, obtendo-se bons resultados.

El-Nesr³⁹ estudou o efeito do solvente na enxertia de metacrilato de metila (MMA) em filmes de PP (polipropileno) usando radiação ionizante. O autor verificou que o grau de enxertia aumentou quando foi utilizado uma mistura de solventes na proporção de 2:3 de metanol/decalina na irradiação simultânea.

El-Salmawi e colaboradores⁴⁰ avaliaram o grau de enxertia em filmes de PP com uma mistura de monômeros, ácido acrílico e estireno. Concluíram que o grau de enxertia aumentou com a mistura de 80% de estireno e 20% de ácido acrílico.

Garg e colaboradores⁴¹ estudaram a enxertia de acrilamida em microporos de polipropileno, via química, usando nitrato de amônio cérico como iniciador. A membrana modificada apresentou hidrofiliçidade permanente, ou seja, após a imersão em água a membrana é seca e mesmo assim, não perde a hidrofiliçidade. Em contraste, a membrana não modificada perde instantaneamente a hidrofiliçidade quando é seca. As membranas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho e difração de raio-X.

Como melhoria das propriedades mecânicas, a utilização de reforço de fibras de polipropileno na forma de "não tecido" enxertadas com metacrilato de metila, mostrou-se adequada⁴².

Existem, basicamente, três diferentes métodos para preparar um copolímero de enxerto por meio da radiação ionizante:

- a) irradiação simultânea ou direta;
- b) pré-irradiação ou indireta;
- c) peroxidação.

Irradiação simultânea

Neste método de enxertia, também chamado de mútuo ou direto, o polímero a ser enxertado ou modificado é irradiado diretamente na presença do monômero, podendo estar na fase líquida ou gasosa⁴³. A difusão do monômero

dentro da matriz polimérica desempenha um papel importante no método da enxertia simultânea, já que é por este meio que o monômero atinge os sítios ativos dentro da matriz polimérica. A irradiação é normalmente realizada na ausência de ar.

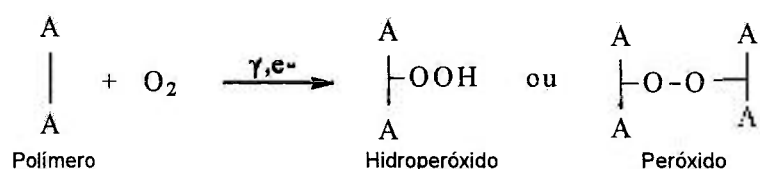
Pré-irradiação

A pré-irradiação ou irradiação indireta envolve a irradiação da matriz polimérica que é colocada, logo após sua irradiação, em contato com o monômero na fase líquida ou gasosa. A enxertia ocorre pela reação do monômero com os radicais capturados na matriz. Esta técnica é quase totalmente inibida pelo oxigênio, exigindo procedimentos de deaeração⁴³.

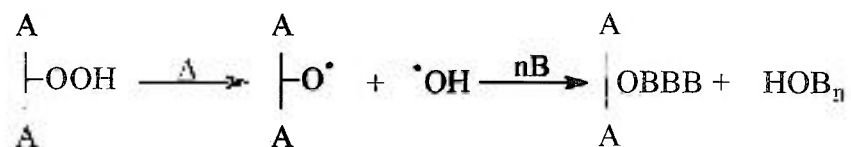
Peroxidação

O método de peroxidação consiste na irradiação de uma matriz polimérica em presença de ar, levando à obtenção de peróxidos e hidroperóxidos. Esses grupos peróxidos são razoavelmente estáveis e o polímero pode ser estocado a baixas temperaturas sem perda de atividade. Se forem aquecidos na presença de monômeros vinílicos e ausência de ar, os grupos peróxidos decompõem-se, liberando radicais livres que podem iniciar o processo de enxertia⁴⁴. A sequência reacional pode ser representada como segue:

a) Formação de hidroperóxido ou de peróxido



b) Formação de um copolímero de enxerto



Por meio deste processo, uma alta eficiência na enxertia pode ser atingida, sendo que a dose e a taxa de dose de irradiação são fatores importantes.

Teoricamente qualquer substrato polimérico pode ser enxertado pela radiação. Contudo, a eficiência no processo de enxerto depende da natureza da matriz polimérica, bem como do monômero utilizado, ou seja, um dado monômero em particular pode ter um alto grau de enxerto sobre uma dada matriz polimérica podendo, no entanto, não enxertar outros polímeros. A eficiência da enxertia induzida pela radiação ionizante depende do rendimento dos radicais livres (G) da matriz polimérica e do monômero utilizado⁴⁵. O valor de G é definido como o número de radicais livres formados por 100eV de energia absorvida por grama de material⁴⁵.

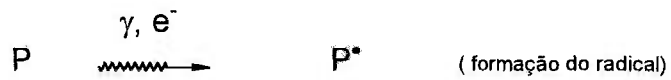
3.1.4. Reticulação

As reações de reticulação induzidas pela radiação ionizante ocorrem por meio dos radicais livres formados durante a transferência de energia da radiação para o sistema eletrônico do átomo ou da molécula. A interação da radiação ionizante com a matéria promove eventos físicos-químicos, em nível atômico, os

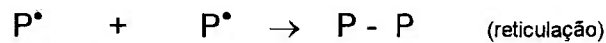
quais são complexos e podem ser divididos em três etapas consecutivas e distintas⁴⁵:

1. etapa física (10^{-18} a 10^{-15} s): pela ação da radiação sob a matéria ocorre transferência de energia. A energia transferida provoca excitações eletrônicas e ionização. As espécies primárias formadas com alta energia são muito instáveis, sofrendo reações secundárias, tanto unimolecular, como por colisões com moléculas vizinhas.
2. etapa físico-química (10^{-15} a 10^{-11} s): produzem-se espécies secundárias reativas (H^* , espécies excitadas e iônicas, radicais livres, etc.) que podem se originar de uma única reação ou podem resultar de uma sucessão complexa de reações.
3. etapa química (10^{-11} em diante): se inicia quando o sistema restabelece o equilíbrio térmico que havia sido alterado pela transferência de energia da radiação. As espécies reativas continuam a reagir entre si e com outras espécies vizinhas.

O PVP, o poli(metil éter vinílico), PVME, o poli(álcool vinílico), PVAL são polímeros hidrofílicos típicos que formam hidrogéis pela irradiação de suas soluções aquosas⁴⁶. A Figura 1 mostra os dois caminhos para a formação de um radical polimérico : o direto e o indireto.

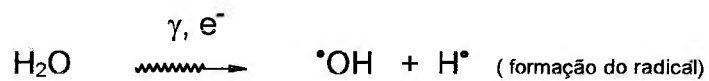
Direto

equação 19

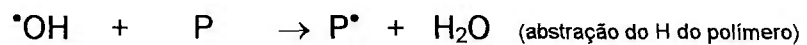


equação 20

onde P é a molécula polimérica

Indireto

equação 21



equação 22



equação 23

Figura 1. Formação do radical polimérico

Devido ao efeito indireto da radiação, a dose de gelificação (dose onde a primeira fração insolúvel, gel, é formada) na solução aquosa é menor que para o mesmo polímero em massa.

A reticulação depende de vários fatores, tais como: massa molar, distribuição da massa molar, presença de um terceiro componente, temperatura e pH. O curso da reticulação por radiação pode ser descrito pela equação 24 derivada de Charlesby e Pinner⁴⁷.

$$S + S^{1/2} = 0,5\lambda + (2 - \lambda/2) (D_g / D)$$

equação 24

onde S é o conteúdo de sol/ (fração solúvel) no sistema, D_g (dose de gelificação) e D (dose total absorvida pelo sistema), λ é a razão do rendimento dos processos de degradação e reticulação . Esta equação só pode ser aplicada para polímeros que possuem distribuição de massa molar aleatória. Contudo, esta equação é freqüentemente utilizada para polímeros que não possuem distribuição de massa molar randomizada, por causa da sua simplicidade⁴⁸.

Dois polímeros reticulados e entrelaçados podem formar uma rede polimérica interpenetrante, uma IPN, como mostra a Figura 2.

As IPNs podem ser descritas como uma mistura íntima de dois polímeros, ambos com estrutura tridimensional, onde, pelo menos um dos dois polímeros é reticulado na presença do outro⁴⁸.

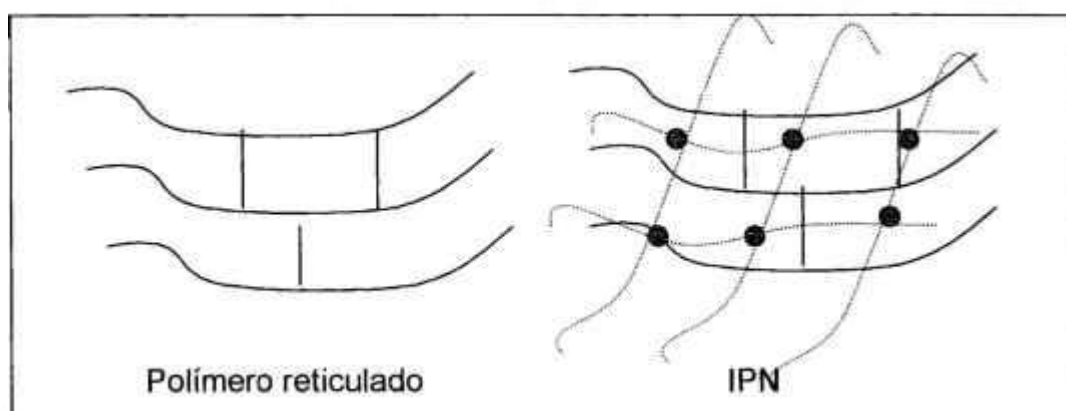


Figura 2. Estrutura dos polímeros formadores de membranas.

3.2. Desenvolvimento dos Curativos

3.2.1. Curativos de Primeira Geração

Após o reconhecimento da epitelização acelerada com curativos oclusivos por Winter em 1962⁶, a primeira geração de filmes oclusivos experimentais foram feitos de polietileno, polipropileno, poliéster ou poli(cloreto de vinila). Esses filmes eram completamente impermeáveis ao vapor d'água, sendo por isso amplamente utilizados como embalagens para preservação de alimentos. Um filme-curativo conhecido de primeira geração foi o Stretch'n'Seal^{®49}.

3.2.2. Curativos de Segunda Geração

Filmes

A segunda geração de curativos oclusivos apareceu no mercado feitos de filmes de poliuretano, tais como⁴⁹: OpSite[®], Tergaderm[®], Bioclusive[®], MP2080[®], Uniflex[®], Opraflex[®], Ensure-It[®], Thin Film Wound Dressing[®] e Blister Film^{®52}. Originalmente esses produtos foram utilizados em incisões cirúrgicas ou como cateteres e drenos fixos. Entretanto, não foram os médicos mas as enfermeiras que primeiro defenderam seu uso em ulcerações na perna. Durante os anos 80 esses produtos começaram a ser aceitos como curativos efetivos no tratamento de feridas crônicas. Existem mais de 14 tipos de curativos oclusivos feitos de poliuretano.

Hidrocolóides

No início dos anos 80 uma nova variante de curativos oclusivos apareceu no mercado, os hidrocolóides; dentre eles: Duoderm®, Granuflex®, Comfeel®, Biofilm®, Dermiflex® e Ulcer Dressing®⁴⁹. A superfície do curativo em contato com a ferida é coberta com uma massa hidrocoloidal opaca, a qual consiste de poli(isobutileno) contendo grânulos dispersados de gelatina, pectina e CMC. Quando em contato com o exsudado estes grânulos absorvem água, intumescem e eventualmente formam um gel fluido hidrofílico⁴⁹.

3.2.3. Curativos de Terceira Geração

Hidrogéis

Um gel é uma rede polimérica de ligações cruzadas. Um hidrogel é um gel contendo quantidades variáveis de água. O polímero do hidrogel é caracterizado pela hidrofiliabilidade e insolubilidade em água¹⁵.

A hidrofiliabilidade é devida à presença de grupos hidrofílicos, tais como⁵⁰: -OH; -COOH; -CONH₂; -SO₃H, presentes na cadeia polimérica. A insolubilidade é causada pela presença de ligações cruzadas entre moléculas do polímero.

Há mais de 30 anos, Charlesby e Pinner demonstraram⁴⁷ que a irradiação pode realizar a reticulação de vários polímeros convencionais, cujos mecanismos não são totalmente conhecidos. A partir daí, muitos métodos foram desenvolvidos para a preparação de hidrogéis. A polimerização de monômeros hidrofílicos e a reticulação de polímeros hidrofílicos são métodos muito populares de preparação

de hidrogéis. A radiação ionizante , a radiação UV e o processo químico podem ser usados para a polimerização ou para a reticulação⁵¹.

O Poli(N-vinil-2-pirrolidona) PVP é um polímero solúvel em água com interessantes propriedades biomédicas. A irradiação da sua solução aquosa provoca a reticulação e foi reportado pela primeira vez por Rosiak e colaboradores⁵².

Filmes vazados, freqüentemente usados como revestimento para outros materiais, normalmente requerem interações hidrófobas para prevenir a dissolução do polímero em meio aquoso. Hidrogéis reticulados podem ser obtidos por meio de moldagem por injeção de uma mistura do monômero, agente de reticulação e iniciador⁵¹.

3.3. Formação do Hidrogel de PVP por Radiação de Alta Energia

A formação de hidrogéis por meio da radiação ionizante pode ser simplesmente explicada como um resultado da recombinação mútua de macrorradicais⁵³. Como consequência da interação da radiação com a matéria, produtos reativos como íons e radicais livres são formados. Se os radicais estão localizados em cadeias poliméricas diferentes e posicionados favoravelmente, podem sofrer recombinações mútuas. Como resultado desse processo são formadas ligações covalentes entre essas cadeias. Se a quantidade dessas novas ligações for suficientemente grande, então uma fração insolúvel, *gel*, aparece no sistema. A fração das macromoléculas que não realizam ligações covalentes é chamada de fração solúvel, *sol*⁵⁴.

Por causa da presença de água como solvente, o processo induzido pela radiação na formação do gel é bastante complicado. O efeito indireto devido às reações do produto da radiólise da água com macromoléculas e a mobilidade acentuada do solvente nas cadeias poliméricas, influenciam todo o processo⁵⁴.

Em soluções aquosas, saturadas com argônio, os radicais $^{\bullet}\text{OH}$, formados durante a radiólise do solvente, atacam as macromoléculas do PVP por abstração de átomos de hidrogênio gerando macrorradicais. A maior parte dos macrorradicais está localizada na cadeia principal do polímero e forma-se como resultado da abstração do átomo de hidrogênio do grupo metilênico, mostrado na Figura 3⁵⁵. Foi evidenciado que a abstração do átomo de hidrogênio ocorre, também, no grupo metileno adjacente ao nitrogênio do anel da pirrolidona. Esses macrorradicais recombina-se, desde que localizados em cadeias diferentes, formando novas macromoléculas com alta massa molar. No caso de soluções

saturadas com ar, o oxigênio reage com macrorradicais e esse processo resulta na cisão da cadeia principal⁵⁶.

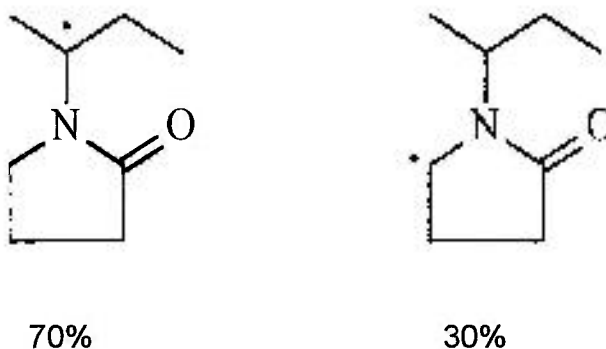


Figura 3. Estrutura dos radicais de PVP formados por radiação ionizante.

O uso da radiação ionizante na obtenção de hidrogéis tem as seguintes vantagens⁴⁶:

- processo de reticulação com simultânea esterilização;
- ausência de monômeros vinílicos;
- ausência de iniciadores químicos;
- possibilidade de reticulação a temperaturas baixas;
- propriedades físicas e/ou químicas são facilmente controladas pelas condições de irradiação.

Uma desvantagem é o custo elevado, não das matérias primas, mas da radiação que requer um acelerador de elétrons, o qual custa em torno de um milhão e quinhentos mil dólares e sua instalação em torno de um milhão e duzentos mil dólares.

3.3.1. Curativo de Hidrogel a Base de PVP

Curativos de hidrogel, também chamados de membranas, são composições aquosas de polímeros naturais e sintéticos, como : PVP, PEG e agar reticulados por feixe de elétrons¹⁰. A primeira etapa da produção consiste na preparação de soluções aquosas dos componentes da membrana. Após a sua mistura e dissolução, a temperatura é elevada e uma solução homogênea é formada. O segundo estágio é moldar a membrana. Após a solidificação as membranas são embaladas em plástico impermeável ao ar e microorganismos e então, seladas. A etapa final, consiste na irradiação por feixe de elétrons destas membranas. Sob a ação da radiação ionizante forma-se uma rede tridimensional permanente, que consiste na união das cadeias poliméricas por ligações covalentes⁵⁶.

Devido ao processo de irradiação o produto é completamente esterilizado. A forma final é uma membrana transparente de 3-4mm de espessura contendo em torno de 90% de água.

Após passar por um rigoroso teste biológico e exames clínicos, estas membranas estão sendo comercializadas desde 1990, na Polônia, com o nome de HDR[®] e AQUA-GEL^{® 10} (Figura 4). Suas principais características são:

- baixa temperatura, evaporação contínua de água, proporcionando a diminuição do processo inflamatório;
- capacidade de absorção de exudado, o que mantém o ferimento limpo por mais tempo;

- impermeável à bactérias, ajuda a combater infecções;
- transparente e flexível, permite visualizar o processo de cicatrização sem necessidade de trocar o curativo, não inibe a fisioterapia e permite a medicação tópica, poupando sofrimento e custos;
- permeação ao oxigênio, favorecendo o processo de cura;
- adesão à pele sã e não adesão ao ferimento, a troca de curativo ocorre com menos dor.

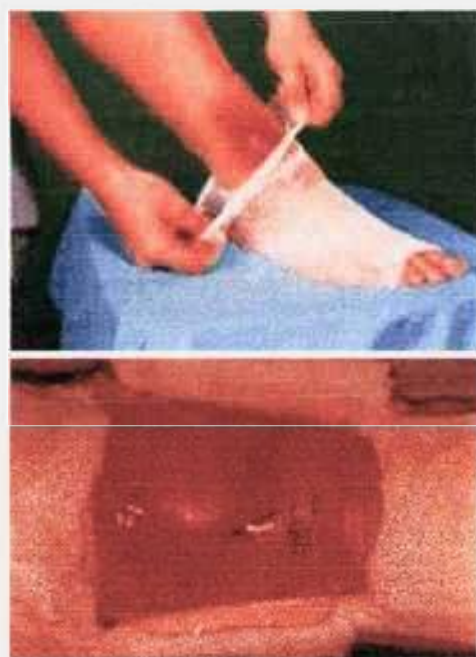


Figura 4. Hidrogéis a base de PVP comercializadas desde 1990, na Polônia, com o nome de HDR[®] e AQUA-GEL[®]

3.4. Radiação Ultravioleta

Fotoquímica é o estudo de processos químicos que são exclusivamente efetuados pela interação da luz com a matéria. Uma reação fotoquímica pode ser dividida em três estágios⁵⁷:

1. absorção, o qual produz um estado eletronicamente excitado;
2. processos fotoquímicos primários, os quais envolvem os estados eletronicamente excitados;
3. processo secundário ou reações no escuro (térmicas) onde ocorrem reações das várias espécies químicas produzidas pelos processos primários.

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética (luz) sua energia aumenta em uma quantidade igual à energia do fóton absorvido (E)⁵⁸:

$$E = E_2 - E_1 = h \nu$$

equação 25

onde: E_2 e E_1 são energias de uma única molécula no estado final e inicial, respectivamente;

h é a constante de Planck's;

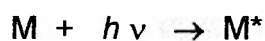
ν é a frequência da radiação.

Todas as reações fotoquímicas envolvem estados eletronicamente excitados (SINGLETO e/ou TRIPLETO).

Além disso, estados excitados são entidades químicas diferentes do estado eletrônico fundamental, portanto comportam-se diferentemente.

3.4.1. Absorção da Radiação

O processo de absorção pode ser representado como uma reação elementar:



equação 26

onde: M^* significa uma molécula no estado excitado. A taxa de absorção de fótons por unidade de volume é dada pela equação:

$$I_a = \frac{-d[M]}{dt} = \frac{d[M^*]}{dt}$$

equação 27

I_a tem dimensão dada por quantidade de fóton x tempo.

Quando um fluxo paralelo de luz monocromática de intensidade (I_0) passa através de uma substância absorvente homogênea, a intensidade de fluxo transmitido (I_t) é dada pela lei de BEER-LAMBERT⁵⁹.

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon cl}$$

equação 28

onde: ϵ é a absorvidade molar (coeficiente de extinção molar);

c é a concentração das espécies absorventes;

l é o caminho óptico percorrido pelo fluxo.

A intensidade absorvida (I_a) é dada pela equação:

$$I_a = I_o - I_t = I_o (1 - 10^{-\epsilon cl})$$

equação 29

Em estudos fotoquímicos I_a , I_o e I_t são dados em energia por tempo e são usualmente medidos em quantidade de fótons por segundo.

Portanto, a taxa de absorção expressa pela equação 27 pode ser calculada pela intensidade absorvida sabendo-se o volume irradiado. A absorbância (A) é dada pela seguinte equação:

$$A = \epsilon cl$$

equação 30


Ao contrário da absorbância, a transmitância é frequentemente medida [$T(\%)$].

$$A = -\log T$$

equação 31

A absorptividade molar é uma medida experimental da probabilidade de absorção a um dado comprimento de onda (λ). O espectro de absorção eletrônico aparece da absorção da radiação ultravioleta ou regiões do visível do espectro, o qual causa a transição entre estados eletrônicos. A absorção da radiação ocorre somente se a diferença entre dois níveis energéticos é exatamente a energia de um *quantum*. Cromóforos são responsáveis pela absorção da radiação, normalmente, grupos funcionais que possuem elétrons originários de orbitais π ou n (Tabela I)⁶⁰.

Tabela I. Cromóforos típicos e suas características⁶⁰.

Cromóforo	Comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absortividade molar $\epsilon_{\text{máx}}$
C=C	175	14.000
	185	8.000
C \equiv C	175	10.000
	195	2.000
	223	150
C=O	160	18.000
	185	5.000
	280	15
C=C-C=C	217	20.000
	184	60.000
	200	4.400
	255	204

Existem três principais tipos de orbitais envolvidos em uma transição eletrônica (Figura 5)⁶⁰:

1. orbital π . Elétrons originários de um orbital π ligante são promovidos para um orbital π^* anti-ligante de mais alta energia. A transição é denominada (π - π^*). A remoção de um elétron do orbital ligante no estado fundamental enfraquece a ligação se o orbital π está localizado.
2. orbital σ . Os elétrons originários de um orbital σ ligante são promovidos para um orbital σ^* . Os orbitais σ são, geralmente, os de energia mais baixa do que os orbitais π , isto requer absorção de um quantum de energia mais alta do que transições (π - π^*). A remoção do elétron do orbital σ ligante pode resultar em um enfraquecimento considerável da ligação e a sua dissociação em radicais livres. Transições deste tipo ocorrem em moléculas orgânicas saturadas, usualmente ocorrem sob radiação abaixo de 200nm.
3. orbital n. O elétron de um orbital n não-ligante pode ser promovido para um orbital π^* (n, π^*) ou σ^* (n, σ^*).

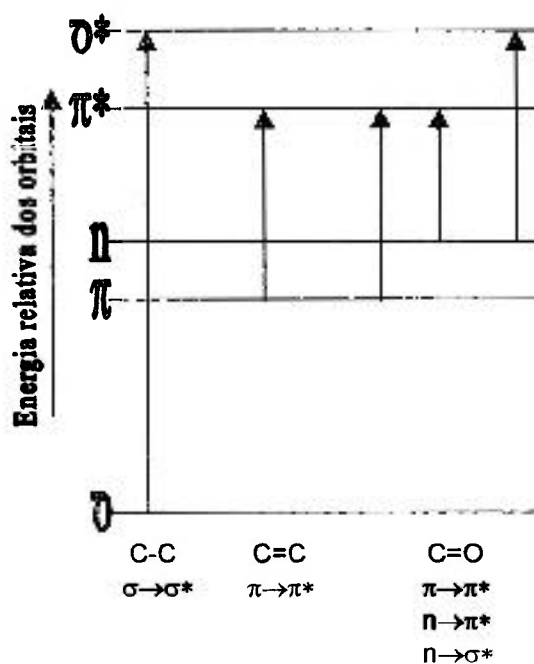


Figura 5. Energias relativas de orbitais moleculares e tipos diferentes de transições eletrônicas.

Algumas das mais importantes transições são: n, π^* ; π, π^* ; σ, π^* ; n, σ^* ; σ, σ^* , etc., esses dados estão em ordem crescente de energia requerida para essas transições. Os estados excitados formados por essas promoções que possuem elétrons anti-paralelos são chamados estados singletos e são denominados como $^1(n, \pi^*)$ e $^1(\pi, \pi^*)$; os que possuem elétrons paralelos são chamados estados tripletos e são denominados como $^3(n, \pi^*)$ e $^3(\pi, \pi^*)$.

3.4.2. Diagrama de Níveis de Energia

Processos de absorção e emissão podem ser facilmente descritos pelos diagrama de nível de energia de Jablonsky e Franck-Condon⁶¹.

No diagrama de nível de energia do tipo Jablonsky, mostrado na Figura 6, o estado fundamental do átomo ou molécula (estado eletrônico fundamental singleto) é indicado por S_0 e seus estados eletronicamente excitados [singleto(S) ou tripleto(T)] por E_1^* (S_1 ou T_1) e E_2^* (S_2 ou T_2). Os estados excitados mais altos diferem sucessivamente, como mostrado, por incrementos progressivamente menores de energias. O limite superior de níveis de energia do átomo ou da molécula é determinado pela energia necessária para a ionização (quando o elétron escapa completamente) .

3.4.2.1. Estados Excitados Singleto e Tripleto

A maioria das moléculas existem no estado eletrônico fundamental singleto(S_0), um estado no qual os orbitais contém dois spins anti-paralelos

(Figura 7). Estados excitados singletos (S_1 , S_2 , S_3, \dots, S_i) são formados após a absorção de um fóton (Figura 8).

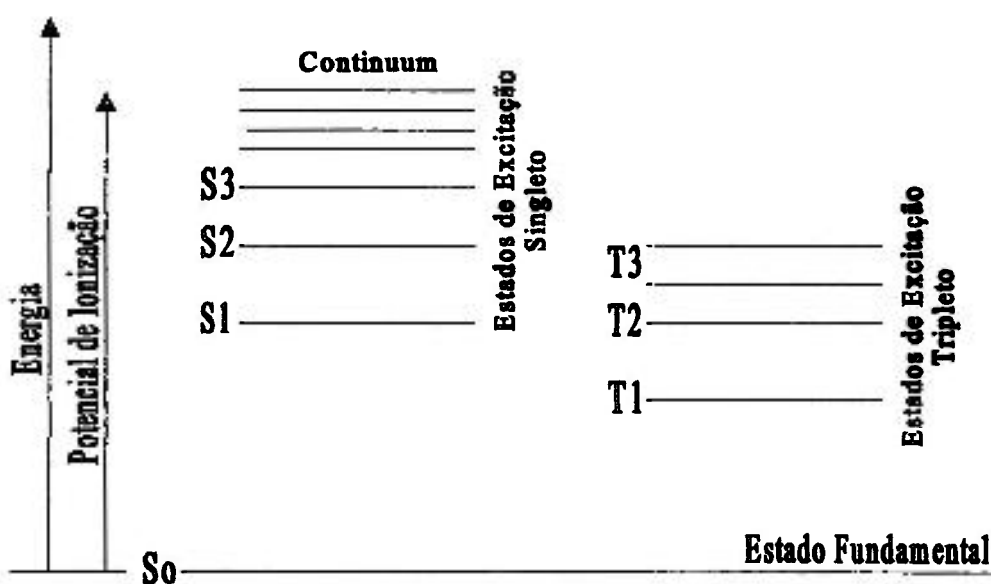


Figura 6. Diagrama de Jablonsky dos níveis de energia de um elétron atômico.

Neste processo, um dos elétrons é promovido a um orbital de mais alta energia, mas os spins continuam anti-paralelos. O estado excitado tripleto mais baixo (T_1) é formado principalmente por transições não radiativas, denominadas cruzamento intersistemas (ISC) do estado excitado singlete (S_1). A formação de um estado tripleto pela absorção direta de um fóton por uma molécula em seu estado eletrônico fundamental singlete (S_0) é uma transição proibida. Os spins dos elétrons estão paralelos no estado tripleto (Figura 7).

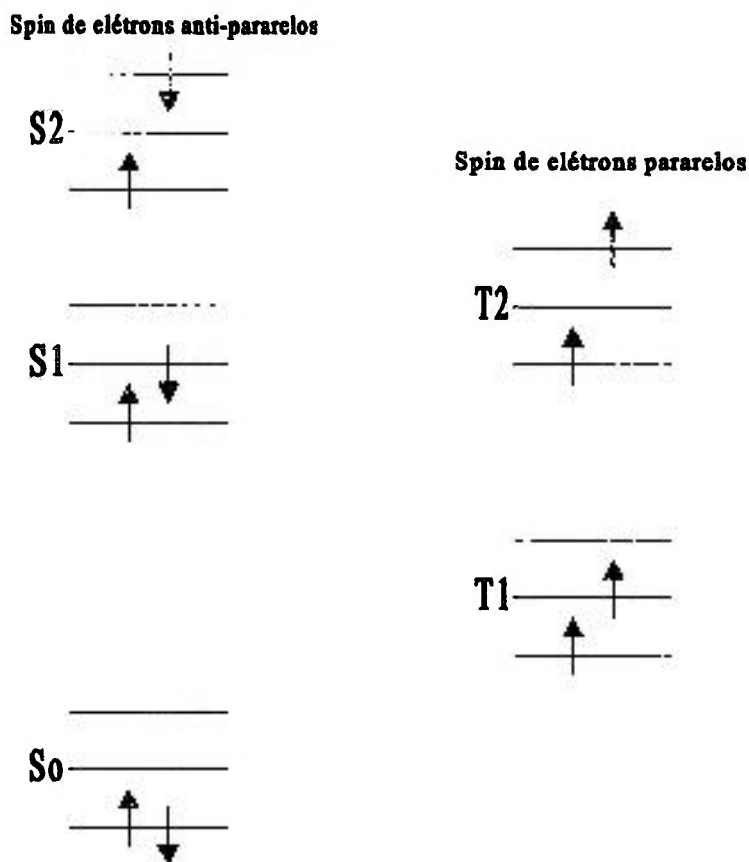


Figura 7. Representação dos spins de elétrons no estado fundamental (S_0), estados excitados singlete (S_1 e S_2) e tripleto (T_1 e T_2).

A energia de excitação de uma molécula em seu estado excitado pode ser dissipada pelos seguintes processos⁶⁰:

1. radiativos: luminescência (fluorescência e a fosforescência);
2. não-radiativos (desativação térmica), via conversão interna ou cruzamento intersistemas;
3. desativação bimolecular (transferência de energia);
4. dissociação.

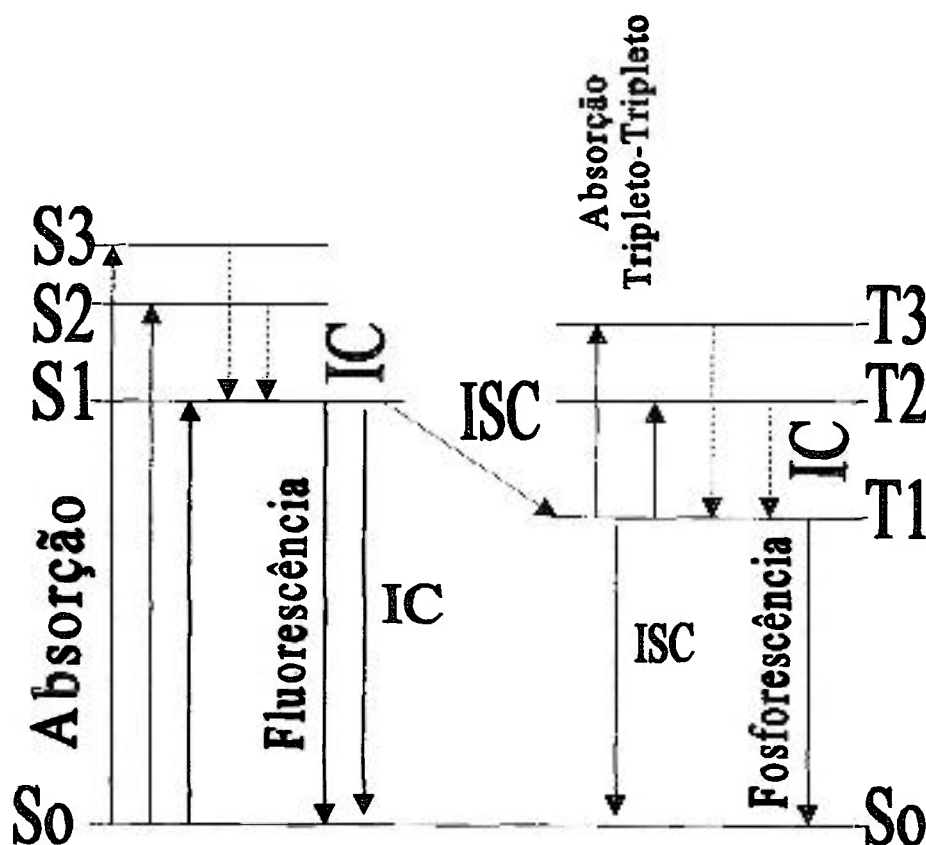


Figura 8. Diagrama de Jablonsky representando os mais importantes processos fotoquímicos. Transições radiativas(\rightarrow) e não radiativas(\dashrightarrow). IC é o processo de conversão interna e ISC é o processo de cruzamento intersistemas).

3.4.2.2. Transições Radiativas

Uma molécula excitada eletronicamente pode perder sua energia de excitação pela emissão de radiação denominada de luminescência. Existem dois principais tipos de luminescência:

1. fluorescência, que é uma transição radiativa spin-permitida entre estados de mesma multiplicidade ($S_1 \rightarrow S_0$) (Figura 8)
2. fosforescência, que é uma transição radiativa spin-proibida entre dois estados de diferentes multiplicidade ($T_1 \rightarrow S_0$) (Figura 8)

3.4.2.3. Transições Não-Radiativas

As transições não-radiativas ocorrem entre diferentes estados eletrônicos. Existem dois tipos de transições não-radioativas, mostradas na Figura 8:

1. conversão interna (IC) que é uma transição não-radiativa spin-permitida entre dois estados de mesma multiplicidade ($S_i \rightarrow S_1$ e $T_i \rightarrow T_1$);
2. cruzamento intersistemas (ISC) que é uma transição não-radiativa spin-proibida entre dois estados de diferentes multiplicidade ($S_i \rightarrow T_1$).

3.4.3. Processos Fotoquímicos

Todos os processos fotoquímicos obedecem quatro leis fotoquímicas:

1. uma reação fotoquímica pode ocorrer somente se luz de suficiente energia é absorvida pelo sistema;

2. cada fóton ou *quantum* absorvido ativa somente uma molécula na etapa primária de excitação de uma sequência fotoquímica;
3. cada fóton ou *quantum* absorvido por uma molécula tem uma certa probabilidade de produzir tanto o estado singleto(S_1) ou tripleto(T_1) excitado;
4. o estado excitado singleto (S_1) e tripleto (T_1) mais baixo são os níveis iniciais da maioria dos processos fotoquímicos. O tempo de vida do estado tripleto mais baixo é geralmente cerca de 10^5 vezes mais longo do que do estado singleto mais baixo.

Processos fotoquímicos, geralmente, ocorrem em dois estágios⁵⁷:

1. a reação fotoquímica primária é uma reação diretamente devida ao fóton ou *quantum* absorvido envolvendo estados excitados eletronicamente. Este processo tem se mostrado ser independente da temperatura;
2. reações fotoquímicas secundárias (também chamadas de reações no escuro) são reações de radicais, íons radicais, íons e elétrons que foram produzidos por reações fotoquímicas primárias.

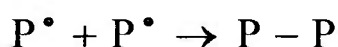
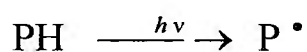
3.4.4. Fotorreticulação de Polímeros

A fotorreticulação de macromoléculas provoca a formação de uma estrutura tridimensional, que é insolúvel. O produto reticulado, o qual é

intumescido pelo solvente, é chamado de gel. A formação do gel ocorre após uma conversão particular chamada de ponto de gel.

A fotorreticulação de um polímero pode ocorrer pelas seguintes reações⁶¹:

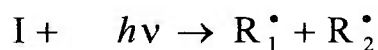
1. fotorreticulação pela reação de aniquilação de dois macrorradicais (P^\bullet) formados durante a irradiação de um polímero:



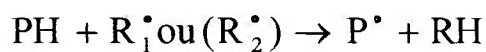
equação 32

Como exemplo tem-se a irradiação do polipropileno no vácuo e poliésteres insaturados que são reticulados por radiação ultravioleta.

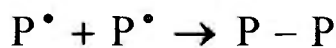
2. fotorreticulação iniciada por radicais livres formados pela fotodecomposição de fotoiniciadores:



equação 33



equação 34



equação 35

3. fotorreticulação por meio de complexos doador-receptor. Este tipo de fotorreticulação é baseada na reação entre doadores de elétrons (D) e receptores de elétrons (A) de grupos ligados na cadeia principal do polímero. Na irradiação um complexo fotoexcitado doador-receptor (exciplexo) é formado, onde procede a transferência do hidrogênio produzindo dois radicais que recombina e reticulam. Este tipo de fotorreticulação ocorre entre poli(dimetilaminoestireno) (D) e poli(vinilbenzofenona) (A)⁶¹.

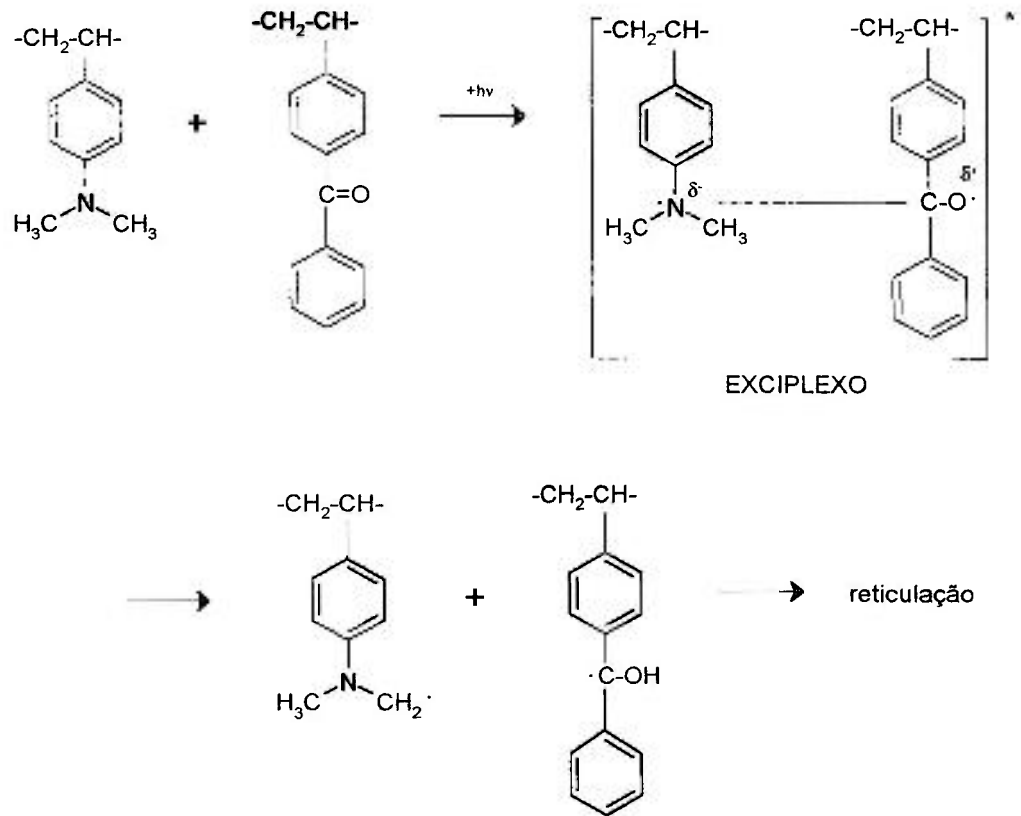


Figura 9. Fotorreticulação por meio de complexos doador-receptor.

4. reticulação catiônica fotoiniciada. O poli(2-fenil butadieno) (doador) na presença de tetraciano benzeno (receptor) em solventes polares sob radiação ultravioleta é fotoreticulado pelo mecanismo catiônico. O poli(2-fenil butadieno) tem um grupo fenol doador de elétron e uma dupla ligação na cadeia principal conjugada com o grupo fenila. Na presença de um receptor de elétrons sob radiação UV um cátion radical é produzido na posição C=C. Isto contribui para o processo primário da fotorreticulação⁶¹:

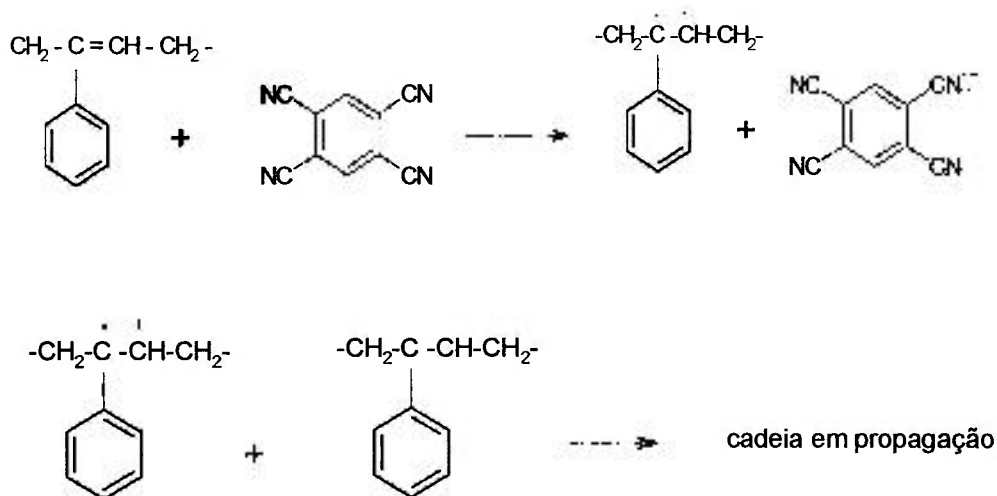


Figura 10. Exemplo de reticulação catiônica fotoiniciada.

3.4.5. Formação do Hidrogel de PVP por Radiação Ultravioleta

A fotoquímica de PVP e seus modelos monoméricos, como as N-alquil-2-pirrolidinonas, é pouco conhecida. Com base em conceitos mais gerais de reações de ácidos carboxílicos e derivados (a pirrolidinona é uma amida

cíclica), na irradiação direta utilizando-se fontes de UV com $\lambda < 270\text{nm}$, espera-se a atuação de caminhos clássicos como reações de abstração de hidrogênio e clivagem α (Norrish tipos I e II), a partir de estados excitados n, π^* originalmente formados⁵⁷. A utilização de lâmpadas convencionais de vapor de mercúrio de baixa pressão é factível nestes casos, tendo em vista o espectro de absorção da PVP. A formação de radicais intermediários é o que, de fato, interessa. A recombinação de radicais macromoleculares, com formação de ligações (covalentes) cruzadas, produz a rede insolúvel que caracteriza o gel. Na Figura 11 encontra-se um esquema das reações esperadas a partir da fotoexcitação.

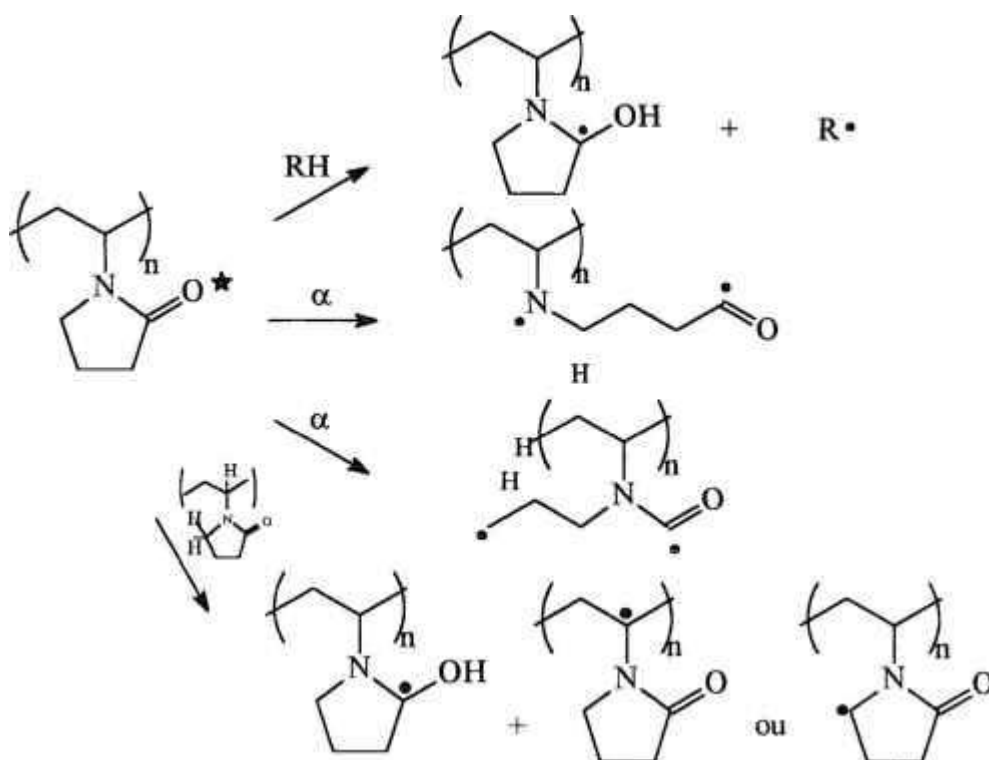


Figura 11. Estruturas dos possíveis radicais, do PVP, formados por radiação UV.

Figura 11. Estruturas dos possíveis radicais, do PVP, formados por radiação UV.

3.5. Termodinâmica das Soluções Poliméricas

Os parâmetros de solubilidade (δ) e de interação polímero-solvente (χ) são variáveis termodinâmicas de especial interesse na caracterização de sistemas poliméricos reticulados, tendo em vista que o seu conhecimento permite a determinação da densidade de ligações cruzadas (ν) em redes poliméricas simples ou interpenetrantes. O método universalmente adotado para esta determinação baseia-se na teoria de Flory-Rehner e usa dados de intumescimento em solventes⁶². A relação de Flory-Rehner origina-se da combinação da teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística, para a variação da energia livre provocada pelo intumescimento⁶³.

O tratamento dos dados experimentais é realizado pela utilização de equações deduzidas a partir da termodinâmica das soluções poliméricas e da teoria estatística da elasticidade da borracha. A seguir estão apresentadas as deduções simplificadas.

Quando um polímero(2) é misturado com um solvente(1) à temperatura e pressão constantes para formar uma solução, há uma variação na energia livre de Gibbs dada por⁶⁴:

$$\Delta G_M = G_{sol} - n_1 G_1^0 - n_2 G_2^0$$

equação 36

entalpia de mistura (ΔH_M) e a entropia de mistura (ΔS_M) e pode ser expressa pela equação (37):

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

equação 37

Quando não há interações entre as moléculas ou átomos do soluto e solvente ΔH_M é zero e a solução é dita ideal, a qual é utilizada como sistema referência, onde as propriedades termodinâmicas da solução real podem ser comparadas. Para este caso é possível determinar ΔG_M calculando apenas ΔS_M , ou seja, $\Delta S_M^{\text{ideal}}$. Para isto considera-se o número total de maneiras de arranjar as n_1 moléculas de solvente e as n_2 moléculas de soluto em um retículo tridimensional constituído de $n_0 = n_1 + n_2$ células. O número de arranjos distintos ou configurações das partículas no retículo (Ω) é o número de combinações de n_0 entidades tomadas de n_1 em n_1 , ou seja:

$$\Omega = \frac{n_0!}{n_1!n_2!}$$

equação 38

Como não ocorrem interações neste sistema, a entropia da mistura pode ser obtida utilizando-se a relação de Boltzmann da termodinâmica estatística, dada por:

$$\Delta S_M = k \ln \Omega$$

equação 39

onde k é a constante de Boltzmann

Introduzindo a aproximação de Stirling⁶⁴ dada por $\ln n! = n \ln n - n$, para valores de n grande, para os fatoriais da equação (38) tem-se:

$$\Delta S_M^{ideal} = -k \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right]$$

equação 40

No caso de soluções poliméricas só se observa a aproximação da idealidade em diluição infinita e um comportamento pseudo-ideal em certas condições (condição θ). Ocorrem interações entre as moléculas do polímero e do solvente o que significa dizer que $\Delta H_M \neq 0$. Assim sendo, a expressão da equação (40) deve ser substituída pela relação de ΔS_M^{comb} desenvolvida da teoria de Flory-Huggins⁶³. Nesta teoria é levado em conta o problema óbvio apresentado no modelo do retículo ideal, isto é, as moléculas poliméricas são muito maiores do que as moléculas do solvente. O cálculo da entropia configuracional de mistura, neste caso, é mais complexo do que no caso ideal, mas a teoria de Flory-Huggins mostrou que ΔS_M^{comb} pode ser dada por uma expressão simples muito semelhante à equação (40):

$$\Delta S_M^{comb} = -R [\beta_1 \ln \phi_1 + \beta_2 \ln \phi_2]$$

equação 41

onde ϕ_1 e ϕ_2 são as frações em volume do solvente e soluto, respectivamente, dados pelas seguintes relações:

$$\Phi_1 = \frac{n_1}{(n_1 + xn_2)}$$

equação 42

$$\Phi_2 = \frac{xn_2}{(n_1 + xn_2)}$$

equação 43

sendo x a razão entre os volumes molares do soluto (V_2) e solvente (V_1), portanto $x = V_2/V_1$. β_1 e β_2 são as frações molares do solvente e do soluto, respectivamente.

Os componentes puros, solvente e polímero, são tomados como estado de referência e o interesse está somente na diferença entre a energia total da interação na solução e aquela dos componentes puros. Efetivamente, deseja-se expressar a dependência desta diferença, ou entalpia de mistura (ΔH_M), como função da concentração, cuja equação proveniente da teoria de Flory-Huggins é:

$$\Delta H_M = \frac{1}{2} z N_1 \phi_2 \Delta w$$

equação 44

onde Δw é a soma de todas as energias de interação do sistema soluto-solvente; e z é o número de coordenação e N_1 é o número de moléculas do polímero.

3.5.1. Potencial Químico, Pressão Osmótica e Segundo Coeficiente Virial

As equações (41) e (44), respectivamente, fornecem ΔS_M e ΔH_M de acordo com a teoria de Flory-Huggins. Para estes componentes, ΔG_M pode ser reunido diretamente, e pela sua diferenciação com relação a N_1 a expressão de Flory-Huggins para $(\mu_1 - \mu_1^0)$ pode ser obtida⁶⁵:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln \Phi_1 + RT \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) \Phi_2 + \frac{1}{2} z \Delta w \Phi_2^2$$

equação 45

$$\mu_1 - \mu_1^{\circ} = RT \ln \Phi_1 + RT \left(1 - \frac{1}{n}\right) \Phi_2 + \frac{1}{2} z \Delta w \Phi_2^2$$

equação 45

onde: μ_1 é o potencial químico do solvente na solução e μ_1° é o potencial químico do solvente puro.

É convencional usar $\frac{1}{2} z \Delta w = \chi RT$, onde χ é conhecido como parâmetro de interação de Flory-Huggins. Finalmente podemos relacionar a pressão osmótica com o potencial químico, sabendo-se que:

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} - \pi V_1$$

equação 46

onde π é a pressão osmótica e V_1 é o volume molar do solvente. Relacionando as equações (45) e (46) tem-se:

$$-\pi \bar{V}_1 = RT \left[\ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \right]$$

equação 47

Expressando tudo em termos de fração em volume do soluto (ϕ_2), o primeiro termo do lado direito da equação (47) fica $\ln(1 - \phi_2)$, o qual pode ser expandido como $(\phi_2 - \phi_2^2/2)$. Com esta modificação, a equação (47) fica:

$$\frac{\pi \bar{V}_1}{RT} = \Phi_2 + \frac{1}{2} \Phi_2^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \Phi_2 - \chi \Phi_2^2$$

equação 48

Para o cálculo do segundo coeficiente virial em termos da teoria de Flory-Huggins a fração em volume é convertida em unidades de concentração. Primeiro pode-se expressar a fração em volume do soluto em termos dos volumes molares parciais:

$$\Phi_2 = \frac{n_2 \bar{V}_2}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2} \approx \frac{n_2 \bar{V}_2}{n_1 \bar{V}_1}$$

equação 49

onde a aproximação se aplica para soluções diluídas. A equação (49) pode ser escrita como:

$$\Phi_2 \approx x_2 \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = c_2 \frac{\bar{V}_2}{M_2}$$

equação 50

Introduzindo unidades de concentração para a equação (50) a teoria da Flory-Huggins⁶⁵ fica:

$$\frac{\pi}{RTc} = \frac{\bar{V}_2}{M_2 n \bar{V}_1} - \frac{1}{2} \frac{\chi}{\bar{V}_1} \left(\frac{\bar{V}_2}{M_2} \right)^2 c = \frac{1}{M_2} + \frac{1}{2} \frac{\chi}{\bar{V}_1} \left(\frac{\bar{V}_2}{M_2} \right)^2 c$$

equação 51

A última simplificação é possível porque a molécula do soluto é n vezes maior que a do solvente, e a mesma relação de tamanho se aplica para os volumes molares parciais. De acordo com a equação (51) o segundo coeficiente virial é dado pela equação⁶⁵:

$$A_2 = \frac{1}{2} \frac{\chi}{\bar{V}_1} \left(\frac{\bar{V}_2}{M_2} \right)^2$$

equação 52

Portanto pode-se calcular o parâmetro de interação soluto-solvente de Flory-Huggins, simplesmente conhecendo-se o segundo coeficiente virial (A_2).

A relação pode ser expressa da seguinte forma:

$$\chi = \frac{1}{2} \left[\frac{A_2 \bar{V}_1}{\left(\frac{\bar{V}_2}{M} \right)^2} \right]$$

equação 53

O segundo coeficiente virial pode ser obtido por várias formas. Um dos métodos para se obter o segundo coeficiente virial é por meio de análise de espalhamento de luz.

3.5.2. Espalhamento de Luz

Quando a luz incide na matéria dá origem a dois fenômenos físicos principais: absorção e espalhamento. No início do século, Einstein desenvolveu a teoria de espalhamento de luz para líquidos e soluções baseada em flutuações térmicas das densidades locais⁶⁶. A fração de luz espalhada I_{esp} é o somatório da luz espalhada devido a flutuações na densidade I_{dens} com a luz espalhada devido a flutuações de concentração, I_c .

$$I_{esp} = I_{dens} + I_c$$

equação 54

A razão de Rayleigh⁶⁶, R_{θ} , é a razão entre I_{θ} para um ângulo θ qualquer e a intensidade total incidente I_0 , é definida como:

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2 V c (n_0)^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \lambda^4 \left(\frac{d \ln f}{dc} \right)}$$

equação 55

onde: n_0 = índice de refração do solvente;

dn/dc = variação do índice de refração com a concentração (c) do soluto;

V = volume molar do solvente;

λ = comprimento de onda da luz incidente;

N_A = constante de Avogadro;

f = fugacidade.

A aproximação de Rayleigh⁶⁶ é restrita para partículas com dimensões que são pequenas comparadas ao comprimento de onda da luz. Nestes casos aplica-se a teoria de Debye, específica para alta diluição ($c < 5 \text{ mg/mL}$), portanto não há formação de aglomerados e as macromoléculas espalham a luz de forma pontual. Esta teoria é aplicada nas seguintes situações:

1. quando o tamanho do novelo polimérico é menor que $\lambda/20$. Neste caso, a equação de Einstein se aplica totalmente e, expressando a fugacidade em termos de pressão osmótica, podemos simplificar a equação para:

$$\frac{Kc}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

equação 56

onde: M = massa molar do polímero;

A_2 = segundo coeficiente virial;

K = é uma constante óptica.

O segundo coeficiente virial (A_2), oriundo da expansão virial que rege as propriedades osmóticas, corrige o espalhamento da luz para um sistema onde haja interações entre apenas duas partículas de cada vez. O valor de A_2 pode então ser correlacionado com o volume excluído pelas partículas, interação eletrostática, interações de Van der Waals ou quaisquer forças de atração ou repulsão interpartículas. No caso de polímeros, o A_2 pode ser correlacionado com o parâmetro de interação χ da teoria de Flory-Huggins. Este parâmetro mostra a "preferência" do polímero de interagir com o solvente ($\chi > 0$) ou com ele próprio ($\chi < 0$).

2. quando o tamanho do novelo polimérico é maior do que $\lambda/20$. Neste caso, regiões da macromolécula que estão distantes entre si espalham a luz incidente com alguma diferença de fase. A interferência interna resulta em uma perda de intensidade que é dependente do ângulo de análise.

Para corrigir a luz espalhada em relação à interferência, os dois lados da equação (56) podem ser multiplicados por um fator de correção que é dependente do ângulo ($P(\theta)$), obtendo⁶⁷:

$$\frac{Kc}{i^* P(\theta) r^2} = \frac{1}{P(\theta)} \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2 c \right)$$

equação 57

onde i^* seria a intensidade de luz se a partícula fosse pontual. A intensidade de luz que se pode medir, i , é igual à $i^*P(\theta)$, portanto, temos:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)} \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2 c \right)$$

equação 58

Os dados de espalhamento de luz são usualmente dispostos sob a forma de um "Zimm Plot". Este consiste de valores de Kc/R_θ apresentados em função de $\text{sen}^2(\theta/2)$ mais um termo proporcional à concentração. Desta forma, quando extrapola-se para ângulo zero os valores de Kc/R_θ , o fator $\text{sen}(\theta/2)$ torna-se nulo e o coeficiente angular fica igual a $2A_2c$ e a intersecção no eixo Y é igual $1/M_w$.

Extrapolando-se os valores de cada ângulo para concentração nula, o termo dependente de A_2 torna-se também nulo, e a reta resultante terá coeficiente angular igual a $16\pi^2 R_g^2 / 3\lambda^2$ e o intercepto será novamente $1/M_w$ ⁶⁵.

3.6. Caracterização da Estrutura de Reticulação dos Hidrogéis

3.6.1. Densidade de Reticulação

O estudo teórico de uma rede polimérica tem o propósito de revelar a estrutura e a configuração de suas cadeias pelo uso de modelos teóricos apropriados⁶⁸.

O conhecimento da densidade de reticulação (em outras palavras, o número efetivo de subunidades reticuladas, v_e , e/ou média numérica da massa molar entre reticulações, \overline{M}_c) é de grande importância, por causa do seu efeito nas propriedades físicas e mecânicas do material produzido e seu comportamento em aplicações práticas⁶⁹.

A caracterização da estrutura da rede do hidrogel é um procedimento complexo por causa dos vários tipos de rede, incluindo a regular, irregular, altamente reticulada e redes perfeitas. Por causa destas variações na rede, somente os valores médios para densidade de reticulação e massa molar entre reticulações podem ser obtidos experimentalmente ou teoricamente. A densidade de reticulação (v_e) em uma rede polimérica é inversamente proporcional à média numérica da massa molecular entre ligações cruzadas (\overline{M}_c)⁷⁰. Com base no modelo de Flory-Rehner⁶², \overline{M}_c pode ser calculado, segundo as equações (59 e 60):

$$v_e = - \frac{\frac{1}{d_p \overline{V}_1} \left[\ln(1 - V_{2,s}) + V_{2,s} + \chi V_{2,s}^2 \right]}{V_{2,r} \left[\left(\frac{V_{2,s}}{V_{2,r}} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \left(\frac{V_{2,s}}{V_{2,r}} \right) \right]}$$

equação 59

$$v_e = \frac{1}{\overline{M}_c} - \frac{2}{\overline{M}_n}$$

equação 60

onde: v_e = densidade de reticulação (mol/mL)

$V_{2,s}$ = volume da fração gel no estado de equilíbrio intumescido - $d_w W_a / (d_w W_a + (W_s - W_a d_p))$ sendo, d_w e d_p são as densidades da água e do polímero ($d_p = 1270 \text{ kg/m}^3$ para o PVP⁷¹).

$V_{2,r}$ = volume da fração gel no estado relaxado - $d_w W_a / (d_w W_a + (W_p - W_a d_p))$, onde W_p , W_a e W_s , são: massa do polímero, massa do gel e massa do gel intumescido, respectivamente.

\bar{V}_1 = volume molar do solvente (mL/mol)

\bar{M}_n = massa molar numérica média do polímero [PVP = 360.000g/mol]

\bar{M}_c = massa molar média entre ligações cruzadas

χ = parâmetro de interação soluto-solvente (para o sistema PVP-água é 0,49⁷¹).

O tamanho da rede polimérica (ξ) no estado intumescido pode ser calculado usando a equação (61)⁷²:

$$\xi = 0,1 V_{2,s}^{-1/3} (C_n N)^{1/2} \ell$$

equação 61

onde: C_n = coeficiente de rigidez (6,9 foi usado o do poli (metacrilato de metila⁷²)

ℓ = comprimento de uma ligação individual C-C (0,154nm)⁷¹

N = número de meros entre ligações ($N = 2\bar{M}_c / M$, onde M é a massa molar de um mero (para o PVP é 111g/kmol).

3.6.2. Relação entre Reticulação e Degradação

Quando polímeros são submetidos à radiação, a reticulação e a cisão da cadeia principal são observadas, entre outros efeitos. Se a reticulação prevalecer sobre a cisão, um gel insolúvel é formado no sistema. O primeiro efeito da reticulação é um aumento da massa molar média e conseqüentemente na viscosidade do sistema. De acordo com Charlesby e Pinner⁴⁷ o número da massa molar média \bar{M}_n (ou o correspondente grau de polimerização, u_1) aumenta com a dose de radiação D . A expressão que relaciona a fração sol, s , e a dose de radiação D , quando a distribuição da massa molar inicial é aleatória ($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$) é⁷³:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2}{q_0 u_{2,0} D}$$

equação 62

onde p_0 é a densidade de degradação, número médio de cisão da cadeia principal por unidade monomérica e por unidade de dose, q_0 é a densidade de reticulação, proporcional ao número de unidades monoméricas reticuladas por dose. Supondo que a distribuição de massa molar seja do tipo aleatória, então existe uma linearidade entre a relação $s + s^{1/2}$ e o recíproco da dose, D . Na dose de gelificação (D_G), ou dose gel⁷⁴, a primeira fração insolúvel aparece no sistema.

$$D = D_G \quad \text{e} \quad \frac{p_0}{q_0} + \frac{2}{q_0 u_{2,0} D_G} = 2$$

equação 63

Com o gráfico de $s + s^{1/2}$ versus $1/D$ pode-se obter a relação p_0/q_0 e a dose gel, D_G , mostrado na Figura 12. Normalmente, quando os dados experimentais são traçados a curva sol/dose apresenta desvios, devido à relação $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ser diferente de dois. Olejniczak e colaboradores⁷³ propuseram uma nova fórmula geral, na qual a relação entre sol e dose sempre será uma linha reta:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \left(2 - \frac{p_0}{q_0} \right) \left(\frac{D_v + D_{Gf}}{D_v + D} \right)$$

equação 64

onde D_v é a dose virtual⁷⁵. A dose virtual é a dose requerida para a mudança da distribuição da massa molar do polímero em estudo, tal que a relação entre a massa ponderal e a massa molecular numérica média seja igual a dois.

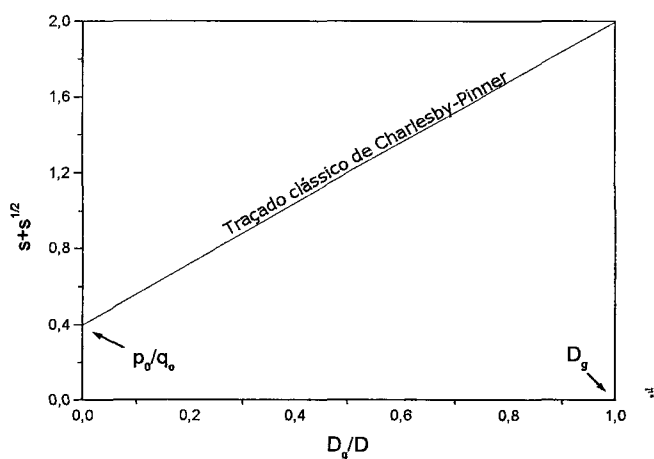


Figura 12. Ilustração da equação clássica de Charlesby e Pinner.

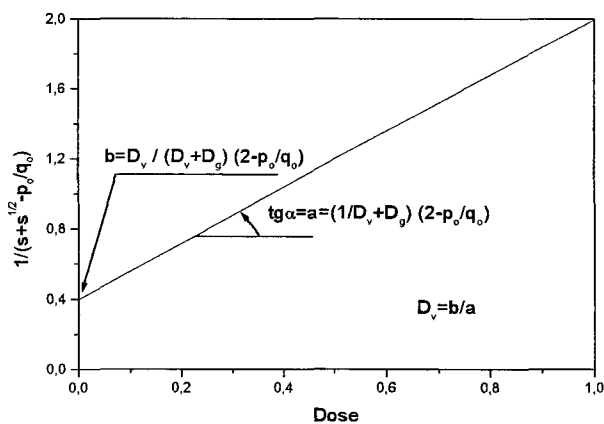


Figura 13. Cálculo da dose virtual.

A determinação da D_v para um polímero real pode ser feita como segue: Se os dados das análises sol/gel forem suficientemente precisos, p_0/q_0 , podem ser obtidos pelo intercepto para $D \rightarrow \infty$ (Figura 12), e D_v pode ser calculado como a inclinação da linha reta das coordenadas $1/(s+s^{1/2} - p_0/q_0)$ contra a dose absorvida, como mostra a Figura 13.

Quando os dados não são suficientemente precisos pode ser preferível escolher um valor de D_v , usando um programa de computador apropriado, o qual dá a aproximação exata para a linha reta nas coordenadas modificadas devido a equação (65). Ela fornece uma estimativa de precisão para D_v , D_g e p_0/q_0 com base nas variáveis (s e D) medidas durante as análises de rotina sol/gel⁷³.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Polímeros Envolvidos

4.1.1. Poli(propileno) (PP)

O polipropileno é um polímero ramificado obtido por polimerização estereoespecífica, via catálise, do propeno utilizando o catalisador Ziegler-Natta. O polipropileno pode polimerizar em qualquer uma das quatro configurações⁷⁶.

- a) isotático, onde os grupos metilas apresentam a mesma orientação relativa;
- b) atático, onde os grupos distribuem-se ao acaso;
- c) sindiotático, onde os grupos metilas aparecem intercalados;
- d) estereo bloco, pedaços de cadeias curtas de configuração isotática ocorre aleatoriamente com propriedades diferentes dos polímeros isotáticos.

O polipropileno isotático é o de maior interesse prático e o mais utilizado na indústria. É altamente cristalino, insolúvel à temperatura ambiente, possui boa solubilidade em xileno, decalina e outros hidrocarbonetos acima de 100°C⁷¹. A estrutura molecular do polipropileno, bem como os principais radicais

criados pela interação com a radiação de alta energia (em ausência de ar) são mostrados na Figura 15:

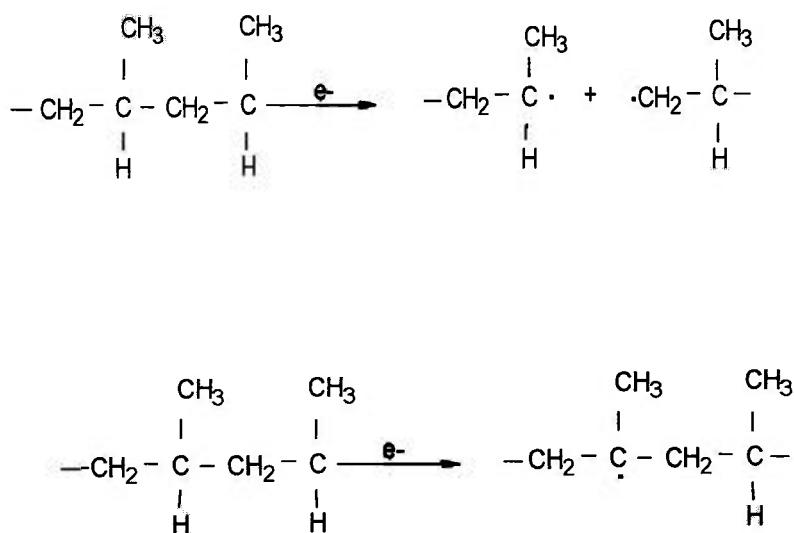


Figura 15. Radicais do polipropileno produzidos pela radiação ionizante.

4.1.2. Poli(N-vinil-2-pirrolidona) - PVP

O homopolímero Poli(N-vinil-2-pirrolidona) é obtido por meio da polimerização radicalar da amida cíclica N-vinil-2-pirrolidona, sendo altamente polar e possuindo características anfóteras. Devido a sua característica estrutural (Figura 16) possuindo grupos metilenos hidrófobos e grupos amida hidrófilos, o PVP é solúvel em muitos solventes orgânicos e na água, onde forma pontes de hidrogênio nos grupos amida³⁸.

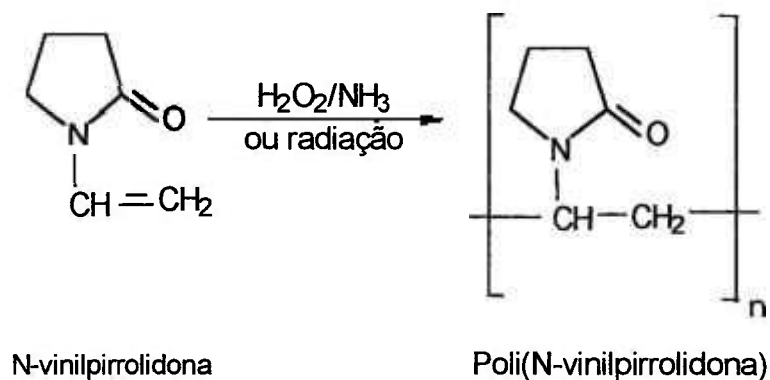


Figura 16. Estrutura do poli(N-vinil-2-pirrolidona)

O PVP pode ser estocado sob condições normais, não havendo modificações estruturais e é estável até 130°C³⁸.

O PVP em solução aquosa, sob radiação ionizante sofre influência, principalmente, da ação dos radicais $\cdot\text{OH}$, sendo desprezível a influência dos elétrons e dos radicais H^\bullet (espécies produzidas na radiólise da água)⁷⁷.

4.1.3. Agar

Substância micilaginosa seca, extraída de algas marinhas, principalmente pertencentes ao gênero *Gelidium*, *Euchema*, *Gracilaria*, *Pterocladia*, etc. é insolúvel em água fria, na qual intumesce, absorvendo até 20 vezes a sua massa em água⁷⁸. É solúvel em água fervente, formando um

líquido acima de 42°C e solidifica abaixo de 37°C, formando um gel firme em soluções diluídas.

Apresenta-se sob a forma de fitas estreitas, amareladas ou levemente acinzentadas, translúcidas, de odor quase imperceptível. Apresenta-se, também em bastões quadrangulares, em fragmentos finos, em escamas, em pedaços recortados, grânulos ou pó. É flexível e resistente quando úmido e quebradiço quando seco⁷⁸.

A presença do agar na formação da membrana hidrofílica à base de PVP permite a manutenção da forma física, facilita o transporte e a irradiação da membrana.

4.1.4. Poli(etilenoglicol) - PEG

O poli(etilenoglicol) é um homopolímero termoplástico, obtido pela polimerização catalítica do óxido de etileno, caracterizado pela seguinte fórmula estrutural (Figura 17)⁷⁹:

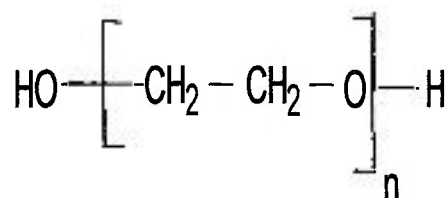


Figura 17. Fórmula estrutural do PEG.

O poli(etilenoglicol) é solúvel em qualquer proporção com água, acetona, álcool e outros glicóis e também em hidrocarbonetos clorados⁸⁰.

A radiação de alta energia produz radicais hidroxilas e hidrogênio, na presença de água e ausência de oxigênio, que atacam as cadeias de PEG aleatoriamente, criando radicais nos átomos de carbono, vizinhos ao oxigênio^[81,85].

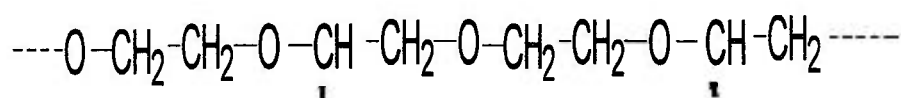


Figura 18. Radicais produzidos no PEG por meio da radiação de alta energia.

4.2. Caracterização Físico-Química

4.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho - IR

A região infravermelha do espectro eletromagnético estende-se desde o extremo vermelho do visível até a região do micro ondas . A região espectral, em geral mais utilizada pelos químicos orgânicos, corresponde ao infravermelho médio(MID-IR) que corresponde ao comprimento de onda de 2 a 15 μ m e número de onda de 5000 a 600 cm^{-1} ⁵⁹.

A energia absorvida, resultante da interação de um polímero com radiação eletromagnética da região do IR, pode ser convertida em movimentos vibracionais e rotacionais levando a variações nas distâncias interatômicas e nos ângulos das ligações.

A intensidade de uma banda de absorção no infravermelho depende do valor da variação do momento dipolar, provenientes dos modos vibracionais ou rotacionais. A banda IR resultante é uma banda vibracional fundamental, com uma intensidade proporcional ao quadrado da variação do momento de dipolo ^[59,82].

Na espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) utiliza-se um interferômetro para coletar os dados, ao invés do monocromador usado nos espectrômetros dispersivos convencionais. As vantagens do espectrômetro FTIR em relação aos convencionais são uma

melhora significativa na razão sinal/ruído por unidade de tempo, um maior ganho de energia, maior velocidade de precisão no espectro obtido .

A espectroscopia na região do IR médio é um valioso método de análise para a determinação da distribuição de cadeias poliméricas enxertadas em uma dada matriz polimérica⁸².

Por meio dessa técnica foi investigada a enxertia do MMA no PP. Os espectros na região de absorção no infravermelho(IR) foram obtidos a partir de fibras de PP enxertadas ou não. Estas fibras foram dissolvidas em decahidronaftaleno (decalina) a 135^oC e secas a vácuo. O produto final foi macerado e posteriormente foi preparada uma pastilha com KBr. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da PERKIN ELMER, modelo Paragon 1000 PC, localizado no TE – IPEN.

4.2.2. Ensaio Mecânicos

Os polímeros possuem uma estrutura molecular peculiar, quando comparados com outros materiais orgânicos e inorgânicos. Suas moléculas possuem massas molares muito elevadas e apresentam um aspecto geométrico semelhante a de uma longa fibra. Além disso as forças que mantêm as moléculas poliméricas agregadas, ou seja, as forças intermoleculares , são fracas, conhecidas como forças de Van der Waals⁸³. Estas características macromoleculares dos polímeros faz com que apresentem comportamentos

mecânicos únicos comparados aos outros materiais. Fenômenos de fluência e relaxação sob tensão à temperatura ambiente, estiramento a frio, amortecimento e elasticidade da borracha são alguns exemplos de comportamentos característicos dos polímeros quando submetidos a solicitações mecânicas⁸³.

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pela resposta destes às tensões ou deformações aplicadas⁸⁴. A avaliação das propriedades mecânicas dos polímeros pode ser realizada sob várias maneiras, por exemplo: sob tração, sob compressão, sob flexão, sob torção, etc.

O ensaio de tração, normalmente, fornece uma boa medida da capacidade relativa dos materiais para resistir estaticamente às tensões aplicadas em temperaturas moderadas, trata-se de um ensaio que permite investigar as propriedades macroscópicas do material ^[83,84].

4.2.2.1. Ensaio de Tração e Alongamento

Fatores experimentais como concentração de PVP, concentração de agar e a dose de radiação podem influenciar nas medidas das propriedades mecânicas da membrana à base de PVP⁸⁵. Estes ensaios têm por objetivo verificar se o reforço empregado, o polipropileno, melhorou as propriedades mecânicas da membrana clássica de PVP. Nestes ensaios foi utilizado um dinamômetro INSTRON, modelo 5567, localizado no TE-IPEN. As condições do

ensaio foram: carga de 100kgf e velocidade do travessão de 25mm/min. A norma utilizada para o tipo de corpo de prova foi a da ABNT NBR 6241/80⁸⁵.

4.2.3. Análise Térmica

A análise térmica (TA) de fibras é uma análise de polímeros semicristalinos. É, também, uma medida e uma ferramenta conveniente para monitorar a resposta de polímeros à temperatura, *stress* e ao meio ambiente. Como estas são três das primeiras variáveis do processo de formação de uma fibra, análise térmica pode oferecer informações dos parâmetros do processo de formação das fibras⁸⁶.

A resposta de fibras à termogravimetria (TG) é mais uma função de constituição química do que da microestrutura física do polímero. A maior aplicação de TG para fibras inclui⁸⁷:

- a) medida da umidade, do solvente ou do aditivo volátil;
- b) monitoramento do comportamento de degradação, em atmosfera inerte ou reativa;
- c) medida da cinética da reação;
- d) estudos da influência de aditivos ou enxertias na estabilidade térmica relativa;
- e) pureza da amostra, temperatura de decomposição;

- f) extensão de cura (formações de ligações cruzadas);
- g) composição e seqüência de distribuição de copolímeros.

A análise térmica do PP foi realizada por termogravimetria, utilizando-se amostras sob a forma de fibra. Estas fibras foram aquecidas a 10°C/min a partir da temperatura ambiente até 500°C, sob fluxo de nitrogênio, mantido a 50ml/min. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da SHIMADZU, modelo TGA-50H, localizado no TE – IPEN.

4.2.4. Análise Topográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A copolimerização por enxertia radioinduzida pode levar a modificações significativas na estrutura do material polimérico. Estas modificações compreendem uma mudança na textura e morfologia intrínseca da superfície, como rugosidade ou distribuição de fases no polímero⁸⁸.

A enxertia de monômeros vinílicos nas superfícies dos materiais poliméricos pode levar a uma alteração na textura do material, podendo influenciar nas propriedades hemocompatíveis⁸⁸.

As análises de MEV do PP foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XL30, com analisador de energia por raios X dispersivos (EDAX), localizado no MQA – IPEN.

4.3. Obtenção do Copolímero de Enxerto por Radiação de Alta Energia

4.3.1. Intumescimento da Matriz Polimérica

O estado de intumescimento é o resultado da diferença entre a ação das forças dispersantes, dos grupos hidrofílicos e as forças de coesão, evitando a dissolução dos polímeros em água³⁶. Quando um polímero é colocado em um solvente, as interações entre a estrutura química do polímero e o solvente favorecem o intumescimento. À medida que as moléculas penetram na matriz as cadeias poliméricas tornam-se mais estendidas causando uma expansão e conseqüente ordenamento da estrutura polimérica. Uma vez que este processo é desfavorecido entropicamente, passa a existir então uma força diretora no sentido oposto ao da força osmótica das moléculas do solvente em permear o polímero. Quando a força osmótica de moléculas do solvente para dentro do sistema é balanceada pela força exercida pelas cadeias poliméricas em resistir ao processo de expansão, diz-se que neste ponto o equilíbrio no intumescimento foi atingido⁹⁰.

O processo de enxertia é afetado pela difusão do monômero e do solvente dentro da matriz polimérica e para obter-se um alto nível de enxertia, o monômero deve reagir com o maior número possível dos radicais gerados no material polimérico. A difusão foi estudada pelo grau de intumescimento das fibras de PP em diferentes monômeros e solventes. Os monômeros utilizados

foram: metacrilato de metila da Carlo Erba, ácido maléico da Reagente e acrilamida da Merck. Os solventes utilizados foram: hexano, metanol e benzeno, todos da Merck, água bidestilada e decalina da Reagente.

4.3.2. Preparo do Copolímero de Enxerto

O substrato utilizado foram fibras de polipropileno fornecidas pela FITESA S/A. Para a enxertia foi utilizado o metacrilato de metila (MMA) e o inibidor de homopolimerização foi o cloreto de ferro III (FeCl_3) da Carlo Erba. Os demais reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. Para o processo de enxertia por feixe de elétrons, foi adotado tanto o processo direto como o indireto. No processo direto as fibras e o solvente foram colocados em uma placa de Petri e arranjados em um reator lacrado (tipo “disco” ou “pizza”). Deixa-se passar, por 10 min., nitrogênio no reator; após este tempo o reator foi saturado com nitrogênio e imediatamente submetido à irradiação. A dose de radiação foi de 20kGy e a taxa de dose de 11,3kGy/s. No processo indireto, as fibras de polipropileno foram pré-irradiadas sob atmosfera de nitrogênio, à temperatura ambiente, com dose de 50kGy e taxa de dose de 11,3kGy/s . Imediatamente após a irradiação, as fibras foram imersas no monômero em uma ampola de vidro de borossilicato, deaerando-se, com nitrogênio, por 5 minutos. A ampola foi imersa em um banho termostatizado a 80°C por duas horas. As fibras foram lavadas em benzeno, por 24horas, para extração da possível formação de homopolímero e secas à vácuo até massa constante. O

percentual de enxertia (PE%), para qualquer um dos métodos, foi calculado gravimetricamente, de acordo com a equação 66⁹⁰:

$$PE(\%) = \frac{P - P_0}{P_0} \times 100$$

equação 66

onde: P_0 é a massa inicial da fibra e P é a massa após a enxertia.

Para a irradiação das amostras foi utilizado um acelerador de elétrons tipo "Dynamitron" da Radiation Dynamics com energia máxima de 1,5MeV e corrente de 25mA, localizado no TE- IPEN.

4.3.3. Efeito da Concentração do Monômero

O efeito da concentração do monômero no percentual de enxertia foi estudado pela variação de sua concentração na mistura adequada de solventes, utilizando-se elétrons acelerados, tanto pelo método direto como pelo método indireto de irradiação.

4.3.4. Medidas de Intumescimento do PP Original e Enxertado

É importante avaliar o potencial de retenção de água do reforço utilizado em membranas para fins biomédicos. As fibras de polipropileno, não tecido, foram cortadas em círculos de 4cm de diâmetro e com espessura, em média, de 150 μ m. As fibras foram lavadas em acetona e secas sob vácuo até massa constante. Para medidas do intumescimento, as fibras de PP foram imersas em vários solventes em tubo de vidro providos de tampas de tal forma a manter o líquido em equilíbrio com seu vapor. As fibras foram pesadas, em intervalos de tempo regulares, e a extração do excesso de líquido das superfícies foi realizada com auxílio de um papel de filtro. As pesagens foram repetidas até indicação de massa constante. Todas as medidas foram feitas a 25°C, de acordo com a norma ASTM D 3616-88⁹¹. O percentual de intumescimento no equilíbrio A(%) foi calculado por meio da equação 67⁹²:

$$A(\%) = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

equação 67

onde: A(%) - porcentagem de absorção de solvente (intumescimento)

W_f - massa do PP intumescido

W_i - massa do PP seco

4.4. Obtenção de Membranas à Base de PVP por Radiação de Alta Energia

A obtenção de membranas consiste basicamente em três estágios: preparação das soluções aquosas, moldagem da membrana e irradiação da mesma. A formulação mais adequada, segundo a literatura⁷², para satisfazer às necessidades dos queimados está mostrada na Tabela II. Esta formulação foi utilizada para a preparação de todas as membranas.

Tabela II. Formulação básica das amostras de membranas à base de PVP.

Reagente	Concentração
	(%)
Poli(N-vinil-2-pirrolidona) PVP	8,0
Poli(etileno glicol) PEG	1,5
Agar	0,5
Água destilada	100 q.s.p

O PVP , o PEG e parte da água destilada são pesados e misturados, sob agitação manual, a solução é mantida em repouso por aproximadamente

12 horas. O agar e a água destilada restante são misturados, manualmente, e a solução é aquecida até a fervura. Após a fervura esta solução é misturada a solução de PVP e PEG, sob agitação manual. As amostras são colocadas em placas de Petri de plástico, todas com a mesma dimensão interna (com diâmetro igual a 9,0cm e altura de 3,5mm), niveladas e cobertas com um filme de poliéster, para evitar a presença de oxigênio na superfície da membrana. Espera-se por volta de 15 minutos para a completa gelificação. Quando o reforço de PP é utilizado, um sistema de tipo "sandwich" é usado na preparação da membrana, como mostra a Figura 19. Foram preparadas três tipos de membranas:

- 1) membrana sem reforço, utilizada como "branco";
- 2) membranas com reforço de fibra de polipropileno não enxertado;
- 3) membranas com reforço de fibra de polipropileno enxertado.

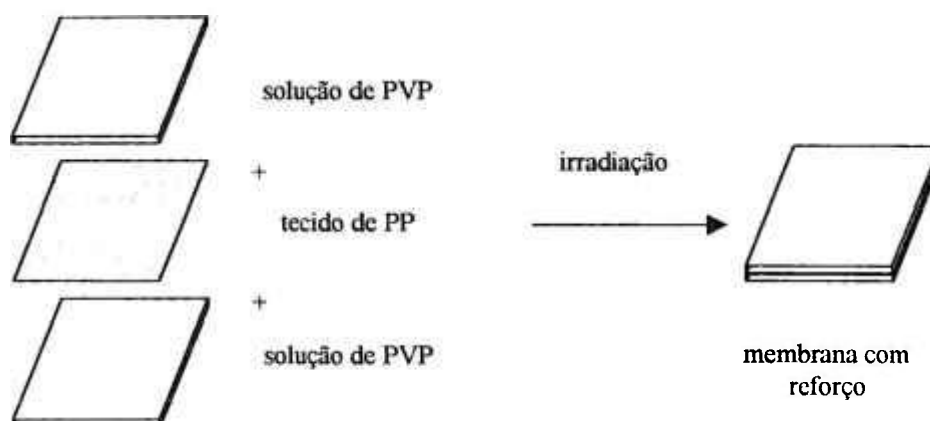


Figura 19. Ilustração da montagem de membranas reforçadas por fibras de polipropileno.

Para a irradiação das amostras foi utilizado um acelerador de elétrons tipo "Dynamitron" da Radiation Dynamics com energia máxima de 1,5MeV e corrente de 15mA, com dose de irradiação de 25kGy, que é suficiente para esterilizar o material e garantir sua reticulação. O PVP utilizado neste trabalho é o da GAF CHEMICALS CORPORATION, conhecido como: PLASDONE K-90 Povidone, apresentando as características mostradas na Tabela III⁹³.

Tabela III. Principais características do PVP-Plasdone K-90

Propriedades	Valores
Aparência	Pó branco
pH (5% sol. aquosa)	3,0 - 7,0
Nitrogênio (%)	11,5 - 12,8
Massa molar média ponderal (\overline{M}_w)	$1,2 \times 10^6$ g/mol
Massa molar média numérica (\overline{M}_n)	$3,6 \times 10^6$ g/mol
T°C máx. de estabilidade	210
T _g °C	174
Parâmetro de solubilidade (δ)	12,6
Tamanho médio das partículas (μ m)	120
Densidade (g/mL)	0,4 - 0,6

O agar utilizado foi o agar técnico nº 03, proveniente da OXÓID⁹⁴. O PEG utilizado foi o ATPEG 600 da OXITENO e suas características estão mostradas na Tabela IV⁹⁵.

Tabela IV. Principais características do Poli(etileno glicol) ATPEG 600⁹⁶.

Propriedades	Valores
Estado físico acima de 30°C	Líquido límpido
Densidade(g/mL)	1,13
Massa molar média ponderal (\bar{M}_w)	615g/mol
Massa molar média numérica (\bar{M}_n)	585g/mol
Índice de acidez(mg KOH/g)	0,5
Teor de cinzas (%)	0,1
pH (25°C) sol. aq. 10%	5,5 - 7,5
Água K.F.(%)	1,0%

4.4.1. Fração Sol-Gel

Estes ensaios proporcionam uma estimativa muito próxima da densidade de reticulação da membrana. Após a irradiação as membranas ficaram em repouso por cerca de 12 horas para atingir o equilíbrio. Em seguida, as membranas com massa em torno de 2g, foram pesadas e embrulhadas com papel de filtro quantitativo e colocadas em um extrator Soxhlet por aproximadamente 36 horas. O solvente utilizado foi água destilada. Após a extração as membranas foram submetidas a secagem, em estufa à vácuo, por cerca de 48 horas à 60°C. Em seguida foram pesadas, até massa constante. Para obter-se a fração *sol* e a fração *gel* foram utilizadas as equações 68 e 69⁹⁶.

$$S(\%) = \left(\frac{W_g - W_o}{W_g} \right) \times 100$$

equação 68

$$G(\%) = 100 - S\%$$

equação 69

onde : S(%) = porcentagem da fração sol; G(%) = porcentagem da fração gel; W_g = massa inicial de PVP na amostra; W_o = massa do gel seco

A massa do reforço do PP, não tecido, foi descontada para o cálculo da fração gel.

4.4.2. Ensaio de Intumescimento das Membranas Com e Sem Reforço

Os ensaios de intumescimento fornecem inúmeras informações com respeito às propriedades físicas e químicas do hidrogel. Os hidrogéis são polímeros hidrofílicos que absorvem água devido a presença de grupos polares em sua rede tridimensional. A absorção de água depende do grau e da natureza das reticulações, cristalinidade e polaridade do material, portanto a sua determinação fornece importantes informações químicas sobre o mesmo⁹⁷.

As membranas, com massa em torno de 2g, foram imersas em água dentro de um tubo de vidro providos de tampas de tal forma a manter o líquido em equilíbrio com seu vapor. Em intervalos de tempo regulares foram retiradas

e secas com papel de filtro e pesadas até indicação de massa constante. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

O percentual de intumescimento no equilíbrio SC(%) foi calculado segundo a equação 70⁵³:

$$SC(\%) = \left(\frac{W_s - W_i}{W_i} \right) \times 100$$

equação 70

onde: SC(%)- porcentagem de absorção de solvente (intumescimento) - W_s - massa da membrana intumescida - W_i - massa da membrana seca

4.5. Obtenção de Membranas à base de PVP por Radiação Ultravioleta

4.5.1. Sistema de Irradiação para Obtenção dos Hidrogéis de PVP

A concentração da solução aquosa de PVP variou de (40 a 200)mg/mL. A irradiação destas soluções foi realizada em um sistema de irradiação PCQ-X1 da Ultra-Violet Products, mostrado na Figura 20, no qual utiliza três lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (tipo “biscoito”) de potência elétrica nominal total de 54W (18W por lâmpada) e $\lambda_{\text{emissão}} = 254\text{nm}$.

Na aparelhagem utilizada, a potência elétrica experimental foi determinada como sendo de 51,6W (17,2W por lâmpada)⁹⁸. Tubos de quartzo com diâmetro de 10mm foram utilizados como porta amostra. A distância do tubo à lâmpada foi de 30mm. A actinometria do sistema via ferrioxalato de potássio revelou um fluxo de $1,2 \times 10^{-6}$ Einstein/min para esta geometria⁹⁸.

A dose de radiação foi de 300 a 4.700J. A dose em Joules foi calculada por meio de medidas obtidas de um radiômetro modelo PMA 2200 com faixa de reconhecimento do detector de 250nm – 320nm. A média das medidas obtidas foi de $3.600 \mu\text{Watts/cm}^2$. Por meio de cálculos matemáticos obteve-se a dose em Joules, como é mostrado a seguir:

Leitura do radiômetro: $3.600 \mu\text{Watts}/\text{cm}^2$

Área irradiada do tubo cilíndrico = $2\pi rh$; portanto a área irradiada para estes experimentos foi de $35,5\text{cm}^2$.

1watt = 1J/s, então: $3.600 \mu\text{Watts}/\text{cm}^2 = 3.600 \times 10^{-6} \frac{\text{J/s}}{\text{cm}^2}$

Fazendo-se os devidos cálculos, temos que: a dose em 1h é de 460J. Deve-se salientar que tal dose é apenas um valor aproximado, já que o sistema de irradiação, com lâmpadas circulares, não permite uma medida uniforme.



Figura 20. Sistema de irradiação PCQ-X1 da Ultra-Violet Products, localizado no IQUSP – Laboratório de Fotoquímica.

4.5.2. Sistema de Irradiação para Obtenção dos Hidrogéis de PVP para os Ensaio Mecânicos

A concentração da solução aquosa de PVP variou de (80 a 200)mg/mL. As soluções preparadas foram despejadas em uma placa “tipo berço” de quartzo e colocadas em um sistema de irradiação provido de uma lâmpada com emissão em $\lambda = 254\text{nm}$, posicionada horizontalmente em relação à placa de quartzo. Durante a irradiação deixou-se passar nitrogênio e a placa de quartzo foi resfriada. A irradiação durou 4 horas, ou seja, uma dose equivalente a 1555J.

4.5.3. Análises de Viscosidade

Foram preparadas soluções aquosas de PVP K90 de concentração de 80mg/mL e estas soluções foram irradiadas, no sistema de irradiação PCQ-X1 da Ultra-Violet Products, em intervalos de tempo diferentes que variou de (5 a 120) minutos. Amostras com concentrações variadas de PVP (40 a 200mg/mL) não irradiadas também foram analisadas. Todas as análises foram realizadas em um viscosímetro Brookfield, modelo DV-III, com adaptador para pequenas amostras acoplado a um banho termostatizado da Neslab, modelo RTE-210, localizado no TE- IPEN. Os “spindles” utilizados foram LV3, LV4 e SC4-31. Todas as análises foram feitas a 25°C e a velocidade escolhida foi de 200rpm.

4.5.4. Ensaio de Espalhamento de Luz

Todos os experimentos foram realizados em equipamentos DAWN da Wyatt Technology Inc. O aparelho apresenta como fonte de luz laser de He-Ne (632,8nm) de 5mW de potência e permite a medida do espalhamento a 16(DAWN-F) ou 18(DAWN-DSP) ângulos diferentes. Os experimentos foram realizados sempre a 25°C.

Usou-se como referência tolueno que apresenta R_{θ} de $1,40710^{-5}\text{cm}^2$ no $\lambda = 632,8\text{nm}$. Para normalização angular utilizou-se esferas de látex padrão com diâmetro de 0,21 μm (Duke Inc.)

Foram preparadas soluções aquosas de PVP K 90 (\overline{M}_n nominal de 360.000g/mol) de concentrações variadas (1mg/mL a 5mg/mL). As soluções usadas no espalhamento de luz foram ultra-filtradas pelo menos 3 vezes por meio de uma membrana Millipore Millex-GV de 0,45 μm para frascos ("vials") de cintilação novos.

4.5.5. Ensaio de Densidade de Reticulação dos Hidrogéis Produzidos por Radiação Ultravioleta

Após os ensaios de Soxhlet os hidrogéis foram secos até massa constante. Os hidrogéis, secos, foram pesados e imersos em água dentro de um tubo de vidro providos de tampas de tal forma a manter o líquido em

equilíbrio com seu vapor. Após 48 horas, onde o grau de equilíbrio de intumescimento foi atingido, a água não absorvida foi retirada, e então o hidrogel intumescido foi pesado.

4.5.6. Análises de Biocompatibilidade

Para o estudo da biocompatibilidade dos hidrogéis obtidos foram realizados: teste *in vitro* de citotoxicidade e teste *in vivo* de irritação dérmica primária. No ensaio de citotoxicidade foram utilizadas células da linhagem celular NCTC-clone L929 de tecido conectivo de rato, originária da American Type Culture Collection [ATCC-(CCL1)]. O meio de cultura foi o de Eagle (MEM) com adição de 10% de soro fetal bovino, aminoácidos não essenciais e piruvato de sódio (Meio-uso). O teste foi realizado colocando-se o extrato do hidrogel a ser analisado em contato com as células em cultura e a toxicidade foi determinada pela medida da viabilidade celular através da incorporação do vermelho neutro. Foi preparada uma suspensão de células da cultura em garrafa de cultura celular. Para o destaque das células foi utilizada solução de tripsina; o número de células foi contado em hemocitômetro e a suspensão foi acertada para obtenção de 5×10^4 células por mL. Foi feita uma distribuição de 0,2mL desta suspensão em cada poço da microplaca de 96 poços. A placa foi incubada em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por cerca de 24h, para atingir a confluência desejada. A preparação do extrato do material a ser testado foi realizada de acordo com a norma ISO 10993-4⁹⁹ e ISO 10993-5¹⁰⁰ de

1992. No teste propriamente dito, o extrato do material foi diluído em série, com o meio de cultura Meio-uso e 0,2mL de cada diluição foi colocado em contato com as células aderidas em cada poço, em triplicata. Controles positivo e negativo receberam o mesmo procedimento da amostra. A placa foi mantida em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por 24h. Decorrido este período os meios foram trocados por Meio-uso fresco contendo 50µg do corante vermelho neutro¹⁰¹ e incubados por 3h. Após a captação do corante a placa foi lavada com a solução de CaCl₂ (cloreto de cálcio) em formaldeído e em seguida cada poço recebeu 0,2mL da solução de ácido acético em etanol. A placa foi agitada por 10min. e levada a um leitor de ELISA em 540nm, localizado no laboratório de testes clínicos do Instituto Adolfo Lutz.

O ensaio de irritação dérmica primária¹⁰² foi realizado em coelhos albinos de raça Nova Zelândia, machos de peso corpóreo acima de 2 kg, na região dorsal tricotomizada. As amostras foram aplicadas na região superior, e a região inferior serviu de controle. Todas as áreas foram cobertas com gaze estéril e fixadas ao animal com fita adesiva hipo-alérgica. As leituras de edema e eritema foram efetuadas após 24 e 72h.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Desenvolvimento do Reforço de Polipropileno Enxertado com Monômeros Hidrofílicos.

Para se conseguir propriedades mecânicas, adequadas ao uso de hidrogéis à base de PVP, um reforço de polipropileno “não tecido” foi utilizado. A compatibilização do meio hidrofóbico do PP com o hidrofílico do hidrogel de PVP foi alcançado por meio da enxertia de monômeros hidrofílicos. A seguir estão apresentados todos os parâmetros estudados.

5.1.1. Parâmetros de Enxertia

5.1.1.1. Efeito do Solvente

O processo de enxertia é afetado pela difusão do monômero e do solvente dentro da matriz polimérica. Para se conseguir um alto nível de enxertia, o monômero deve reagir com o maior número possível dos radicais gerados no material polimérico. A difusão foi estudada pelo grau de intumescimento das fibras de PP em monômeros e solventes diferentes como mostram as Figuras 21 e 22 . O solvente e monômero com alta capacidade de intumescimento das fibras poliméricas foram interpretados como adequados para o processo de enxertia. Nesta interpretação, tal solvente é capaz de “conduzir” as moléculas do monômero o mais próximo possível dos radicais criados na matriz polimérica e por este meio induzir a reação de enxertia⁸⁸.

Observa-se nas Figuras 21 e 22 que as fibras de PP apresentam percentuais de intumescimento significativo nos solventes e monômeros selecionados. A diferença no percentual de enxertia quando se utiliza diferentes solventes pode ser associada não somente às diferenças de suas capacidades de intumescimento da matriz polimérica mas uma maior miscibilidade do monômero nestes solventes.

A formação de radicais no solvente e sua contribuição na ativação da matriz polimérica são importantes fatores no mecanismo de enxertia⁴⁰.

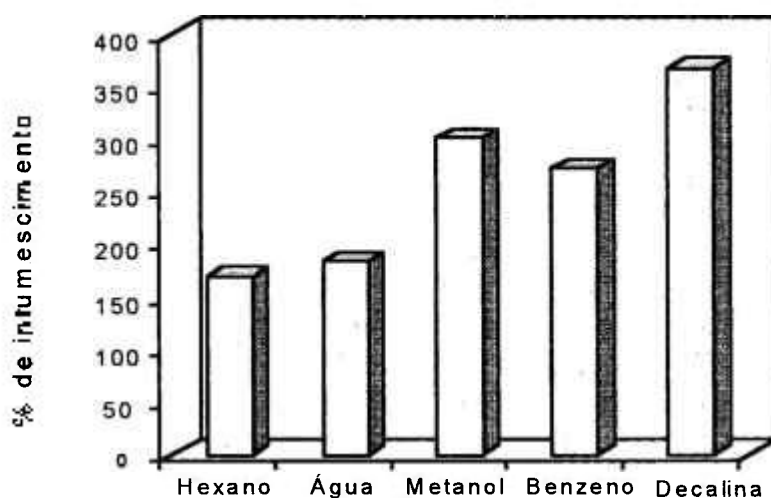


Figura 21. Intumescimento no equilíbrio de fibras de PP (não enxertadas) em diferentes solventes, na ausência de monômeros.

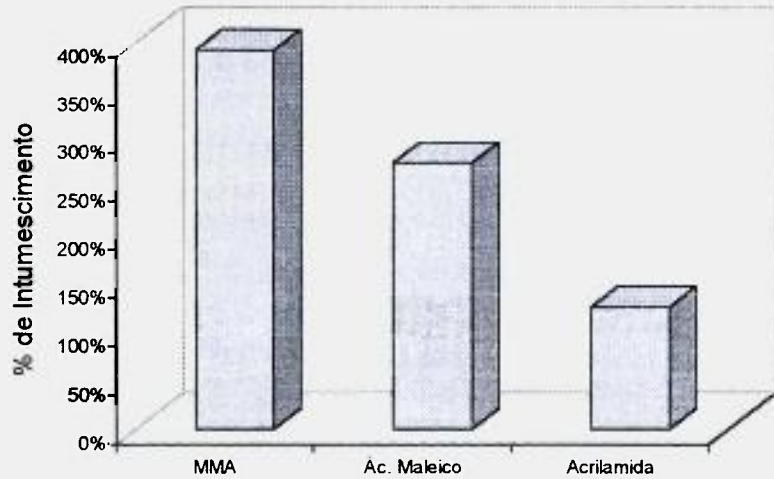


Figura 22. Intumescimento no equilíbrio de fibras de PP (não enxertadas) em diferentes monômeros, na ausência de solventes.

Com base nas Figuras 21 e 22 escolheu-se o monômero metacrilato de metila (MMA) para enxertia em fibras de PP por apresentar o maior percentual de intumescimento e como solvente escolheu-se a decalina por melhor intumescer o PP e o metanol, devido à alta solubilidade do homopolímero formado neste solvente. Para enxertia de MMA em fibras de PP foi usada uma mistura de solventes metanol/decalina 2:3³⁹.

5.1.1. 2. Efeito da Concentração do Monômero.

O efeito da concentração do monômero MMA no percentual de enxertia foi estudado pela variação de sua concentração na mistura de solventes metanol/decalina 2:3 utilizando-se elétrons acelerados, tanto pelo método direto como pelo método indireto. Os resultados estão apresentados na Figura

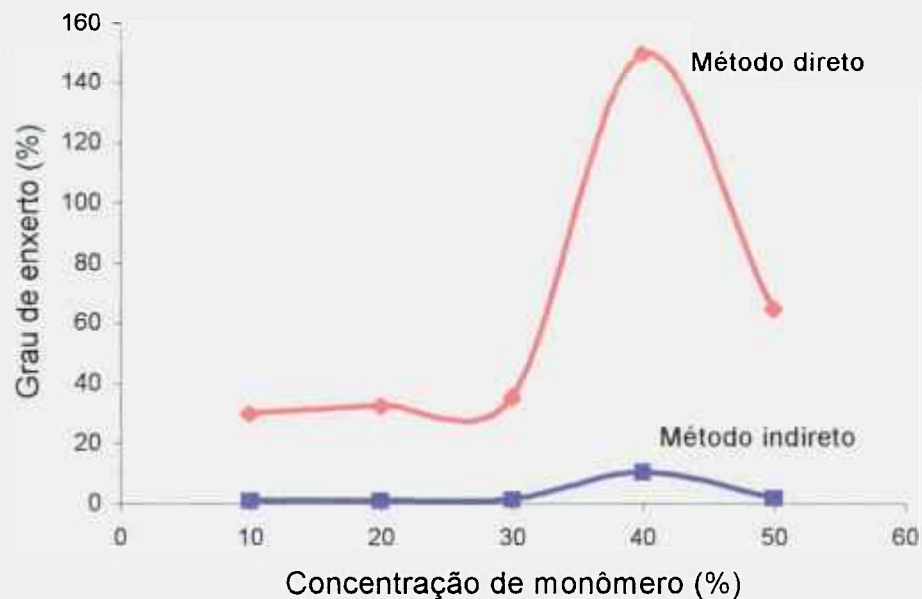


Figura 23. Efeito da concentração de MMA no rendimento da enxertia em fibras de PP. Dose de radiação 20kGy e 50kGy.

23. Observa-se que, a medida que a concentração do monômero aumenta, o percentual de enxertia também aumenta até atingir o máximo em 150% de enxertia para 40% de monômero, a partir do qual observou-se uma diminuição do rendimento do processo. Este comportamento é resultante da concentração baixa do monômero e mesmo que sua difusão dentro do substrato seja alta, a concentração dos radicais, também será baixa. A concentração alta do monômero leva a um aumento tanto da difusão, como da concentração de radicais, aumentando assim o percentual de enxertia, até atingir o ponto onde haverá a formação do homopolímero insolúvel, o poli(metacrilato de metila)(PMMA)³⁹. A formação do homopolímero desfavorece a reação de

enxertia do MMA nas fibras de PP. Nota-se, também, que o método de enxertia com o maior percentual é o método direto com um máximo em 150%. Enquanto que, no método indireto o grau de enxertia é muito baixo, em torno de 12%. Isto pode ser explicado, pelo fato que a formação de radicais na matriz polimérica tem um curto período de vida, diminuindo a concentração de radicais gerados na matriz polimérica e ocasionando um baixo rendimento. Por este motivo adotamos o método direto para a enxertia de MMA em fibras de PP.

5.1.1.3. Caracterização do Copolímero por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR)

A Figura 24 mostra o espectro de absorção na região do IR do PP não irradiado (a) e irradiado com dose de 20kGy (b), com correção da linha de base. A Figura 25 mostra o espectro de absorção na região do IR do PP enxertado com 50% de MMA (c) e enxertado com 150% de MMA (d).

As principais bandas de absorção do PP não irradiado ocorrem a 809cm^{-1} que corresponde a deformação angular do C-H fora do plano, a 841cm^{-1} e 1167cm^{-1} que correspondem ao estiramento C-C do grupo isopropil ($\sim\text{HC}(\text{CH}_3)\text{-C}\sim$), a 973cm^{-1} e 998cm^{-1} que correspondem ao estiramento C-C do grupo CH_2 e do CH_3 , respectivamente.

As bandas entre 1377cm^{-1} e 1463cm^{-1} correspondem às deformações angulares simétricas e assimétricas, respectivamente dos grupos CH_2 e CH_3 . Para o PP irradiado com dose de 20kGy a única alteração que se observa é o aumento da intensidade das bandas em 1735cm^{-1} correspondentes ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ ^[59,82]. No caso de enxertia com MMA, aparecem novas bandas como a 1735cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ e a 1268cm^{-1} , que corresponde ao $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do grupo acrilato. A intensidade relativa destas bandas aumenta com o aumento do grau de enxertia, como mostram as Figuras 24 e 25.

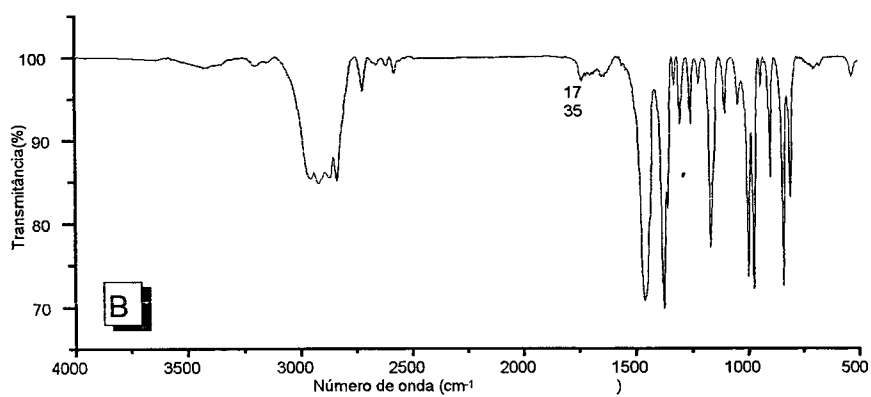
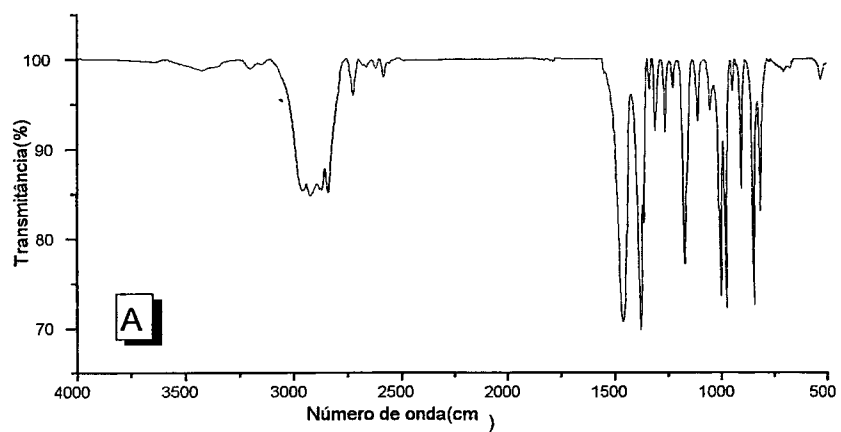


Figura 24. Espectro de absorção na região do IR do PP não irradiado (a); irradiado com dose de 20kGy (b).

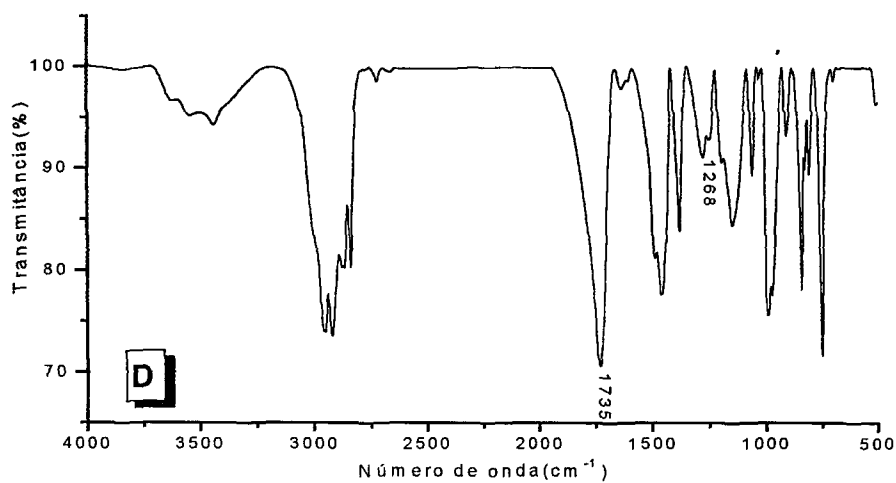
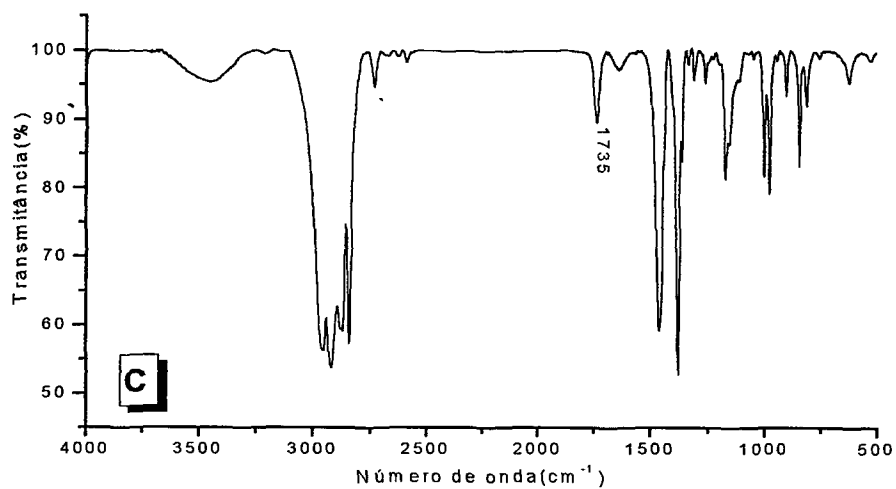


Figura 25. Espectros do PP na região do IR. PP-MMA (50%) (C);
PP-MMA (150%) (D).

5.1.1.4. Análise Termogravimétrica (TG)

Como pode ser visto na Figura 26, a estabilidade térmica do PP é mais alta que a do PMMA. Portanto, pode-se esperar que a introdução do MMA em fibras de PP diminua a estabilidade térmica do PP. A temperatura do início da decomposição térmica do PP-MMA, cai para valores mais baixos do que o esperado. Existem duas possibilidades para este evento:

- pequenas cadeias do homopolímero PMMA são formadas e possuem temperatura de degradação mais baixa do que o PMMA ou
- o PP sofre uma forte oxidação durante o processo de irradiação¹⁰³.

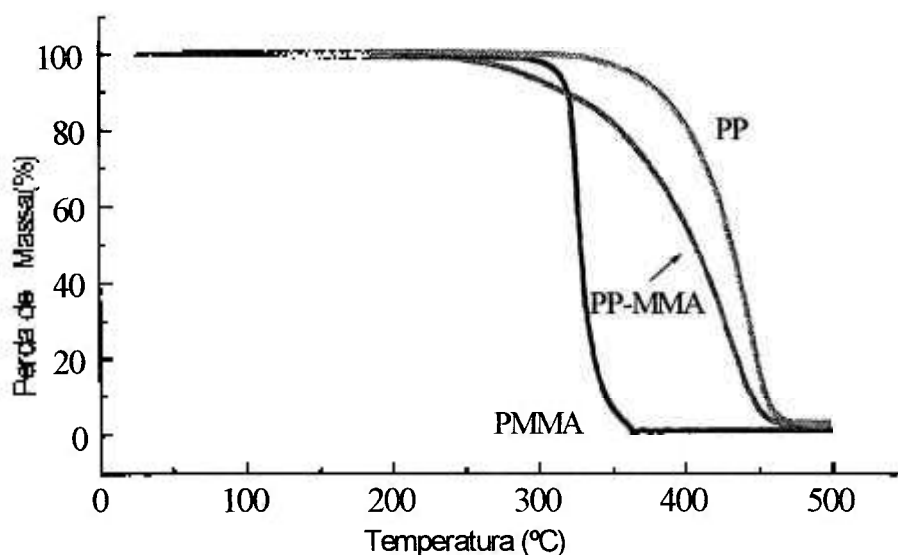
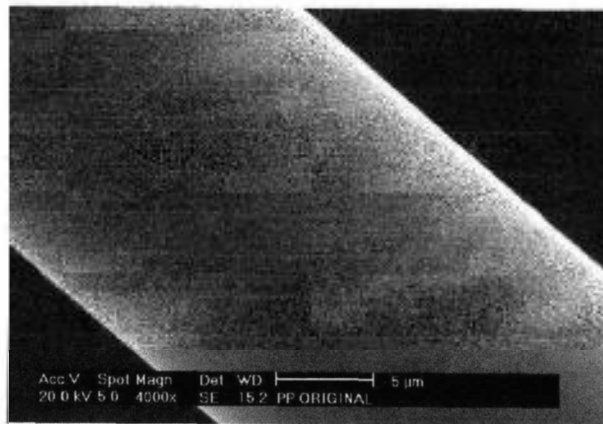


Figura 26. Curva termogravimétrica do PP, PMMA e do PP-MMA(50%)

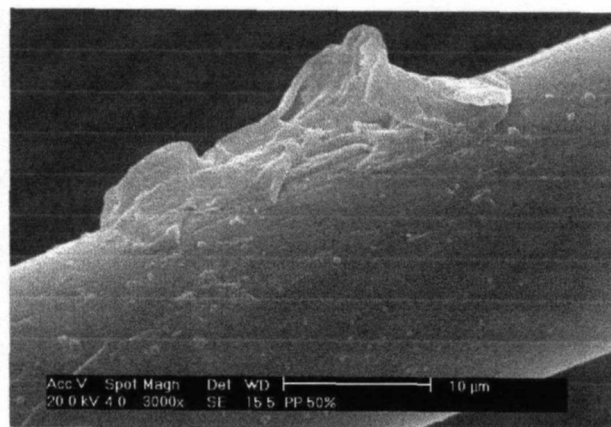
5.1.1.5. Caracterização do Copolímero por Análise Topográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Na microscopia eletrônica por varredura o feixe de elétrons é rastreado pela superfície da amostra e a imagem é produzida pela coleta dos elétrons secundários emitidos pela superfície excitada, por um cintilador. A imagem é reproduzida em um tubo de raios catódicos sincronizado com o feixe rastreador⁸⁵.

As superfícies poliméricas após o processo de enxertia foram caracterizadas por MEV, conforme ilustram as Figuras 27 e 28. Observa-se que a rugosidade na superfície da matriz da fibra de PP é bastante aumentada, após o processo de enxertia com MMA. Tal rugosidade aumenta com o aumento do grau de enxertia. Como a superfície do PP é lisa, devido ao processamento da fibra, a rugosidade desta superfície sugere que ocorreu a modificação polimérica.

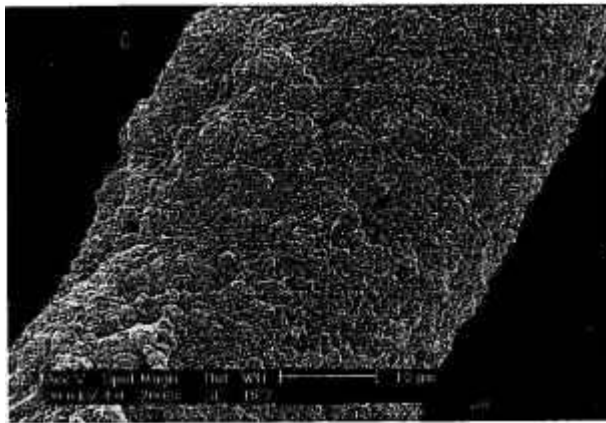


(A)

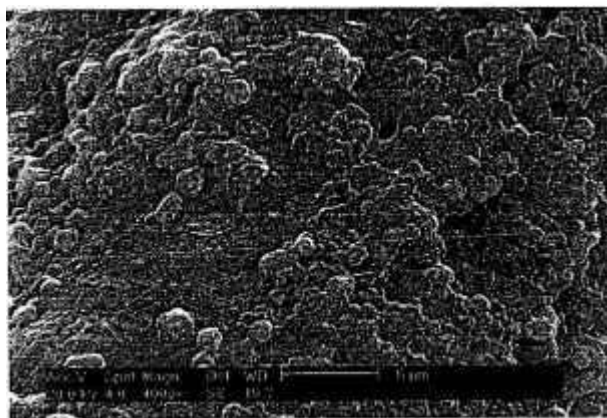


(B)

Figura 27. Micrografias (MEV) do PP original, aumento de aproximadamente 4000 vezes (A); do PP-MMA 50%, aumento de aproximadamente 4000 vezes (B)



(C)



(D)

Figura 28. Micrografias (MEV) do PP-MMA 150%, aumento de aproximadamente 2000 vezes (C) e PP-MMA 150%, aumento de aproximadamente 4000 vezes (D).

5.1.1.6. Análises de Intumescimento do Copolímero de Enxerto.

A Figura 29 mostra um aumento da quantidade de água retida com o grau de enxerto. Para 100% de enxertia a água retida é duas vezes maior que a inicial. O polipropileno é um polímero hidrofóbico e, portanto, não deveria reter água em sua estrutura. Analisando a micrografia do PP original, nota-se que não existe uma estrutura porosa, portanto, o fato do PP original reter uma quantidade significativa de água pode ser devido ao efeito de capilaridade. Conforme a enxertia aumenta o sistema torna-se mais hidrofílico, aumentando assim a retenção de água.

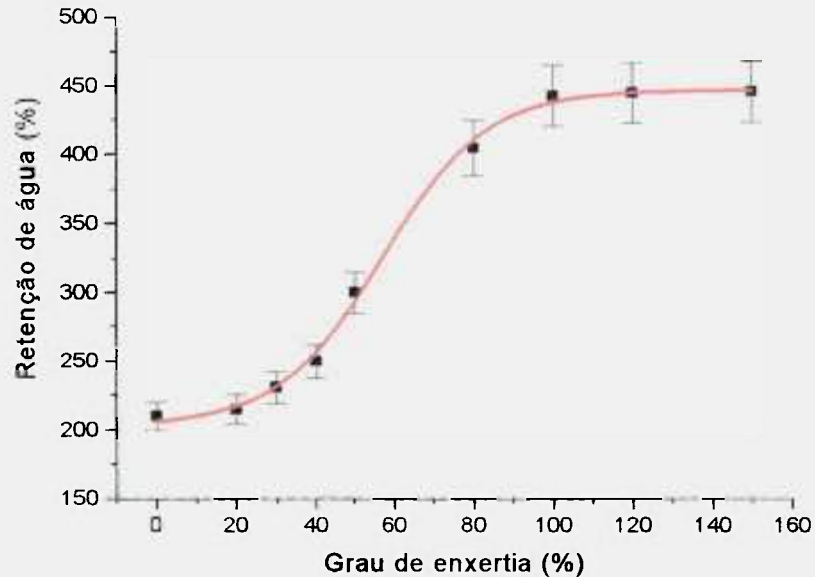


Figura 29. Mudança da quantidade de água retida com o grau de enxertia em fibras de PP enxertadas com MMA.

5.2. Produção da Membrana Reforçada de Hidrogel de PVP Obtido por Radiação de Alta Energia.

5.2.1. Fração Sol-Gel

A porcentagem de gel é uma medida eficiente para avaliar o grau de reticulação de um material. A Figura 30 mostra a variação da porcentagem de gel de membranas constituídas com 80mg/mL de PVP, clássica sem reforço, com reforço de fibras de PP sem enxerto e com reforço de fibras de PP enxertadas 50% de MMA.

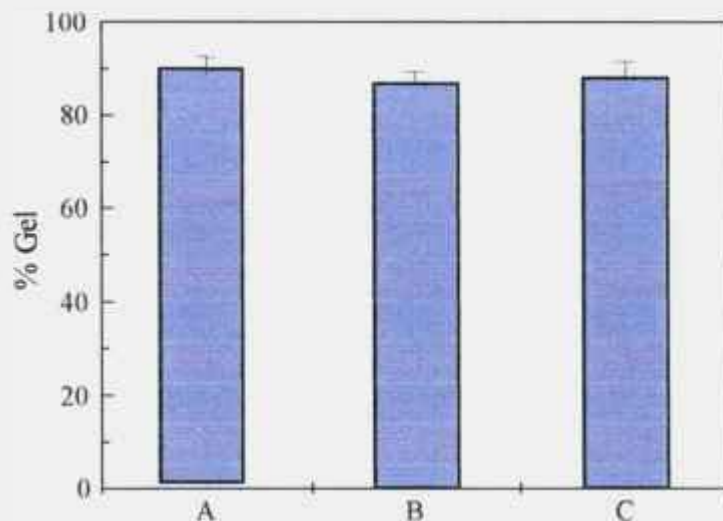


Figura 30. Efeito do reforço na porcentagem de gel. (A) membrana sem reforço; (B) membrana com reforço sem enxerto; (C) membrana com reforço enxertado com 50% MMA.

Observa-se que a porcentagem de gel praticamente não sofreu alteração significativa. Os valores encontrados foram: $(88,6 \pm 2,3)\%$, $(87,9 \pm 2,7)\%$ e $(88,9 \pm 3,1)\%$. Portanto, o reforço de fibras de PP, enxertada ou não, não altera a porcentagem de gel, ou ainda, não altera o grau de reticulação da membrana clássica.

5.2.2. Ensaio de Intumescimento

A absorção de água modifica significativamente as propriedades dos materiais poliméricos. No caso das membranas hidrofílicas permite estimar o potencial de absorção de exsudado, em suas aplicações como curativos, bem como o seu comportamento em sistemas de liberação de fármacos¹⁰⁴.

A Tabela V mostra o grau de intumescimento da membrana clássica à base de PVP, da membrana com reforço de PP não enxertada e da membrana com reforço de PP enxertada com 50% de MMA. O equilíbrio do intumescimento destas membranas foi encontrado após 12 horas de submersão. Nota-se que o grau de intumescimento da membrana com reforço enxertada não sofreu alteração significativa. Este resultado é bastante importante, pois mostra que o reforço não irá prejudicar a capacidade da membrana clássica de absorver o exsudado dos ferimentos.

Tabela V. Capacidade de intumescimento a 25°C. (A) membrana sem reforço, (B) membrana com reforço de fibras de PP; (C) membrana com reforço de fibras de PP enxertadas com 50% MMA. Foram utilizadas 8 amostras (para cada tipo: A, B e C) para o cálculo do intumescimento.

Tempo de Intumescimento(h)	A (%)intumescimento	B (%)intumescimento	C (%)intumescimento
0.5	48 ± 9	30 ± 12	42 ± 4
1	60 ± 8	45 ± 11	50 ± 7
2	115 ± 14	87 ± 20	105 ± 7
3	145 ± 8	128 ± 12	136 ± 6
4	180 ± 8	163 ± 12	173 ± 5
5	225 ± 11	205 ± 14	223 ± 2
12	385 ± 11	362 ± 16	375 ± 7
24	380 ± 8	365 ± 11	376 ± 3
72	385 ± 7	355 ± 15	368 ± 3

5.2.3. Ensaio Mecânicos

As alterações provocadas pela radiação e enxertia no PP, no nível molecular, podem ser responsáveis pela mudança de propriedades macroscópicas. Uma destas propriedades mecânicas importantes para o uso

do PP como reforço em membranas de PVP é a resistência à tração na ruptura (T_s). Como mostrado anteriormente, a resistência à tração diminui com o aumento do grau de enxertia em fibras de PP. Esse comportamento é diferente quando fibras de PP enxertadas são introduzidas como reforço em membranas de PVP.

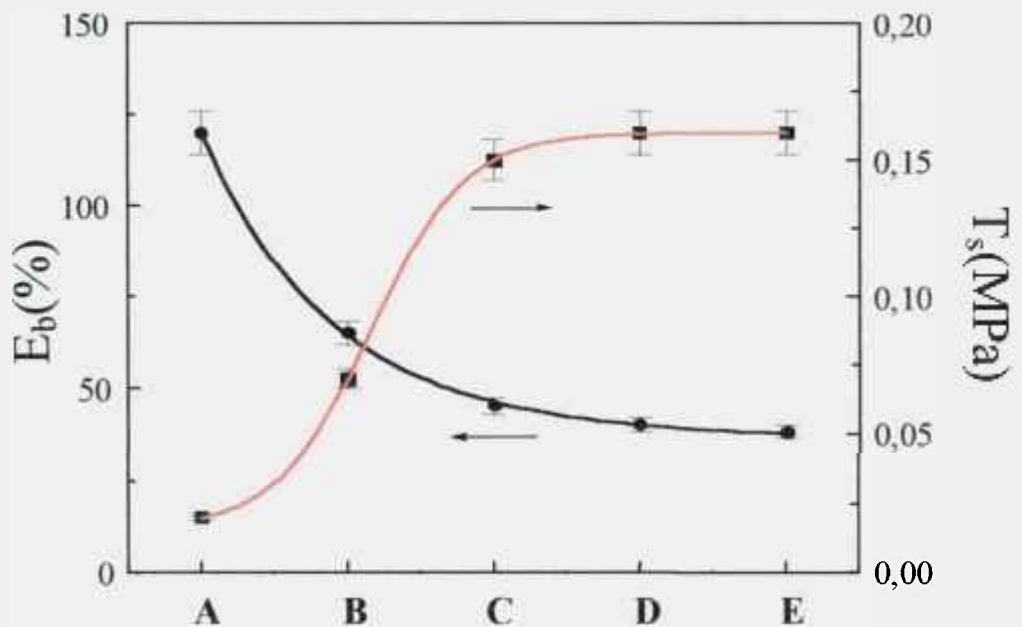


Figura 31. Efeito do reforço na resistência à tração na ruptura, T_s (\blacksquare), e no alongamento na ruptura, sob tração, E_b (\bullet). (A) membrana sem reforço; (B) membrana reforçada com fibras de PP; (C) membranas reforçadas com fibras de PP enxertadas com 50% MMA; (D) membranas reforçadas com fibras de PP enxertadas com 80% MMA; (E) membranas reforçadas com fibras de PP enxertadas com 150% MMA.

Observa-se, na Figura 31, que a resistência à tração na ruptura aumenta em membranas com reforço de fibras de PP não enxertado em 3,5 vezes (de

0,02 para 0,07 MPa); à medida que aumenta o grau de enxertia de MMA no reforço (PP), a resistência à tração na ruptura da membrana aumenta em até 8 vezes (0,02 a 0,16)MPa com 150% de enxerto. Nota-se, também, que após 80% de enxertia de MMA a resistência à tração na ruptura da membrana não tem um aumento significativo.

A membrana com reforço enxertado possui uma resistência maior que a membrana com reforço não enxertado, devido às ligações químicas formadas entre a membrana e o PP enxertado. No entanto, a sua transparência é prejudicada, pois a fibra de PP torna-se mais esbranquiçada com o aumento do grau de enxerto. A transparência de uma membrana utilizada como curativo em queimaduras, é bastante importante para o acompanhamento do quadro clínico; portanto, a membrana com reforço enxertado com 50% de MMA é a que apresentou melhores condições de transparência e possui uma resistência à tração na ruptura excelente (0,14MPa) se comparada com os valores obtidos para membrana sem reforço, tanto neste trabalho quanto da literatura⁸⁵ que é de (0,020MPa) para concentrações de 80mg/mL de PVP.

A Figura 31 mostra, também, o alongamento na ruptura de membranas de PVP reforçada ou não. Como pode ser observado, o alongamento na ruptura (E_b) diminuiu substancialmente quando as fibras de PP foram introduzidas nas membranas. Isto já era esperado, visto que a plasticidade do PP se comparado ao da membrana é bem menor. Ao compararmos entre as membranas reforçadas, deste trabalho, o alongamento na ruptura diminui com o grau de enxerto. Isto se deve à fragilidade da fibra à medida que o grau de enxerto aumenta tornando-a mais quebradiça.

5.3. Hidrogel de PVP Obtido por Radiação Ultravioleta - UV

Soluções aquosas de PVP submetidas a radiação UV sofrem um aumento da viscosidade. Inicialmente este aumento é lento e quando se aproxima da dose de gelificação torna-se mais acentuado. Prosseguindo-se o processo de irradiação, observa-se a formação de uma fração polimérica insolúvel(gel). Rosiak e colaboradores¹⁰ demonstraram que quando esta fração insolúvel chega a 80-90%, o gel adquire propriedades físicas adequadas ao manuseio.

O espectro de absorção na região do ultravioleta do PVP, está mostrado na Figura 32. No sistema de irradiação utilizado (solução em tubo concêntrico, de 10mm de diâmetro, à lâmpadas circulares) o gel final apresenta consistência radial homogênea demonstrando que a concentração utilizada permitiu a reticulação.

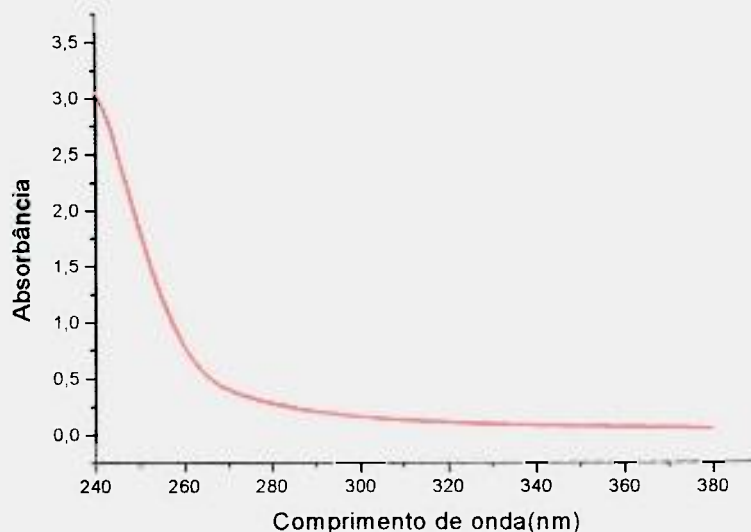


Figura 32. Espectro de absorção na região do ultravioleta do poli(N-vinil-2-pirrolidona). Concentração de 80mg/mL.

Na Tabela VI encontram-se os valores referentes à absorvância e transmitância de soluções aquosas de PVP em diferentes concentrações para um caminho de irradiação de 3mm em $\lambda=254\text{nm}$. Nota-se que para todas as concentrações de PVP tem-se uma condição favorável de absorção.

Tabela VI. Valores da absorvância e transmitância de soluções aquosas de PVP em diferentes concentrações para uma penetração de 3mm em $\lambda=254\text{nm}$.

Concentração (mg/mL)	Absorvância	Transmitância (%)
40	0,5568	27,8
60	0,8352	14,6
80	1,1136	7,7
100	1,3920	4,1
120	1,6704	2,1

O comportamento da fração gel em diferentes concentrações de PVP, irradiadas com dose de 1555J, encontra-se na Figura 33. Como pode ser visto, com 80mg/mL de PVP a porcentagem de gel é de aproximadamente 85%, na presença de oxigênio. Após este valor, a porcentagem de gel torna-se praticamente constante em relação à concentração de PVP.

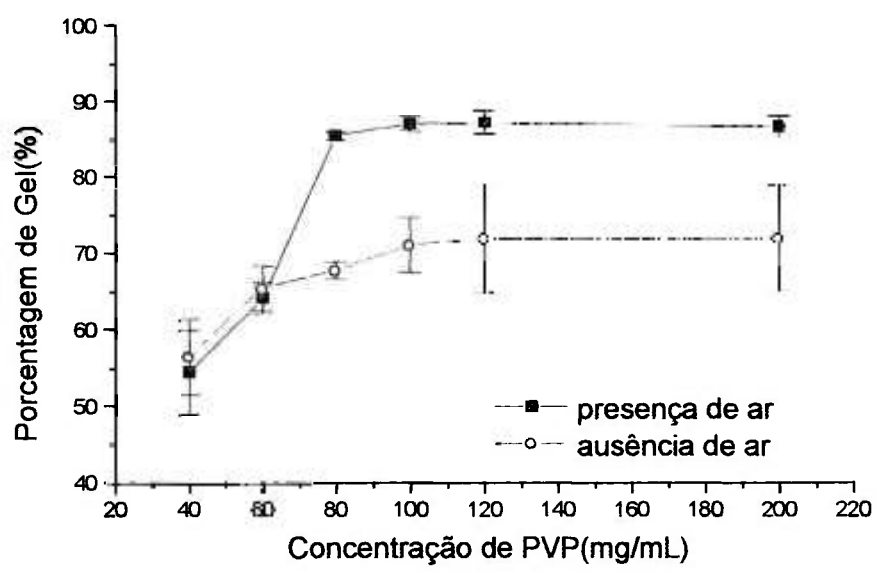


Figura 33. Variação da porcentagem de gel em função da concentração de PVP em presença e em ausência de ar para hidrogéis sintetizados por UV. Soluções irradiadas com dose de 1555J.

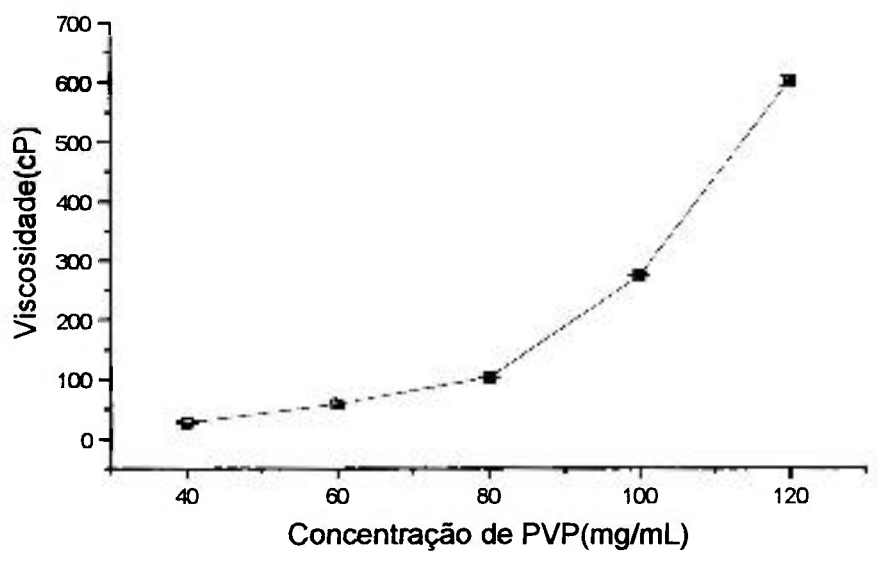
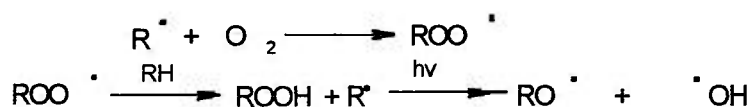


Figura 34. Variação da viscosidade em função da concentração de PVP para soluções não irradiadas.

O aumento da concentração de PVP aumenta a probabilidade de ocorrência de ligações cruzadas. Em contrapartida, a viscosidade da solução também aumenta, como mostra a Figura 34, diminuindo a mobilidade das moléculas poliméricas. Levando-se em conta que o processo de reticulação é bimolecular, este depende da viscosidade da solução irradiada.

Nota-se também que a reticulação em presença de oxigênio é favorecida em comparação com ausência de oxigênio. Esse fato pode ser explicado pela formação de radicais peróxil, como mostram as reações abaixo¹⁰⁵:



equação 73

A degradação de hidroperóxidos formados, leva a novos radicais ainda mais reativos, como o radical hidroxila, favorecendo a formação de ligações cruzadas.

Medidas de viscosidade também foram realizadas para soluções irradiadas em tempos diferentes, como mostra a Figura 35. Pode-se observar que a viscosidade da solução apresenta um suave aumento até 45 minutos de irradiação, ocorrendo um aumento brusco em 60 minutos, onde visualmente já observa-se que parte da solução apresenta um gel elástico. Para todos os sistemas poliméricos há uma certa concentração crítica abaixo da qual o gel

não se forma sob qualquer dose de radiação absorvida e uma dose mínima é necessária para a formação do gel, denominada dose de gelificação. Esta mudança brusca na viscosidade da solução (Figura 35) pode indicar que entre 45 e 60 minutos de irradiação, ou seja, entre, aproximadamente, doses de 350 e 460J encontra-se a dose gel, onde a primeira fração gel é formada. Tal estudo será detalhado no item 5.3.2.

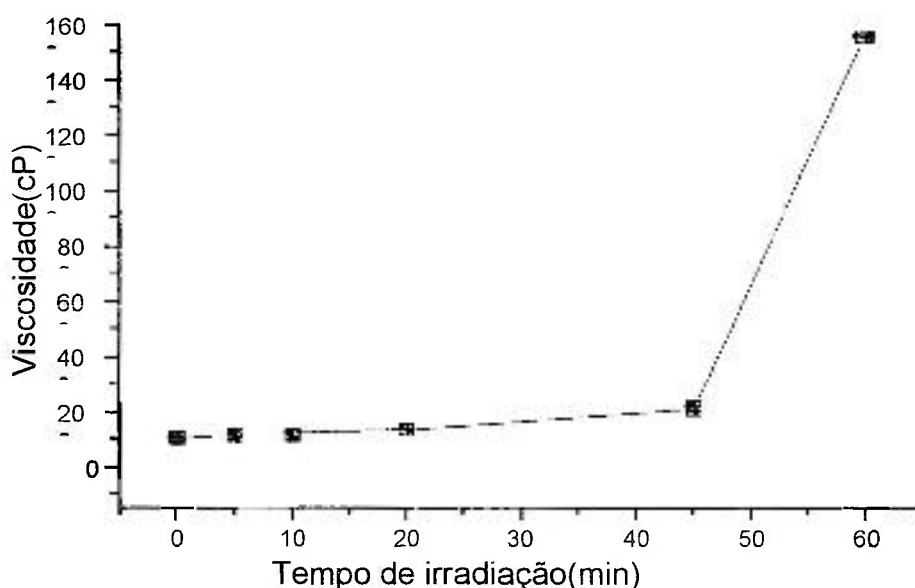


Figura 35. Variação da viscosidade em função do tempo de irradiação para soluções aquosas de PVP com concentração de 80mg/mL, em presença de ar.

5.3.1. Cálculo da Massa Molar Média entre Ligações Cruzadas, \bar{M}_c

Para o cálculo do número de cadeias efetivas foi necessário calcular o parâmetro de interação (χ) do sistema PVP-água; este parâmetro foi calculado por meio de experimentos de espalhamento de luz¹⁰⁶ que forneceu a massa

molar média ponderal (\overline{M}_w) do PVP K-90 em água e o segundo coeficiente virial (A_2) apresentados na Tabela VII.

Tabela VII. Dados experimentais de \overline{M}_w do PVP K-90 em água e A_2 por meio de experimentos de espalhamento de luz.

	Experimental	Nominal
$M_w \times 10^{-6}(\text{g/mol})$	1,14	1,2
$A_2 \cdot 10^4(\text{molcm}^3/\text{g}^2)$	3,95	3,39*

* J. BRANDRUP, E.H. IMMERGUT. Polymer Handbook. Third Edition, John Wiley & Sons, 1989.

O valor do A_2 foi utilizado no cálculo do χ de acordo com a equação (53).

$$\chi = \frac{1}{2} - \left[\frac{A_2 V_1}{\left(\frac{\overline{V}_2}{M} \right)^2} \right]$$

Para o sistema PVP-água χ é igual a 0,489.

A Tabela VIII e a Figura 36 mostram a porcentagem de gel em função a dose de radiação e a concentração de PVP. Observa-se que o gráfico traçado tende a uma constante a partir de 1440J para todas as concentrações de PVP. Entre 80 e 120mg/ml encontra-se a maior porcentagem de gel obtida (~85%), como resultado da alta eficiência da formação e recombinação dos macrorradicais poliméricos. Em concentrações acima de 120mg/mL a solução

inicial de PVP apresenta uma viscosidade bastante alta, dificultando a mobilidade das moléculas e prejudicando o processo de reticulação. Em doses elevadas, acima de 2300J o processo de degradação começa a aumentar gradativamente em relação ao processo de reticulação, diminuindo a fração gel.

Tabela VIII. Dados obtidos da porcentagem de gel em função da dose e da concentração de PVP para hidrogéis produzidos por radiação ultravioleta, em presença de ar.

Dose x 144(J)	40(mg/mL) PVP	60(mg/mL) PVP	80(mg/mL) PVP	120(mg/mL) PVP	200(mg/mL) PVP
2,7	--	--	23,8 ± 2,2	27,7 ± 3,4	23,0 ± 2,3
5,4	41,8 ± 2,5	47,7 ± 2,4	61,0 ± 3,0	66,6 ± 1,4	55,0 ± 2,7
8,0	48,1 ± 3,5	60,9 ± 4,2	76,3 ± 1,2	72,7 ± 1,0	64,8 ± 4,2
10,8	54,4 ± 5,9	62,8 ± 1,5	84,5 ± 0,6	80,9 ± 2,1	75,9 ± 3,4
13,5	52,5 ± 1,0	60,9 ± 2,3	79,7 ± 1,3	78,2 ± 2,5	68,1 ± 1,5
16,0	50,5 ± 2,3	59,2 ± 1,4	78,7 ± 3,3	76,1 ± 4,2	65,3 ± 8,1
32,3	54,0 ± 5,2	60,2 ± 2,9	74,8 ± 2,6	78,0 ± 2,7	64,5 ± 9,4

A Tabela VIII, também mostra que soluções de concentração de 40 e 60mg/mL de PVP para doses abaixo de 389J não formam fração gel.

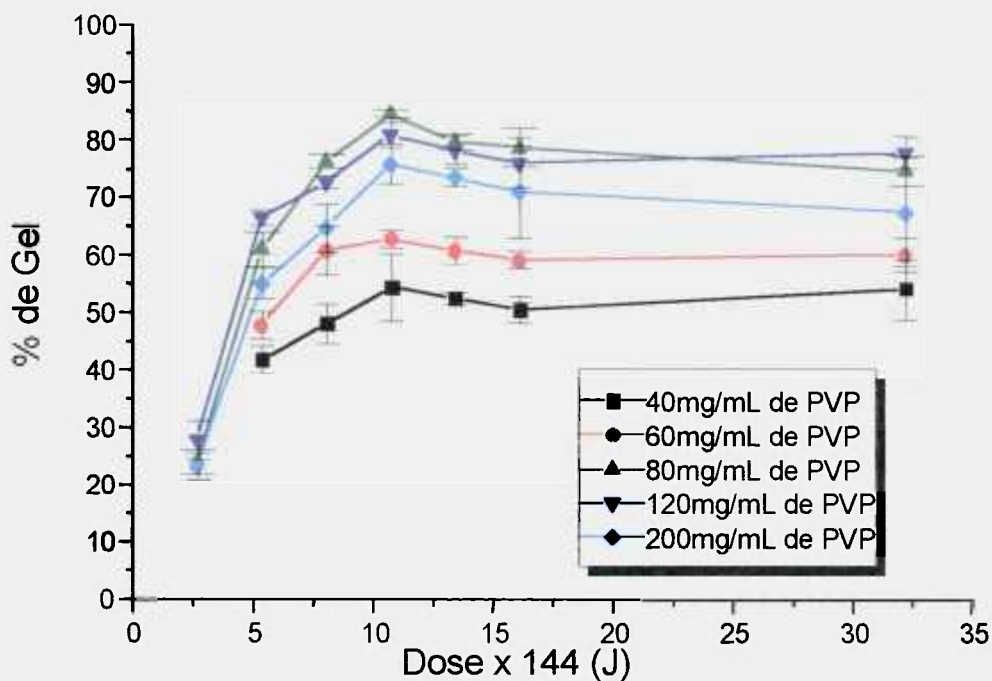


Figura 36. Variação da porcentagem de gel em função da concentração de PVP e da dose de radiação para hidrogéis sintetizados por UV, em presença de ar.

Resultados reportados na literatura da porcentagem de gel de membranas produzidas por radiação de alta energia estão mostrados na Tabela IX⁸⁵.

Tabela IX. Dados da porcentagem de gel com a dose de radiação para hidrogéis produzidos por radiação de alta energia, retirados da literatura⁸⁵.

Dose (kGy)	20(mg/mL) PVP %Gel	50(mg/mL) PVP %Gel	80(mg/mL) PVP %Gel	120(mg/mL) PVP %Gel	160(mg/mL) PVP %Gel
20	----	79,40 ± 1,32	78,83 ± 1,21	78,30 ± 1,13	82,85 ± 1,02
25	----	94,19 ± 1,22	95,26 ± 1,14	95,08 ± 1,06	94,75 ± 1,23
30	96,13 ± 0,87	97,01 ± 1,45	96,87 ± 1,16	97,08 ± 0,94	97,57 ± 1,12
35	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Comparando-se os resultados obtidos, pode-se verificar que para hidrogéis com 80mg/mL de PVP produzidos por radiação de alta energia com dose de 20kGy, que equivalem a 400J, a porcentagem de gel é de (78,83 ± 1,21)%; para hidrogéis produzidos por radiação ultravioleta com dose 1150J, a porcentagem de gel é (76,3 ± 1,2)%. Isto mostra que é possível obter hidrogéis produzidos por radiação UV com porcentagem de gel bem próxima dos hidrogéis produzidos por radiação de alta energia. Deve-se ainda levar em consideração que para conseguir esta porcentagem de gel por UV leva-se em torno de três horas, enquanto que por radiação ionizante esse tempo é muito menor, em torno de 5 minutos.

A Tabela X e a Figura 37 mostram o grau de intumescimento no equilíbrio em função da dose e da concentração de PVP, a 30°C .

Tabela X. Dados obtidos do grau de intumescimento no equilíbrio (GE) em função da dose e da concentração de PVP para hidrogéis produzidos por radiação UV.

Dose x 144(J)	40(mg/mL) PVP GE (W _s - W _a)/W _a	60(mg/mL) PVP GE (W _s - W _a)/W _a	80(mg/mL) PVP GE (W _s - W _a)/W _a	120(mg/mL) PVP GE (W _s - W _a)/W _a	200(mg/mL) PVP GE (W _s - W _a)/W _a
2,7	--	--	324,0 ± 28,5	298,9 ± 31,8	337,8 ± 42,5
5,4	254,1 ± 10,6	194,0 ± 4,3	85,5 ± 5,8	80,0 ± 2,2	91,4 ± 0,9
8,0	222,9 ± 8,2	128,3 ± 1,7	68,1 ± 5,6	63,8 ± 3,8	59,1 ± 2,7
10,8	156,5 ± 2,0	100,0 ± 1,7	61,6 ± 6,5	51,2 ± 3,1	39,7 ± 8,2
13,5	104,9 ± 3,3	87,9 ± 1,5	64,8 ± 5,1	56,4 ± 1,2	66,7 ± 5,3
16,0	102,8 ± 2,4	86,2 ± 0,7	58,1 ± 2,0	55,0 ± 2,8	63,7 ± 6,5
32,3	100,5 ± 1,4	85,4 ± 1,4	62,6 ± 5,1	45,6 ± 1,2	54,7 ± 5,5

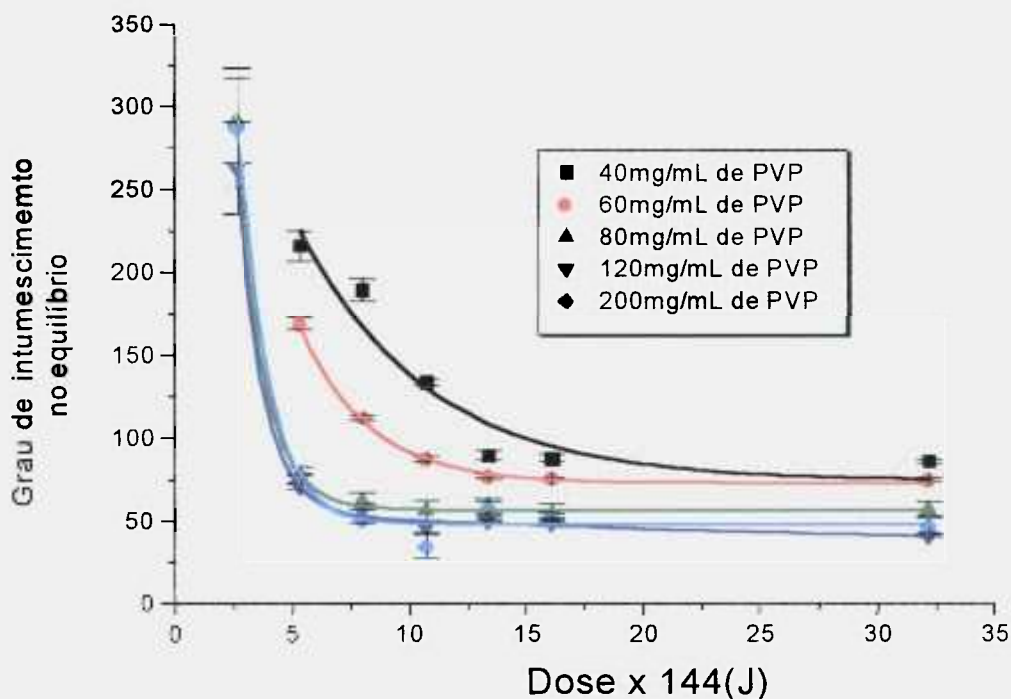


Figura 37. Variação do grau de intumescimento no equilíbrio em função da dose e da concentração de PVP, a 30°C para hidrogéis sintetizados por UV, em presença de ar.

Observa-se que com o aumento da concentração de PVP e da dose ocorre um decréscimo no grau de intumescimento no equilíbrio, visto que, com o aumento da dose e da concentração de PVP a rede formada fica cada vez mais fechada diminuindo sua capacidade de expansão e portanto, a absorção de solvente.

Tabela XI. Dados obtidos da densidade de reticulação (v_e) em função da dose e da concentração de PVP para hidrogéis produzidos por radiação ultravioleta.

Dose x 144(J)	40(mg/mL) PVP $v_e(10^4)$ mol/mL	60(mg/mL) PVP $v_e(10^4)$ mol/mL	80(mg/mL) PVP $v_e(10^4)$ mol/mL	120(mg/mL) PVP $v_e(10^4)$ mol/mL	200(mg/mL) PVP $v_e(10^4)$ mol/mL
2,7	--	--	$2,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,4$
5,4	$2,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$	$13,8 \pm 1,8$	$15,5 \pm 0,7$	$5,1 \pm 1,2$
8,0	$2,0 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$	$21,1 \pm 3,4$	$18,7 \pm 2,8$	$10,4 \pm 3,0$
10,8	$5,0 \pm 0,8$	$8,90 \pm 1,2$	$21,7 \pm 2,1$	$20,8 \pm 3,3$	$14,8 \pm 2,9$
13,5	$7,9 \pm 0,6$	$14,4 \pm 0,6$	$23,9 \pm 3,4$	$27,1 \pm 3,9$	$11,5 \pm 5,0$
16,0	$9,2 \pm 2,2$	$12,1 \pm 0,6$	$26,6 \pm 1,5$	$23,0 \pm 3,0$	$9,2 \pm 1,0$
32,3	$11,5 \pm 1,1$	$12,6 \pm 0,9$	$31,4 \pm 4,9$	$36,2 \pm 6,3$	$12,8 \pm 5,8$

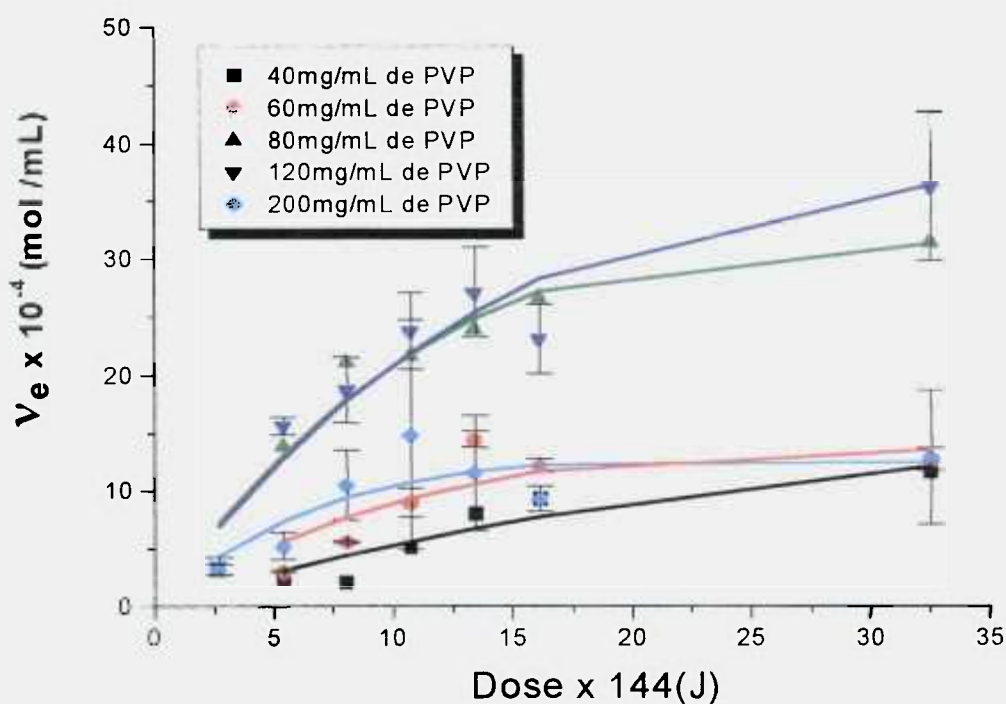


Figura 38. Variação densidade de reticulação em função da dose e da concentração PVP, a 30°C para hidrogéis sintetizados por UV, em presença de ar.

A Tabela XI e a Figura 38 mostram que a densidade de reticulação aumenta com a dose de radiação e com a concentração de PVP até 120mg/mL. Para concentrações acima de 120mg/mL a densidade de reticulação diminui, possivelmente, devido a viscosidade inicial da solução de PVP para estas concentrações, como mostrado, anteriormente, na Figura 34.

Isto indica que quanto maior a porcentagem de gel formado, maior será a concentração de cadeias efetivas (densidade de reticulação) formadas e por conseqüência, menor será a massa molar média entre ligações, \bar{M}_c , que é inversamente proporcional à v_e , como ilustram a Tabela XII e a Figura 39.

Tabela XII. Dados obtidos da massa molar média entre ligações cruzadas, \bar{M}_c , em função da dose e da concentração de PVP para hidrogéis produzidos por radiação ultravioleta.

Dose x 144(J)	40(mg/mL) PVP $M_c \times 10^{-3}$ (kg/kmol)	60(mg/mL) PVP $M_c \times 10^{-3}$ (kg/kmol)	80(mg/mL) PVP $M_c \times 10^{-3}$ (kg/kmol)	120(mg/mL) PVP $M_c \times 10^{-3}$ (kg/kmol)	200(mg/mL) PVP $M_c \times 10^{-3}$ (kg/kmol)
2,7	--	--	118 ± 4	112 ± 10	115 ± 5
5,4	133 ± 3	118 ± 1	51 ± 5	47 ± 1	94 ± 11
8,0	131 ± 2	90 ± 1	37 ± 4	41 ± 4	63 ± 11
10,8	95 ± 8	69 ± 6	36 ± 2	34 ± 3	49 ± 5
13,5	74 ± 3	50 ± 1	34 ± 3	30 ± 3	46 ± 17
16,0	68 ± 10	56 ± 1	31 ± 1	35 ± 3	53 ± 5
32,3	58 ± 3	55 ± 2	27 ± 3	23 ± 3	57 ± 15

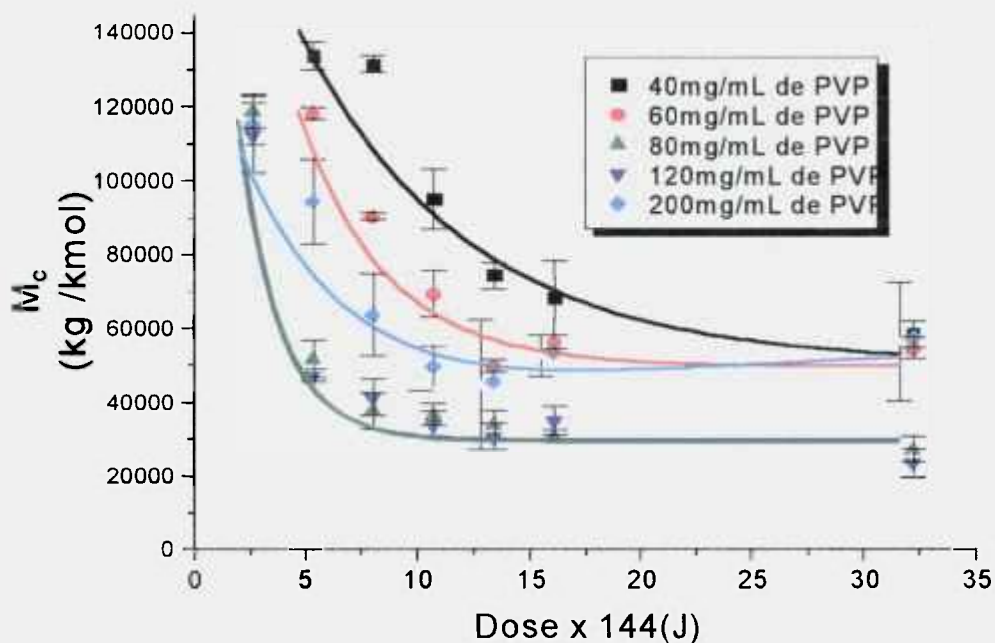


Figura 39. Variação da massa molar média entre ligações cruzadas, \overline{M}_c , em função da dose e da concentração de PVP, a 30°C para hidrogéis sintetizados por UV, em presença de ar.

Quando se refere a um material mais compacto quer se dizer que o número de cadeias efetivas, ou a densidade de reticulação (ν_e) na rede polimérica é maior⁵³. Isto está claramente representado na Figura 38. Se o aumento da dose total absorvida conduz a um aumento da concentração de cadeias efetivas na rede polimérica, então esse aumento de dose provocará uma diminuição na massa molar média entre ligações cruzadas, \overline{M}_c (Figura 39).

Tabela XIII. Dados obtidos do tamanho do poro da rede polimérica (ξ) em função da dose e da concentração de PVP para hidrogéis produzidos por radiação ultravioleta.

Dose x 144(J)	40(mg/mL) PVP ξ (nm)	60(mg/mL) PVP ξ (nm)	80(mg/mL) PVP ξ (nm)	120(mg/mL) PVP ξ (nm)	200(mg/mL) PVP ξ (nm)
2,7	--	--	13,9 ± 0,6	13,1 ± 1,0	13,9 ± 0,9
5,4	13,2 ± 0,3	11,7 ± 0,1	5,9 ± 0,4	5,5 ± 0,1	8,1 ± 0,4
8,0	12,9 ± 0,2	8,9 ± 0,1	4,6 ± 0,4	4,8 ± 0,3	5,7 ± 0,5
10,8	9,7 ± 0,4	7,2 ± 0,3	4,4 ± 0,3	4,0 ± 0,1	5,2 ± 0,5
13,5	7,5 ± 0,2	5,8 ± 0,1	4,3 ± 0,3	3,9 ± 0,2	5,3 ± 0,7
16,0	7,2 ± 0,5	6,1 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,2 ± 0,2	6,1 ± 0,4
32,3	6,6 ± 0,1	6,0 ± 0,1	3,8 ± 0,3	3,2 ± 0,2	5,3 ± 0,9

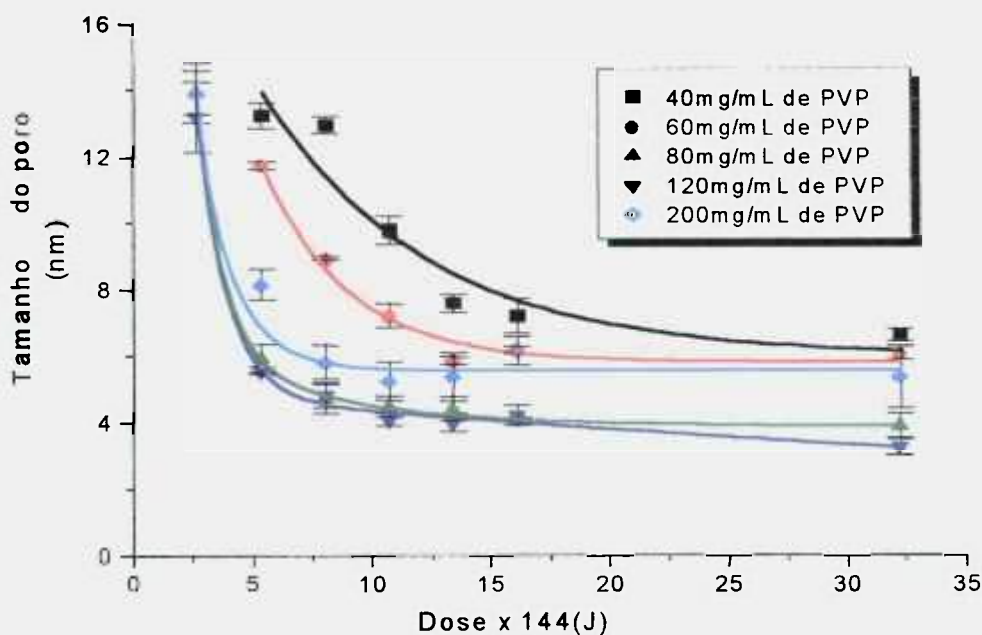


Figura 40. Variação do tamanho do poro da rede polimérica em função da dose e da concentração de PVP, à 30°C para hidrogéis sintetizados por UV, em presença de ar.

A Tabela XIII e a Figura 40 mostram que entre as doses 750 e 4650J e concentrações de PVP acima de 120mg/mL, há um aumento no tamanho do poro da rede polimérica, pois, provavelmente, para concentrações mais altas de PVP ocorre um decréscimo na eficiência das reações de reticulação devido à alta viscosidade da solução polimérica. As Figuras 36, 37, 38, 39 e 40 mostram claramente que o ponto ótimo para obter a maior porcentagem de gel encontra-se entre as concentrações de 80 a 120mg/mL e entre as doses de 1150 a 1750J.

5.3.1.1. Comparação dos Resultados Obtidos com os Resultados Reportados na Literatura

Comparando-se os resultados obtidos com dados reportados na literatura⁸⁵, tomou-se como base os resultados obtidos neste trabalho, com dose de 1150J, que corresponde a uma porcentagem de gel de $(76,3 \pm 1,2)\%$. Esta porcentagem de gel está bem próxima à relatada na literatura⁸⁵, para hidrogéis produzidos por radiação ionizante, que é de $(78,83 \pm 1,21)\%$ (ver Tabela IX), apesar de serem as doses significativamente diferentes. A Tabela XIV mostra os dados retirados da literatura e a Tabela XV, os dados obtidos neste trabalho.

Tabela XIV. Dados dos resultados obtidos para hidrogéis produzidos por radiação ionizante, retirados da literatura⁸⁵. Taxa de dose: 1,3J/s.

Dose (J)	PVP (mg/mL)	GE ($W_s - W_a$)/ W_a	$M_c \times 10^{-3}$ (kg/kmol)	ξ (nm)
	80	31,80	14,1	2,184
400	120	24,46	9,5	1,651
	160	23,70	9,3	1,616

Tabela XV. Dados dos resultados obtidos para hidrogéis produzidos por radiação ultravioleta, obtidos neste trabalho. Taxa de dose: 0,17J/s.

Dose (J)	PVP (mg/mL)	GE ($W_s - W_a$)/ W_a	$M_c \times 10^{-3}$ (kg/kmol)	ξ (nm)
	80	68,1 ± 5,6	37 ± 4	4,6 ± 0,4
1150	120	63,8 ± 3,8	41 ± 4	4,8 ± 0,3
	200	59,1 ± 2,7	63 ± 11	5,7 ± 0,5

As reações de reticulação de hidrogéis produzidos por radiação ionizante e por radiação ultravioleta são bastante diferentes. Contudo, nota-se que a porcentagem de gel, pelo método de extração por Soxhlet, obtida nos dois casos é próxima, em média 77%. Entretanto, analisando os resultados

obtidos para massa molar média entre ligações cruzadas, \overline{M}_c , e tamanho do poro da rede polimérica(ξ), estes resultados diferem em média 4 vezes. Provavelmente essa diferença é devida a incorporação de PVP no hidrogel, sem estar reticulado. Trabalhos da literatura^[22,23,53,68] tomam como método eficiente de avaliação das propriedades físico-químicas de hidrogéis, o cálculo da densidade de reticulação e do \overline{M}_c . Portanto, neste trabalho, a comparação dos resultados obtidos é em função desses parâmetros.

Observa-se, nas Tabelas XIV e XV que para uma mesma concentração, por exemplo, 80mg/mL de PVP, os resultados são bastante diferentes. A irradiação por UV fornece valores de \overline{M}_c da ordem de 37.000kg/kmol e ξ da ordem de 4,6nm e os dados por radiação ionizante fornecem valores de \overline{M}_c da ordem de 14.100kg/kmol e ξ da ordem de 2,2nm. Obviamente estes valores são diferentes, pois são processos diferentes, doses de radiação diferentes e taxas de dose também diferentes. Com relação à taxa de dose, o processo por radiação UV tem uma taxa de dose bem menor que por radiação ionizante. Analisando os resultados apenas em função da taxa de dose, eles parecem coerentes, pois no processo de reticulação quanto maior a taxa de dose, maior será a densidade de reticulação e conseqüentemente menor será o \overline{M}_c . Mesmo com resultados diferentes aos da literatura⁸⁵, os hidrogéis produzidos por UV mostram que podem alcançar facilmente condições diversas às suas utilizações, apenas controlando os parâmetros de irradiação. Hidrogéis com baixa densidade de reticulação são muito usados em nanotecnologia¹⁰⁷ e os de alta densidade de reticulação são utilizados como curativos, substratos para cultura de células, liberação controlada de fármacos, etc¹⁰⁸.

5.3.2. Relação entre Densidade de Degradação e Densidade de Reticulação

Quando uma solução polimérica é exposta à radiação, podem ocorrer a degradação da cadeia principal, a decomposição dos grupos laterais e a reticulação do material polimérico. A grandeza destes efeitos da radiação está diretamente relacionada à natureza química, à massa molar e à concentração do polímero, bem como à presença de outras substâncias e ao tipo de solvente³⁸.

O processo resulta na formação de um gel insolúvel, quando a reticulação ocorre preferencialmente à degradação. A primeira expressão que relaciona a fração sol s à dose de radiação D , foi deduzida por Charlesby e Pinner⁴⁷, em 1960. Esta equação pressupõe uma distribuição aleatória da massa molar inicial, de forma que $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$, e, além disso, que os eventos de reticulação e degradação sejam proporcionais à dose D , conforme a equação (62).

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2}{q_0 u_{2,0} D}$$

Os valores da dose necessária para atingir o ponto de gel, D_G , e a razão entre a degradação e a reticulação, p_0/q_0 , podem ser obtidos graficamente utilizando o modelo de Charlesby-Pinner.

As Figuras 41 e 42 apresentam o gráfico dos valores obtidos para hidrogéis com concentração de 80mg/mL de PVP irradiados com dose entre 300 e 1400J.

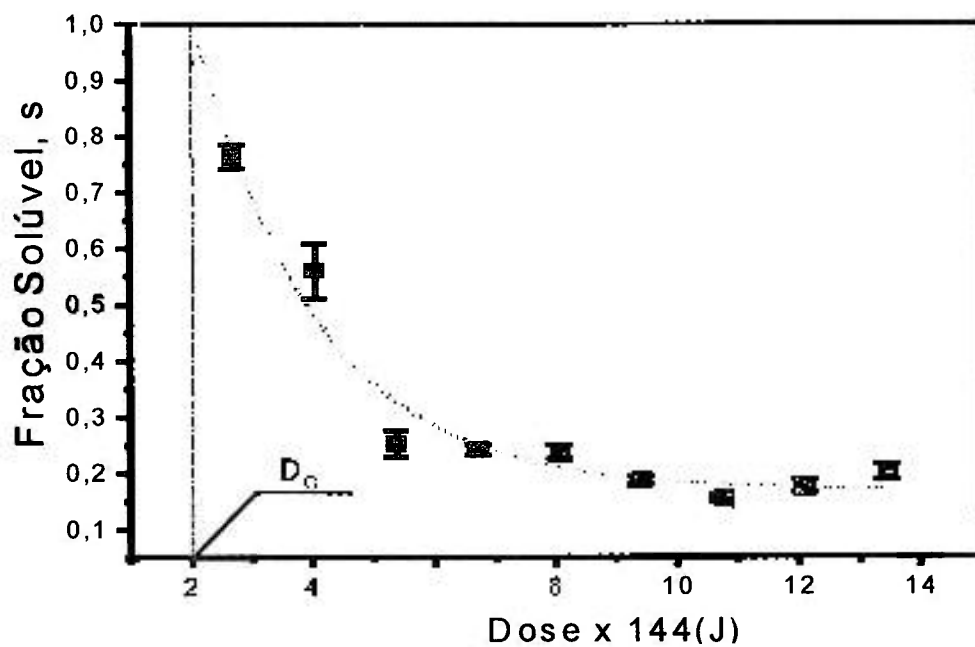


Figura 41. Traçado dos dados experimentais.

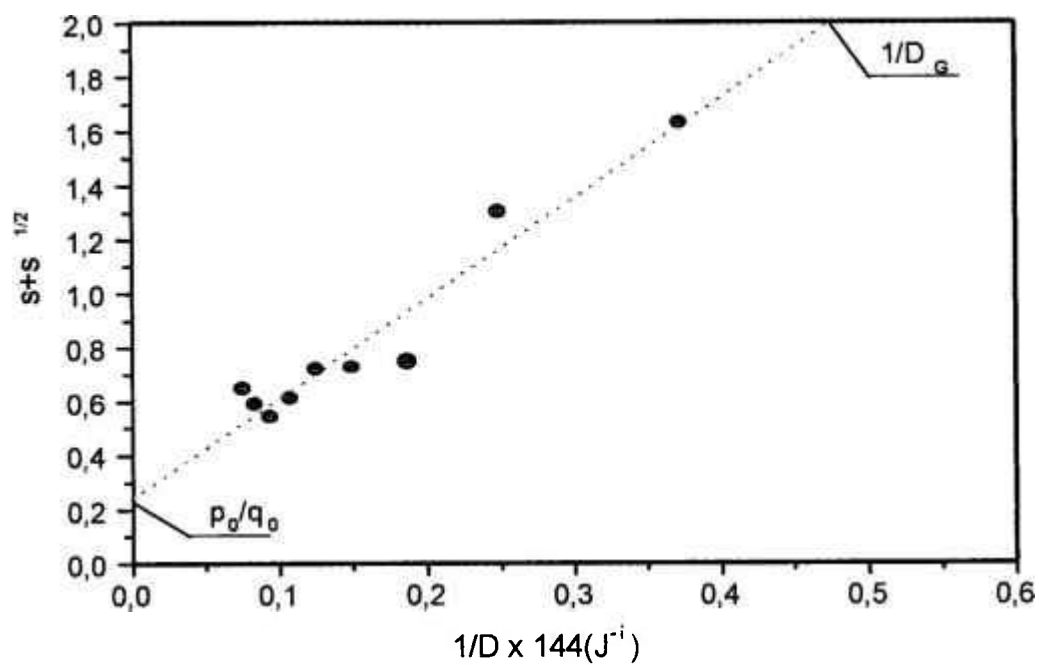


Figura 42. Traçado dos dados experimentais e a relação clássica de Charlesby-Pinner.

Entretanto, diversos autores⁷³ encontram discrepâncias em suas curvas sol/dose e aquelas previstas pela fórmula de Charlesby-Pinner – $s+s^{1/2} \propto D^{-1}$.

Aparentemente, esses conflitos nos resultados não decorreu de um efeito estrutural do polímero, mas sim da premissa de uma distribuição inicial aleatória da massa molar assumida na fórmula de Charlesby e Pinner, caracterizada por uma razão $R_0 = \overline{M}_w / \overline{M}_n = 2$. Assumindo que uma espécie com uma polidispersidade diferente de dois é derivada de uma espécie virtual que inicialmente obedecia a uma distribuição aleatória ($R_0 = 2$), pode-se calcular, por aproximação, uma dose virtual, D_v .

O comportamento de uma espécie real com uma dose D será similar àquele de uma espécie virtual sujeita a uma dose corrigida, ou seja, a dose real, D , mais a virtual, D_v . Desta forma, se D_G é a dose real para se produzir uma rede intrínseca na espécie real, esta será equivalente à dose $D_G + D_v$ necessária para que uma espécie virtual com uma distribuição aleatória possa atingir o ponto de gel.

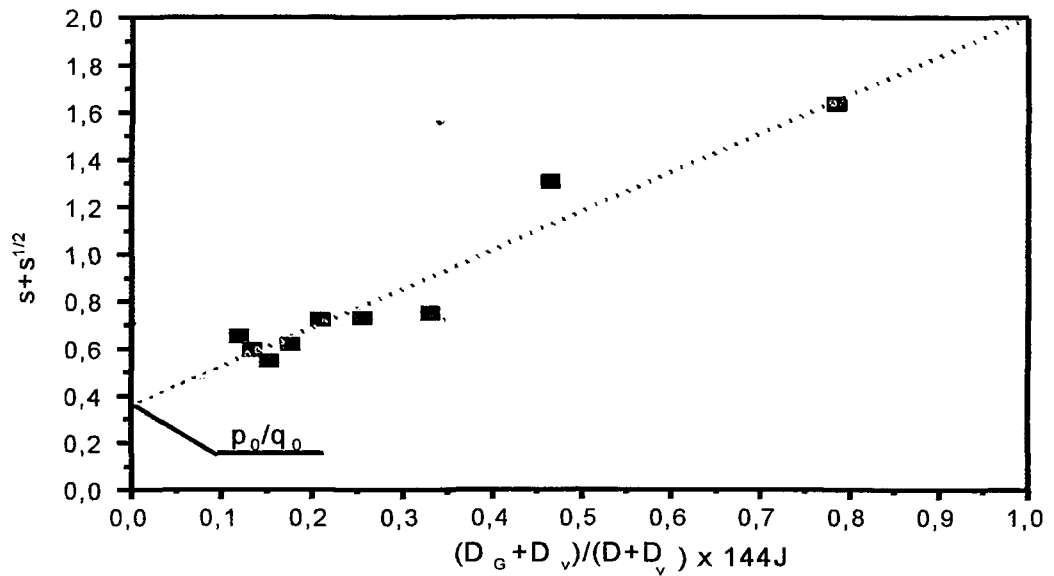


Figura 43. Dados experimentais da relação modificada de Charlesby-Pinner.

Para determinar D_v , assume-se uma espécie virtual com $R_0 = 2$, de onde origina-se uma modificação da fórmula de Charlesby-Pinner⁴⁷, conhecida como fórmula de Charlesby-Rosiak⁷³, apresentada na equação (64).

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \left(2 - \frac{p_0}{q_0}\right) \left(\frac{D_v + D_G}{D_v + D}\right)$$

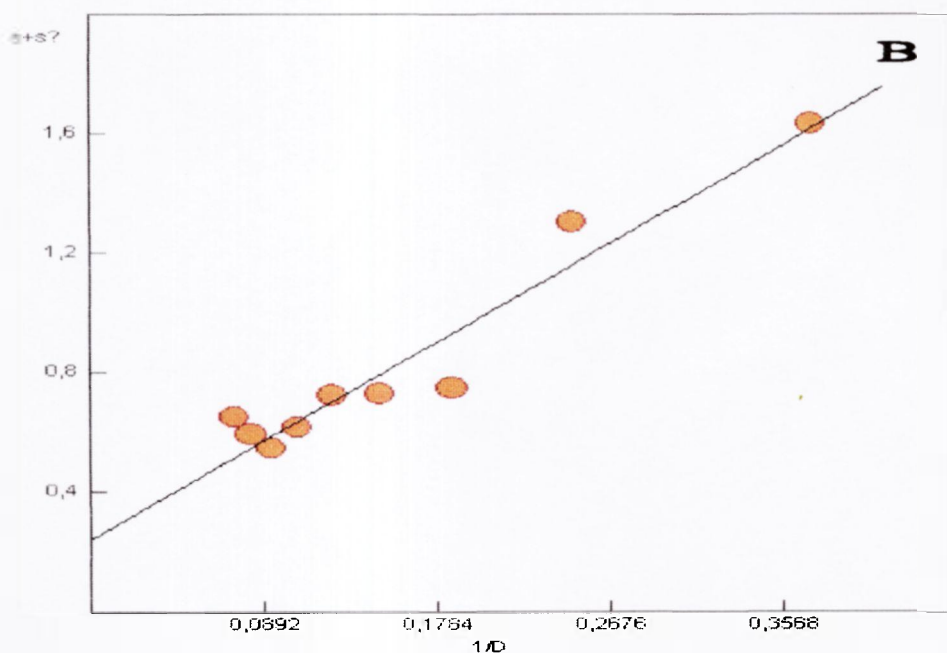
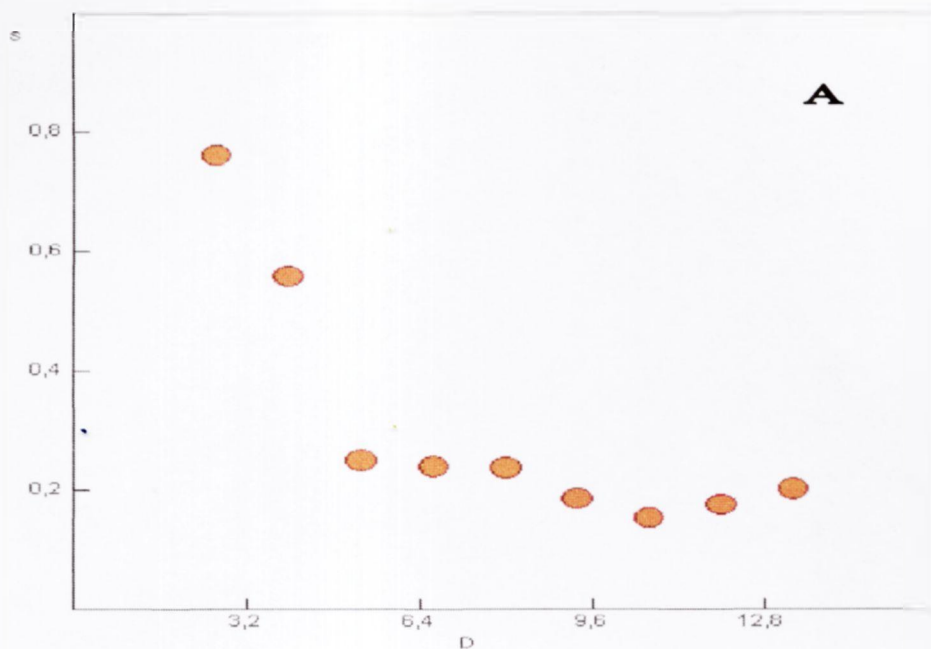


Figura 44. (A) Dados experimentais. (B) relação clássica de Charlesby-Pinner calculado pelo programa do Dr. Rosiak. A dose deve ser multiplicada por 144.

Os valores obtidos para hidrogéis com concentração de 80mg/mL, foram calculados utilizando-se o programa distribuído pelo Prof. Rosiak, do Institute of Applied Radiation Chemistry – Polônia. A Figura 44(A) apresenta os valores da

fração solúvel em função da dose, enquanto a Figura 44 (B) apresenta o gráfico de Charlesby-Pinner de onde se originaram os valores de $\rho_0/q_0 = 0,24$ e $D_G = 303$.

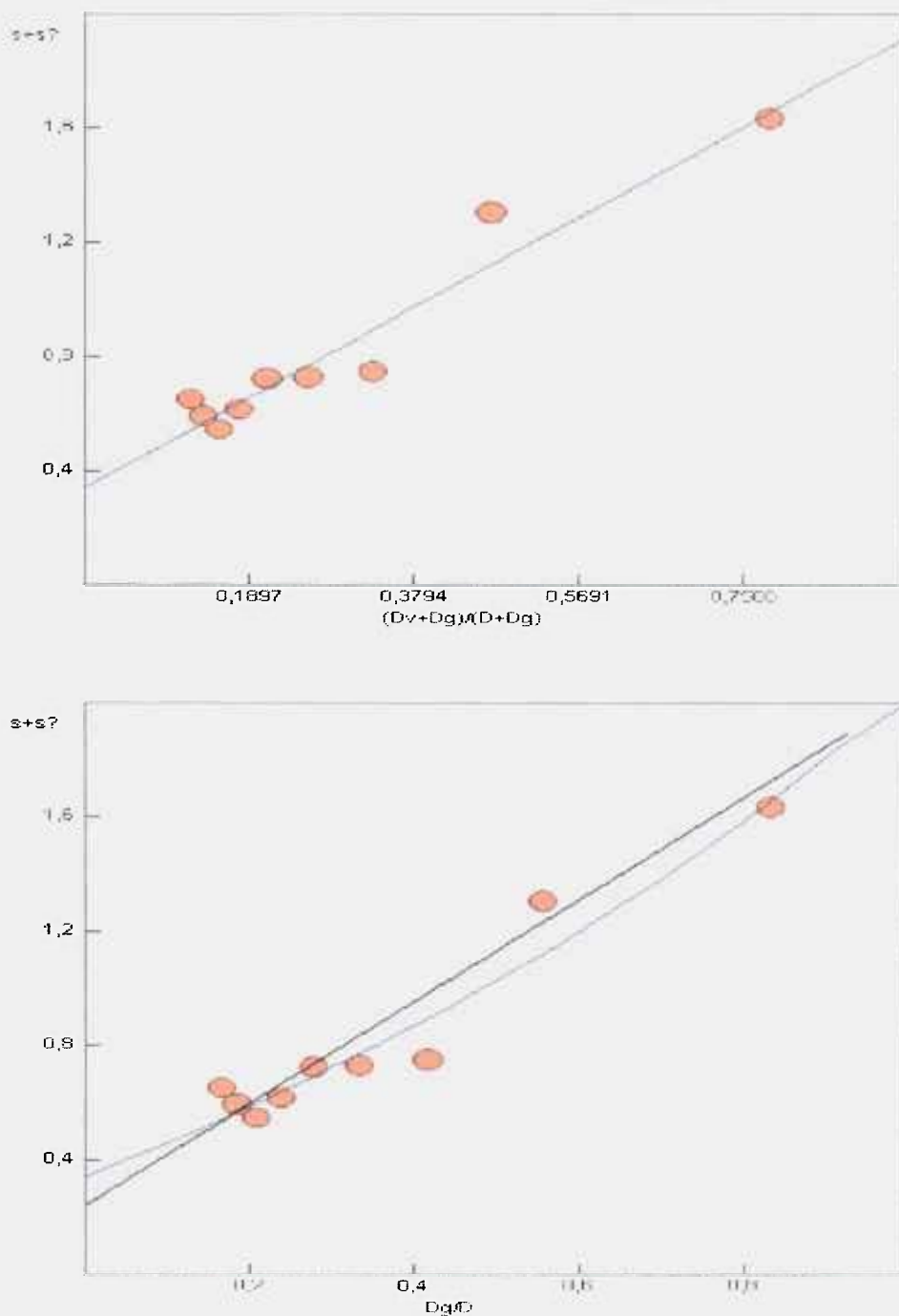


Figura 45 . (Traçado azul) Dados experimentais traçados segundo o modelo de Charlesby-RosiaK. (Traçado preto) modelo segundo Charlesby-Pinner. A dose deve ser multiplicada por 144.

Com o objetivo de verificar os valores fornecidos pelo programa do Prof. Rosiak, os dados foram analisados utilizando-se o programa de tratamento de dados Origin 5.0 da Microcal. Os valores obtidos foram : para $p_0/q_0 = 0,25 \pm 0,07$ e $D_G = (304 \pm 18)J$, os quais estão em conformidade com aqueles calculados anteriormente. Utilizando a fórmula de Charlesby-Rosiak, mostrados na Figura 45, os resultados obtidos para o conjunto de dados foram: $p_0/q_0 = 0,34 \pm 0,06$, $D_G = (337 \pm 15)J$ e $D_v = (105 \pm 9)J$ os quais são compatíveis com aqueles calculados anteriormente.

Os resultados obtidos indicam que existe uma porcentagem relativamente alta de degradação para o sistema PVP-água, já que a relação p_0/q_0 encontrada pelo método de Charlesby-Rosiak foi de 0,34. Isto, provavelmente, é devido ao longo tempo de exposição do polímero à radiação UV, com a finalidade de se obter uma maior porcentagem de gel, facilitando a degradação do mesmo. A dose gel corrigida para hidrogéis de PVP de concentração de 80mg/mL é de $(442 \pm 14)J$.

A Tabela XVI mostra os resultados obtidos por UV com os relatados na literatura⁷³ por radiação ionizante para produção de hidrogéis de PVP e outros hidrogéis⁷³. Observa-se que os hidrogéis de PVP produzidos por radiação gama possuem a relação degradação/reticulação igual a zero, enquanto que para os os hidrogéis produzidos por radiação UV é de 0,34, ou ainda, 34% de degradação. Provavelmente, esta diferença se deve a alta taxa de dose e ao pouco tempo de exposição dos hidrogéis à radiação ionizante, diminuindo, assim, a degradação do polímero.

Tabela XVI. Dados experimentais e os da literatura⁷³ para a relação degradação/reticulação (p_o/q_o) de hidrogéis de PVP.

Tipo de radiação	Conc. de PVP (mg/mL)	Dose (J)	Taxa de dose (J/s)	Relação p_o/q_o
UV	80	1555	0,17	0,34
Ionizante	100	400	1,3	0

A Tabela XVII mostra os resultados da literatura⁸⁵ de outros hidrogéis produzidos por radiação ionizante. Para os dados obtidos da irradiação da solução aquosa de acrilamida (5%) e da solução à 3% de poli(álcool vinílico), nota-se que em todos os sistemas, a relação degradação/reticulação é bastante baixa, indicando que a taxa de dose influencia no processo de degradação, já que para estes sistemas a taxa de dose é alta, em torno de 1,3J/s. No sistema por radiação UV dos hidrogéis de PVP a taxa de dose é bem mais baixa, favorecendo o processo de degradação.

Tabela XVII. Dados da literatura⁷³ para a relação degradação/reticulação (p_o/q_o) de hidrogéis de acrilamida e poli(álcool vinílico), produzidos por radiação ionizante.

Tipo de polímero	Conc. de PVP (mg/mL)	Dose (J)	Taxa de dose (J/s)	Relação p_o/q_o
Acrilamida	50	400	1,3	0,14
Poli(álcool vinílico)	30	400	1,3	0,06

5.3.3. Ensaio Mecânicos dos Hidrogéis Obtidos por UV, sem Reforço

5.3.3.1. Ensaio de Tração e Alongamento

As Figuras 46 e 47 ilustram a tensão de ruptura e o alongamento dos hidrogéis produzidos por UV em função da concentração de PVP, para uma dose de 1555J.

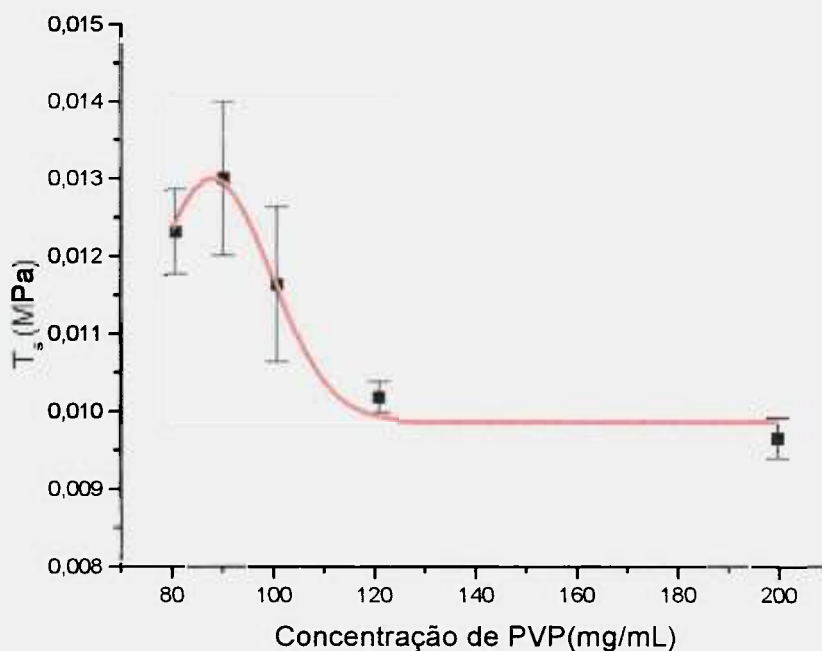


Figura 46. Resistência à tração na ruptura (T_s) em função da concentração de PVP, dose de 1555J.

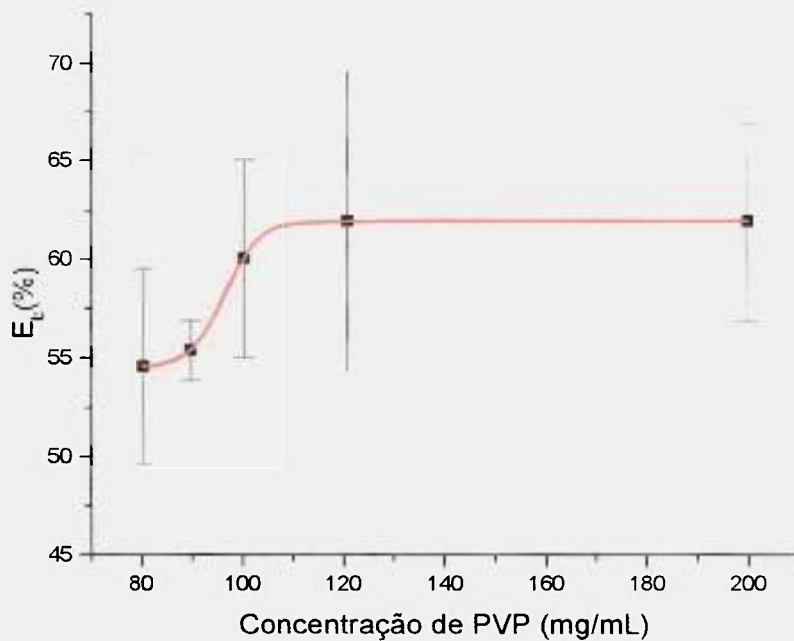


Figura 47. Alongamento na ruptura (E_b), sob tração, em função da concentração de PVP, dose de 1555J.

Pode-se observar que a resistência à tração na ruptura tem um ponto ótimo para concentrações de PVP entre 80 e 90mg/mL (0,0135MPa). Este valor torna-se menor para concentrações acima de 90mg/mL. Isso se deve à diminuição no valor da porcentagem de gel; conseqüentemente, a diminuição do número de ligações cruzadas formadas para essas concentrações e dose de 1555J. Isso leva a um enfraquecimento das propriedades mecânicas do hidrogel. A Tabela XVIII exemplifica estas relações.

Tabela XVIII . Relação entre porcentagem de gel, densidade de reticulação (v_e) e resistência à tração na ruptura (T_s) de hidrogéis produzidos por UV. Dose de 1555J.

Concentração de PVP	(%) de Gel	$v_e \times 10^5$ (mol/mL)	$T_s \times 10^3$ (MPa)	E_b (%)
80(mg/mL)	84,5 ± 0,6	21,7 ± 2,1	12,3 ± 2,1	54,5 ± 5,1
120(mg/mL)	80,9 ± 2,1	20,8 ± 3,3	10,2 ± 1,2	62,0 ± 6,9
200(mg/mL)	75,9 ± 3,4	14,8 ± 2,9	9,6 ± 0,9	61,9 ± 5,0

Comparando-se a T_s de 0,0123MPa para concentração de 80mg/mL, para hidrogéis produzidos por UV, com o valor de T_s da literatura⁸⁵ 0,020MPa para hidrogéis produzidos por radiação ionizante e com o valor obtido neste trabalho 0,018MPa (ver Figura 31), pode-se notar que a resistência à tração na ruptura teve uma queda de 29% do hidrogel produzido por radiação UV, em relação aos produzidos por radiação ionizante. Mesmo com esta diminuição na tensão de ruptura o hidrogel obtido possui boas condições de manuseio.

A Figura 47 mostra o alongamento na ruptura de hidrogéis produzidos por UV para dose de 1555J. Nota-se que o alongamento na ruptura não teve uma variação significativa em relação à concentração de PVP. Os valores médios do alongamento tiveram um aumento entre as concentrações de 80 e 120mg/mL, cerca de 15%.

5.4. Avaliação da Biocompatibilidade dos Hidrogéis Obtidos.

A porcentagem relativa de viabilidade celular em diferentes concentrações do extrato das membranas, obtidas por radiação ionizante, foi calculada e está representada na Figura 48. A concentração de extrato que danifica a metade da população celular é conhecido como índice de citotoxicidade, expresso como $IC_{50\%}$. O controle negativo PVC não apresentou efeito tóxico ($IC_{50\%} > 100$) e o controle positivo, solução de fenol 0,02% apresentou toxicidade ($IC_{50\%} \sim 20$). Todos os hidrogéis foram considerados estéreis. O hidrogel com reforço de polipropileno enxertado com 50% de metacrilato de metila, também não apresentou efeito tóxico, nem mesmo em altas concentrações de extrato.

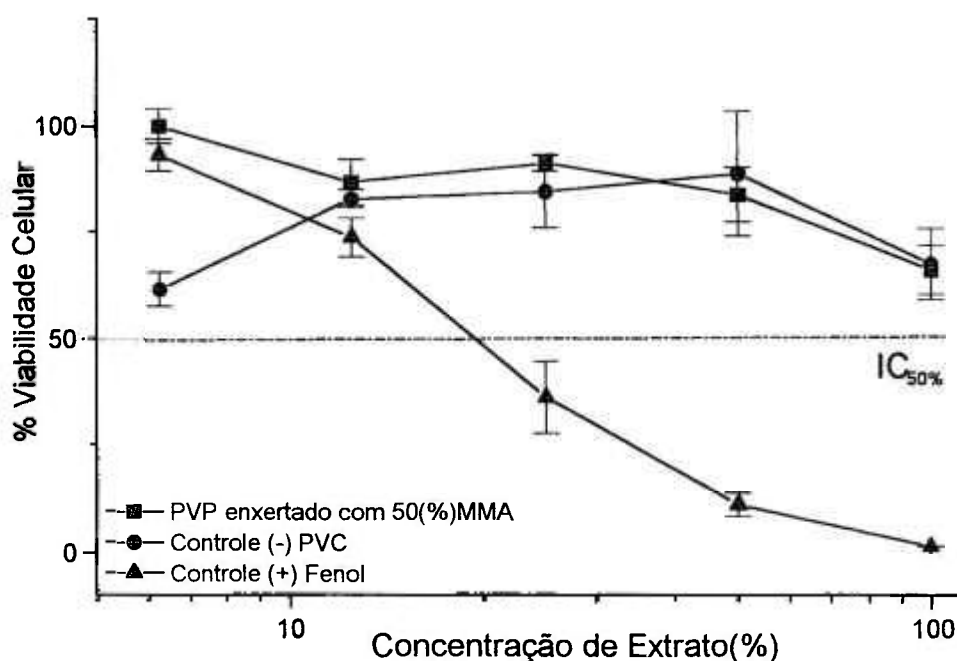


Figura 48. Curva de supressão de colônias. Ensaio de citotoxicidade do hidrogel à base de PVP, agar e PEG produzido via radiação ionizante.

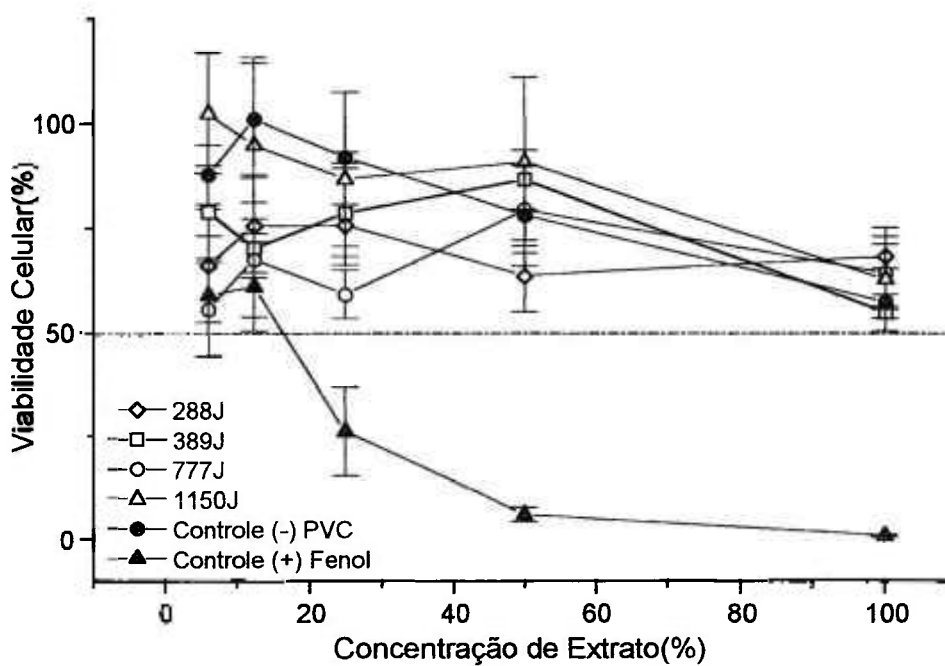


Figura 49. Curva de supressão de colônias. Ensaio de citotoxicidade de hidrogéis de PVP irradiados por UV em diferentes doses. Concentração de PVP 80mg/mL.

A Figura 49 mostra a viabilidade celular em diferentes concentrações de extrato dos hidrogéis produzidos por radiação ultravioleta. Todos os hidrogéis submetidos a diferentes doses de radiação foram considerados estéreis e não citotóxicos, pois apresentaram $IC_{50\%} > 100$.



(A)



(B)

Figura 50. Coelhos albinos submetidos ao teste de irritação dérmica. (A) Dorso do coelho albino antes da aplicação do hidrogel (B) Dorso com aplicação do hidrogel. Hidrogéis de concentração de 80mg/mL de PVP. Lado esquerdo superior: dose de 777J. Lado direito superior: dose de 1150J. Lado esquerdo e direito inferiores: controle.

As Figuras 50 e 51 mostram coelhos albinos submetidos ao teste de irritação dérmica com amostras submetidas a diferentes doses de irradiação UV. As amostras de hidrogel submetidas ao teste de irritação dérmica primária apresentaram índice de irritação dentro da faixa considerada satisfatória ($I = 0,0 - 0,9$), ou seja, não irritante.

6. CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos concluiu-se que:

- 1) O método da irradiação direta ou simultânea foi efetivo na enxertia do polipropileno;
- 2) Os estudos espectroscópicos na região do infravermelho mostraram o aparecimento de novas bandas que correspondem aos grupamentos acrilatos confirmando a enxertia;
- 3) O grau de intumescimento das fibras de PP enxertadas ou não, é compatível com o grau de intumescimento da membrana clássica de PVP produzida por radiação de alta energia;
- 4) O reforço introduzido enxertado ou não, praticamente não altera o grau de reticulação da membrana clássica de PVP, produzida por radiação de alta energia;
- 5) A tensão de ruptura da membrana com reforço, aumentou com o grau de enxertia. Entre 50 a 80% de metacrilato de metila (MMA) consegue-se o máximo da tensão de ruptura sem prejudicar a transparência da membrana;
- 6) Tanto o reforço enxertado como o não enxertado não alteram as principais características da membrana clássica e aumentam expressivamente as propriedades mecânicas da mesma;

- 7) Concentrações altas de PVP, acima de 120mg/mL, diminuem a densidade de reticulação de membranas produzidas por UV devido a viscosidade alta da solução inicial;
- 8) Para dose de 389J e concentrações de PVP entre 40 a 60mg/mL não ocorre formação de gel para hidrogéis produzidos por UV.
- 9) A concentração ótima de PVP está entre 80 e 120mg/mL e a dose de radiação ótima está entre 1150 e 1750J, para se obter porcentagem de gel ao redor de 85% para hidrogéis produzidos por UV;
- 10) O método Charlesby-Rosiak é um bom método para avaliar a relação entre a densidade de degradação e a densidade de reticulação dos hidrogéis obtidos.
- 11) As variações dos parâmetros que caracterizam a rede polimérica como: porcentagem de gel, densidade de reticulação e a massa molar média entre ligações cruzadas com as variações da dose de radiação e a concentração do PVP indicam claramente que a reticulação por meio da radiação ultravioleta pode ser utilizada para preparar hidrogéis de estrutura química controlada à partir de soluções aquosas de polivinilpirrolidona;
- 12) As propriedades mecânicas dos hidrogéis obtidos por UV são adequadas ao manuseio, mesmo tendo valores menores em relação aos hidrogéis produzidos por radiação de alta energia.
- 13) Hidrogéis reforçados por polipropileno não tecido e os produzidos por UV não são citotóxicos nem irritantes à derme.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GROSS, J.R. The evolution of absorbent materials. In: L. BRANNON-PEPPAS E R. S. HARLAND. **Absorbent polymer technology**, Amsterdam, Elsevier, 1990. p. 3.
- [2] GAF CHEMICAL CORPORATION, 1995. **Polyvinylpyrrolidone: Its physiological properties and applications in medicine and biology**. p. 26.
- [3] ROSIAK, J. M. Radiation of hydrogels for drug delivery. **J. Controlled Release**, v. 31, p. 9-19, 1994.
- [4] CHOI, H.J. & KUNIOKA, M. Preparation conditions and swelling equilibria of hydrogel prepared by γ -irradiation from microbial poly(γ -glutamic acid). **Radiat. Phys. Chem.** v. 46, n. 2, p. 175-179, 1995.
- [5] WICHTERLE, O., LIM, D. Hydrophylic gels for biological use, **Nature**, v. 185, p. 117-118, 1960.
- [6] WINTER, A. Gels for medical and biological use. **Nature**, v. 45, p. 89 - 90, 1962.
- [7] S.BACCARO, L.A.; PAJEWSKI; G. SCOCCIA; R.VOLPE; J.M. ROSIAK. Mechanical properties of polyvinylpyrrolidone (PVP) hydrogels undergoing radiation. **Nucl. Instrum. Meth B**, v. 105, n. (1-4), p. 100-102, 1995.
- [8] ROSIAK, J., ULANSKI, P., PAJEWSKI, YOSHII, F., MAKUUCHI, K. Radiation formation of hydrogels for biomedical purpose. Some remarks and comments, **Radiat. Phys. Chem.** v. 46, p. 161-168, 1995.

- [9] BUCHHOLZ, F.L., PEPPAS, N.A. **Superabsorbent Polymers: Science and Technology**. ACS Symposium Series 573, Washington, American Chemical Society, 1994.
- [10] ROSIAK J. **Method of Manufacturing Hidrogel Dressings**. U.S.PATENT. 4,871,490 - Oct. 3, 1989.
- [11] ROSIAK, J.M. Radiation formation of hydrogels for drug delivery. **J Control. Release**, v. 31, n. 1, p. 9-19, 1994.
- [12] MAKINO, M.C.A.; REGGI, J.R.; WAETGE, R.T; DANTAS, M.C.N; DANTAS, P.E.C. Perfil das queimaduras oculares na Santa Casa de São Paulo. **Arq. Bras. Oftalmol**, v. 62, P. 472, 1999.
- [13] SOUZA, R.L; NASSARALA, J.J. Incidência de queimadura ocular em um centro de referência do centro-oeste. **Arq. Bras. Oftal.**, v. 60, p. 376, 1997
- [14] HOFFMAN, A.S. Molecular bioengineering of biomaterials in the 1990s and beyond: a growing liaison of polymers with molecular biology. **Artificial Organs**, v. 16, n. 1, p. 43-49, 1992.
- [15] HILMY, N.; DARWIS, D.; HARDININGSIH, L. Poly(N-Vinylpyrrolidone) hydrogels: 2. Hydrogel composites as wound dressing for tropical environment. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 42, n. 4-6, p. 911- 914, 1993.
- [16] ICHIJO, H.; HIRASA, O.; KISHI, R.; OOWADA, M.; SAHARA, K.; KOKUFUTA, E.; KOHNO, S. Thermo-Responsive Gels. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 46, n. 2, p. 185-190, 1995.
- [17] KISHI, R.; ICHIJO, H., HIRASA, O. Thermo-Responsive Devices Using Poly(vinyl methyl ether) Hydrogels. **J. of Intelligent Material System and Structures**, v. 4, p.533-537, 1993.

- [18] ALVAREZ, M., LUGÃO, A., MIRANDA, A., NAKASHIRA, H., MIRANDA, L., SOUZA, A., MOREIRA, E., OLIVEIRA, G., ANDRADE E SILVA, L. Desenvolvimento de hidrogéis. estudo do comportamento mecânico em função da concentração de poli(óxido de etileno). In: III ENCONTRO NACIONAL DE BIOMATERIAIS, 67, 17-21 maio, 1996, São Paulo. **Resumos...**São Paulo.
- [19] LUGÃO, AB; MACHADO, LDB; MIRANDA, LF; ALVAREZ MR; ROSIAK, JM. Study of wound dressing structure and hydration/dehydration properties. **Radiat. Phys. Chem.** V. 52, n. (1-6), p. 319-322, 1998
- [20] L.F.MIRANDA, A B. LUGÃO, L.D.B. MACHADO, L.V. RAMANATHAN. Crosslinking and degradation of PVP hydrogels as a function of dose and PVP concentration. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 55, p. 709-712, 1999.
- [21] RAZZAK, M.T.; ZAINUDDIN, .; ERIZAL, S.P.; DEWI, ; LELY, H.; TATY, E.; SUKIRNO. The characterization of dressing component materials and radiation formation of PVA-PVP hydrogel. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 55, p. 153-165, 1999.
- [22] KAPLAN H, GUNER A. Swelling behavior of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/K₂S₂O₈ hydrogels in urea solutions **Adv. Polym. Tech**, v. 19, n. 3, p 210-217, 2000.
- [23] MAOLIN, Z.; JUN, L.; MIN, Y.; HONGFEI, H. The swelling behavior of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of poly(NIPAAm) and hydrophilic polymers. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 58, p. 397 - 400, 2000.
- [24] JOHNSON & JOHNSON PRODUCTS, INC. Edward Schonfeld; James W. McGinity. **Color stabilized hydrogel dressing and process.** US PATENT 4,646,730, May 23, 1986, March 3, 1987.

- [25] MOLNLYCKE AB. Tomas Fabo. **Wound dressing**. US PATENT 4,921,704, February 21, 1989, May 1, 1990.
- [26] JOHNSON & JOHNSON MEDICAL, INC. Catherine Cheong; Michelle Delbono. **Web dressing and method for its production**. US PATENT 6,123,958, December 9, 1997, September 26, 2000.
- [27] LEE, K.Y.; MOONEY, D.J. Hydrogels for tissue engineering. **Chem. Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1869 – 1879, 2001.
- [28] MARIJNISSEN, W.J.C.M.; VAN OSCH, G.J.V.M.; AIGNER, J.; VAN DER VEEN, S. W.; HOLLANDER, A .P.; VERWOERD-VERHOEF, H.L.; VERHAAR, J.A. N. Alginate as a chondrocyte-delivery substance in combination with a non-woven scaffold for cartilage tissue engineering. **Biomaterials**, v. 23, p. 1511 – 1517, 2002.
- [29] FUCHS, J. R.; NASSERI, B. A.; VACANTI, J.P. Tissue engineering: A 21st Century solution to surgical reconstruction. **Ann. Thorac. Surg**, v. 72, p. 577 – 591, 2001.
- [30] KHALID, M.N.; AGNELY, F.; YAGOUBI, N.; GROSSIORD, J.L.; COUARRAZE, G. Water state characterization, swelling behaviour, thermal and mechanical properties of chitosan based networks. **Eur. J. Pharm. Sci.**, v. 15, n. 5, p. 425-432, 2002.
- [31] RISBUD, M.V.; HARDIKAR, A.A.; BHAT, S.V.; BHONDE R.R. pH-sensitive freeze-dried chitosan-polyvinylpyrrolidone hydrogels as controlled release system for antibiotic delivery. **J. Control. Release**. v. 68, p. 23 –30, 2000.
- [32] HENLEY, E.J.; CHONG G. Gamma Radiation-induced Solution Polymerization of Ethylene. **J. Polym. Sci.**, v. 57, p. 867-879, 1962.

- [33] YGIT,F. GUVEN,O A Kinetic Investigation of Radiation Induced Bulk Polymerization of Acrylic Acid. *Radiat. Phys. Ch em.*, v. 33, n. 2, p.97-101, 1989.
- [34] MAKUUCHI, *Hydrogel*, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI, Boletim Técnico, p.1-8, 1994.
- [35] DAITON,F.S. Effect of gamma and X-rays on Dilute Aqueous Solution of Acrylonitrile. *Nature*, v. 160, p.268-269, 1947.
- [36] TABATA, Y.; ITO, Y. & TAGAWA, S. *CRC- Handbook of radiation chemistry*, Boca Raton, Florida: CRC Press, p.739-743, 1991.
- [37]SEAL, B.L.; OTERO, T.C.; PANITCH, A. Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration. *Mat. Sci. & Engineering. R-Reports.* v. 34, n. (4-5), p. 147-230, 2001.
- [38] ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. *Polyvinilpyrrolidone*, New York, N.Y.: Wiley Interscience, v. 17, p.100-257, 1992.
- [39] EL-NESR, E.M. Effect of Solvents on Gamma Radiation Induced Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* ,v. 63, p. 377-382, 1997.
- [40] EL-SALMAWI,K.M.; EL-NAGGAR,A.M.; SAID,H.M.; ZAHRAN, A.H. Graft Copolymers of Polypropylene Films. 1. Radiation-induced Grafting of Mixed Monomers. *Polym. Intern.*, v. 42, p.225-234, 1997.
- [41] GARG, D.H.; LENK, W.; BERWALD, S.; LUNKWITZ, K.; SIMON, F.; EICHHORN, K.J. Hydrophilization of Microporous Polypropylene Celgard^R Membranes by the Chemical Modification Technique. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 60, p. 2087-2104, 1996.

[42] LOPERGOLO, L.C.; CATALANI, L.H.; MACHADO, L.D.B., RELA, P.R., LUGÃO, A. B. Development of reinforced hydrogels – I. Radiation induced graft copolymerization of methylmethacrylate on non-woven polypropylene fabric. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 57, p. 451 – 454, 2000.

[43] SCHNABEL, W. *Polymer Degradation, Principles and Practical Applications*. Munich: Hanser International, 1981.

[44] MEHTA, I.K.; MISRA, B.N., CHAUHAN, G.S. Study of thermal and dyeing behavior of isotactic polypropylene fiber graft copolymerized with acrylate monomers using preirradiation method. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 54, n. 8, p. 1171-1178, 1994.

[45] FARHATAZIZ, RODGERS, M.A. J. *Radiation chemistry: Principles and application*. New York, N.Y.: VCH Publishers, Inc, 1987.

[46] ROSIAK, J. Hydrogel Dressings. In: R.C. CLOUGH, SW SHALAB *Radiation Effects on Polymers*, Washington.D.C: ACS. Books, 1991, v. 475, 271-299.

[47] CHARLESBY, A. PINNER, J. *Atomic radiation and polymer*. New York, N.Y.: Pergamon Press, 1960.

[48] PLATZER, N.A. J. *Irradiation of polymers*. Washington: American Chemical Society, 1967.

[49] SZYCHER, M. High performance biomaterials. In: JONKMAN M. F. *The healing effects of occlusive wound dressings*. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc., 1991. p. 155-161.

[50] KIAEI, D.; SAFRANJ.; CHEN, J.P.; JOHNSTON, B.; ZAVALA, F.; DEELDER.; CASTELINO, J.B.; MARKOVIC, V.; HOFFMAN, S. Immobilization of proteins on

glow discharge treated polymers. *Radiat. Phys. Chem.*; v. 38, n. 6, p. 463-67, 1992.

[51] ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. *Hydrogels*, New York, N.Y.: Wiley Interscience, v. 17, p.783 -806, 1992.

[52] ROSIAK, J.; OLEJNICZAK, J.; CHARLESBY, A. Determination of the Radiation Yield of Hydrogels Crosslinking. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 32, n. 5, p. 691-694, 1988.

[53] ROSIAK, J.M, YOSHII, F. Hydrogels and their medical applications. *Nucl. Instrum. Meth. B*, v. 151, n. 1-4, p. 56-64, 1999.

[54] ROSIAK, J.M.; ULANSKI, P. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* v. 55, p. 139-151, 1999.

[55] DAVIES J. E., SANGSTER, D. F., SENOGLES, E. Pulse radiolysis of aqueous solution of N-vinylpyrrolidini-2-one and poly(N-vinylpyrrolidin-2-one), *Aust. J. Chem.*, v. 34, p. 1423-1431, 1981.

[56] ROSIAK, J.; OLEJNICZAK, J.; PEKALA, W. Fast Reaction of Irradiated Polymers-I. Crosslinking and Degradation of Polyvinylpyrrolidone. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 36, n. 6, p. 747-755, 1990.

[57] NICHOLAS J. TURRO. *Molecular Photochemistry*. New York, N.Y.: W.A. Benjamin, Inc., 1967.

[58] GILBERT, A., BAGGOTT, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell: Oxford, 1991.

[59] SKOOG, D. & LEARY, J. *Principles of Instrumental Analysis*, Orlando, Flórida: Saunders College Publishing, 1992.

- [60] MUROV, S.L., CARMICHAEL, I., HUG, G.L. **Handbook of photochemistry**, New York, N.Y.: Marcel Decker, 1993.
- [61] RABEK, J.F. **Mechanisms of photophysical process and photochemical reactions in polymers**. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1985.
- [62] FLORY, P.J., REHNER JR., J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling, **J. Chem. Phys.** v. 11, p. 521-526, 1943.
- [63] FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Ithaca, N.Y.: Cornell Univer. Press, 1953.
- [64] STAVERMAN, A. J. **Encyclopedia of physics: thermodynamics of polymers**. Verlag, Berlin, 1962.
- [65] HIEMENZ, P.C. **Principles of colloid and surface chemistry**, New York, N.Y.: Marcel Dekker, 1986.
- [66] CHU, B. **Laser Light Scattering – basic principles and practice**. San Diego, C.A.: AP, 1991.
- [67] REED, C.E., REED, W.F. Effect of polydispersity and second virial coefficient on light scattering by randomly cut random coils, **J. Chem. Phys.**, v. 93, p. 9069-9076, 1990.
- [68] SILVEIRA, B.I.. **Hidrogéis de Polivinilpirrolidona. Síntese, caracterização e difusão**. Campinas :1993. Tese de Doutorado. UNICAMP.
- [69] VINK, H. Precision measurements of osmotic pressure in concentrated polymer solutions. **Eur. Polym. J.**, v. 7, p. 1411-1419, 1971.
- [70] FLORY, P.J.; REHNER, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. I. Rubberlike elasticity. **J. Chem. Phys.**, v. 11, n. 11, p. 512-520, 1943.
- [71] J. BRANDRUP, E.H. IMMERGUT. **Polymer Handbook**. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1989.

- [72] ROSIAK, J.M., OLEJNICZAK, J. Medical application of radiation formed hydrogels, *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, p. 903-906, 1993.
- [73] OLEJNICZAK, J.; ROSIAK, J.; CHARLESBY, A. Gel/dose curves for polymers undergoing simultaneous crosslinking and scission. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 37, n. 3, p. 499-504, 1991.
- [74] ROSIAK, J.; OLEJNICZAK, J.; CHARLESBY, A. Determination of the radiation yield of hydrogels crosslinking. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 32, n. 5, p. 691-694, 1988.
- [75] ROSIAK, J. Gel/sol analysis of irradiated polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 51, n. 1, p. 13-17, 1998.
- [76] SEYMOUR, R.B.; CHENG, T. *Advances in polyolefins*. New York, N.Y.: Plenum Press, 1987.
- [77] ULANSKI, P.; ZAINUDDIN, ROSIAK, J.M.; Pulse radiolysis of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. I. Formation of macroradicals. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 46, n. 4-6, p. 913-916, 1995.
- [78] LIMA FILHO, L.S., *Farmacopéia dos Estados Unidos do Brasil*, São Paulo, S.P.: Silveira, 1959
- [79] CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. *Advanced Organic Chemistry*, New York, N.Y.: Plenum Press, 1983.
- [80] WRIGLEY, A.; STIRTON, J.; HOWARDE. Higher alkyl monoethers of mono- to tetraethylene glycol. *J. Am. Oil Chemists Soc.*, v. 34, p. 39, 1959.
- [81] ULANSKI, P.; ZAINUDDIN, ROSIAK, J.M.; Pulse radiolysis of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. II. Decay of macroradicals. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 46, n. 4-6, p. 917-920, 1995.

- [82] MÚSICO, W. ***Efeito da radiação ionizante no polipropileno nacional***. São Paulo: 1995. Dissertação de Mestrado. IPEN/CNEN-SP.
- [83] HAGE, E. Ensaio mecânicos em polímeros. Curso de Caracterização de polímeros. Através de técnicas experimentais. ABPol. São Carlos, 1991.
- [84] NIELSEN, L. ***Mechanical properties of polymers and composites***. New York, N.Y.: Marcel Decker, Inc., 1988, v.1, p. 1-17.
- [85] MIRANDA, L.F. ***Estudo de parâmetros de processo para a síntese de membranas hidrofílicas à base de poli(N-vinil-2-pirrolidona)***. São Paulo: 1999. Tese de Doutorado, IPEN/CNEN-SP.
- [86] EDITH A TURI. ***Thermal Characterization of Polymeric Materials***, New York, N.Y.: John Wiley & Son, 1981.
- [87] GROENEWOUD, W.M. ***Characterization of polymers by thermal analysis***. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 2001.
- [88] QUEIROZ, A.A. A. ***Obtenção de copolímeros de enxerto via radiação ionizante, caracterização e estudo de suas propriedades hemocompatíveis***. São Paulo: 1993. Tese de Doutorado, IPEN/CNEN-SP.
- [89] ROSIAK, J.; ULANSKI, P.; RZEZNICKI, A. Hydrogels for Biomedical Purposes. ***Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*** v. B 105, p. 335-339, 1995.
- [90] SHAH, V. ***Handbook of plastic testing technology***. New York, N.Y.: Wiley Interscience, 1984.
- [91] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D3616-88- Standart test method for rubber, raw – Determination of gel, swelling index and dilute solution viscosity.

- [92] AMINABHAVI, T.M.; PHAYDE, H.T.S.; ORTEGO, J.D. Diffusion of aromatic liquids into blends of ethylene-propylene copolymers and isotactic polypropylene membranes. *Polym, Polym. Compos.*, v. 4, n. 1, p. 13-24, 1996.
- [93] GAF CORPORATION. Plasdone K-90. (Boletim Técnico)
- [94] PEVITEC PROD. LAB. LTDA. Use of oxid peptones, hydrolisates and biological extract. (Boletim Técnico)
- [95] OXITENO. ATPG 600. (Boletim Técnico)
- [96] YOSHII, F.; MAKUUCHI, K.; DARWIS, D.; IRIAWAN, T.; RAZZAK, M.T.; ROSIAK, J.M. Heat resistance poly (vinyl alcohol) hydrogel. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 46, n. 2, p. 169-174, 1995.
- [97] ROSIAK, J.M.; ULANSKI, P. Synthesis of hydrogel by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 55, p. 139-151, 1999.
- [98] REZENDE, DB; *Fotólise de Brometos de orto-xilila: um estudo em solventes apolares*. São Paulo: 1994, Tese de Doutorado, IQUSP.
- [99] INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION –ISO 0 993-5, 1992, Biological evaluation of medical devices, Part 4, Selection of tests for interactions with blood.
- [100] INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION –ISO 10 993-4, 1992, Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods.
- [101] CIAPETTI, G.; GRANCHI, D.; VERRI, E.; SAVARINO, L.; CAVEDAGNA, D.; PIZZOFERRATO, A. Application of a combination of neutral red and amido black

staining for rapid, reliable cytotoxicity testing of biomaterials. *Biomaterials*, v. 17, p. 1259-1264, 1996.

[102] DRAIZE, J.H., WOODDARD, G.; CALVERY, H. Ensaio de Irritação Cutânea Primária *J. Pharmacol. Exp. Ther* , v. 83, p. 377-390, 1944 In: Manual de Qualidade do INCQS/FIOCRUZ-RJ, POP n. 653330.003, 1999.

[103] FERRILLO, R.G., ACHORN, P.J. Comparison of thermal techniques for glass transition assignment. II. Commercial Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* v.64, p. 191-195, 1997.

[104] SEM, M.; GUVEN, O. Radiation synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) hydrogels and their controlled release behaviours. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 55, p. 113-120, 1999.

[105] WILKINSON, F., KELLY, G. Diffuse reflectance flash photolysis. *Handbook of Organic Photochemistry*, Boca Raton: CRC Press, v.1, p. 293-314, 1989.

[106] FLORENZANO, F.H. *Uso do espalhamento de luz para o estudo de uréia sobre agregados supramoleculares e monitoramento do peso molecular em reações de polimerização*. São Paulo: 1999, Tese de Doutorado, IQUSP.

[107] VINOGRADOV, S.V.; BRONICH, T.K.; KABANOV, A.V. Nanosized cationic hydrogels for drug delivery: preparation, properties and interactions with cells. *Adv. Drug. Deliv.Reviews*, v. 54, p. 135-147, 2002.

[108] ROSIAK, J.M.; KOWALSKI, A. ; DEC, W. Drug delivery system for the treatment of endometrial carcinoma. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 52, n. 1-6, p. 307-311, 1998.