



BR0544376

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E

INIS-BR-3967

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA INTERAÇÃO QUÍMICA DO POLI(DIMETILSILOXANO-g-ÓXIDO DE
ETILENO) NA MEMBRANA DE POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA) E ÁGAR
INDUZIDA COM RADIAÇÃO IONIZANTE.

Áurea de Souza Bazzi



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

Orientadora:

Dra. Olga Zazuco Higa

SÃO PAULO

1999

Dedico esta tese a meu marido Carlos Bazzi pelo amor, ajuda e paciência que me dedicou no decorrer destes anos e porque a sua existência é o motivo da minha felicidade. Dedico também aos meus pais que hoje não se encontram neste mundo mas sei que estão vibrando pelo meu sucesso.

À Dra Selma Matheus Loureiro Guedes presto a minha mais sincera homenagem pela dedicação incondicional na realização deste trabalho. A sua verdadeira amizade foi de um inestimável valor não só na conclusão da tese como também no meu coração.

AGRADECIMENTOS

Dra. Olga Zazuco Higa pela ajuda e compreensão.

Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes pela orientação inicial deste trabalho.

Dr. Leonardo G. Andrade e Silva pelas diversas colaborações no decorrer deste trabalho.

Prof. Dr. J. A. Rosiak, colaborador internacional da IAEA, pelas importantes contribuições científicas.

Paulo Guilherme de Souza Campos, iniciação científica, pelo auxílio de alta qualidade prestado no laboratório.

Eng. Carlos Gaia da Silveira e Eng. Elizabeth S. Ribeiro Somessari, pela irradiação das amostras.

Dra. Maria Tereza Lamy Freund, pela permissão e facilidades de uso do equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica do Depto. de Física Geral/IFUSP.

Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes e Roberto Harzer Lopes, técnico do Laboratório de Biofísica, pelas ajudas na operação do equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

MSc. Sizue Ota Rogero e Luciano Vieira da Costa pela realização dos ensaios de citotoxicidade.

Dra. Rita Aparecida Zoppi, do IQ/UNICAMP, pela amizade e ajuda na realização dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Prof. Dra. Inês Valéria P. Yoshida, do IQ/UNICAMP, pela ajuda na realização dos ensaios de Ressonância Magnética Nuclear e discussão dos resultados.

Dr. Valdir Canavel, do Depto. de Físico-Química do IQUSP, pela amizade e obtenção dos espectros FT-IR-PAS.

MSc. Adelina Miranda (*in memoriam*) e Beatriz Hutzler pela amizade e colaboração nos ensaios mecânicos.

Aos técnicos do IQ/UNICAMP e IB/UNICAMP pela realização dos ensaios de EDXRF, DMA e Ponto Crítico.

CNPq, pela concessão da bolsa de Doutorado.

IPEN, pela oportunidade de realizar este trabalho.

OSi Specialties pela doação do SEO.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
I INTRODUÇÃO	1
II ASPECTOS GERAIS	4
2.1 Efeito da Radiação Ionizante em Polímeros	4
2.1.1 Cisão	5
2.1.2 Reticulação	6
2.1.3 Enxertia	7
2.2 Hidrogéis	8
2.2.1 Poli(N-vinil-2-pirrolidona)	10
2.2.2 Poli(dimetilsiloxano-g-óxido de etileno)	11
2.2.3 Ágar	13
III PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1 Materiais	14
3.1.1 Poli(N-vinil-2-pirrolidona)	14
3.1.2 Poli(dimetilsiloxano-g-óxido de etileno)	14
3.1.3 Ágar	15
3.2 Métodos	15
3.2.1 Preparação da Membrana	15
3.2.2 Irradiação	16
3.2.3 Fração Gel	17
3.2.4 Intumescimento	17
3.2.5 Espectroscopia Fotoacústica de Infravermelho com Transformada de Fourier	18
3.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica	18
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	18
3.2.8 Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva	19
3.2.9 Testes de Citotoxicidade	19
3.2.10 Ressonância Paramagnética Eletrônica	20

IV	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
	4.1 Radicais Formados na Membrana	22
	4.1.1 Água	22
	4.1.2 Ágar	27
	4.1.3 Poli(dimetilsiloxano-g-óxido de etileno)	34
	4.1.4 Poli(N-vinil-2-pirrolidona)	43
	4.1.5 Membrana	50
	4.2 A Interação Química do SEO na Membrana	55
	4.2.1 O SEO no Gel	55
	4.2.2 Reticulação	61
V	SUGESTÕES	75
VI	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

ESTUDO DA INTERAÇÃO QUÍMICA DO POLI(DIMETILSILOXANO-g-ÓXIDO DE ETILENO) NA MEMBRANA DE POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA) E ÁGAR INDUZIDA COM RADIAÇÃO IONIZANTE.

ÁUREA DE SOUZA BAZZI

RESUMO

A membrana constituída por poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) e ágar foi formulada e irradiada com feixes de elétrons com doses de 10-50kGy, na presença e na ausência de poli(dimetilsiloxano-g-óxido de etileno) (SEO). Foi estudado o comportamento radiolítico de cada componente, PVP, ágar e SEO, quando irradiados com raios gama, na ausência e na presença de ar e de água, por meio da técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) a 77K. A interação química do SEO com a membrana de PVP/ágar foi investigada por espectroscopia fotoacústica de infravermelho (FT-IR-PAS), fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF), análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de gel e de intumescimento. A citotoxicidade da membrana PVP/ágar/SEO foi avaliada pela técnica de supressão celular.

Os radicais observados na membrana, por RPE a 77K, foram provenientes do PVP ($\phi\text{NC}\cdot$) e da água ($\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ e $\text{H}_2\text{O}\cdot$). Os radicais do ágar, formados pela abstração de hidrogênio do C_1 e C_3 da β -D-galactose e/ou dos C_1 e C_4 da α -L-galactose, reagiram preferencialmente com as espécies radicalares da água, embora participaram também quimicamente na membrana. Os radicais do SEO, ($\cdot\text{CH}_2$, $\cdot\text{Si}$ e $\cdot\text{O}$), promoveram reações de reticulação inter e intramoleculares por meio de pontes poliméricas atuando como agentes co-reticuladores. A ação co-reticuladora do SEO dependeu da sua concentração em associação com a do PVP. A presença de acrilatos aumentou significativamente a tensão de ruptura da membrana PVP/ágar/SEO.

STUDY OF CHEMICAL INTERACTION INDUCED BY IONIZING RADIATION OF POLY(DIMETHYLSILOXANE-g-ETHYLENE OXIDE) IN THE POLY(N-VINYL-2-PYRROLIDONE) AND AGAR MEMBRANE.

ÁUREA DE SOUZA BAZZI

ABSTRACT

Membrane composed by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) and agar was formulated with and without poly(dimethylsiloxane-g-ethylene oxide) (SEO) irradiated with electron beam at doses between 10-50kGy. The radiolytic behaviour of each component, PVP, agar and SEO, was studied when irradiated by gamma ray, in the absence and presence of air and water, by electron paramagnetic resonance (EPR) at 77K. The chemical interaction of SEO with PVP/agar membrane was investigated by: infrared spectroscopy (FT-IR-PAS), energy dispersive X ray fluorescence (EDXRF), dynamic-mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM), gel and swelling analysis. The cytotoxicity of the PVP/agar/SEO membrane was evaluated by cellular suppression.

The membrane radicals from PVP ($\phi\text{NC}\cdot$) and from water ($\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ e $\text{H}_2\text{O}\cdot$) was observed by EPR at 77K. The agar radicals formed by hydrogen abstraction of C_1 and C_3 of β -D-galactose and/or C_1 and C_4 of α -L-galactose, reacted primarily with water radicals in despite of they also took part in the membrane by chemical bond. The radicals from SEO ($\cdot\text{CH}_2\sim$, $\cdot\text{Si}\sim$, $\cdot\text{O}\sim$) participated in the inter and intramolecular crosslinking as co-crosslinker by polymeric bridge. The co-crosslinked action depended on the its concentration associated to PVP concentration. The presence of acrylates increases the tensile break of the PVP/agar/SEO membrane significantly.

LISTA DE ABREVIATURAS

a – constante de acoplamento.

DMA – análise dinâmico-mecânica.

EDXRF – fluorescência de raio X de energia dispersiva

FT-IR-PAS – espectroscopia fotoacústica de infravermelho com transformada de Fourier.

%_{GEL} – porcentagem de gel.

G - n° de eventos por 100eV de energia absorvida.

G_{radical} – n° de radicais formados por 100eV de energia absorvida.

G_{reticulação} – n° de reticulações por 100eV de energia absorvida.

%_{INT} – porcentagem de intumescimento.

L_{1/2} – largura do pico na meia altura.

MEV – microscopia eletrônica de varredura.

PVP – poli(N-vinil-2-pirrolidona).

RMN – ressonância magnética nuclear.

RPE – ressonância paramagnética eletrônica.

SEO – poli(dimetilsiloxano-g-óxido de etileno).

T_b – tensão de ruptura.

T_{TA} – tempo de aquecimento à temperatura ambiente.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A interação da radiação ionizante com moléculas poliméricas promove reações de reticulação, degradação e enxertia que causam modificações importantes nas propriedades dos materiais, tais como: resistência mecânica, resistência térmica, solubilidade, etc.. O uso da radiação na modificação de polímeros tem se tornado interessante pois não requer aditivos que, em geral, são tóxicos e todo o processamento pode ocorrer à temperatura ambiente [1,2,3].

Dentre vários polímeros, os hidrogéis, que são polímeros altamente hidrofílicos, vêm se destacando em pesquisas com tecnologia nuclear pois apresentam excelentes características biomédicas, fácil fabricação e baixo custo o que desperta muito interesse nos setores médicos e farmacêuticos. Atualmente, hidrogéis de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) reticulados e esterilizados por radiação ionizante vêm sendo comercializados como curativos para queimados, protegendo o ferimento do contato com bactérias e ao mesmo tempo permitindo a passagem de oxigênio que é imprescindível para o processo de cicatrização. Tais curativos são membranas constituídas basicamente por PVP, ágar como gelificante, polietileno glicol como plastificante e cerca de 90% de água. A reticulação ocorre entre as macromoléculas de PVP principalmente pelo efeito indireto da radiação ionizante onde há formação dos macrorradicais por meio da colisão das espécies radiolíticas da água promovendo a abstração de átomos de hidrogênio.

Devido a alta concentração de água, a membrana apresenta baixa resistência mecânica o que restringe o seu uso em regiões do corpo, tais como: joelho, cotovelo, etc.. Os ensaios preliminares realizados em conjunto com o Prof. Dr. Rosiak mostraram que o aumento da dose ou da concentração do PVP não promove uma melhora significativa na resistência mecânica da membrana podendo torná-la ainda mais frágil.

Inspirado na idéia de que a resistência mecânica de um material pode ser melhorada por meio do aumento controlado da reticulação, este trabalho teve como objetivo investigar a interação química de um outro polímero na composição básica da membrana constituída por PVP e ágar, que possa eventualmente torná-la mecanicamente mais resistente. A escolha desse polímero teve como critérios

principais a solubilidade em água e as propriedades biomédicas. Desta forma, foi selecionado o copolímero poli(dimetilsiloxano-g-óxido de etileno), SEO, que vem sendo utilizado na fabricação de artefatos médicos e de cosméticos. A presença da cadeia polidimetilsiloxano confere ao copolímero biocompatibilidade enquanto que a cadeia poli(óxido de etileno), que é polar, o torna solúvel em água.

O desenvolvimento deste trabalho foi dividido em:

- a) estudo radiolítico dos componentes em diferentes condições;
- b) interação química entre os componentes.

A interação química entre os polímeros induzida por radiação ionizante, que pode favorecer o aumento do processo de reticulação, ocorre preferencialmente por meio de reações entre radicais. Para uma maior compreensão das reações envolvidas é importante identificar os tipos de radicais formados durante a irradiação. Com este fim, foi utilizada a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), que é bastante eficiente para a identificação dos radicais pois fundamenta-se na medida da transição energética do elétron desemparelhado quando submetido a um campo magnético. Cabe comentar que não foram encontrados na literatura internacional estudos com a técnica de RPE tanto no ágar como no copolímero SEO, o que releva a contribuição científica deste trabalho. Devido a alta reatividade dos radicais à temperatura ambiente, os componentes foram irradiados na fonte de Co-60 e analisados no espectrômetro RPE a 77K. Por meio do decaimento dos radicais identificados, que pode ser avaliado pela técnica de aquecimento à temperatura ambiente, foi possível estimar as reações preferenciais.

A formação de radicais durante a irradiação de um sistema não implica que necessariamente ocorram interações químicas entre eles. Vários são os fatores que podem influenciar a recombinação entre os radicais poliméricos, tais como: massa molar, tipo de cadeia, etc.. Quando soluções aquosas de PVP são irradiadas há formação de uma fração reticulada que é insolúvel em água denominada gel e outra solúvel denominada sol. Sendo assim, para o estudo de interações químicas é bastante apropriado analisar a fração gel. Com este propósito foram feitas análises de infravermelho fotoacústico (FT-IR-PAS), fluorescência de raio X de energia dispersiva (EDXRF) e análises dinâmico-mecânicas (DMA) em géis. Com a técnica de FT-IR-PAS foi possível identificar grupos funcionais característicos de cada componente que constituem a fração reticulada. A técnica de EDXRF permitiu avaliar a eficiência da interação química do copolímero no sistema PVP/ágar em função da concentração.

Com DMA foi possível determinar a participação do SEO no processo de reticulação da membrana por meio da resistência à deformação do gel.

Foram obtidas micrografias em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) das superfícies de géis, provenientes de membranas com PVP/ágar/SEO, intumescidos em água e em álcool, para observação de possíveis segregações, que indicam a heterogeneidade da amostra.

Com o fim de verificar a viabilidade da membrana desenvolvida neste trabalho em aplicações médicas foi realizado o ensaio de citotoxicidade por meio da supressão de células mediante o contato com a fração sol.

O processo de reticulação em um sistema pode ser de dois tipos: reticulação intra e intermolecular. O primeiro caso trata-se da recombinação entre radicais formados numa mesma molécula enquanto que o segundo refere-se à recombinação entre radicais localizados em diferentes moléculas. A reticulação intramolecular está associada à compactação do sistema e, portanto, ao intumescimento enquanto que a intermolecular está relacionada com a formação de gel. Desta forma, por meio da análise de porcentagem de gel e de intumescimento foi possível estimar a participação do SEO e do ágar nos dois processos de reticulação em função da concentração.

CAPÍTULO II

ASPECTOS GERAIS

2.1 EFEITO DA RADIAÇÃO EM POLÍMEROS

Muitas aplicações da radiação ionizante têm sido estudadas por laboratórios de todo o mundo onde duas são economicamente viáveis: a modificação de polímeros, por meio de processos de reticulação e degradação, e a esterilização de produtos farmacêuticos. Neste item serão descritos alguns aspectos sobre os efeitos da radiação em polímeros.

A interação da radiação de alta energia com a matéria pode promover três efeitos: alterações nos núcleos atômicos tendo como consequência a formação de novos isótopos ou elementos; deslocamento de núcleos que é um fator importante, por exemplo, em cristais; distúrbios na eletrosfera o que conduz à ionização, excitação, elétrons e buracos aprisionados, fatos estes que caracterizam as mudanças químicas. O tipo de efeito dependerá da energia da radiação envolvida no processo. No caso de estudos em sistemas poliméricos utiliza-se, em geral, fontes de Co-60, que são emissoras de raios gama de energia igual a 1,17MeV e 1,33MeV, e acelerador de elétrons, com energia de 250keV a 4MeV. A energia destes irradiadores é suficiente para promover somente alterações na eletrosfera o que não torna o material radioativo [1].

Quando um material é submetido à radiação ionizante ocorrem eventos físico-químicos, em nível atômico, os quais são complexos e podem ser divididos em três etapas consecutivas e distintas [2]:

ETAPA FÍSICA (10^{-18} s a 10^{-15} s): pela ação da radiação sob a matéria ocorre transferência de energia. A energia transferida provoca excitações moleculares e ionização. As espécies primárias formadas com alta energia (moléculas excitadas, cátions, elétrons e buracos) são muito instáveis.

ETAPA FÍSICO-QUÍMICA (10^{-15} s a 10^{-11} s): produzem-se espécies secundárias reativas ($H\bullet$, espécies excitadas e iônicas, radicais livres, etc.) que podem se originar de uma única reação ou podem resultar de uma sucessão complexa de reações.

ETAPA QUÍMICA (10^{-11} s 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.

As interações da radiação ionizante são quantificadas por G que é o número de eventos que se deseja investigar por 100eV de energia absorvida.

Quando a interação da radiação é direta com as moléculas poliméricas (RPH), elas se excitam na etapa física (Equação 1) e ocorre a cisão homolítica de ligações C—H (Equação 2) e de ligações C—C (Equação 3), na etapa físico-química.



Os produtos resultantes das reações (2) e (3) tratam-se de radicais que são espécies com elétrons desemparelhados e altamente reativas.

Estes radicais também são formados pela ação indireta da radiação, preferencialmente na etapa físico-química, quando radicais R \cdot , H \cdot e OH \cdot , com alta energia cinética, colidem com as moléculas poliméricas e arrancam outros átomos de H. Há também formação de espécies iônicas por meio de cisões heterolíticas durante a transferência de energia mas, em geral, as mudanças ocorridas nas propriedades físico-químicas dos sistemas poliméricos são por meio de reações radicalares.

As alterações das propriedades dos polímeros via radiação são provocadas basicamente pelos seguintes eventos: a) cisão da cadeia principal, conhecida por degradação; b) ligações químicas entre radicais poliméricos formando redes tridimensionais, conhecido por reticulação inter e intramoleculares [3,4]; c) reações de enxertia. A predominância de uma reação sobre a outra depende de vários fatores, tais como: morfologia, mobilidade das macromoléculas, compatibilidade, etc.. Abaixo serão comentados alguns aspectos sobre a ocorrência de tais eventos induzida por radiação ionizante em sistemas poliméricos.

2.1.1 CISÃO

Todo o processo que conduz a uma mudança drástica de propriedades consideradas importantes para uma aplicação específica do polímero pode ser incluído

no termo degradação. Na maioria dos casos as mudanças são manifestadas por meio das reações de cisão nas cadeias das macromoléculas, mas também podem ser causadas pela quantidade excessiva de reticulação [1]. Devido à alta energia da radiação ionizante tal evento é comum e aleatório em polímeros, mas nem sempre predominante. A predominância depende da dose, taxa de dose, estrutura química do polímero, etc.. A cisão promove a redução da massa molar média do polímero, da viscosidade, da resistência mecânica do material e um rearranjo dos grupos próximos aos pontos de cisão [5].

2.1.2 RETICULAÇÃO

O processo de reticulação induzido por radiação ionizante ocorre, principalmente, por meio da recombinação entre radicais formando redes tridimensionais, conforme representado na Figura 1 [3]:

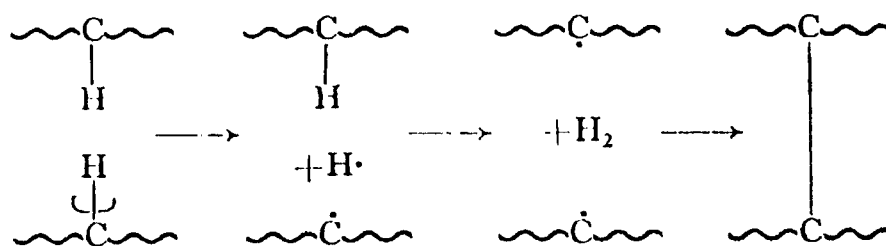


Figura 1 Mecanismo de reticulação em polímeros

Os efeitos da reticulação são manifestados no aumento da massa molar, da viscosidade e na diminuição da solubilidade. Em geral, a reticulação é avaliada por meio da fração gel que é uma porção insolúvel do polímero, devido à presença de redes tridimensionais, e da fração sol que é constituída por moléculas não reticuladas [5]. A eficiência de reticulação é tanto maior quanto maior a fração gel no sistema. Vários são os parâmetros que influenciam na eficiência do mecanismo de reticulação, tais como: dose, taxa de dose, concentração, etc.. Entretanto, a sensibilidade à variação de tais parâmetros depende do tipo e tamanho das cadeias [6] assim como da morfologia do polímero [5]. A presença de solvente também é um fator muito importante que, de forma geral, aumenta a eficiência do processo de reticulação por meio da interação indireta da radiação, promovendo a formação de um maior número de radicais poliméricos [7].

As técnicas de irradiação em sistemas constituídos por soluções aquosas de polímeros têm sido bastante estudadas [7,8]. A atuação das espécies radiolíticas da água ($H\cdot$, $OH\cdot$, e^-) tem importância significativa na formação de macrorradicais. Isto pode ser ilustrado com o comportamento de soluções aquosas de poli(N-vinil-2-pirrolidona) em várias concentrações onde com o aumento da dose há o aumento da viscosidade até a formação de gel. Em tais sistemas também foi observado que com a diminuição da concentração do polímero há uma diminuição da dose de gelificação que é a dose necessária para a formação da primeira fração de gel. Este fato é devido à absorção de energia pelo sistema aquoso e, conseqüentemente, a formação de $H\cdot$, $OH\cdot$, e^- , que por terem alta energia atacam as moléculas poliméricas abstraindo átomos de hidrogênio ocorrendo a formação de macrorradicais. Como a concentração de polímero é baixa significa que cada macromolécula é atacada por um número maior de radicais procedentes da água havendo a formação de um maior número de radicais poliméricos. Por outro lado, em concentrações menores que 1% em massa há um aumento da dose de gelificação. Em concentrações ainda menores não há formação de gel. A explicação para este fato está na competição entre as reações de reticulação inter e intramoleculares. Quanto menor a concentração maior a distância entre as macromoléculas e mais difícil a ocorrência de ligações entre as mesmas predominando, portanto, as interações intramoleculares que não são responsáveis pela formação de gel.

Cabe salientar que, dentre outros, um aspecto importante da reticulação, do ponto de vista industrial, é o aumento da resistência mecânica dos artefatos poliméricos com o aumento controlado de redes tridimensionais no sistema [9,10].

2.1.3 ENXERTIA

O processo de enxertia consiste em promover a ligação química de um polímero com um monômero ou mesmo com outro polímero. Por meio desta técnica é possível acrescentar novas propriedades (térmicas, elétricas, solubilidade, etc.) a um homopolímero.

A enxertia induzida por radiação ionizante pode ocorrer por meio dos seguintes métodos: a) irradiação direta onde o polímero e o monômero são irradiados juntos na ausência de ar; b) pré-irradiação de um polímero na presença de ar para ocorrer a formação de radicais peroxilas (POO.) e, em seguida, a adição de

monômeros na presença de ar; c) pré-irradiação de um polímero no vácuo em baixas temperaturas seguida de um aquecimento na presença de outros monômeros, na ausência de ar; d) irradiação de dois polímeros no vácuo; e) irradiação, na presença de ar, de um polímero reticulado e intumescido com um monômero [11]. Cada método tem suas vantagens e desvantagens e a escolha de um deles deve ser feita em função das características dos polímeros e/ou monômeros (estrutura química, radiosensibilidade, etc.), rendimento e alterações desejadas. Entretanto, cabe salientar que, de maneira geral, as reações de enxertia induzida por radiação são mais eficientes em misturas de polímero-monômero do que em misturas com dois ou mais polímeros onde, no último caso, o rendimento de enxertia não ultrapassa a 30% [11].

2.2 HIDROGÉIS

Os hidrogéis são polímeros caracterizados por sua alta hidrofiliçidade e quando reticulados e imersos em água intumescem até o equilíbrio preservando sua forma. Tanto a insolubilidade como a estabilidade de forma são devidas à presença de redes tridimensionais. O grau e a natureza da reticulação do polímero são responsáveis por suas características no estado intumescido [12].

Hilmy et al. e Chen et al. [13,14] citam que Wichterle e Lim foram os pioneiros em investigações sobre aplicações médicas de hidrogéis preparados por radiação ionizante. Vários trabalhos têm mostrado as inúmeras aplicações dos hidrogéis para fins médicos [15, 16, 17, 18]. Atualmente os hidrogéis são utilizados como peles artificiais, materiais protéticos, membranas para liberação de drogas, lentes de contato e curativos para queimados [12]. Em 1988, Rucinska et al. [19] apresentaram bons resultados médicos de testes clínicos realizados com hidrogéis preparados pelo método de irradiação para serem utilizados como curativos em queimados.

O uso da radiação para a fabricação de hidrogéis oferece muitas vantagens [7], a saber:

- Todas as reações envolvidas na formação do hidrogel via radiação ocorrem na ausência de iniciadores que, em geral, são superóxidos altamente tóxicos cujos resíduos têm que ser removidos numa segunda etapa.
- Tanto a formação como a esterilização do hidrogel ocorrem simultaneamente com o produto já embalado. Do ponto de vista econômico este é um fator muito importante.

- As propriedades físicas e químicas podem ser obtidas por meio do ajuste da intensidade e do tipo de radiação, do tempo de irradiação, da modificação da composição inicial, etc..

A formação de hidrogéis via radiação ocorre por meio de reações de reticulação. Como os hidrogéis são preparados a partir de soluções aquosas de polímeros, os macroradicaís são formados preferencialmente por meio da interação indireta da radiação ionizante [7].

Dentre as várias aplicações médicas dos hidrogéis, neste trabalho será salientada aquela em que membranas de hidrogéis são utilizadas como curativos para ferimentos causados por queimaduras. Para o tratamento de tais feridas podem ser utilizados os seguintes métodos [7]:

- convencional: gazes e bandagem embebidas por óleos de silicone.
- biológico: peles de cadáver e peles de animais.
- sintético: medicamentos fabricados a partir de polímeros sintéticos, tais como: pomadas e membranas.

Todos os tipos de curativos têm que ser trocados periodicamente e a frequência das trocas depende das propriedades do curativo ou das reações do organismo. A literatura internacional [20, 21, 22] apresenta algumas propostas para um curativo "ideal". Em geral, as características são: eficiência na absorção de fluxos excretados na região do ferimento, impermeabilidade às bactérias, permeabilidade ao oxigênio, elasticidade e boa resistência mecânica e transparência. O curativo deve também ser estéril, de fácil estocagem, estável e de baixo custo [7]. Existe um curativo conhecido por "Geliperm" desenvolvido pela Max Planck Society [21, 23] que é produzido por meio da polimerização e reticulação, via métodos químicos, de acrilamida e metileno-bis-acrilamida em solução aquosa, contendo alguns aditivos como polissacarídeos e proteínas. Para alguns autores o "Geliperm" apresenta basicamente as características de um curativo ideal. A fabricação deste curativo consiste em submeter soluções aquosas dos monômeros a um aquecimento de 56°C por 30 minutos e mantê-las a 4°C por 24h. Em seguida, múltiplas extrações devem ser efetuadas para remover resíduos de monômeros que não reagiram. Esta etapa, do ponto de vista tecnológico, é muito crítica pois os monômeros devem ser removidos completamente. Estes compostos são altamente tóxicos, carcinogênicos e atacam principalmente o sistema nervoso central [7]. Durante o processo de extração os hidrogéis são intumescidos e antes de serem cortados devem ser submetidos à secagem em condições estéreis. Este curativo contém cerca de 95% de água e o custo

da matéria-prima é relativamente pequeno. Contudo, a tecnologia complicada de produção torna o preço do produto final relativamente alto.

Na Polônia foi desenvolvida uma membrana utilizando a radiação ionizante conhecida por HDR [24] a qual possui características essenciais para o uso como curativo e cuja produção é mais simples. A primeira etapa consiste na preparação de soluções aquosas de hidrogéis, tais como PVP, poliacrilamida (PAA) ou seus monômeros, polietileno glicol e ágar numa temperatura da ordem de 60°C. Em uma segunda etapa, as soluções são colocadas em moldes, embaladas e seladas. Após a gelificação, que ocorre em alguns minutos à temperatura ambiente, as soluções são submetidas à radiação (feixes de elétrons ou raios gama), com uma dose de 25kGy que é suficiente para reticular e esterilizar simultaneamente o produto final. Os curativos HDR não precisam ser mantidos sob condições especiais, podem ser estocados à temperatura ambiente e apresentam um custo compatível no mercado [7].

A presença de cerca de 90% de água na formulação do HDR viabiliza a sensação de alívio na região do ferimento. Além do mais, por manter o local do ferimento úmido, o processo de cicatrização ocorre de dentro para fora o que tornam as cicatrizes mais suaves. Entretanto, devido à enorme quantidade de água na sua composição, as membranas apresentam baixas propriedades mecânicas [13] o que restringe o seu uso em outras regiões do corpo que requisitam mais movimento, tais como: joelho, cotovelo, etc.. Das literaturas consultadas foi verificado um maior empenho na investigação do rendimento da reticulação, que está relacionado à melhora das propriedades mecânicas, por meio da variação de dose, concentração, espessura, etc. [6, 13, 25, 26].

A seguir serão abordados alguns aspectos considerados mais importantes na identificação dos reagentes utilizados na membrana desenvolvida neste trabalho.

2.2.1 POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)

O PVP é um polímero altamente hidrofílico com excelentes características biomédicas. Devido à toxidez oral animal ser excepcionalmente baixa e a dose letal ser muito alta, este polímero vem sendo amplamente estudado para a obtenção de artefatos médicos [27, 28, 29, 30].

A presença de grupos metileno confere ao PVP um caráter hidrofóbico enquanto que a presença de grupos imida proporciona uma alta hidrofiliabilidade. Como

consequência do balanço hidrofóbico-hidrofílico, o PVP é solúvel em uma variedade de solventes orgânicos e em água [28].

Sob a ação de tipos diferentes de radiação ionizante (feixes de elétrons, raios gama) ocorrem essencialmente reações de reticulação entre as macromoléculas de PVP, tanto no estado sólido como em solução aquosa [29, 31]. Contudo, no estado sólido são necessárias altas doses para formação de uma quantidade de macrorradicais cuja recombinação mútua promove a formação de redes tridimensionais [4, 31, 32]. Como a radiação ionizante absorvida na solução é proporcional à fração de elétrons dos componentes, em soluções aquosas diluídas as moléculas poliméricas absorvem diretamente apenas uma pequena fração da energia da radiação e o efeito direto da radiação no processo de reticulação é relativamente pequeno. A maior parte dos macrorradicais é formada devido ao efeito indireto da radiação onde há abstração de átomos de hidrogênio por meio de reações dos produtos da radiólise da água com as moléculas do polímero. Alguns trabalhos [31, 32, 33] têm mostrado que os radicais hidroxilas (OH.) são os principais responsáveis pela formação dos macrorradicais poliméricos.

O PVP é comercializado com diferentes massas molares cuja designação comercial é feita por meio do valor-K de Fikenstsher's [27, 28], originalmente proposto como um parâmetro independente da concentração e derivado a partir da viscosidade relativa [30]. Silveira [30] verificou que quanto maior a massa molar média do PVP maior a eficiência da radiação no processo de reticulação.

2.2.2 POLI(DIMETISILOXANO-g-ÓXIDO DE ETILENO)

Os polisiloxanos destacam-se entre os polímeros organometálicos devido à combinação das propriedades químicas e mecânicas a eles associadas e têm crescido muito no setor médico [34, 35].

As siliconas copolióis são cadeias de polidimetilsiloxano etoxiladas e/ou propoxiladas onde se modifica basicamente a solubilidade. Com este tipo de modificação as siliconas tornam-se, na maioria dos casos, solúveis na água. Comercialmente os copolióis são conhecidos como marca SILWET® e a cada porção da molécula é atribuído um benefício quando da sua aplicação, a saber: *porção siloxana* além de brilho e maciez favorece a formação de filmes; *porção propilenoxi* a lubrificação, brilho e menor solubilidade em água; *porção etilenox* maior solubilidade em água e a capacidade de atuarem como reguladores de espuma [36].

Devido a estas características estruturais, os SILWET[®] são indicados para formulações de óleos de banho, shampoos, cremes e espumas de barbear, loções, como também na indústria médica e farmacêutica [35, 36].

Neste trabalho foi escolhido um SILWET[®] etoxilado, poli(dimetilsiloxano-g-óxido de etileno), devido a maior solubilidade em água com código L-7604, aqui denominado SEO. O parâmetro de escolha deste SILWET[®] foi a proporção quase que equivalente de dimetilsiloxano (59%) e de óxido de etileno (41%) na cadeia do copolímero, conforme mostra a Figura 2 [37]:

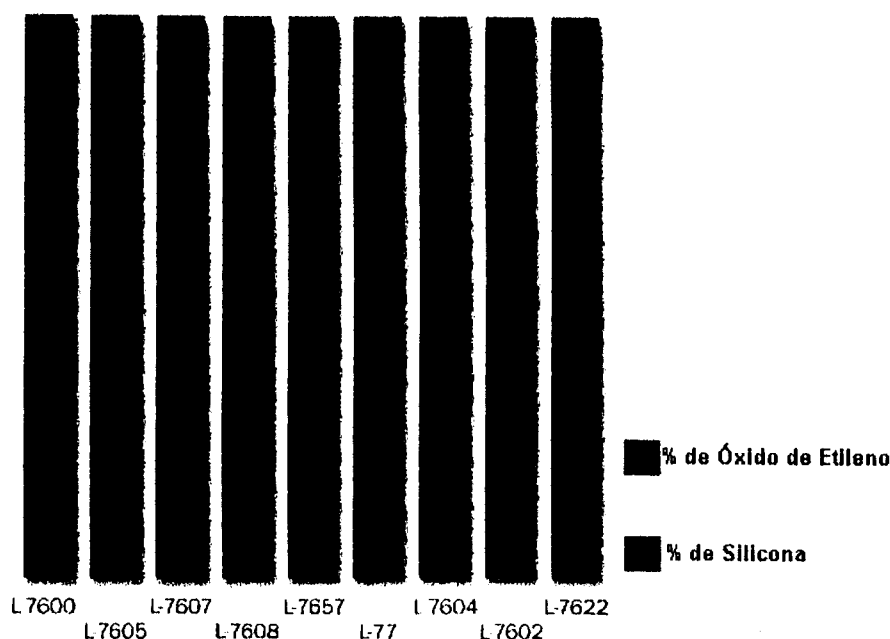


Figura 2 Porcentagem de silicônio e óxido de etileno no SEO [37]

De acordo com teste "in vivo" LD₅₀, o SEO (SILWET[®] L7604) apresenta baixa toxicidade quando ingerido, em contato com a pele e por inalação e nenhuma irritação quando em contato com os olhos [38].

Tanto a porção polidimetilsiloxana [39, 40, 41, 42] como a poli(óxido de etileno) [39] formam radicais quando submetidas à radiação ionizante, fato este bastante promissor no que se refere à participação do SEO em processos de reticulação.

2.2.3 ÁGAR

O ágar é um polissacarídeo obtido de algas vermelhas cuja unidade repetida é a galactose [43]. Uma das principais características do ágar é sua ação gelificante em soluções aquosas mesmo em baixas concentrações. Estima-se que cerca de 7000ton de ágar são usadas anualmente no mundo, tanto na fabricação de alimentos como também em pesquisas microbiológicas [43]. Têm sido de grande interesse os estudos dos efeitos da radiação no ágar em pesquisas de crescimento de microorganismos em biomateriais [44, 45, 46].

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)

O PVP utilizado neste trabalho foi adquirido da GAF Chemicals Corporation cujo nome comercial é Plasdone K-90. É apresentado na forma de um pó branco e livre de resíduos. A Tabela 1 exibe as principais características do Plasdone K-90 fornecido pelo fabricante [27]:

Tabela 1 Principais características do Plasdone K-90 [27]

PROPRIEDADES	VALORES
Aparência	Pó branco
pH (5% solução aquosa)	3,0 - 7,0
Nitrogênio (%)	11,5 - 12,8
Massa Molar Média Ponderal (g/mol)	1200000
Massa Molar Média Numérica (g/mol)	360000
Temperatura de transição vítrea (°C)	174
Tamanho Médio das Partículas (μ)	120
Densidade (g/mL)	0,4 - 0,6

O Plasdone K-90 é essencialmente um homopolímero inócuo e solúvel em água. Sua toxicidade é extremamente baixa e não tem demonstrado efeitos adversos. Pode ser estocado sob as condições usuais, mas devido ao PVP ser higroscópico, são necessários cuidados convenientes para prevenir excesso de absorção de umidade durante a estocagem ou manuseio.

3.1.2 POLI(DIMETILSILOXANO-g-ÓXIDO DE ETILENO)

O SEO utilizado foi gentilmente doado pela OSi SPECIALTIES/WITCO. A Tabela 2 [37] apresenta algumas de suas características:

Tabela 2 Especificação do produto [37]

PROPRIEDADES	VALORES
Aspecto	Líquido transparente amarelado
Cor Gardner	Máx: 2
Viscosidade/25°C (cSt)	300 a 800
pH (aquoso)/25°C	5,5 a 8,5
Massa molar (g/mol)	4000
Densidade específica (g/mL)	1,074

3.1.3 ÁGAR

O ágar utilizado é o técnico nº03, sob o código L-13, (conforme as especificações da farmacopéia dos EUA, a A.P.H.A), proveniente da Oxóid, extraído das algas vermelhas conhecidas por *Agarophytes*. A Tabela 3 apresenta as principais características do ágar técnico nº 03/L-13 [47]

Tabela 3 Características do ágar L.13 [47]

PROPRIEDADES	VALORES
Aparência	Pó claro
Umidade (%)	12,0
Cinzas (%)	4,2
SO ₄ (%)	1,7
Total de Nitrogênio (%)	0,1
Ca (ppm)	400
Mg (ppm)	100
Fe (ppm)	-

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

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA

A metodologia utilizada para a obtenção das membranas foi transmitida pessoalmente, em suas visitas ao Brasil, pelo Prof. Dr. J. A. Rosiak, como colaborador

da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), que é o patenteador da membrana de PVP comercializada na Europa como curativo de queimados [24].

Para a obtenção de uma membrana é necessário preparar as soluções aquosas dos componentes poliméricos. Todas as soluções de PVP e SEO foram preparadas com água destilada sem aquecimento e com, no mínimo, 24 horas de antecedência da preparação das membranas. Este tempo é importante principalmente para a dissolução do PVP. Já as soluções de ágar foram preparadas com água destilada em ebulição para a total dissoluçãc, sempre minutos antes da preparação das membranas.

As soluções de PVP e SEO foram aquecidas, separadamente, até 60-70°C por alguns minutos para diminuir as viscosidades e, em seguida, a solução de SEO foi adicionada à solução de PVP. Depois de cerca de 5 minutos de agitação foi acrescentada à mistura de PVP e SEO a solução de ágar aquecida.

Após a mistura de todos os componentes e agitação manual por alguns minutos sob aquecimento, a solução resultante foi distribuída em placas de petri de polietileno em quantidades suficientes para formar membranas com espessuras iguais ou inferiores a 4mm. Tal espessura tem que ser controlada tendo em vista que o poder de penetração dos feixes de elétrons utilizados é de no máximo 4mm. Após a gelificação das misturas as placas de petri foram cobertas com filmes de PVC (Rolopac) para serem submetidas à radiação.

3.2.2 IRRADIAÇÃO

As misturas foram irradiadas em um acelerador de elétrons da Dynamitron ($E=1,5\text{MeV}$, $i=25\text{mA}$) em um intervalo de dose de 10-50kGy e taxa de dose de 22,4kGy/s à temperatura ambiente na presença de ar. Ao término das irradiações todas as membranas permaneceram em descanso por, no mínimo, 16h para atingirem o equilíbrio químico, segundo a norma ASTM E 1027-92, antes de serem submetidas a qualquer ensaio.

Para os ensaios de RPE foi utilizada a fonte "Gammacell" com taxa de dose de 2,4kGy/h e dose de 4,6kGy. Durante a irradiação as amostras foram mantidas em garrafas térmicas comerciais com nitrogênio líquido. Ao término da irradiação as amostras foram transferidas para um "container" especial contendo nitrogênio líquido para manter os radicais congelados.

3.2.3 FRAÇÃO GEL

Para a obtenção dos géis foi utilizada uma linha de soxhlet que é um método bastante eficiente em extração. As membranas preparadas conforme descrito no item 3.2.1 foram embrulhadas com papel de filtro quantitativo e colocadas nos extratores. O solvente utilizado foi a água destilada uma vez que todos os materiais envolvidos e não reticulados são solúveis em meio aquoso. O tempo de extração foi da ordem de 30 horas. Em seguida, as membranas foram submetidas à secagem em uma estufa com circulação de ar a uma temperatura da ordem de 70°C durante 30 horas. Tanto o tempo de extração como o de secagem foram previamente definidos neste trabalho até massa constante.

Após a secagem os géis foram pesados em uma balança semi-analítica. Cada ponto experimental foi obtido por meio da média numérica de quatro amostras. Para o cálculo da porcentagem de gel (%_{GEL}) foi utilizada a Equação 4, onde a massa da membrana é aproximadamente igual a 15g.

$$\%_{\text{GEL}} = (\text{massa do gel} / \text{massa da membrana}) \times 100 \quad (4)$$

3.2.4 INTUMESCIMENTO

O intumescimento foi realizado nos géis obtidos segundo a descrição no item 3.2.3. O solvente utilizado foi a água destilada. Os géis secos foram pesados em uma balança semi-analítica e, em seguida, imersos no solvente. Na primeira hora de intumescimento foram feitas 4 pesagens em intervalos de 15 minutos. Já na segunda hora o intervalo de tempo para a pesagem foi de meia hora. A partir de então as pesagens foram realizadas a cada uma hora por um período de 8 horas. A massa do gel intumescido tornou-se constante em torno de 6 horas. O tempo utilizado de intumescimento foi de 24 horas para garantir o equilíbrio. Para a obtenção de cada ponto experimental foram pesadas quatro amostras intumescidas e calculada a média numérica. A porcentagem de intumescimento (%_{INT}) foi calculada segundo a Equação 5, onde *m* representa a massa.

$$\%_{\text{INT}} = (m \text{ do gel intumescido} - m \text{ do gel seco}) / m \text{ do gel seco} \times 100 \quad (5)$$

3.2.5 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Para o ensaio de espectroscopia fotoacústica de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR-PAS) foram utilizados géis obtidos de membranas formuladas com 6% de PVP/0,4% de ágar e 0% e 1,5% de SEO. Além dos géis também foram analisadas amostras de PVP, SEO e ágar para obter, separadamente, os espectros de cada componente para auxiliar a interpretação dos espectros dos géis. Todas as amostras submetidas ao FT-IR-PAS foram mantidas na estufa a uma temperatura da ordem de 70°C por aproximadamente 2 dias antes do ensaio.

3.2.6 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Os ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) foram realizados em um aparelho TA Instruments-DMA 983 Dynamic Mechanical Analyzer. Foram utilizados géis obtidos de membranas formuladas com 6% de PVP/0,4% de ágar e 0%; e 2,5% de SEO. Os experimentos foram conduzidos à frequência de 1Hz e a amplitude da deformação foi de 0,10mm. A velocidade de aquecimento foi de 5 °C/min para todas as amostras e o intervalo de temperatura foi de 25-250°C.

3.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em 2 modos distintos de preparação da amostra, conforme descritos abaixo:

1ª metodologia

Os géis foram intumescidos em água destilada até o equilíbrio. Em seguida, as amostras intumescidas foram cuidadosamente congeladas em nitrogênio líquido dentro de frascos de vidro. Os frascos foram cobertos com parafilme perfurado e colocados em um liofilizador adequado para promover a sublimação da água. Ao término da liofilização, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido e fraturadas para serem fixadas em porta-amostras adequados, com a superfície fraturada exposta para a leitura.

2ª metodologia

As amostras foram intumescidas em etanol puro de grau analítico durante 2 dias até o equilíbrio. Em seguida, os géis foram submetidos ao processo de secagem em um *Critical Point Dryer* da BALZERS - CPD 030. Nesta técnica, as amostras intumescidas foram colocadas em uma câmara e então lavadas com CO₂ líquido por cerca de cinco minutos. Este tempo equivale a três ciclos suficientes para a total retirada do álcool etílico que é solúvel em CO₂ líquido. Após o término dos ciclos iniciou-se o processo de aquecimento dentro da câmara até atingir o ponto crítico do CO₂ a uma temperatura de 31°C onde o CO₂ líquido passa para o estado gasoso. Tal técnica é bastante eficiente pois promove a secagem dos materiais sem provocar danos estruturais devido às tensões superficiais. Depois as amostras foram fraturadas, fixadas nos porta-amostras com a superfície fraturada exposta para a leitura.

É importante comentar que tanto na 1ª como na 2ª metodologia após as amostras terem sido fixadas no porta-amostra, foram metalizadas com ouro durante 100s com $i=10\text{mA}$. O microscópio utilizado foi o MEV JEOL/JLM - T300.

3.2.8 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DE ENERGIA DISPERSIVA

Nos ensaios de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF) foram utilizados géis obtidos de membranas formuladas com 6% de PVP/0,4% de ágar e 0%, 0,5%, 1,5% e 2,0% de SEO. Foi feita análise de Si com filtro de celulose a vácuo (15kV e 0.10mA) em um espectrômetro Spectrace 5000 Tracor X-ray.

3.2.9 TESTES DE CITOTOXICIDADE

O ensaio de citotoxicidade foi realizado colocando-se as diluições de extratos das membranas, constituídas por 6% de PVP/0,4% de ágar e diferentes concentrações de SEO, em contato com uma cultura de células CHO em placa de Petri (15x60mm), utilizando-se como controle positivo uma solução de fenol 0,02% e como controle negativo polietileno de alta densidade (HDPE).

Para o preparo dos extratos foram colocados em contato as membranas com o meio de cultura RPMI-FCS (RPMI 1640 contendo 10% de soro fetal bovino e 1% de solução de penicilina e estreptomicina) na proporção de 1,4 cm²/mL e incubadas por

48 horas em estufa a 37°C. Após este tempo os extratos da membrana foram transferidos para novos frascos, efetuando-se diluições seriadas desses extratos (50; 25; 12,5; 6,25%).

As células CHO-K1 da American Type Culture Collection (ATCC) foram cultivadas em garrafas de plástico em meio RPMI-FCS, em estufa com atmosfera úmida com 5% de CO₂ a 37°C, até a obtenção de uma camada de células com crescimento confluyente. O meio de cultura foi retirado e as células foram lavadas com tampão fosfato salina sem cálcio e magnésio (PBS-CMF). Para o desprendimento das células da garrafa foi adicionado uma solução de tripsina 0,2%. Após a tripsinização as células foram transferidas para um tubo de centrífuga com tampa, centrifugadas e lavadas duas vezes com PBS-CMF. As células foram ressuspensas em RPMI-CFS, ajustando-se para uma suspensão contendo 100 células/mL. Dessa suspensão foram distribuídos 2mL em cada placa de Petri e incubada por 5 horas para a adesão das células. Cabe ressaltar que para garantir a homogeneidade da suspensão, esta foi mantida sob agitação constante, durante o período de sua distribuição nas placas. Após esse período o meio de cultura foi removido e nessas placas foram adicionados 5mL do extrato puro e de cada diluição seriada. Na placa de controle do CHO-K1 foram adicionados 5mL do meio fresco.

Foram feitas triplicatas de cada concentração dos extratos testados. As placas foram incubadas em estufa úmida com 5% de CO₂ a 37°C por 7 dias. Decorrido esse tempo o meio foi removido e as colônias formadas foram fixadas com formol 10% por 30 minutos e coradas com corante de Giemsa 20% por 10 minutos.

3.2.10 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Para a realização dos ensaios de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), as amostras foram seladas em tubos de quartzo, na ausência e na presença de ar e de água. As preparadas no vácuo foram conectadas em uma linha de alto vácuo (10⁻⁵Torr) e foram realizados três ciclos para a retirada de ar no interior da amostra.

Abaixo estão relacionadas as amostras que foram analisadas a 77K em um espectrômetro EMX-EPR da BRUKER computadorizado.

- PVP sólido irradiado no vácuo
- SEO líquido irradiado no vácuo
- Ágar sólido irradiado no vácuo

- Solução aquosa de PVP, concentrada a 10%, irradiada na presença de ar
- Solução aquosa de SEO, concentrada a 10%, irradiada na presença de ar
- Solução aquosa de ágar, concentrada a 1%, irradiada na presença de ar
- Mistura (6% PVP/1% SEO/0,4% ágar/92,6% água), irradiada no ar
- água destilada irradiada na presença de ar

O decaimento dos radicais foi obtido em função do tempo cronometrado de aquecimento à temperatura ambiente. Todos os espectros foram obtidos a 77K. Para a obtenção de cada ponto experimental a amostra foi retirada do N₂ líquido por um tempo cronometrado definido à temperatura ambiente. Em seguida foi submersa novamente no N₂ líquido e obtido o espectro de RPE.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RADICAIS FORMADOS NA MEMBRANA

O hidrogel estudado neste trabalho é uma membrana constituída por PVP, SEO, ágar e água, irradiada a 77K com dose de 4,6kGy. A interação direta ou indireta da radiação ionizante com a matéria promove a formação de radicais que são espécies que possuem elétrons desemparelhados. Uma técnica bastante eficiente para a identificação de tais espécies é a de RPE [48, 49, 50].

Para interpretar o espectro de RPE da membrana foram estudados os espectros de cada um dos quatro componentes, separadamente, obtidos tanto em soluções aquosas irradiadas e medidas a 77K, como na ausência de água medidos no vácuo a 77K.

4.1.1 ÁGUA

Devido à enorme importância dos sistemas aquosos em processos químicos, biológicos, nucleares, etc., a água irradiada tem sido sempre objeto de estudo. A literatura internacional mostra espectros de água diferentes [51,52]. Tais diferenças são devidas às condições de leitura e à presença de impurezas.

A Figura 3 mostra o espectro de RPE, obtido a 77K, da água irradiada na presença de ar com dose igual a 4,6kGy e temperatura de 77K. Observa-se a presença de um duplete com constante de acoplamento (a) de $5,05 \times 10^{-2} T$ característico do radical hidrogênio [52]. A Figura 4, mostra o espectro da água irradiada nas mesmas condições, obtido em um intervalo de varredura de campo magnético correspondente a $2 \times 10^{-2} T$. Observa-se um duplete com $a = 4,25 \times 10^{-3} T$ correspondente ao radical hidroxila ($\cdot OH$) e um singlete largo referente ao radical hidroperoxila ($HO_2\cdot$) [51,52]. Além dessas espécies radiolíticas da água são também observadas outras linhas que não foram identificadas, mas são associadas às impurezas e/ou à presença do radical oxigênio proveniente do ar.

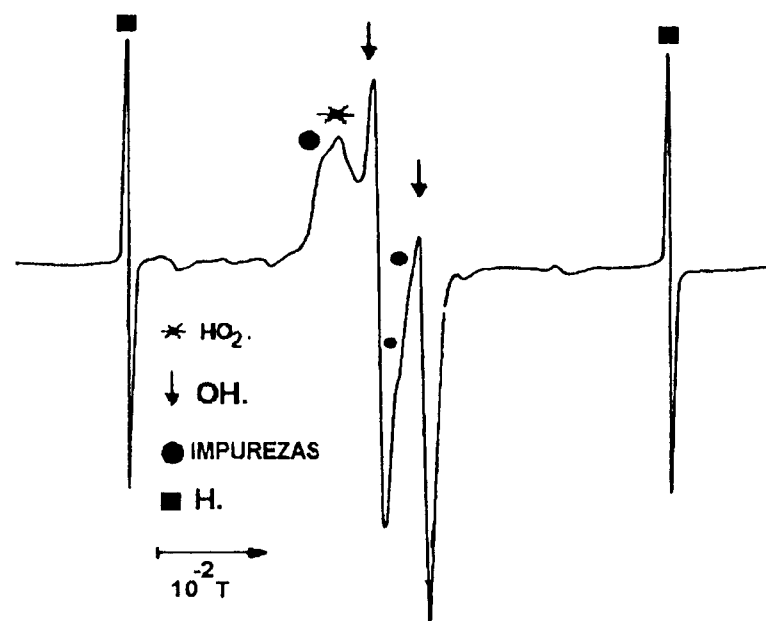


Figura 3 Espectro de RPE da água irradiada na presença de ar, $3,35 \times 10^{-1} \pm 7 \times 10^{-2} T$

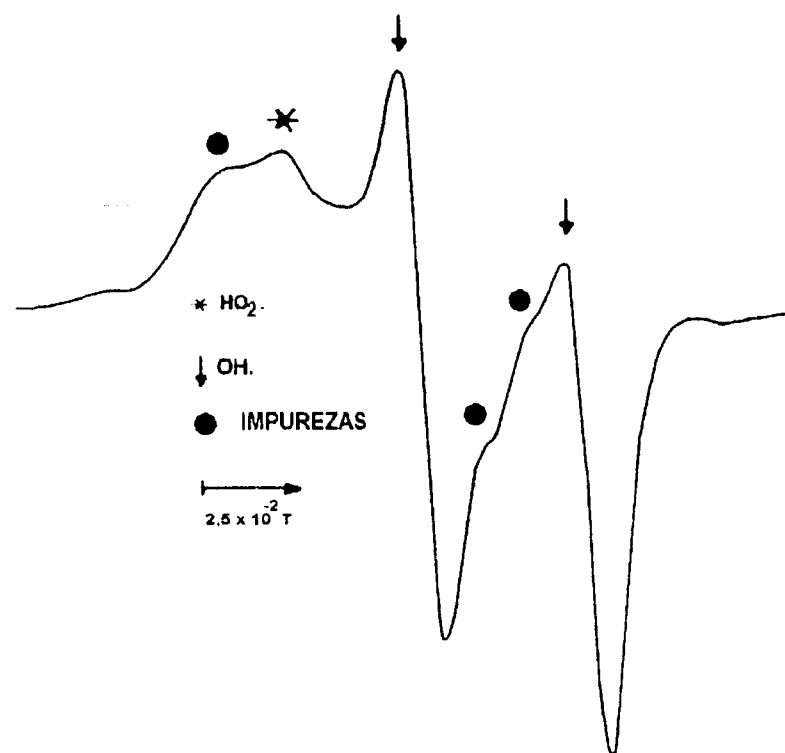


Figura 4 Espectro de RPE da água irradiada na presença de ar, $3,35 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2} T$

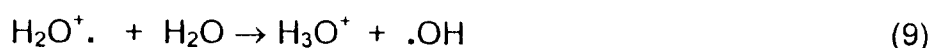
A interação direta da radiação ionizante com a água ou soluções aquosas diluídas promove a formação das seguintes espécies primárias: elétrons (e^-), cátions (H_2O^+) e moléculas de água no estado excitado (H_2O^*) (Equação 6) [53].



Os elétrons perdem energia por meio de colisões e são termalizados em 10^{-11} s. São conhecidos por elétrons solvatados (e^-_{aq}) [53] (Equação 7).



Os cátions são energeticamente instáveis e se decompõem em 10^{-13} s em H^+ e $\cdot OH$ na temperatura ambiente [53] (Equações 8-9).



As moléculas de água excitadas, H_2O^* , podem se decompor em radicais hidrogênio e hidroxilas, ou apenas se ionizarem. Alguns autores [53] afirmam que tal evento pode ocorrer em microsegundos (Equações 10-11):



Os radicais hidroperoxilas ($HO_2\cdot$) são formados pela interação indireta da radiação de acordo com os mecanismos propostos nas Equações 12 e 13 [53]:



A Figura 5, obtida da Tabela 4, mostra o decaimento das espécies radiolíticas da água, irradiada na presença de ar e a 77K, em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente.

Tabela 4 Intensidade das linhas dos radicais da água (10^3) em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente (T_{TA})

T_{TA} (s)	H.	OH.	HO ₂ .
0	15,89	-	-
5	14,96	-	5,15
5	12,34	20,89	5,36
10	10,22	19,41	4,97
15	3,66	15,26	3,86
15	1,54	11,96	3,60
30	0,00	0,00	0,00

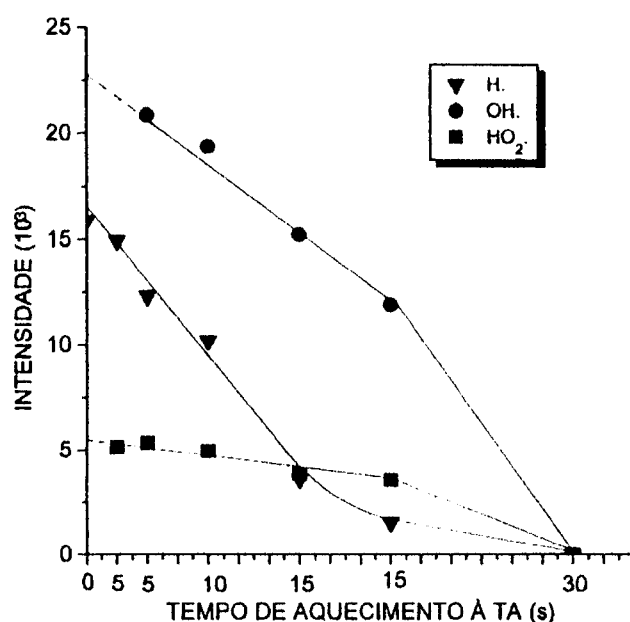


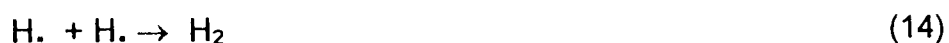
Figura 5 Decaimento térmico dos radicais na amostra de água irradiada no ar. Dose=4,6kGy. $T_{irradiação}=T_{medida}=77K$.

Os radicais procedentes da água apresentam diferentes comportamento de decaimento em função do aquecimento mostrando que não há uma interdependência entre eles. A Tabela 5 mostra a porcentagem de decaimento das espécies radiolíticas da água entre os tempos de aquecimento de 0-30s, utilizando os valores das intensidades das linhas dos radicais H., OH., HO₂. extrapoladas na Figura 5, como sendo $16,8 \times 10^3$, $23,5 \times 10^3$ e $5,4 \times 10^3$, respectivamente.

Tabela 5 Decaimento das espécies radiolíticas da água em função do tempo de aquecimento

Tempo (s)	H.	.OH	HO ₂ .
2x5 + 10 + 15	75%	33%	22%
2x5 + 10 + 15 + 30	100%	100%	100%

Após os tempos de aquecimento de $2 \times 5s + 10s + 15s$ houve um decaimento de cerca de 75% dos radicais hidrogênio, enquanto que nos mesmos tempos de aquecimento houve um decaimento de 22% dos radicais hidropoxilas e 33% dos radicais hidroxilas. Os radicais hidrogênio recombina-se, preferencialmente, entre si (Equação 14) [54], mas também podem reagir com os radicais hidroxilas (Equação 15), com peróxido de hidrogênio (Equação 16) e com o oxigênio procedente do ar (Equação 17):



Quanto aos radicais hidroxilas estes podem decair por meio dos mecanismos já propostos nas Equações 12 e 13, pouco prováveis, como também de acordo com as Equações 18-19, onde se espera uma maior ocorrência das reações:



Os radicais hidropoxilas, por sua vez, podem decair recombina-se entre si (Equação 20) formando peróxido de hidrogênio e oxigênio, ou mesmo por meio da reação com os radicais hidroxilas originando água e formando oxigênio, o que é mais provável (Equação 21):



A membrana em estudo é constituída por cerca de 90% de água onde o PVP, SEO e ágar participam como solutos. Com certeza as espécies radiolíticas da água participam do processo de reticulação do hidrogel. Rosiak [7] e Rosiak et al. [54, 55], em recentes trabalhos, verificaram que o radical hidroxila é o principal responsável pela formação dos macroradicais poliméricos por meio da abstração de átomos de hidrogênio. Não foram encontradas na literatura consultada informações sobre a

participação dos radicais hidroperoxilas na formação de radicais poliméricos em soluções aquosas.

4.1.2 ÁGAR

O ágar é utilizado na membrana como gelificante [7]. O seu comportamento radiolítico foi estudado por RPE tanto no ágar sólido irradiado no vácuo a 77K, como na solução aquosa contendo 1% de ágar, irradiada no ar a 77K.

A Figura 6 mostra os espectros de RPE obtidos a 77K de amostras de ágar sólido em pó irradiado no vácuo (A), da solução aquosa 1% de ágar (B) e, para fins comparativos, o da água (C), ambas irradiadas na presença de ar. Todas as amostras foram irradiadas a 77K com dose igual a 4,6kGy.

Há formação de radicais hidrogênio em ambas amostras devido à presença de um duplete com $a=5,05 \times 10^{-3}T$ [51,52].

A Tabela 6 mostra os valores da intensidade das linhas dos radicais hidrogênio na amostra de ágar e na solução 1% de ágar em função do tempo de aquecimento.

Tabela 6 Intensidade da linha do radical hidrogênio (10^3) em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente (T_{TA})

T_{TA} (s)	Ágar sólido em pó	Solução 1% de ágar
0	5,1	32,1
5	4,3	35,7
5	3,3	37,0
5	-	34,3
5	-	31,5
5	-	33,9
8	-	25,5
8	-	20,5
10	0,2	10,7
10	-	7,7
10	-	5,8
15	-	1,1
10	-	1,0
20	0	0

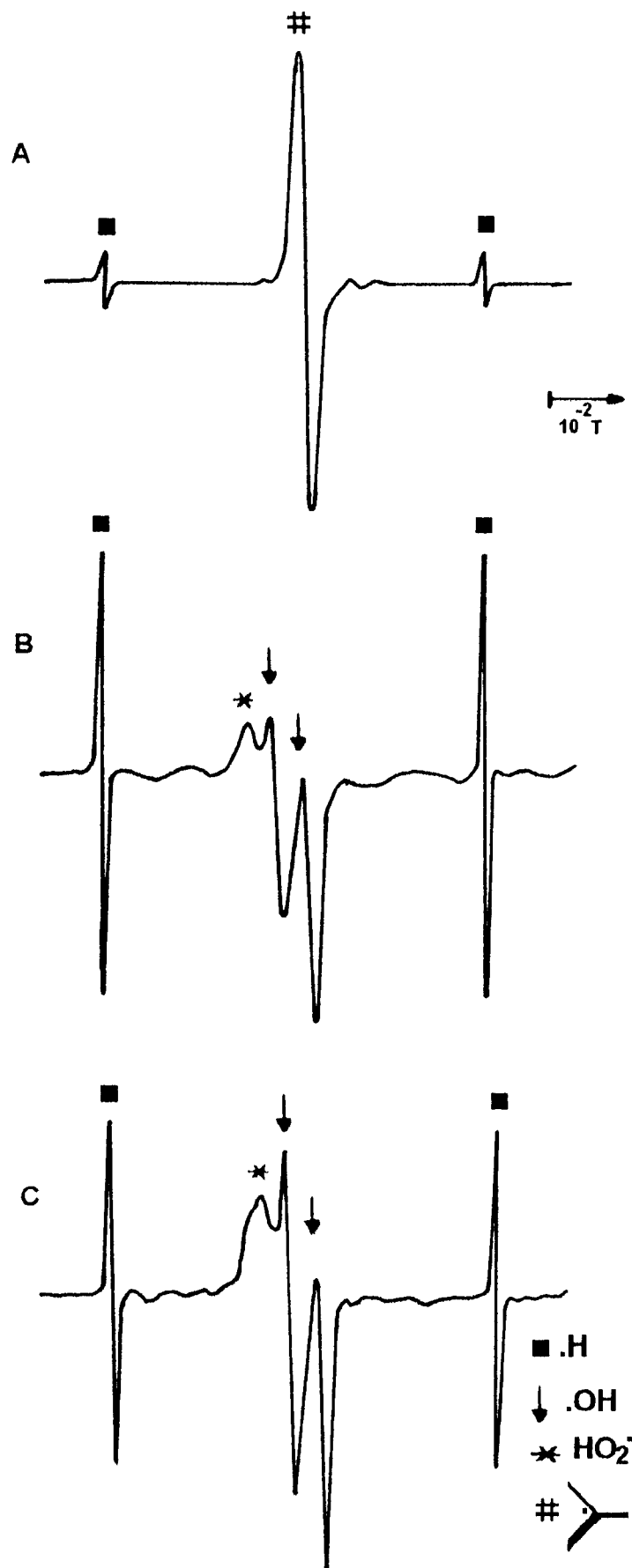


Figura 6 Espectros de RPE a 77K: **A)** ágar sólido irradiado no vácuo; **B)** solução aquosa 1% de ágar irradiada no ar; **C)** água irradiada no ar

As Figuras 7 e 8, ambas obtidas da Tabela 6, mostram o comportamento do decaimento dos radicais hidrogênio da amostra de ágar submetida aos tempos de aquecimento à temperatura ambiente de 3x5s + 10s + 20s, e da solução 1% de ágar aquecida de acordo com os tempos de 6x5s + 2x8s + 3x10s + 15s + 10s + 20s, respectivamente.

A Figura 7 mostra que entre os tempos de aquecimento de 3x5s (o ponto correspondente ao 3º 5s foi descartado) e 10s, o decaimento apresenta um comportamento linear com cerca de 96% de redução. Isto mostra que o processo de recombinação entre H. ocorre preferencialmente. Com mais 20s de aquecimento o decaimento é de 4% e os H. desaparecem. Como há poucos H. no meio a ocorrência das reações de recombinação são pouco freqüentes.

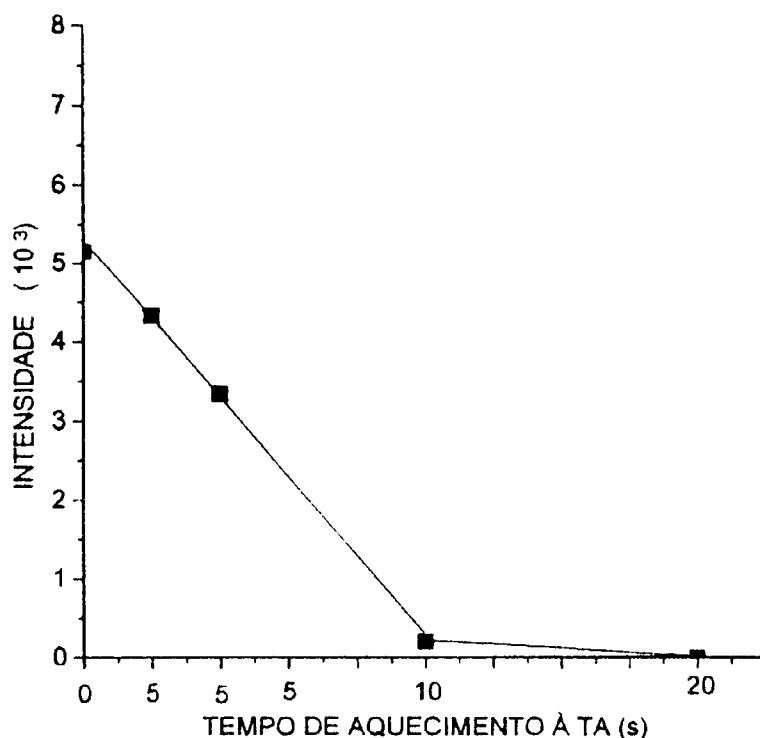


Figura 7 Decaimento térmico dos radicais hidrogênio na amostra de ágar sólido irradiada no vácuo. Dose=4,6kGy. $T_{\text{irradiação}}=T_{\text{medida}}=77\text{K}$

Na Figura 8 não se observa um comportamento linear no decaimento dos radicais hidrogênio em solução aquosa de ágar a 1%. Quando aquecido à temperatura ambiente por 6x5s + 2x8s + 3x10s + 15s houve cerca de 96% de redução dos radicais hidrogênio, enquanto que na amostra de ágar sólido, para uma mesma porcentagem de redução de H., foi necessário apenas um aquecimento de 3x5s + 10s. Isto mostra que na solução de ágar ocorrem interferências no processo de recombinação. A Figura

5 mostra que após a água ter sido submetida aos tempos de aquecimento de 2x5s e 10s, tempos semelhantes que a amostra de ágar (Figura 7) foi submetida, houve apenas 43% de redução no decaimento dos radicais hidrogênio. Ou seja, na amostra de ágar (Figura 7) o decaimento foi maior que o dobro da amostra de água (Figura 5). Estes resultados mostram que no sistema aquoso a eficiência do decaimento dos radicais é menor devido à presença do oxigênio da água [56].

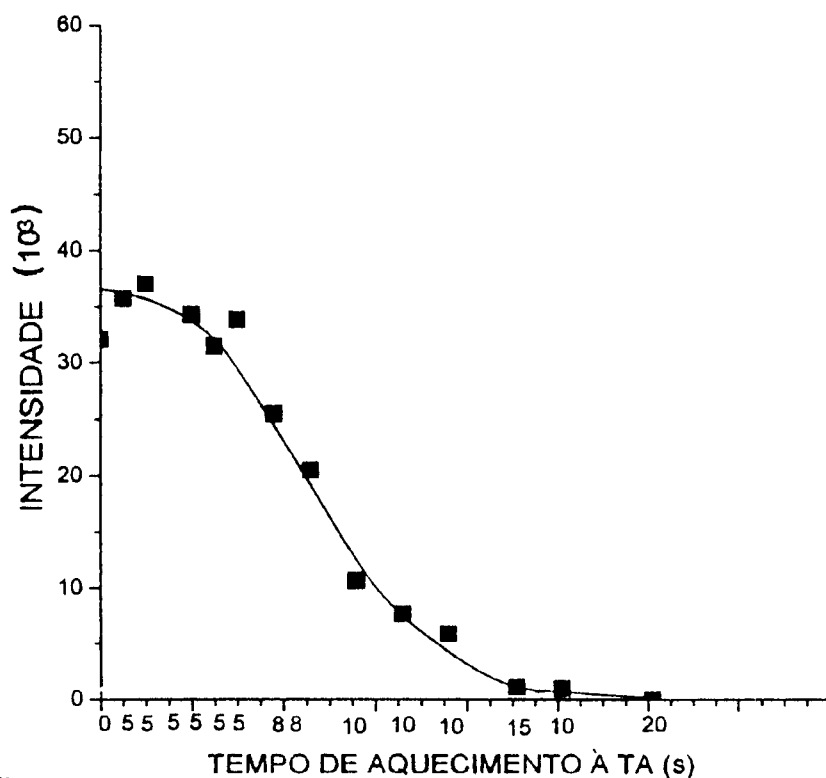


Figura 8 Decaimento térmico dos radicais hidrogênio na amostra de solução aquosa 1% de ágar irradiada na presença de ar. Dose=4,6kGy. $T_{\text{irradiação}}=T_{\text{medida}}=77\text{K}$

A Figura 9 mostra o espectro do ágar obtido em um campo magnético centrado em $3,38 \times 10^{-1} \text{T}$ com uma varredura de $2 \times 10^{-2} \text{T}$ ($3,38 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2} \text{T}$). Observa-se que as espécies correspondentes ao singlete são estáveis mesmo à temperatura ambiente, pois o decréscimo foi insignificante. Este fato leva à conclusão de que os radicais do ágar não reagem com os radicais hidrogênio e estes últimos decaem por meio da recombinação entre si.

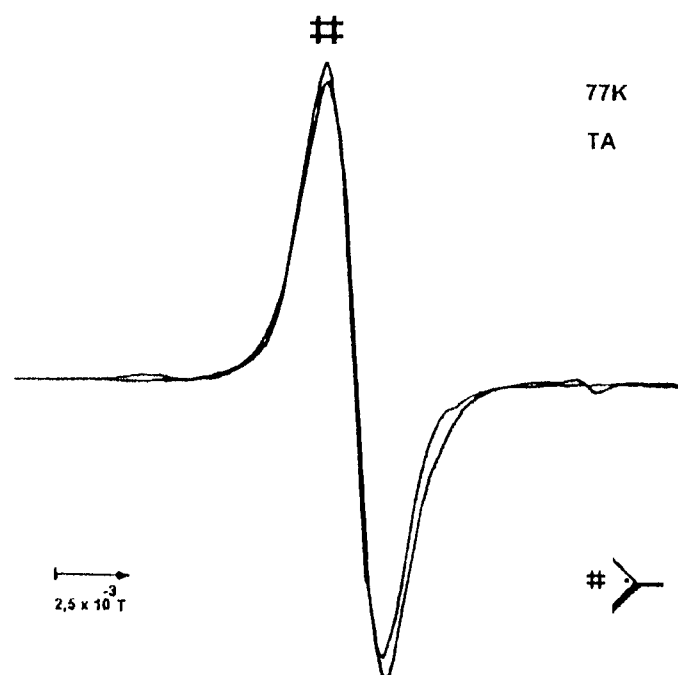


Figura 9 Espectro de RPE do ágar sólido irradiado no vácuo em função do aquecimento. $T_{\text{irradiação}} = T_{\text{medida}} = 77\text{K}$

Na literatura consultada não foram encontrados trabalhos referentes a estudos de radicais formados quando o ágar é irradiado. Contudo, há vários trabalhos de estudos de radicais com a celulose a qual apresenta uma estrutura muito similar à do ágar conforme pode ser visto nas Figuras 10A e 10B.

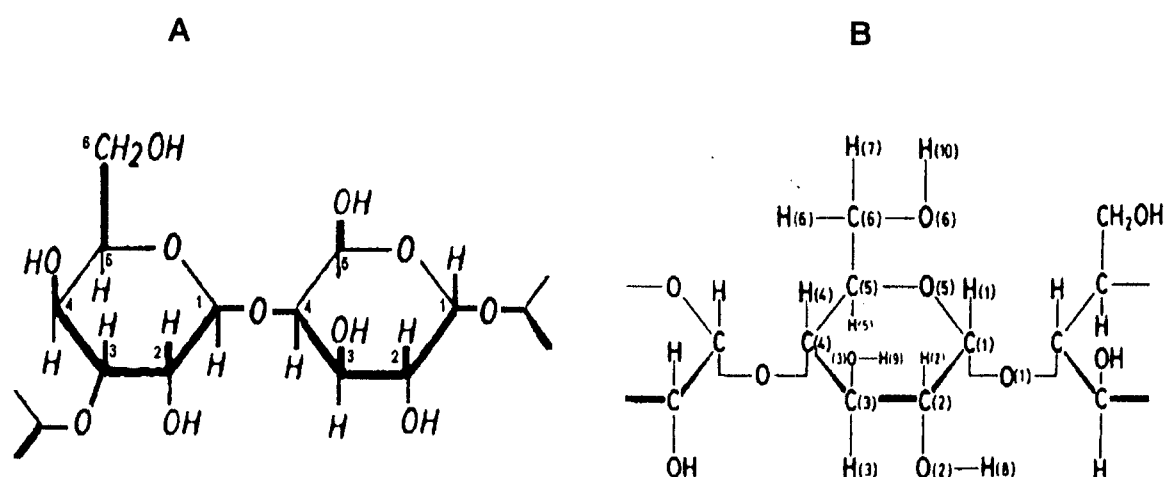


Figura 10 Fórmulas Estruturais: **A)** Ágar (1,3 β -D-Galactose e 1,4 α -L-Galactose)
B) Celulose

Ranby et al. [39] citam que Arthur et al. mostraram a formação dos radicais no C₁, C₄, C₅ e C₆ por meio da abstração de H. ou de OH. quando a celulose foi submetida à radiação. No caso de radicais no C₁ e C₄, devido à abstração de átomos de hidrogênio há o aparecimento de um singlete, enquanto que a abstração de H. no C₅ ou do OH. no C₆ resulta em um triplete. Os C₁ da β-D-galactose e da α-L-galactose do ágar são equivalentes ao C₁ da celulose enquanto que o C₃ da β-D-galactose e o C₄ da α-L-galactose do ágar são equivalentes ao C₄ da celulose (Figuras 10A e 10B). Portanto, a abstração do átomo de hidrogênio dos C₁ e C₃ da β-D-galactose e C₁ e C₄ da α-L-galactose do ágar também resulta em um singlete. A ausência de um triplete com $a=3,6 \times 10^{-3} T$ e de um duplete com $a=4,25 \times 10^{-3} T$ [39] no espectro do ágar sólido (Figura 9) mostra que não há abstração de H. do C₅ ou OH. do C₆ da β-D-galactose do ágar, os quais são equivalentes aos C₅ e C₆ da celulose.

A Figura 6B mostra o espectro correspondente à solução 1% de ágar que apresenta uma significativa semelhança com o espectro da água (Figura 6C) e não se observa o singlete correspondente aos radicais do ágar representados por:



A Figura 11 mostra o espectro da solução 1% de ágar obtido em $3,38 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2} T$ em diferentes tempos de aquecimento à temperatura ambiente.

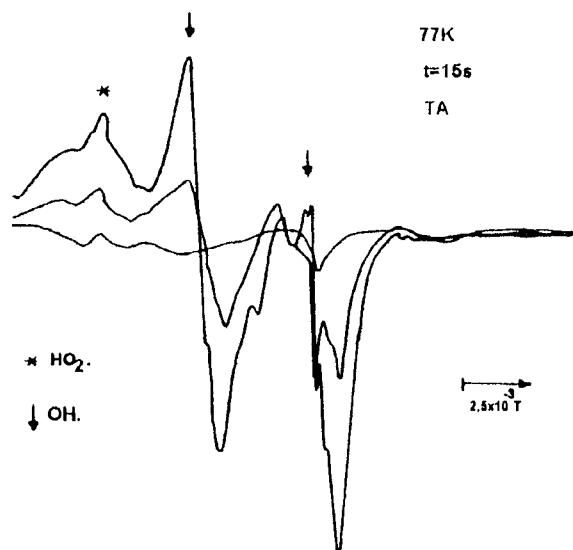


Figura 11 Espectro de RPE da solução 1% de ágar irradiada no ar em função do aquecimento à temperatura ambiente. $T_{irradiação} = T_{medida} = 77K$

Após os tempos de aquecimento de $3 \times 5s + 2 \times 8s + 3 \times 10s + 15s$ há um razoável decaimento das linhas correspondentes às espécies radiolíticas da água mas, mesmo assim, não há evidências do singlete típico dos radicais do ágar. Com o aquecimento até à temperatura ambiente ocorre total decaimento de todas as espécies.

O fato de não aparecer o singlete correspondente aos radicais do ágar indica que estes não se formam ou o singlete está mascarado pelas espécies radiolíticas da água e, com o aquecimento, os radicais do ágar reagem desaparecendo simultaneamente com os produtos da radiólise da água.

O singlete observado no espectro do ágar é devido a radicais que são formados pela abstração de hidrogênio. A ruptura da ligação C—H ocorre tanto por interação direta como indireta da radiação. Em meio aquoso há muitas espécies radiolíticas de H. e .OH que por choque mecânico abstraem hidrogênios das macromoléculas. Portanto, é esperada a formação dos radicais do ágar. Assim foi feita a subtração do espectro da água do espectro da solução aquosa 1% de ágar, ambos a 77K. O espectro resultante está apresentado na Figura 12.

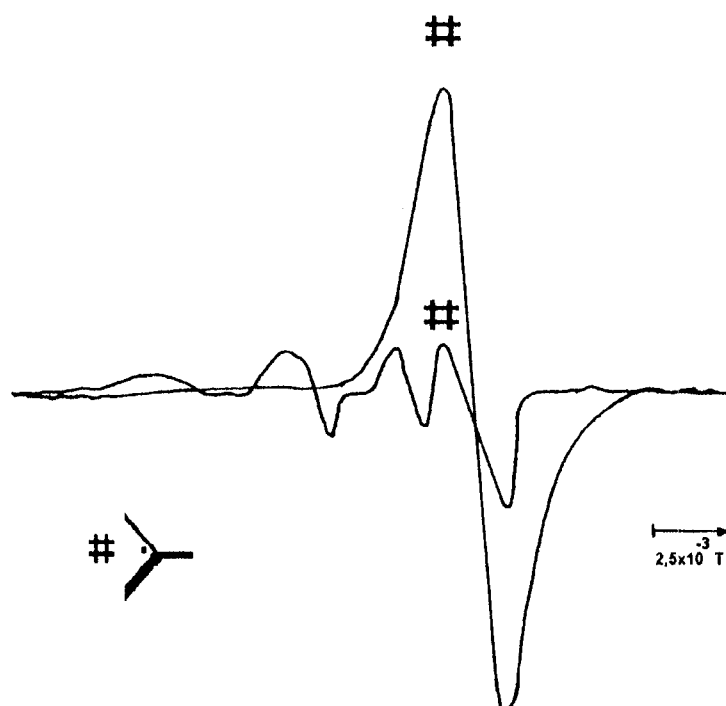


Figura 12 Formação dos radicais do ágar: espectro do ágar sólido irradiado no vácuo e (espectro da solução aquosa 1% de ágar – espectro da água)

Os radicais do ágar são formados em meio aquoso, em concentrações bem menores que as das espécies radiolíticas da água mas que à temperatura ambiente desaparecem totalmente, pois reagem com os radicais H. e OH.. Estes fatos

mostram que não ocorrem reações intra e intermoleculares entre os radicais do ágar uma vez que são formados nos anéis e estão em concentrações muito baixas.

4.1.3 SEO

Foram feitas análises de RPE em amostras contendo apenas SEO líquido irradiado no vácuo a 77K como em soluções aquosas a 10% de SEO irradiadas na presença de ar e a 77K.

A Figura 13 mostra os espectros de RPE obtidos a 77K de amostras do SEO líquido irradiado no vácuo (A), da solução aquosa 10% de SEO (B) e da água (C) para efeitos de comparação, irradiadas na presença de ar, com dose de 4,6kGy. Observa-se a formação de radicais hidrogênio em ambas as amostras devido à presença do duplete com $a=5,05 \times 10^{-2}T$ [51,52]. A Tabela 7 mostra os valores de intensidade dos radicais hidrogênio na amostra de SEO e da solução 10% de SEO em função do tempo de aquecimento.

Tabela 7 Intensidade da linha do radical hidrogênio (10^3) em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente (T_{TA}).

T_{TA} (s)	SEO líquido	Solução de SEO (10%)
0	9,80	38,68
5	9,48	39,18
5	8,95	37,02
5	2,50	-
10	1,75	24,42
10	1,41	17,66
10	-	10,97
10	-	7,83
10	-	6,90
15	0,35	3,39
15	-	1,68
15	-	1,39
20	-	0,63
30	0,00	-
35	-	0,00

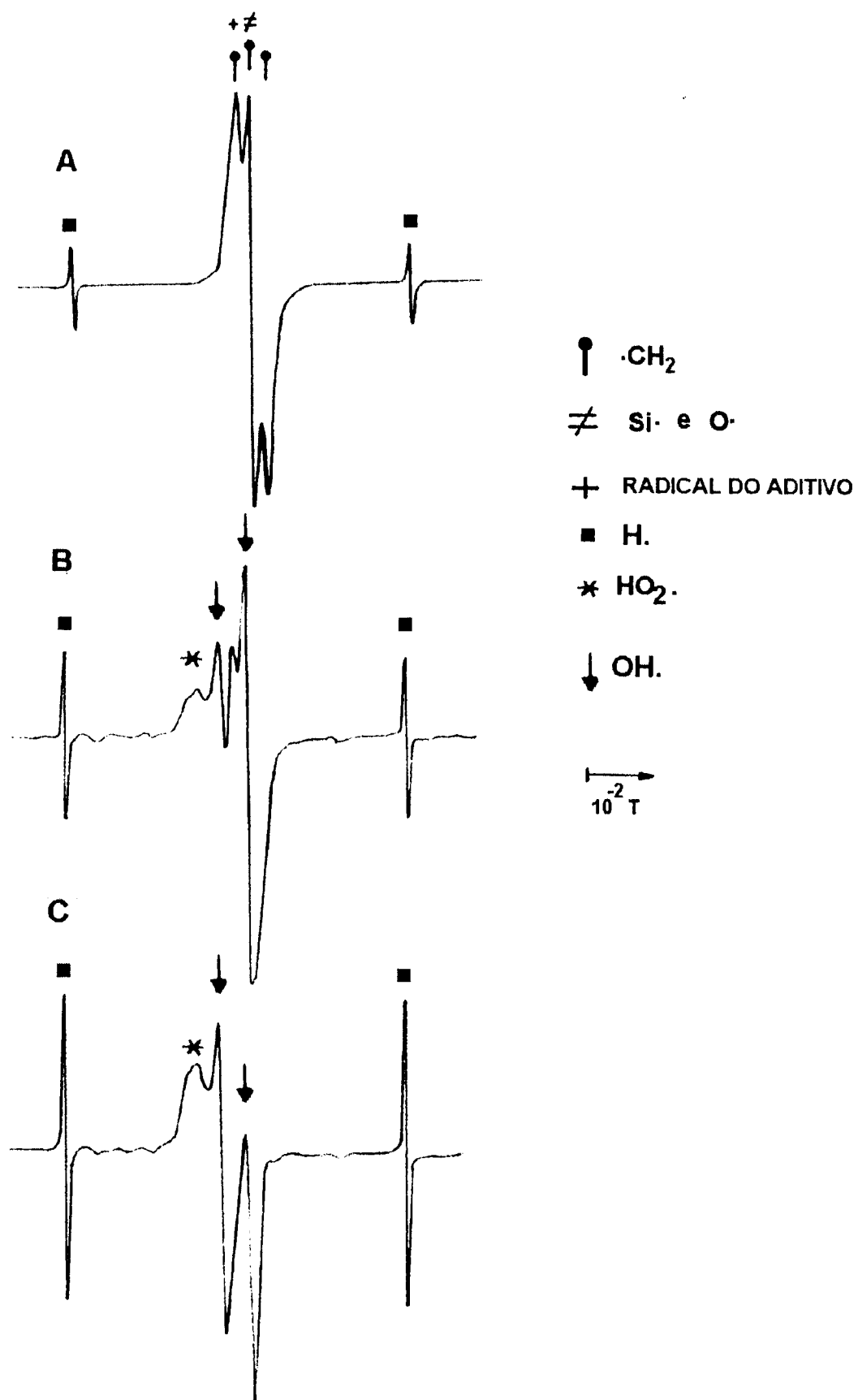


Figura 13 Espectros de RPE a 77K: **A)** SEO líquido irradiado no vácuo **B)** Solução aquosa 10% de SEO irradiada na presença de ar **C)** Água irradiada no ar.

As Figuras 14 e 15, ambas obtidas da Tabela 7, mostram o comportamento do decaimento dos radicais hidrogênio na amostra de SEO submetida aos tempos de aquecimento de 3x5s + 2x10s + 15s + 30s, e na solução aquosa 10% de SEO aquecida de acordo com os tempos de 2x5s + 5x10s + 3x15s + 20s e 35s, respectivamente.

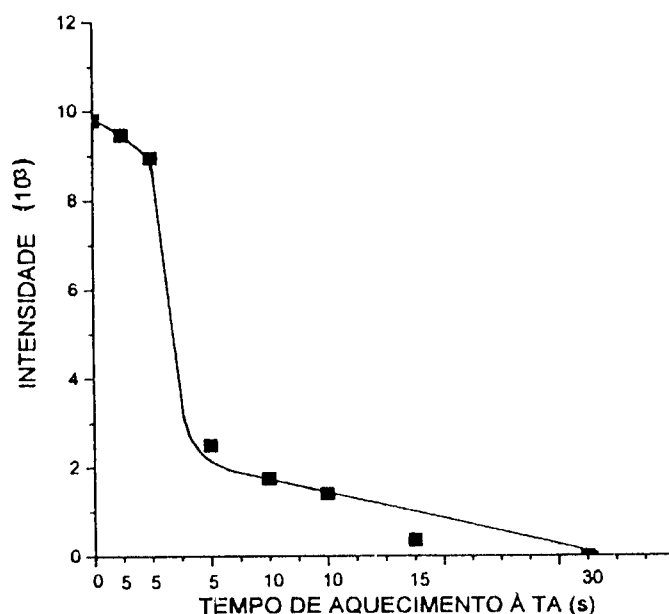


Figura 14 Decaimento térmico dos radicais hidrogênios na amostra de SEO líquido irradiada no vácuo. Dose=4,6kGy. $T_{\text{irradiação}}=T_{\text{medida}}=77\text{K}$

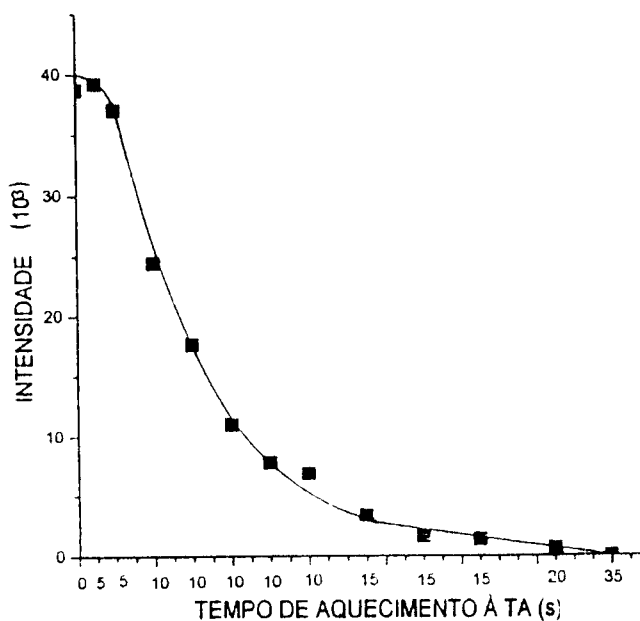


Figura 15 Decaimento térmico dos radicais hidrogênios na amostra da solução aquosa 10% de SEO irradiada no ar. Dose=4.6kGy. $T_{\text{irradiação}}=T_{\text{medida}}=77\text{K}$

É possível notar que o decaimento dos radicais hidrogênio na amostra de SEO é mais intenso do que na amostra da solução aquosa. Após a amostra de SEO ter sido aquecida nos tempos de $3 \times 5s + 10s$ houve uma redução de cerca de 82% de H. enquanto que na amostra da solução foram necessários os tempos de aquecimento de $2 \times 5s + 4 \times 10s$ para ocorrer a mesma redução de 82%. A presença do oxigênio da água congelada dificulta o processo de recombinação entre os radicais hidrogênio [56].

No espectro da solução aquosa 10% de SEO (Figura 13B) há linhas características dos radicais hidroperóxilas e hidroxilas (Figura 13C), como também aquelas pertencentes às espécies radiolíticas do SEO (Figura 13A).

A Figura 16 apresenta o espectro do SEO líquido obtido em $3,38 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2} T$ em diferentes tempos de aquecimento.

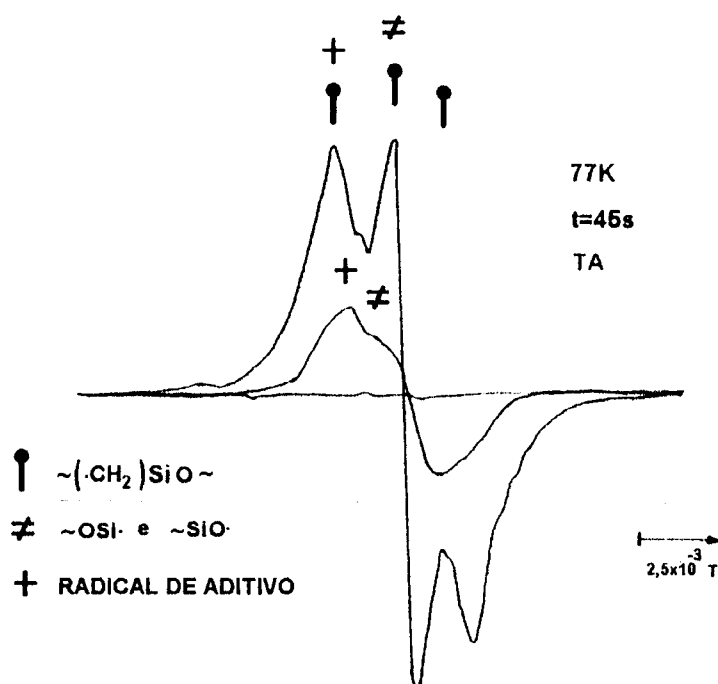


Figura 16 Espectro de RPE do SEO líquido irradiado no vácuo em função do aquecimento à temperatura ambiente. $T_{\text{irradiação}} = T_{\text{medida}} = 77K$

No espectro obtido a 77K nota-se um triplete com $a = 1,8 \times 10^{-3} T$ e dois singletes. Com os tempos de aquecimento de $2 \times 5s + 3 \times 10s + 15s + 2 \times 30s + 45s$ há total decaimento do triplete ficando mais evidentes os dois singletes. O aquecimento até termalizar a amostra na temperatura ambiente promove o total decaimento de todas as espécies.

A fórmula estrutural do SEO apresentada na Figura 17 mostra o poli(óxido de etileno) enxertado na cadeia poldimetilsiloxano [37]:

Embora da literatura nacional e internacional pesquisada não foram encontrados estudos que mostram os radicais do SEO irradiado, é possível identificá-los pelas respectivas características paramagnéticas associadas às possíveis quebras de ligações do SEO.

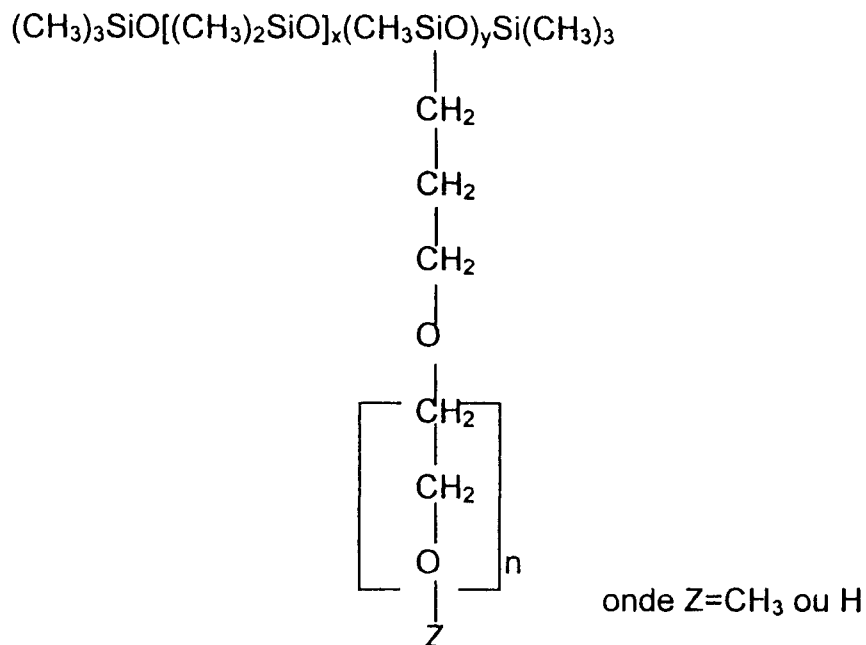
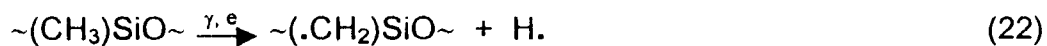


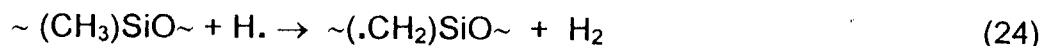
Figura 17 Fórmula estrutural do SEO [37]

Desta forma, o triplete é atribuído às espécies que possuem o elétron desemparelhado no grupo $\cdot\text{CH}_2$, que por meio do efeito direto da radiação ionizante tanto podem ser formados a partir da cisão homolítica das ligações C—H dos grupos metilas ligados ao Si (Equação 22) da cadeia polidimetilsiloxano como também da cisão homolítica C—C da cadeia poli(óxido de etileno) (Equação 23):



A abstração de átomos de hidrogênio é um processo que também pode ocorrer como um efeito indireto da radiação e, neste caso, o triplete observado é corresponde ao $\cdot\text{CH}_2$ ligado à cadeia polidimetilsiloxano, porque na cadeia poli(óxido de etileno) a única possibilidade do grupo metila é estar na posição terminal. Na cadeia polidimetilsiloxano há $(2x + y)$ grupos metilas no meio e 6 grupos metilas na posição

terminal. Desta forma, os radicais $\sim(\cdot\text{CH}_2)\text{SiO}\sim$ podem ser formados de acordo com a reação proposta na Equação 24.



É interessante notar que após os tempos de aquecimento $3 \times 5\text{s} + 2 \times 10\text{s} + 15\text{s} + 30\text{s}$ houve o total desaparecimento dos H. (Figura 14), enquanto que, após tal aquecimento os radicais $\sim(\cdot\text{CH}_2)\text{SiO}\sim$ permanecem na amostra, como mostra a Figura 18:

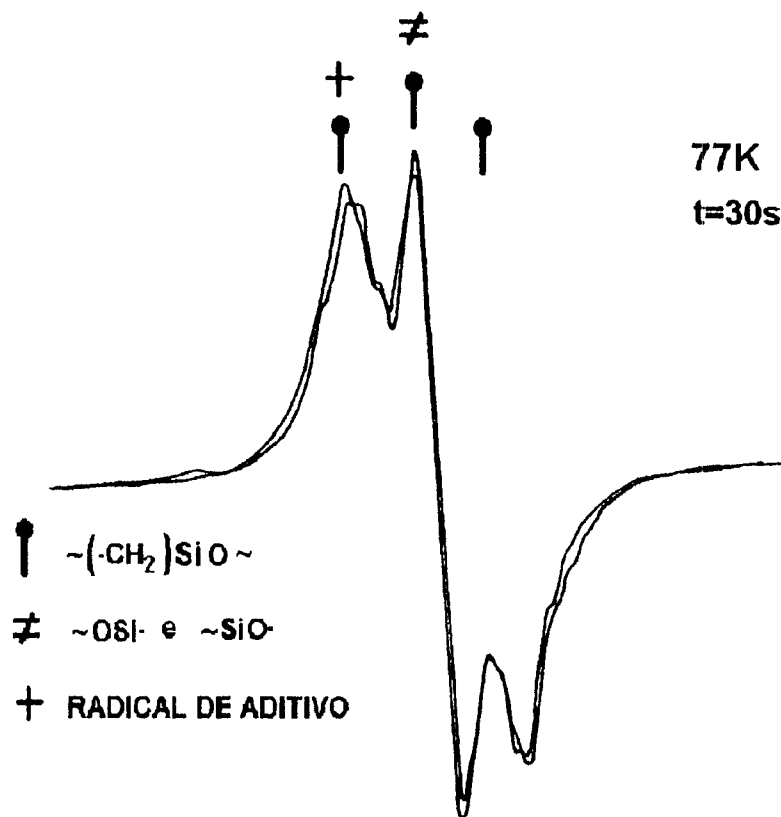
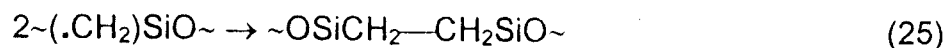
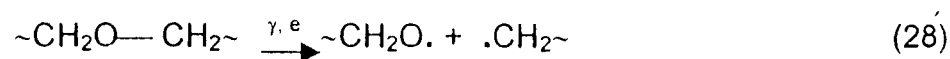
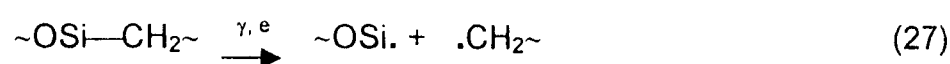
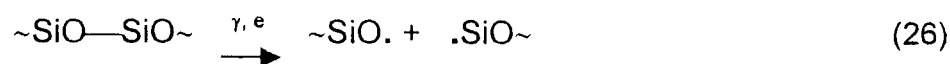


Figura 18 Espectro de RPE do SEO líquido irradiado no vácuo em função do aquecimento à temperatura ambiente. $T_{\text{irradiação}} = T_{\text{medida}} = 77\text{K}$

Este fato indica que as reações entre os radicais hidrogênio e os radicais $\sim(\cdot\text{CH}_2)\text{SiO}\sim$ se ocorrerem são insignificantes. Portanto, o decaimento dos radicais $\sim(\cdot\text{CH}_2)\text{SiO}\sim$ pode ocorrer conforme a Equação 25, que representa 6 possibilidades de reações pois há somente 3 posições diferentes onde o grupo metila está ligado na cadeia poldimetilsiloxano, a saber: uma terminal, uma em um Si da cadeia não ligado à cadeia do poli(óxido de etileno) e outra no Si da cadeia que está ligado à cadeia do poli(óxido de etileno) (Figura 17).



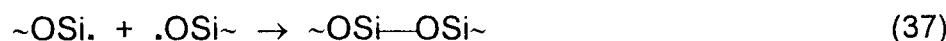
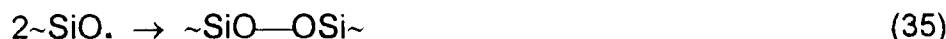
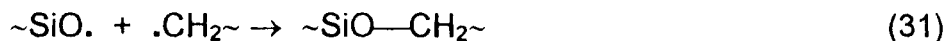
O pico central do triplete do espectro do SEO obtido a 77K (Figura 13A) é um tanto intenso, pois há uma sobreposição com um singlete atribuído a uma espécie paramagnética onde o elétron não sofre a influência de nenhum spin nuclear, que no caso do SEO são os átomos de silício e de oxigênio. Desta forma, pode ocorrer a formação dos radicais $\sim\text{SiO}\cdot$ e $\sim\text{OSi}\cdot$ por meio das cisões das ligações Si—O da cadeia polidimetilsiloxano (Equação 26) e da cisão da ligação Si—CH₂ ligado à cadeia poli(óxido de etileno), com formação do radical metileno que é responsável por um triplete no espectro de RPE (Equação 27). Há tantas possibilidades de cisão quantas forem as cadeias de poli(óxido de etileno) ligadas a uma cadeia de polidimetilsiloxano. Também se pode esperar a formação dos radicais $\sim\text{CH}_2\text{O}\cdot$, procedentes da cadeia poli(óxido de etileno) com formação dos radicais metileno (Equação 28). Há $2n$ possibilidades de quebra em cada cadeia do poli(óxido de etileno) (Figura 17).



Campbell [40] em seu trabalho, determinou o G_{radical} para um polisiloxano contendo 100% de grupos metilas e, de um polisiloxano com 90% de CH₃ e 10% de grupos vinílicos, irradiados a 77K com dose de 30kGy, no vácuo. Os grupos vinílicos são capturadores de radicais de hidrogênio. O $G_{\text{Si}}=0,2$ foi para ambos os sistemas. Isto mostrou que a presença de grupos vinílicos não interferiu na formação e nem no decaimento do radical $\cdot\text{SiO}\sim$. Este fato confirma que tal radical é formado pela ação direta da radiação ionizante e não reage com radicais hidrogênios.

Neste trabalho foi observado que após os tempos de aquecimento $2 \times 5\text{s} + 3 \times 10\text{s} + 15\text{s} + 2 \times 30\text{s} + 45\text{s}$, os singletes referentes aos radicais $\sim\text{OSi}\cdot$ e $\sim\text{SiO}\cdot$ (Figura 16) ainda permanecem no espectro, mas se apresentam com menor intensidade. Este fato experimental associado ao resultado da literatura [40, 41] indica que os radicais $\sim\text{OSi}\cdot$ e $\sim\text{SiO}\cdot$ também reagem com as espécies radiolíticas $\cdot\text{CH}_2\sim$ e $\cdot\text{OCH}_2\sim$ da cadeia

poli(óxido de etileno) (Equações 29-32), $\sim(\text{CH}_2)\text{SiO}\sim$ da cadeia polidimetilsiloxano (Equações 33 e 34) e entre si (Equações 35-37) formando produtos moleculares.



As Equações 29-32 mostram que parte da cadeia de poli(óxido de etileno) passa a fazer parte da extremidade da cadeia polidimetilsiloxano por meio das ligações Si—C e Si—O. As Equações 33-36 mostram a recombinação de radicais da cadeia polidimetilsiloxano por meio das ligações Si—C, C—O, O—O e Si—Si, respectivamente. As ligações O—O são instáveis. A ocorrência da reação 37 permite a reconstituição da cadeia polidimetilsiloxano através de ligações Si—O.

É importante comentar que quando o SEO foi submetido à radiação não houve a formação de gel. Isto mostra que não ocorrem, preferencialmente, reações de reticulação neste sistema, mas podem ocorrer reações de recombinação (Equações 29-37).

Há um outro singlete associado ao radical de um aditivo que não foi possível identificá-lo, mas trata-se de uma espécie radiolítica que tem elétrons desemparelhados ligados a átomos com spin nuclear igual a zero.

A Figura 19 mostra o espectro da solução aquosa 10% de SEO irradiada no ar obtido em $3,38 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2} \text{T}$ e em diferentes tempos de aquecimento à temperatura ambiente. Verifica-se que após a amostra da solução 10% de SEO ter sido submetida aos tempos de aquecimento 2x5s + 5x10s + 3x15s + 20s + 30s houve o desaparecimento das linhas características das espécies radiolíticas da água e, conseqüentemente, a obtenção de um espectro muito semelhante ao do SEO líquido

[Figura 16]. Isto mostra que em meio aquoso e na presença de ar também há formação dos radicais discutidos anteriormente.

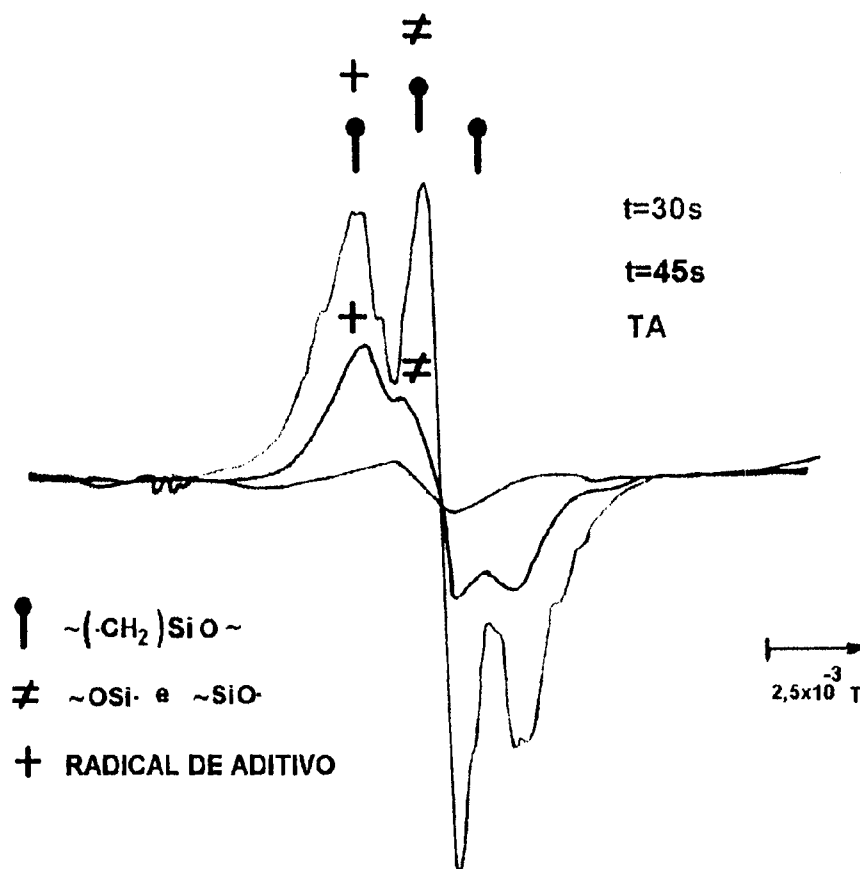


Figura 19 Espectro de RPE da solução aquosa 10% de SEO irradiada no ar em função do aquecimento à temperatura ambiente. $T_{\text{irradiação}} = T_{\text{medida}} = 77\text{K}$

No caso do sistema aquoso ocorre, além das reações já propostas para o SEO, a formação dos radicais $\sim(\cdot\text{CH}_2)\text{SiO}\sim$ por meio da abstração de hidrogênio das macromoléculas pelos grupos hidroxilas, que são responsáveis pelo triplete no espectro RPE, e água (Equação 38).



Quando se aquece a solução de SEO até à temperatura ambiente, observa-se a presença de um singlete largo de baixa intensidade, o qual não é observado no espectro do SEO líquido irradiado no vácuo (Figura 16). Isto mostra que o ar de alguma forma participa na formação de uma espécie radiolítica proveniente do

SEO. Comparando-se as Figuras 16 e 19 observa-se que há semelhança no decaimento das espécies radiolíticas do SEO indicando que tanto a presença de água como a do ar não influenciam significativamente as reações de recombinação. O excesso de radicais formados em soluções aquosas torna a ação do oxigênio pouco significativa no curso das reações [7].

4.1.4 PVP

A Figura 20 mostra os espectros de RPE obtidos a 77K de amostras de PVP sólido irradiado no vácuo (A), da solução aquosa 10% de PVP (B) e da água (C) para efeitos de comparação, ambas irradiadas na presença de ar, com dose igual a 4,6kGy.

Tanto na amostra de PVP sólido irradiada no vácuo como na amostra da solução aquosa 10% de PVP, irradiada no ar, há formação de radicais hidrogênio devido à presença do duplete com $a=5,05 \times 10^{-2}T$ [51,52]. A Tabela 8 mostra os valores de intensidade dos radicais hidrogênio na amostra de PVP e na solução 10% de PVP em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente.

As Figuras 21 e 22, ambas obtidas da Tabela 8, mostram o comportamento do decaimento dos radicais hidrogênio na amostra de PVP submetida aos tempos de aquecimento de 5s + 10s + 2x8s e 20s, e na solução aquosa 10% de PVP aquecida de acordo com os tempos de 5s + 3x10s + 2x15s + 20s e 30s, respectivamente.

Tabela 8 Intensidade das linhas do radical hidrogênio (10^3) em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente (T_{TA}).

T_{TA} (s)	PVP sólido em pó	Solução de PVP (10%)
0	28,95	80,76
5	28,62	77,56
10	2,10	34,06
10	-	20,42
10	-	17,99
8	1,57	-
8	0,73	-
15	-	3,05
15	-	2,21
20	0,00	0,80
30	-	0,00

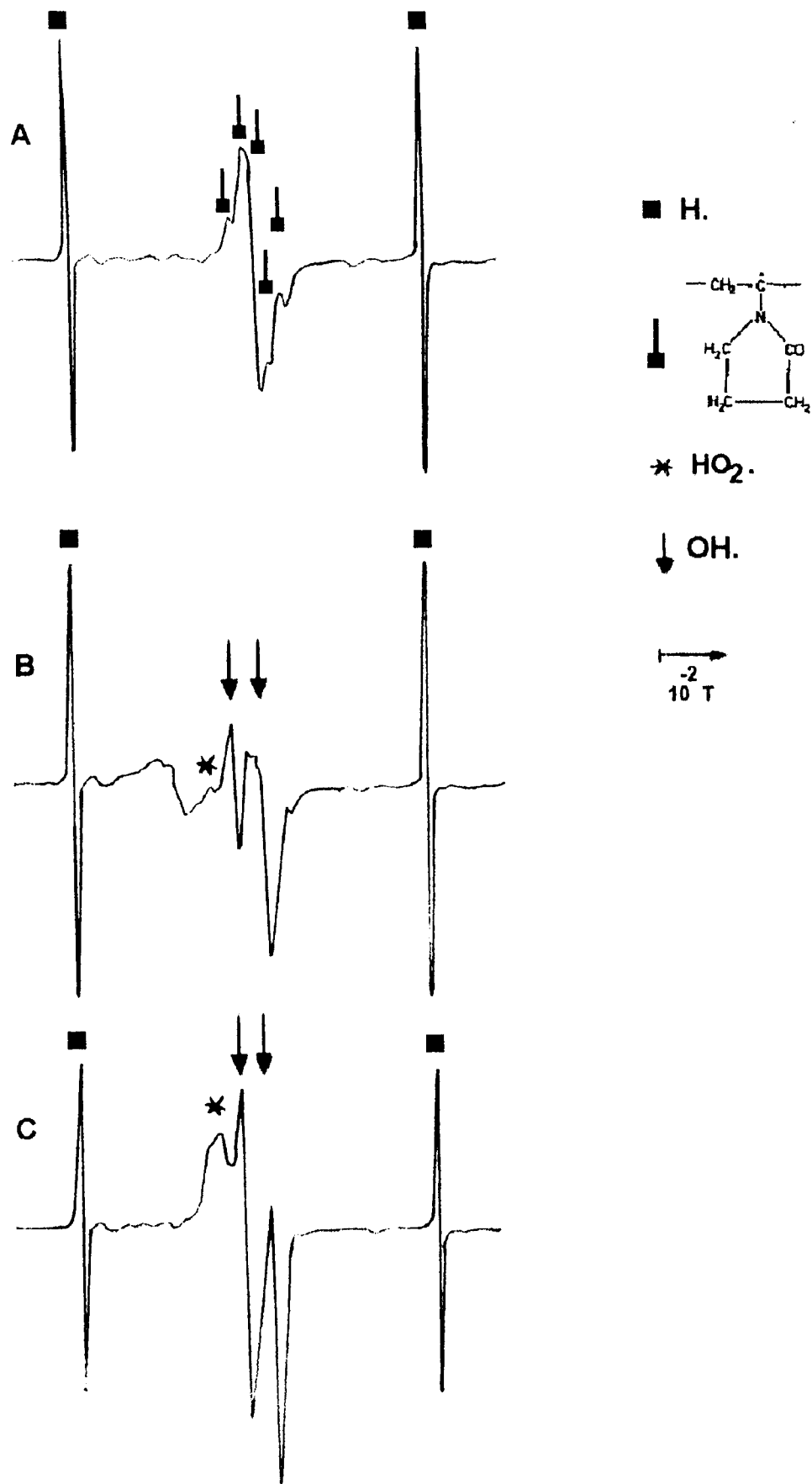


Figura 20 Espectros de RPE a 77K: **A)** PVP sólido irradiado no vácuo; **B)** Solução aquosa 10% de PVP irradiada na presença de ar; **C)** Água irradiada no ar.

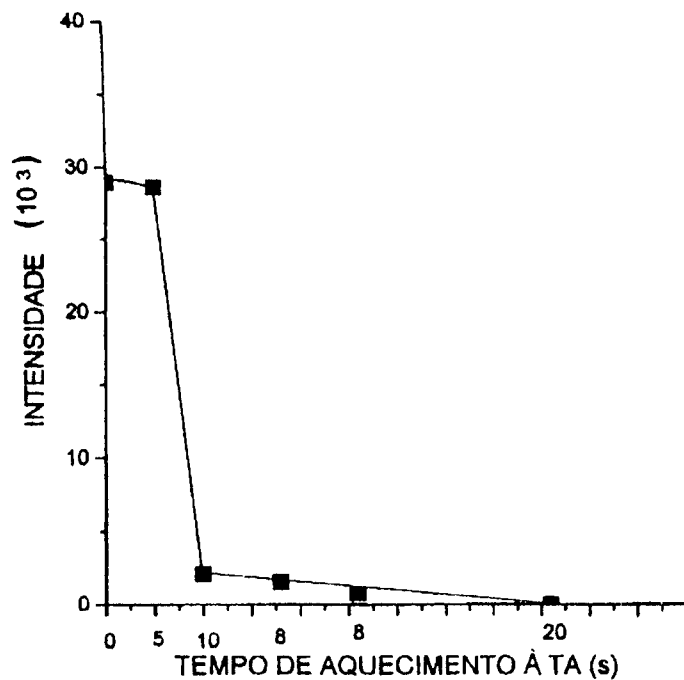


Figura 21 Decaimento térmico dos radicais hidrogênios na amostra de PVP sólido irradiada no vácuo. Dose=4,6kGy. $T_{\text{irradiação}} = T_{\text{medida}} = 77\text{K}$

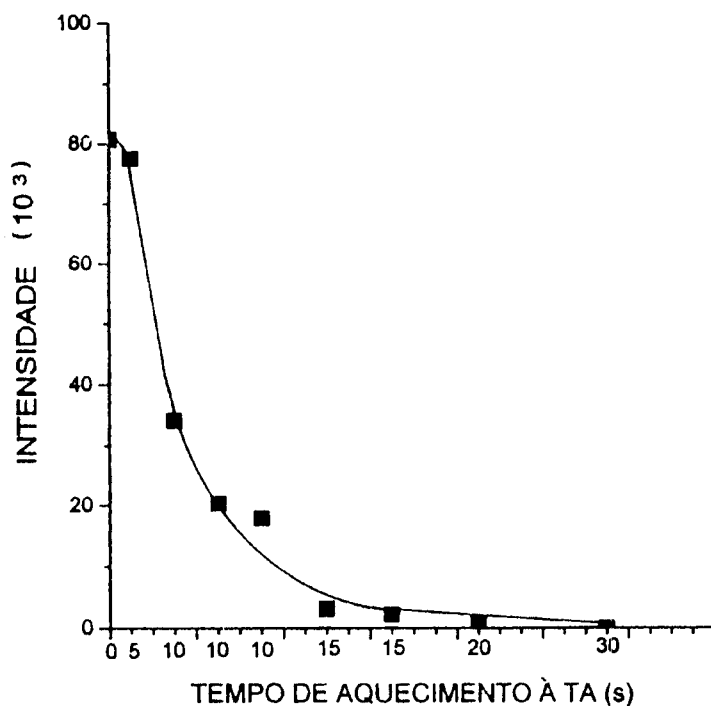


Figura 22 Decaimento térmico dos radicais hidrogênios na amostra da solução aquosa 10% de PVP irradiada na presença de ar. Dose=4,6kGy. $T_{\text{irradiação}} = T_{\text{medida}} = 77\text{K}$

Devido à presença do oxigênio da água [56], verifica-se que o decaimento dos radicais hidrogênio é mais intenso na amostra de PVP do que na solução aquosa 10% de PVP. Para o tempo de aquecimento de 5s e 10s, na amostra de PVP sólido há cerca de 93% de redução dos radicais hidrogênio, enquanto que na amostra da solução aquosa de 10% de PVP, com o mesmo tempo de aquecimento, ocorre uma redução de aproximadamente 58%.

No espectro da solução aquosa 10% de PVP (Figura 20B) além das linhas características dos radicais procedentes da radiólise da água (Figura 20C) há também aquelas características do PVP.

A Figura 23 mostra o espectro do PVP sólido obtido em $3,38 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2} T$ em diferentes tempos de aquecimento. Observa-se a presença de um quinteto com $a = 1,82 \times 10^{-3} T$ referente ao radical representado na Figura 24 como PVP_1 , o qual não sofre alterações em função do aquecimento até a termalização à temperatura ambiente.

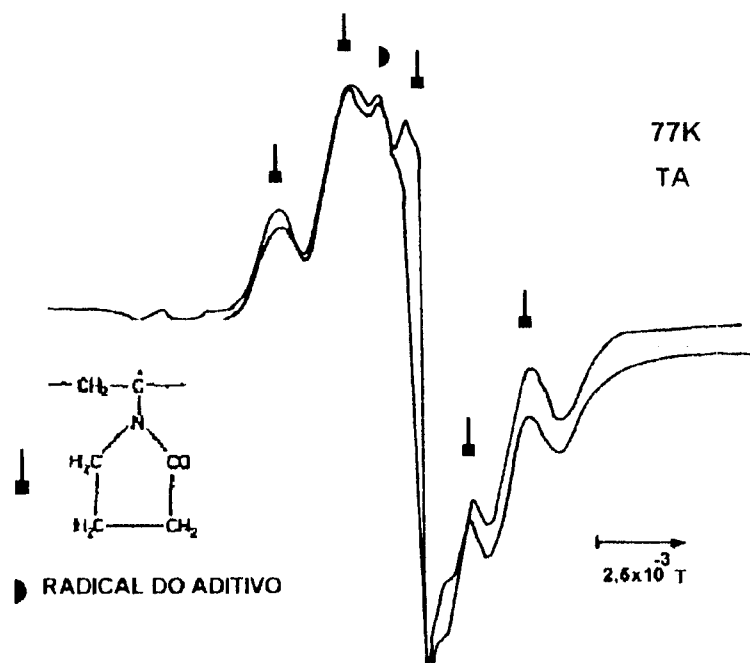


Figura 23 Espectro de RPE do PVP sólido irradiado no vácuo em função do aquecimento à temperatura ambiente. $T_{irradiação} = T_{medida} = 77K$

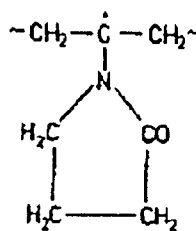
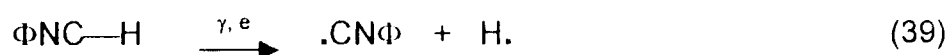


Figura 24 PVP₁.

As cinco linhas são resultantes da interação do elétron, localizado no átomo de C_α, com quatro prótons equivalentes. Monig & Ringsdorf [57] também observaram que o aquecimento até à temperatura ambiente não altera o quinteto e sugeriram que tal fato deve-se à não ocorrência de reações de transferência de radical com o aumento da temperatura. Rosiak et al. [54] por meio da técnica da radiólise de pulso e em solução aquosa, verificaram que a redução da concentração de radicais hidrogênio não compromete a formação do radical PVP₁. Desta forma, no caso do PVP sólido, o qual será representado por ΦNC—H nas Equações seguintes, a formação do radical PVP₁ ocorre, preferencialmente, por meio da interação direta da radiação ionizante (Equação 39).



Mediante o aquecimento até à temperatura ambiente não há uma redução significativa na intensidade do quinteto (Figura 23) enquanto que, simultaneamente, há total redução dos radicais hidrogênio (Figura 21). Isto mostra que quando presentes em amostras sólidas os radicais PVP₁ não se recombinam. Isto pode ser atribuído à pouca mobilidade das macromoléculas no sistema. Também é importante considerar que na ausência de um solvente adequado as macromoléculas não estão esticadas, este fato também pode representar um obstáculo neste tipo de reação.

De acordo com a literatura internacional [57], o quinteto obtido, quando o PVP é submetido à radiação ionizante, tem linhas bem proporcionais (Figura 25) o que não é observado no quinteto obtido neste trabalho (Figura 23). A razão da não proporcionalidade entre as linhas do quinteto da Figura 23 é a sobreposição de um

singlete largo. Tal singlete não é esperado para nenhum tipo de espécie radiolítica que poderia ser formada quando o PVP é irradiado e, não foi observado por nenhum outro pesquisador.

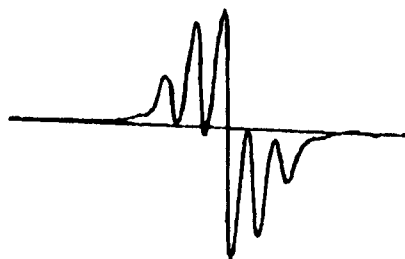


Figura 25 Espectro do PVP obtido por Monig & Ringsdorf [57]

Monig & Ringsdorf [57] observaram um comprometimento na proporcionalidade das cinco linhas características do radical vinilpirrolidona devido à sobreposição de um singlete em virtude da presença do etoxiviniltiometano. Desta forma, associando a informação da literatura com o fato experimental, conclui-se que o PVP utilizado neste trabalho não é puro e, muito provavelmente, tal singlete pertença a algum aditivo, por exemplo, um antioxidante. Não foi possível identificar o radical do aditivo com as técnicas experimentais realizadas.

A Figura 26 mostra o espectro da solução aquosa 10% de PVP obtido em $3,38 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2} T$ e os obtidos em função do aquecimento à temperatura ambiente.

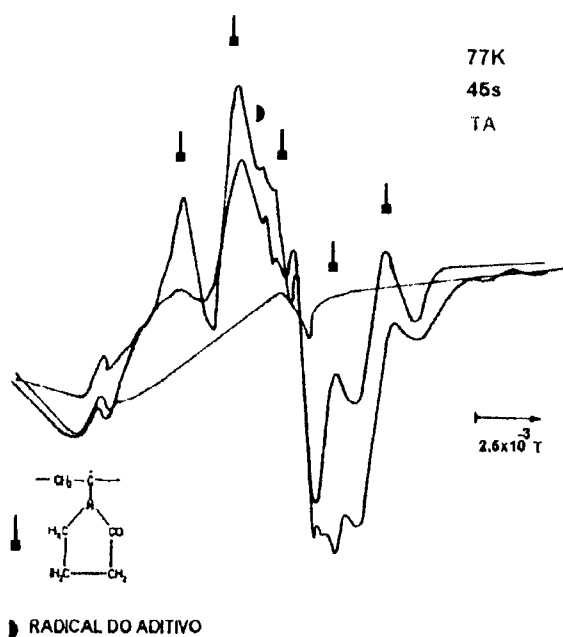
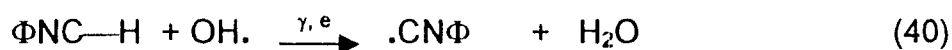


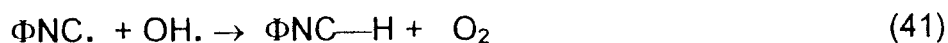
Figura 26 Espectro de RPE da solução aquosa 10% de PVP irradiada no ar em função do aquecimento à temperatura ambiente. $T_{irradiação} = T_{medida} = 77K$

Embora não tão evidente, devido à sobreposição com as linhas características dos produtos da radiólise da água, é possível notar a presença do quinteto referente ao radical PVP_1 . O quinteto torna-se um tanto mais evidente, devido à redução das espécies radiolíticas da água, quando a amostra é submetida aos tempos de aquecimento de 5s + 3x10s + 2x15s + 20s + 30s + 45s. É importante acrescentar que em solução aquosa o radical PVP_1 forma-se, preferencialmente, pela abstração do átomo de hidrogênio pelo $OH\cdot$, que é uma espécie radiolítica proveniente da água (Equação 40) [54,55].



Matheson et al. [58] e outros pesquisadores [54] verificaram que em sistemas aquosos o efeito indireto é predominante para a formação dos macrorradicais, e ocorre, principalmente, por meio do mecanismo proposto na Equação 40. Rosiak [7] calculou o valor do $G_{\text{reticulação}}$ em soluções aquosas de N-vinilpirrolidona e no sistema de N-vinilpirrolidona puro e constatou que em meio aquoso o processo de reticulação é muitas vezes maior do que na amostra pura. Este fato é devido à formação de um maior número de macrorradicais por meio do efeito indireto da radiação.

Contudo, ao contrário do observado na amostra de PVP sólido, o aquecimento até à temperatura ambiente promove o total desaparecimento de todos os radicais (Figura 26). Na solução aquosa há muitas espécies radiolíticas participando em maior número de reações radicalares (Equação 41 e 42) e de reações de reticulação (Equação 43). Outro fato também importante, no que se refere ao decaimento mais intenso das espécies radiolíticas, é que no sistema aquoso as espécies apresentam maior mobilidade do que no sistema sólido, fato este que viabiliza tais reações.



É importante comentar que, no caso da solução aquosa contendo 10% de PVP que foi irradiada na presença de ar, são também esperadas reações entre o oxigênio do ar com as moléculas do meio [59]. Entretanto, Rosiak [7] verificou que a atuação do oxigênio nos mecanismos de polimerização e reticulação em soluções aquosas de monômeros e polímeros, respectivamente, irradiadas na presença de ar não é tão importante, haja vista a formação em grandes quantidades de espécies radiolíticas.

Rosiak et al.[55], por meio da técnica da radiólise de pulso, observaram que em soluções aquosa de PVP irradiadas à temperatura ambiente há também formação do radical representado na Figura 27 como PVP_{II}:

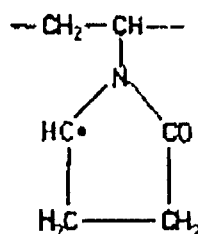


Figura 27 PVP_{II}.

Os autores também observaram que a proporção de formação entre os radicais PVP_I e PVP_{II}, em solução aquosa e à temperatura ambiente, é de 70% e 30%, respectivamente. Nas condições experimentais deste trabalho e por meio da técnica de RPE não foi possível a identificação do radical PVP_{II}.

4.1.5 MEMBRANA

A Figura 28 mostra o espectro obtido a 77K quando a membrana, constituída por 6% de PVP/1% de SEO/0,4% de ágar/92,6% de água, foi irradiada com uma dose de 4,6kGy. Verifica-se a presença do duplete com $a=5,05 \times 10^{-2} \text{T}$ característico dos radicais hidrogênio os quais têm procedência não só do sistema aquoso como também dos demais componentes, conforme já discutido anteriormente. A Figura 29, que foi obtida da Tabela 9, mostra o decaimento dos radicais hidrogênio quando a membrana foi submetida aos tempos de aquecimento 4x5s + 3x8s + 10s + 15s + 20s + 40s.

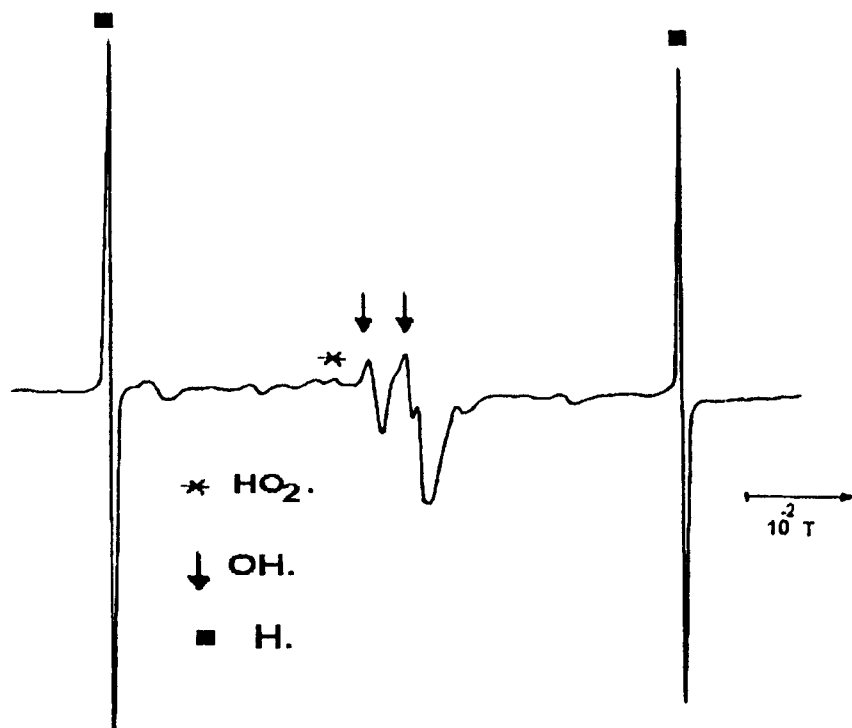


Figura 28 Espectro de RPE da membrana irradiada na presença de ar (6% de PVP/1% de SEO/0,4% de ágar).

Tabela 9 Intensidade da linha do radical hidrogênio (10^3) em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente (T_{TA}).

T_{TA} (s)	Membrana
0	73,24
5	72,08
5	70,92
5	70,63
5	65,40
8	49,55
8	21,75
8	15,69
10	9,89
12	2,23
15	0,59
20	0,18
40	0,00

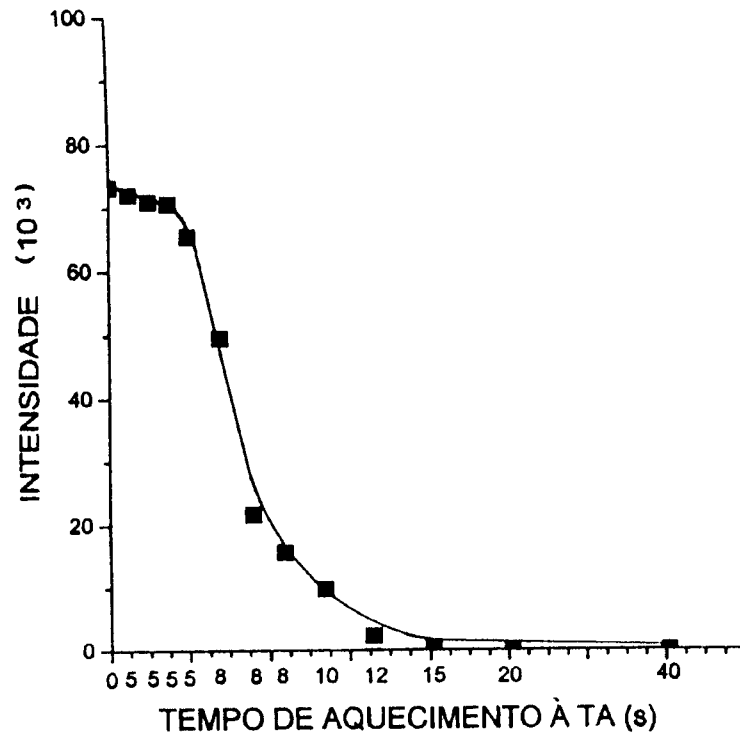


Figura 29 Decaimento dos radicais hidrogênicos da membrana irradiada na presença de ar. Dose=4,6kGy. $T_{\text{irradiação}}=T_{\text{medida}}=77\text{K}$

Nota-se que devido à presença de água o decaimento dos radicais hidrogênio na membrana não é tão intenso como o observado nas amostras de ágar sólido, PVP sólido e SEO líquido.

Além dos radicais hidrogênio há também, na Figura 28, as linhas características dos radicais hidroxila e hidroperoxila que são procedentes do sistema aquoso, como também há linhas que podem ser referentes aos radicais dos solutos (PVP, SEO e ágar).

Com o intuito de identificar as linhas características dos radicais dos solutos, foram obtidos os espectros da membrana em $3,38 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2} T$, em função do aquecimento à temperatura ambiente (Figura 30).

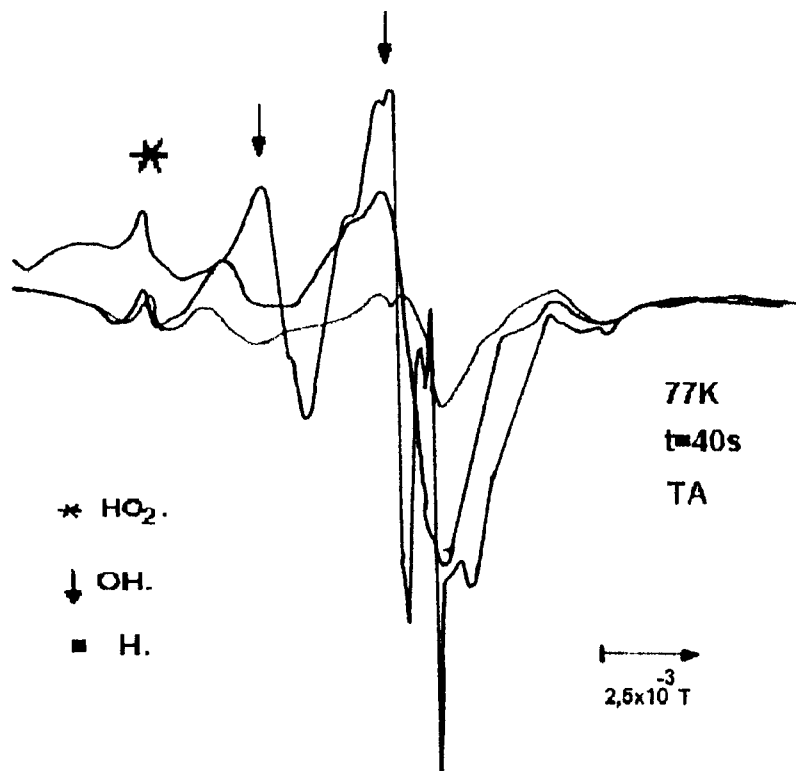


Figura 30 Decaimento dos radicais da membrana em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente. $T_{\text{irradiação}}=T_{\text{medida}}=77\text{K}$

Observa-se que a 77K há predominância do espectro da água. Após a membrana ter sido submetida aos tempos de aquecimento 4x5s + 3x8s + 10s +12s +15s + 20s + 40s houve um relativo decaimento dos radicais hidroxila e hidropoxila assim como de outras espécies ainda não identificadas. Com a termalização da amostra à temperatura ambiente há, praticamente, total decaimento de todas as espécies radiolíticas.

Com o objetivo de identificar os conjuntos de linhas dos radicais poliméricos no espectro da membrana foi realizada a subtração do espectro da água do espectro da membrana, ambos a 77K (Figura 31).

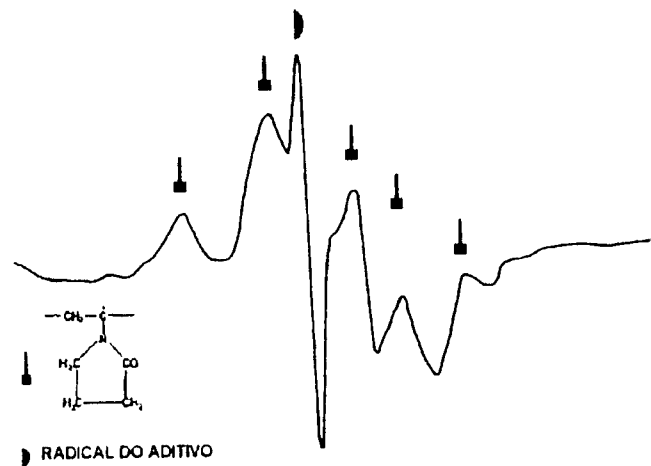


Figura 31 Formação do radical PVP₁: (espectro da membrana – espectro da água).

Nota-se claramente um conjunto de cinco linhas $a=1,8 \times 10^{-3} \text{T}$ referente ao radical PVP₁. Há também a presença de um singlete na região do campo magnético de $3,37 \times 10^{-1} \text{T}$ que é a mesma em que se observa o singlete na amostra de PVP sólido (Figura 23) e na solução aquosa 10% de PVP (Figura 26). Cabe ressaltar que os dois singletes observados tanto na amostra do SEO líquido (Figura 16) como na solução 10% de SEO (Figura 19) aparecem na região do campo magnético de $3,36 \times 10^{-1} \text{T}$ e $3,38 \times 10^{-1} \text{T}$, respectivamente. Muito embora o singlete referente aos radicais do ágar (Figura 9) apareça em um campo de $3,37 \times 10^{-1} \text{T}$ este é tipicamente largo, $L_{1/2}=9 \times 10^{-4} \text{T}$, enquanto que o singlete observado na Figura 31 tem largura de linha igual a $2,7 \times 10^{-4} \text{T}$.

A Figura 31 evidencia a presença do radical do PVP. Este fato não implica que não tenham sido formados os radicais do SEO e do ágar após a subtração, até porque já foi verificado que tanto o copolímero como o polissacarídeo formam produtos radiolíticos e o PVP encontra-se em maior concentração.

O não aparecimento do singlete característico dos radicais do ágar em função do aquecimento da membrana (Figura 30) é devido ao ágar reagir preferencialmente com as espécies radiolíticas da água, conforme discutido na Figura 11. Por outro lado, no caso do SEO, em solução aquosa (Figura 19), foi observado que após os tempos de aquecimento de $2 \times 5 \text{s} + 5 \times 10 \text{s} + 3 \times 15 \text{s} + 20 \text{s} + 30 \text{s}$ ainda permanecem os conjuntos de linhas dos radicais: $\sim(\text{CH}_2)\text{SiO}\sim$ e $\cdot\text{CH}_2\sim$ (tripleto), $\cdot\text{SiO}\sim$, $\cdot\text{OSi}\sim$ e $\cdot\text{OCH}_2\sim$ (singlete). Com mais 15s de aquecimento, houve o total desaparecimento dos radicais $\sim(\text{CH}_2)\text{SiO}\sim$ e $\cdot\text{CH}_2\sim$ mas ainda permaneceram os radicais $\cdot\text{SiO}\sim$, $\cdot\text{OSi}\sim$ e $\cdot\text{OCH}_2\sim$. Com estes resultados, era de se esperar que com os

tempos de aquecimento de 4x5s + 3x8s + 10s + 12s + 15s + 20s + 40s (Figura 30) que a membrana foi submetida, fosse possível observar, pelo menos, estes últimos radicais do SEO o que não aconteceu. Isto mostra que os radicais do copolímero também reagem com os radicais $PVP_{1\cdot}$.

Na membrana os radicais do ágar reagem preferencialmente com as espécies radiolíticas da água e os radicais do SEO reagem entre si e com o radical do PVP.

4.2 A INTERAÇÃO QUÍMICA DO SEO

4.2.1 O SEO NO GEL

A análise por infravermelho é bastante eficiente para investigar a presença de grupos funcionais em um sistema. Neste trabalho foi utilizada a espectroscopia FT-IR-PAS pois para a sua utilização não há restrições quanto às condições da amostra (pó, líquido, filme, transparência, opacidade, etc.), uma vez que os espectros são obtidos por meio da detecção de ondas acústicas geradas pelo calor ejetado da amostra à medida que é feita a varredura com raios infravermelho [60,61].

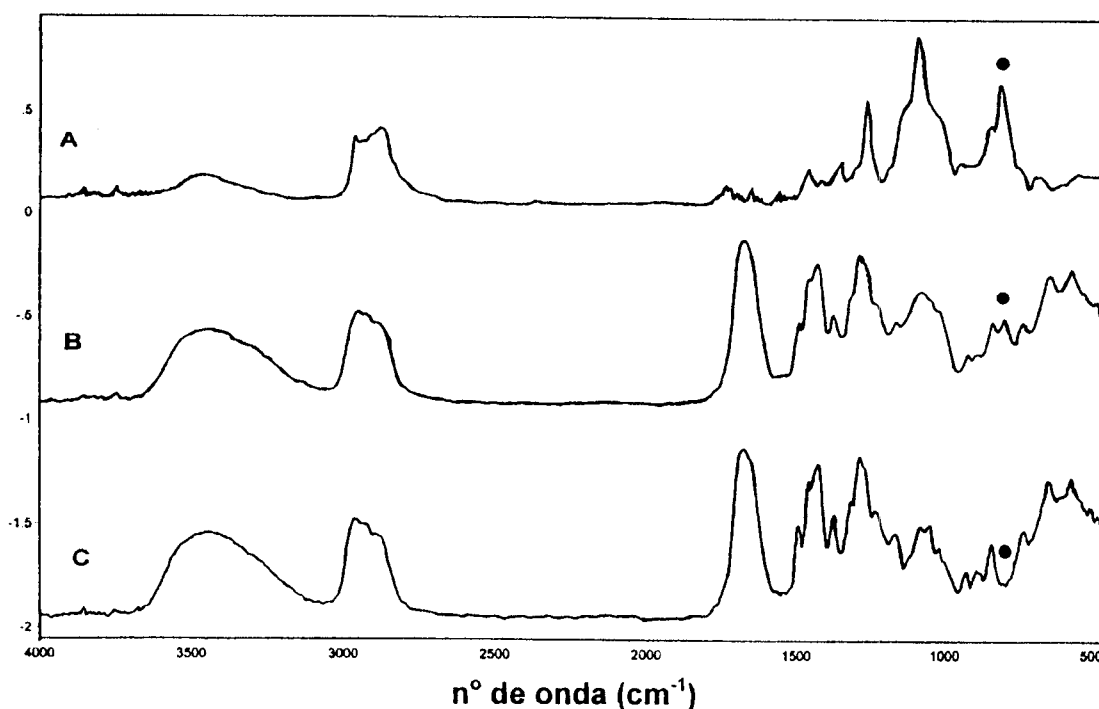


Figura 32 Espectros FT-IR-PAS: **A)** SEO não irradiado **B)** Gel da membrana com 6%PVP/0,4%ágar/1,5%SEO **C)** Gel da membrana com 6%PVP/0,4% ágar. Dose=25kGy.

A Figura 32 mostra o espectro de IV do SEO não irradiado e dos géis obtidos de membranas irradiadas no acelerador de elétrons à temperatura ambiente com dose de 25kGy. O espectro da Figura 32A refere-se à amostra de SEO não irradiada enquanto que os espectros das Figuras 32B e C são correspondentes aos géis obtidos de membranas formuladas com 6% de PVP, 0,4% de ágar na presença de 1,5% de SEO e na ausência do copolímero, respectivamente. Os espectros B e C são bastante semelhantes pois a composição básica do gel é PVP. Entretanto, no espectro B há uma banda fraca em 807cm^{-1} que é característica do grupo SiCH_3 [62] também presente no espectro A e não é observada no espectro C. Este fato evidencia a interação química do copolímero com as moléculas de PVP.

A técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) [63,64] permite identificar e quantificar elementos presentes em uma amostra. Por meio da análise de Si pela técnica de EDXRF, a Figura 33, obtida da Tabela 10, mostra a porcentagem de Si no gel em função da concentração de SEO em membranas constituídas por 6% de PVP/0,4% de ágar, irradiadas com feixes de elétrons com dose de 25kGy. Verifica-se que até a concentração de SEO investigada de 2,0%, a porcentagem de silício aumenta linearmente com o aumento da porcentagem do copolímero na membrana.

Tabela 10 Concentração de silício na membrana

% de SEO na membrana	% de Si no gel
0	0
0,5	0,137
1,5	0,346
2,0	0,603

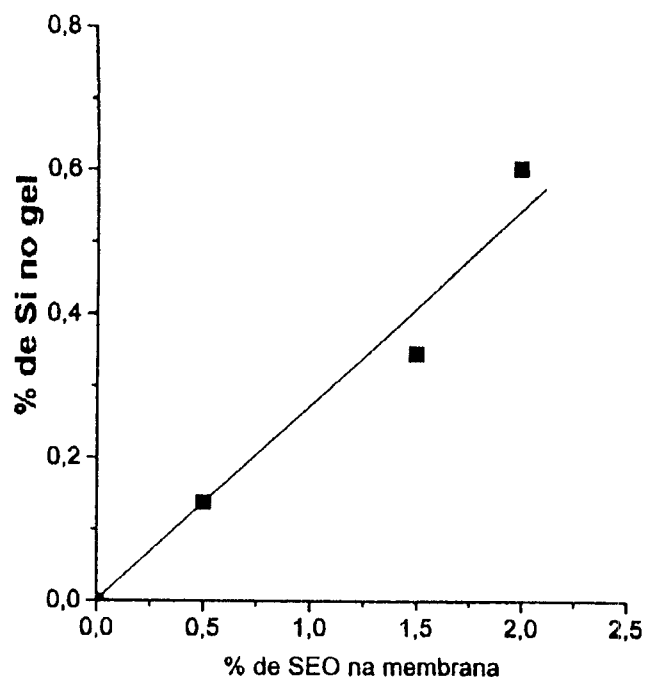


Figura 33 Interação química do silício no gel de membranas (6% PVP/0,4% ágar) irradiadas com elétrons (25kGy).

Um aumento de 100% de SEO na membrana, de 0,5% a 1,0%, promove um aumento de cerca de 90% de Si no gel, de 0,137% a 0,261%. Um aumento de mais 100% de SEO na membrana, de 1,0% a 2,0%, há um aumento de aproximadamente 110% de Si no gel, de 0,261% a 0,548%.

As propriedades dinâmico-mecânicas de um material são avaliadas a partir de sua deformação durante a aplicação de tensões oscilatórias de pequenas amplitudes. O DMA detecta essencialmente as mudanças no estado de movimento molecular de um sólido ou líquido viscoelástico. É a técnica mais eficiente para estudar os efeitos da estrutura molecular [65]. Por meio da deformação de um material durante a aplicação das tensões oscilatórias obtém-se dois módulos: a) módulo de armazenamento (E'), energia armazenada temporariamente e recuperada no final de cada ciclo que está relacionado com a elasticidade do material; b) módulo de perda (E''), energia que será mecanicamente perdida e convertida na forma de calor. Quanto maiores o E' e o E'' menor a deformação que um material sofre quando submetido a uma tensão [66, 67, 68].

As Figuras 34 e 35 mostram o comportamento dinâmico-mecânico de géis obtidos de membranas formuladas com 6% de PVP/0,4% de ágar na ausência e na presença de 2,5% de SEO, respectivamente:

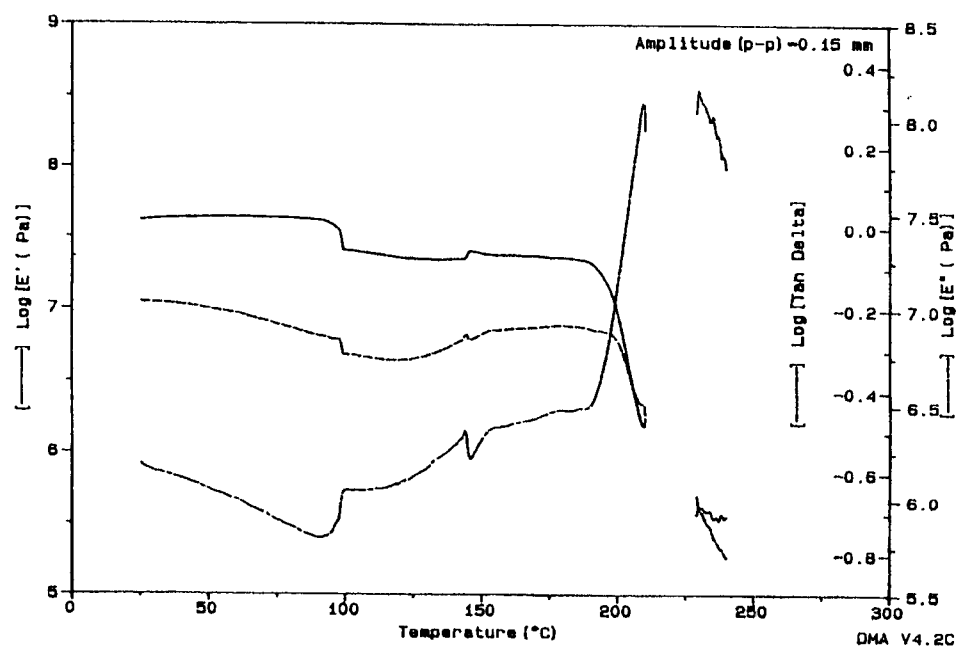


Figura 34 Análise de DMA do gel de uma membrana (6% PVP/0,4% ágar), irradiada com elétrons (25kGy).

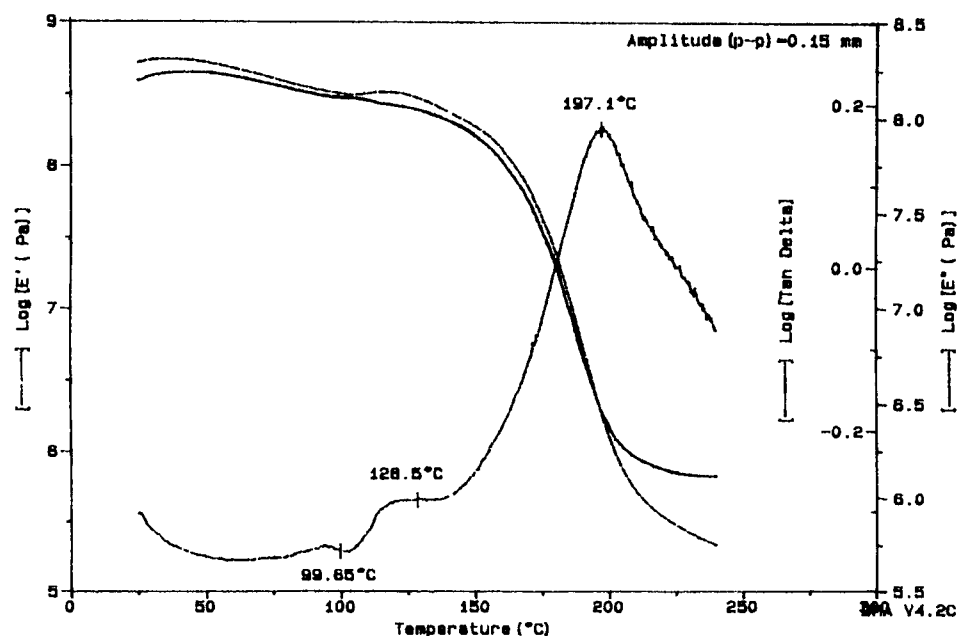


Figura 35 Análise de DMA do gel de uma membrana (6% PVP/0,4% ágar/2,5% SEO), irradiada com elétrons (25kGy).

Observa-se que quando o gel obtido da membrana formulada na presença de 2,5% de SEO (Figura 35) foi submetido a uma deformação oscilatória no intervalo de temperatura de 25°C-250°C apresentou E' e E'' maiores do que os do gel obtido da membrana formulada na ausência de SEO (Figura 34) e submetido as mesmas condições. Outro fato importante é que em torno de 200°C o gel sem SEO

rompeu-se o que não ocorreu no gel com SEO. Tais resultados mostram que a presença do SEO torna o gel mais resistente à deformação como consequência do aumento do grau de reticulação na membrana.

As Figuras 36 e 37 apresentam, respectivamente, micrografias das áreas fraturadas de géis intumescidos em água obtidos de membranas formuladas com 6% de PVP/0,4% de ágar na ausência e na presença de 2,5% de SEO.

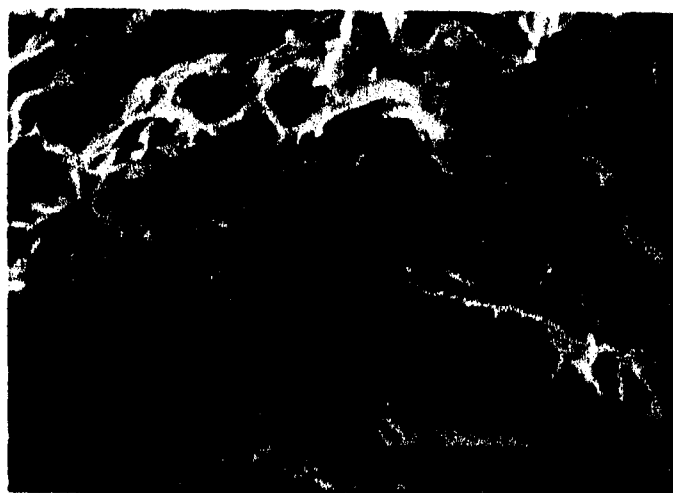


Figura 36 Micrografia do gel obtido da membrana constituída por 6% de PVP/0,4% de ágar, irradiada com elétrons (25kGy). Intumescimento em água. (x1500)

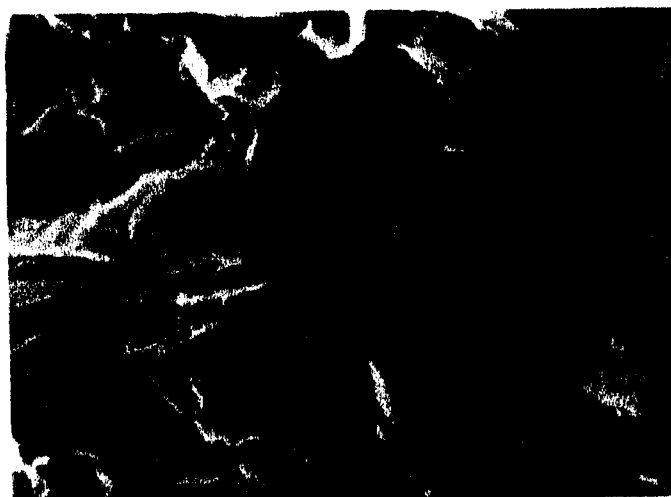


Figura 37 Micrografia do gel obtido da membrana constituída por 6% de PVP/0,4% de ágar/2,5% de SEO, irradiada com elétrons (25kGy). Intumescimento em água. (x1500)

O MEV é muito sensível para reproduzir imagens da superfície de um material e por esta razão é apropriado para avaliação da miscibilidade entre polímeros [69, 70] que é um dos fatores importante na morfologia de um material. Não são observadas segregações no gel obtido da membrana formulada na presença de SEO (Figura 37), o que mostra que o copolímero forma uma mistura homogênea com a

amostra PVP/ágar. A semelhança entre as micrografias dos géis obtidos das membranas formuladas na ausência e na presença de SEO é devido ao fato da participação do copolímero ser essencialmente no processo de reticulação o que não é possível de se observar na técnica de microscopia eletrônica de varredura [71].

Devido à propriedade de expansão da água quando congelada e, portanto, a possibilidade de tal evento interferir na investigação morfológica, foram obtidas micrografias de géis procedentes das membranas formuladas com 6% de PVP/0,4% de ágar na ausência e na presença de 2,5% de SEO intumescidos em etanol, conforme mostram as Figuras 38 e 39, respectivamente:

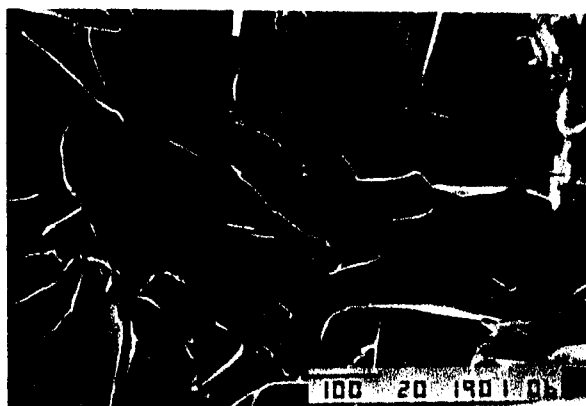


Figura 38 Micrografia do gel obtido da membrana (6% PVP/0,4% ágar), irradiada com elétrons (25kGy). Intumescimento em etanol. (x150)

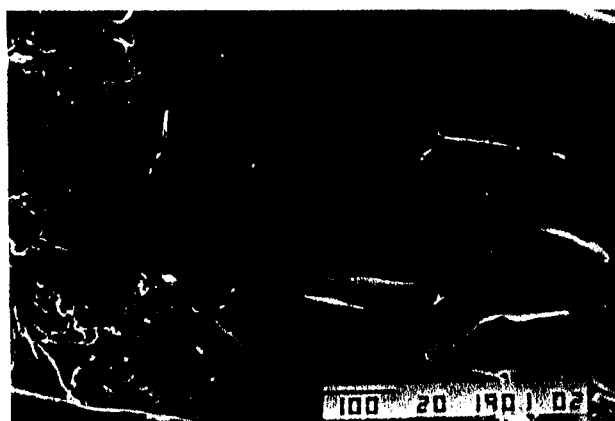


Figura 39 Micrografia do gel obtido da membrana (6% PVP/0,4% ágar/2,5% SEO), irradiada com elétrons (25kGy). Intumescimento em etanol. (x150)

As áreas resultantes dos géis intumescidos em álcool mostram-se mais compactadas do que aquelas dos géis intumescidos em água (Figuras 36 e 37). Isto pode ser devido ao intumescimento em álcool não ser tão eficiente quanto em água, por conta da afinidade solvente/soluto, ou porque em meio aquoso, houve ruptura de ligações químicas como consequência da expansão da água. Todavia, com o

intumescimento em álcool (Figuras 38 e 39), também não se observam alterações morfológicas na superfície do gel obtido da membrana formulada na presença de SEO.

Com os resultados obtidos das técnicas já citadas, conclui-se que a presença de SEO na membrana favorece o aumento do grau de reticulação.

4.2.2 RETICULAÇÃO

O processo de reticulação pode ser do tipo intra ou intermolecular [31, 72]. A reticulação intramolecular é a recombinação entre sítios radicalares em uma mesma macromolécula. Este tipo de interação não altera a massa molar mas torna a rede mais compactada [30, 72]. A reticulação intermolecular, por sua vez, ocorre entre radicais em diferentes moléculas poliméricas e altera a massa molar, assim como, torna a rede mais compactada [30, 72]. As análises da porcentagem de gel e de intumescimento são bastante eficientes para investigar a ocorrência destes tipos de interações. A análise de porcentagem de gel está relacionada com as reticulações intermoleculares enquanto que a de intumescimento se relaciona com as reticulações intramoleculares.

A Figura 40, obtida da Tabela 11, mostra o comportamento da porcentagem de gel em função da dose de irradiação de membranas constituídas somente por 6% de PVP e 0,4% de ágar.

Tabela 11 Porcentagem de gel em função da dose em membranas (6% PVP/0,4% ágar) irradiadas com elétrons (25kGy)

Dose (kGy)	% de gel
10	5,0
20	5,9
30	6,3
40	6,6
50	6,7

A porcentagem de gel é calculada a partir da pesagem de géis que são obtidos por meio da remoção, através da passagem de um solvente adequado pela amostra, de materiais não reticulados. Entende-se por solvente adequado aquele que é capaz de solubilizar as frações que não estão ligadas quimicamente no sistema. Desta forma, o aumento da porcentagem de gel implica no aumento de ligações químicas entre as moléculas.

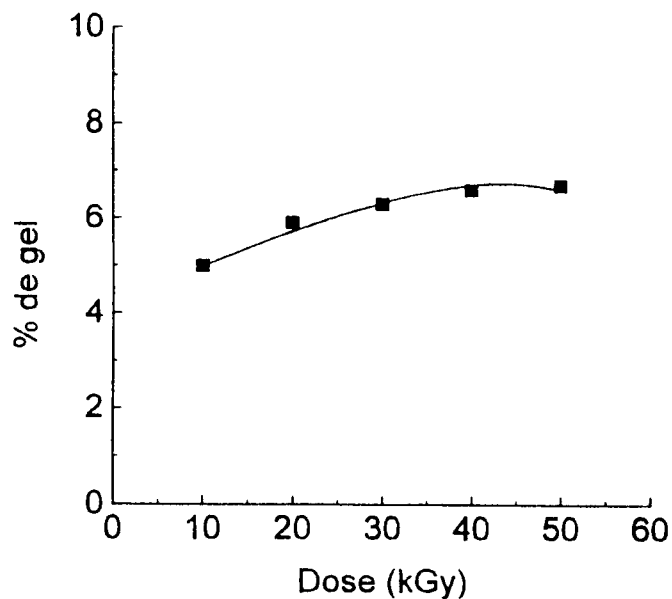


Figura 40 Efeito da dose na porcentagem de gel de membranas (6% PVP/0,4% ágar), irradiadas com elétrons (25kGy).

Verifica-se na Figura 40 que o aumento da dose promove um aumento na porcentagem de gel. O aumento da quantidade de energia transferida para o sistema induz a formação de um maior número de macrorradicais o que intensifica as reações de reticulação. Verifica-se também que acima de 25kGy não há um aumento significativo da porcentagem de gel, ou seja, no intervalo de dose de 25-50kGy houve apenas um aumento de cerca de 9%. Isto mostra que não há vantagens em utilizar doses superiores a 25kGy para promover o aumento do grau de reticulação entre as macromoléculas de PVP.

A análise de intumescimento é uma técnica mais intimamente relacionada com a compactação da rede polimérica que é uma consequência do aumento da densidade de reticulação. A Figura 41, obtida da Tabela 12, mostra a porcentagem de intumescimento em função da dose de irradiação de membranas constituídas por 6% de PVP/0,4% de ágar irradiadas com feixe de elétrons.

Tabela 12 Porcentagem de intumescimento de membranas (6% PVP/0,4% ágar) em função da dose, irradiadas com elétrons (25kGy).

Dose (kGy)	% de intumescimento
10	1889
20	1706
30	1337
40	1123
50	1072

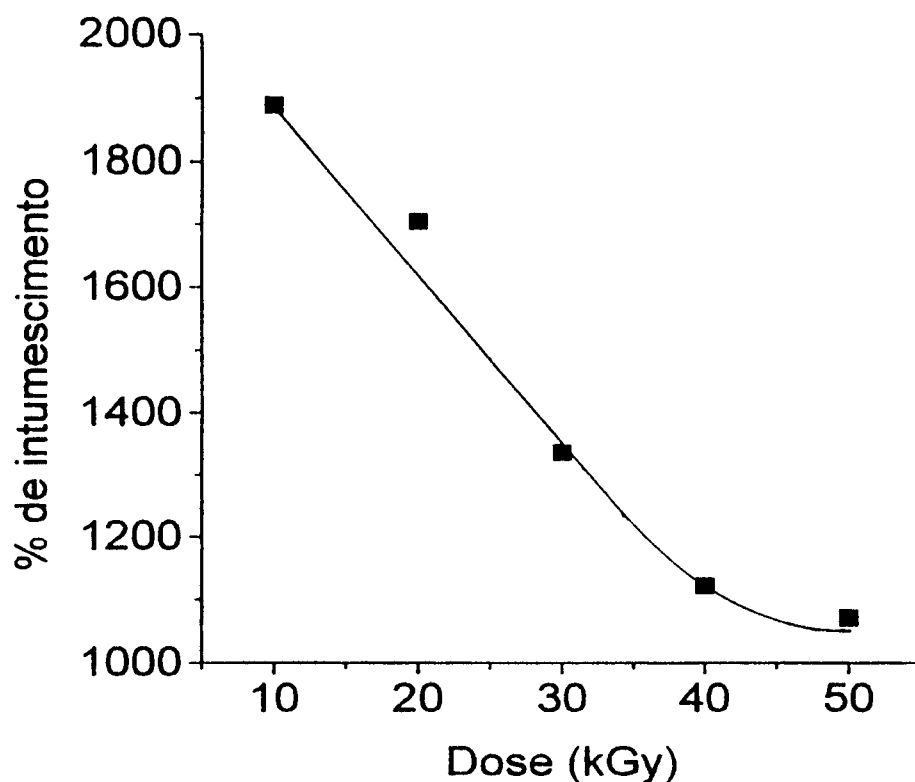


Figura 41 Efeito da dose na porcentagem de intumescimento de membranas (6% PVP/0,4% ágar) irradiadas com elétrons (25kGy).

Verifica-se que o intumescimento diminui com o aumento da dose. A diminuição do intumescimento indica que o material torna-se mais compacto devido ao aumento do número de macrorradicais e das ligações químicas entre tais espécies em função do aumento da quantidade de energia transferida para o sistema. Chapiro e Legris [6] verificaram que o aumento da dose promove uma diminuição da fração solúvel de membranas constituídas por diferentes concentrações de PVP K-90.

Um dos fatores mais importantes que afetam a reticulação em soluções poliméricas é a concentração. O aumento da concentração de moléculas promove a proximidade das macromoléculas o que viabiliza a reticulação intermolecular [26].

As Figuras 42 e 43, obtidas da Tabela 13, mostram o comportamento da porcentagem de gel e do intumescimento, respectivamente, de membranas constituídas por 0,4% de ágar e diferentes concentrações de PVP.

Tabela 13 Porcentagem de gel e de intumescimento de membranas contendo 0,4% de ágar, irradiadas com elétrons, em função da concentração de PVP.

Concentração de PVP (%)	Porcentagem de gel	Porcentagem de intumescimento
2	2,3	2775
4	3,4	2250
6	5,5	2400
8	6,9	-
10	8,5	1963
13	10,5	1934
15	12,0	1910
20	16,0	1838
30	23,0	1800

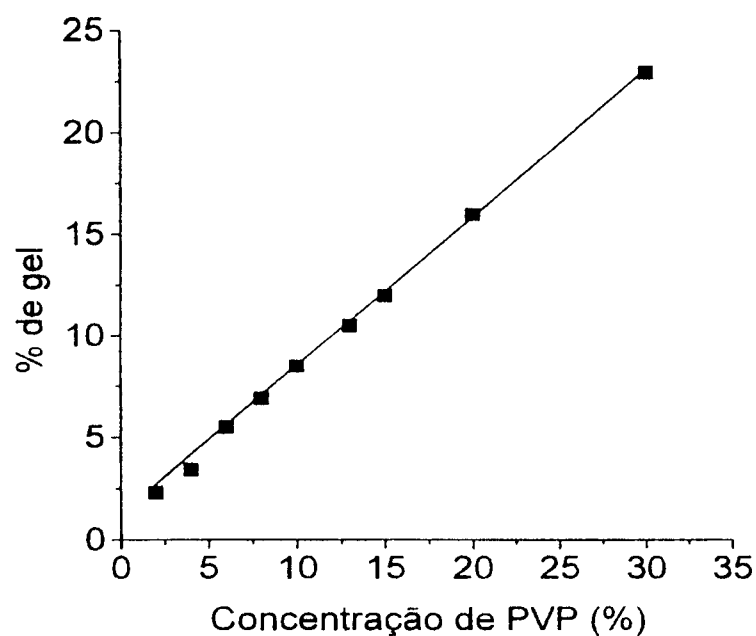


Figura 42 Efeito da concentração de PVP na porcentagem de gel de membranas contendo 0,4% de ágar e irradiadas com elétrons (25kGy).

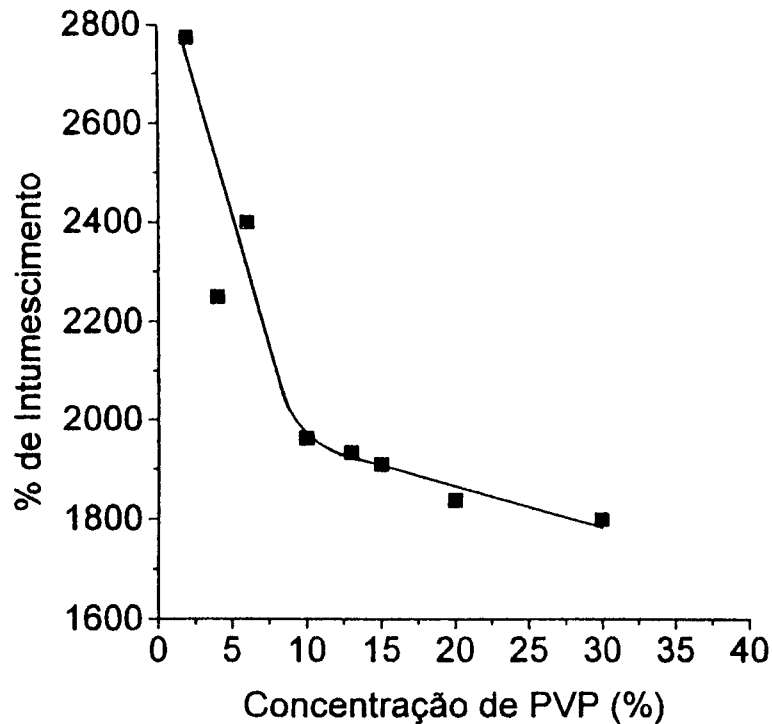


Figura 43 Efeito da concentração de PVP na porcentagem de intumescimento de membranas contendo 0,4% de ágar e irradiadas com elétrons (25kGy).

A Figura 42 mostra que a porcentagem de gel aumenta linearmente com a concentração de PVP. Isto mostra que as reticulações intermoleculares aumentam proporcionalmente com as macromoléculas. Na Figura 43 nota-se que a porcentagem de intumescimento diminui com o aumento da concentração de PVP devido ao fato da rede tornar-se mais compacta. Até 8,5% de PVP há um decréscimo linear do intumescimento como consequência do aumento das interações inter e intramoleculares. Em concentrações superiores o intumescimento ainda diminui, porém menos acentuadamente. Pode ser que com o aumento da concentração de PVP, maior que 8,5%, a concentração das espécies radiolíticas da água diminui tornando o efeito indireto da radiação menos eficiente [4].

A Figura 44, obtida da Tabela 14, mostra o efeito da concentração de SEO na porcentagem de gel de membranas constituídas por 2%, 6% e 10% de PVP, todas na presença de 0,4% de ágar e irradiadas com elétrons com dose de 25kGy.

Tabela 14 Porcentagem de gel em função da concentração de SEO em membranas (Δ PVP/0,4% ágar) irradiadas com elétrons (25kGy).

% de SEO na membrana	Porcentagem de Gel		
	2% de PVP	6% de PVP	10% de PVP
0	2,3	5,3	8,1
0,1	2,0	5,1	-
0,3	2,2	-	-
0,5	2,2	5,4	8,4
1,0	2,2	5,8	8,8
1,5	-	6,1	8,6
2,5	2,3	6,5	8,9
3,5	2,4	6,5	8,9
4,5	2,4	6,2	8,6
5,5	-	5,8	-
6,5	-	4,4	8,7
8,0	-	-	7,7
10,0	-	-	5,0

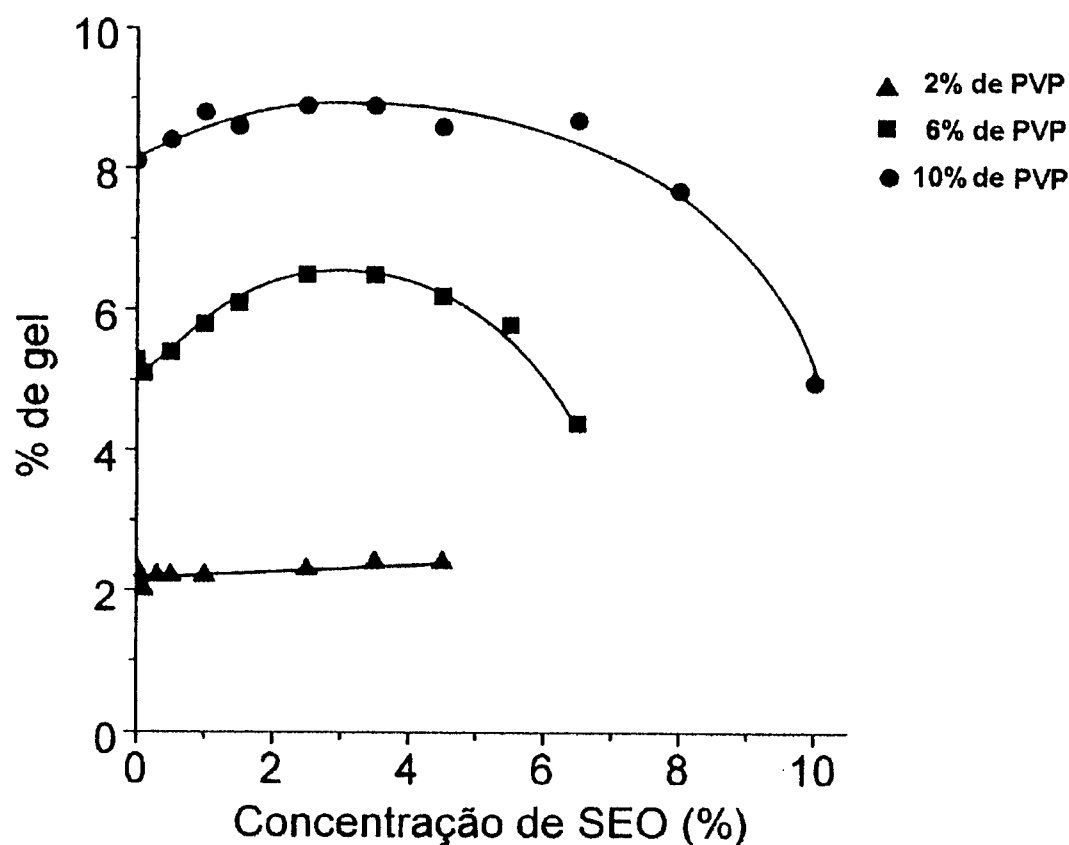


Figura 44 Efeito da concentração de SEO em membranas PVP (2%, 6% e 10%)/0,4% de ágar irradiadas com elétrons (25kGy).

A porcentagem de gel das membranas formuladas na ausência de SEO aumenta com o aumento da concentração de PVP. Nas amostras com maior

concentração de PVP as interações intermoleculares são mais eficientes, uma vez que as macromoléculas encontram-se mais próximas umas das outras.

A Figura 45, obtida da Tabela 15, mostra o efeito da concentração de SEO na porcentagem de intumescimento de géis obtidos de membranas constituídas por diferentes concentrações de PVP (2%, 6% e 10%).

Tabela 15 Porcentagem de intumescimento em função da concentração de SEO de membranas (Δ PVP/0,4% ágar), irradiadas com feixes de elétrons (25kGy)

% de SEO na membrana	Porcentagem de Intumescimento		
	2% de PVP	6% de PVP	10% de PVP
0	2775	2400	2088
0,1	1405	-	-
0,3	1137	-	-
0,5	967	-	1977
1,0	883	1340	-
1,5	962	1113	1712
2,0	-	903	-
2,5	-	829	1715
3,5	1033	-	1855
4,5	-	-	1927
5,5	-	1135	-
6,5	-	1450	2180

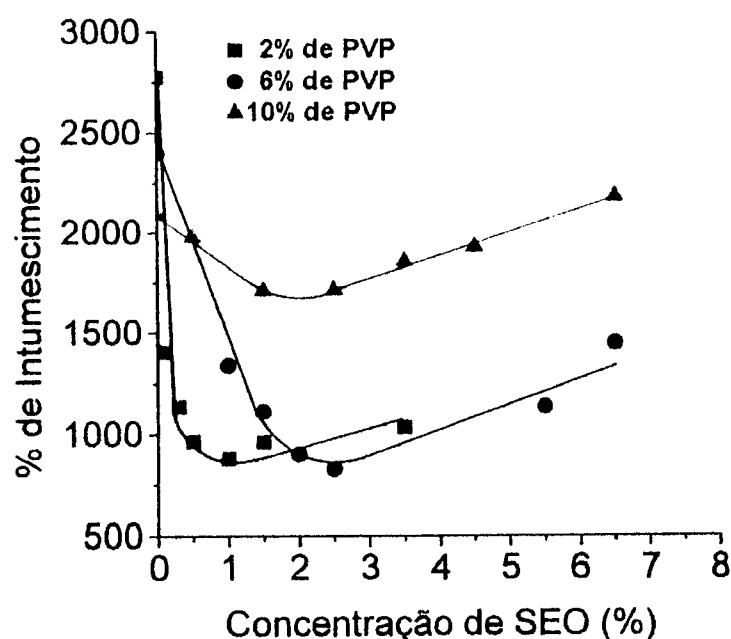


Figura 45 Efeito da concentração de SEO na porcentagem de intumescimento de géis de membranas de PVP (2%, 6% e 10%)/0,4% de ágar, irradiadas com elétrons (25kGy).

A porcentagem de intumescimento dos géis de membranas formuladas na ausência de SEO diminui com o aumento da concentração de PVP. Quanto maior a concentração do polímero maior a eficiência do processo de reticulação inter e intramolecular.

A porcentagem de gel de membranas constituídas por 2% de PVP é praticamente constante em função da variação da concentração de SEO (Figura 44). Pelo fato da solução ser bastante diluída ocorrem, preferencialmente, reticulações intramoleculares [4], pois as macromoléculas de PVP estão mais distantes uma das outras o que dificulta as interações intermoleculares (Figura 46). Isto pode ser confirmado por meio do decréscimo da porcentagem de intumescimento (Figura 45), que foi de 65%, de 2775% a 967%, com até 0,5% de SEO.

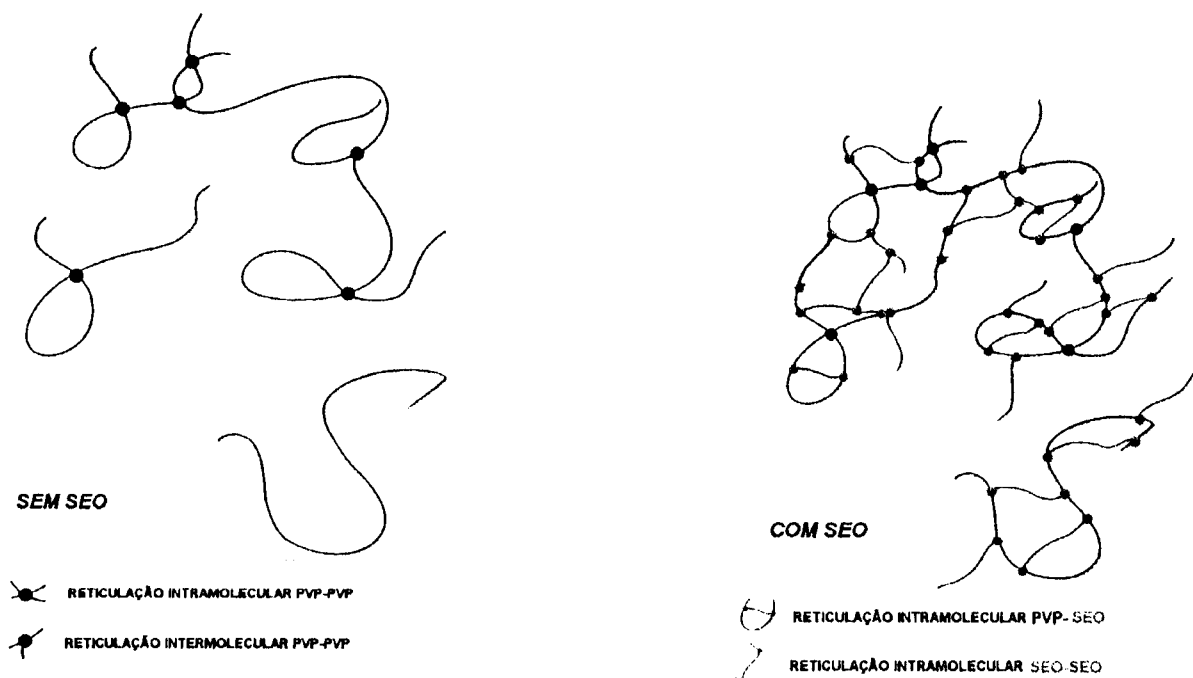


Figura 46 Modelo de interações moleculares em membranas com 2% PVP/0,4% ágar/0,5% SEO .

Em concentrações maiores que 0,5% de SEO a porcentagem de intumescimento não mais diminui. Pode ser que os radicais de SEO se recombinem com mais frequência (Equações 25 e 29-37) comprometendo a participação do copolímero no processo de reticulação intramolecular. Mas, cabe salientar que, ainda assim, os géis com SEO intumescem menos do que aquele sem o copolímero. Entretanto, em concentrações de SEO superiores a 3% não foi possível obter membranas o que indica que o copolímero impediu as poucas reticulações intermoleculares.

Por outro lado, na presença de 6% e 10% de PVP observa-se o aumento da porcentagem de gel com o aumento da concentração de SEO até um máximo, seguido de um decréscimo (Figura 44). Na amostra com 6% de PVP a porcentagem de gel aumentou de 30%, de 5,0% a 6,5%, com até 2,5% de SEO. Ao passo que na amostra com 10% de PVP o aumento foi cerca de 10%, de 8,1% a 8,9%, com aproximadamente 2,5% de SEO. A eficiência do SEO como co-reticulador é maior em membranas com 6% de PVP. As reações de reticulação dependem da concentração de PVP. Conforme discutido anteriormente, como a concentração de macromoléculas de PVP nestas duas amostras é maior e estão mais próximas umas das outras, há não só a recombinação entre os macrorradicais de PVP como também as interações intermoleculares do tipo ponte polimérica com SEO. É interessante observar que em 6% de PVP, de 0-1,5% de SEO, há uma linearidade na porcentagem de gel, indicando que o copolímero favorece a reticulação do PVP. Em concentrações acima de 1,5%, as moléculas de SEO começam a impedir fisicamente o processo de reticulação intermolecular de tal forma que a partir de 6% de SEO a porcentagem de gel é menor do que na sua ausência. O mesmo fenômeno se observa para membranas com 10% de PVP, apenas que a eficiência do SEO no aumento da reticulação é menor e com cerca de 7,5% de SEO é suficiente para diminuir a porcentagem de gel abaixo da porcentagem de gel da membrana sem o copolímero.

Nos ensaios de intumescimento (Figura 45) verifica-se que o comportamento do SEO é semelhante na reticulação intramolecular. No sistema com 6% de PVP a redução de intumescimento foi de 65%, de 2400% a 829%, com até 2,5% de SEO, enquanto que no sistema com 10% de PVP o intumescimento reduziu cerca de 18%, de 2088% a 1715%, com até 2,5% do copolímero. Novamente observa-se uma linearidade na porcentagem de intumescimento entre 0-1,5% de SEO, tanto em 6% como em 10% de PVP. Em concentrações superiores as moléculas do copolímero começam a reagir preferencialmente entre si diminuindo a sua participação na reticulação intramolecular.

A Figura 47 representa um modelo de interações inter e intramoleculares em membranas mais concentradas.

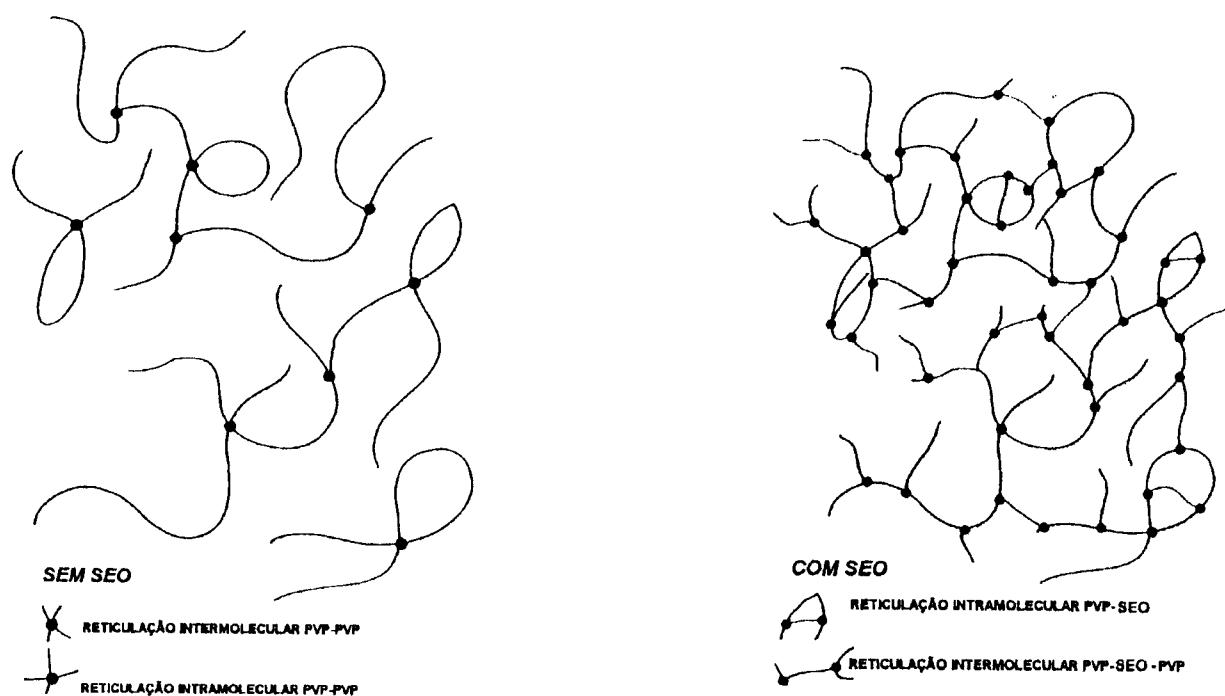


Figura 47 Modelo de interações moleculares em membranas com 6% e 10% de PVP/0,4% de ágar/2,5% de SEO.

Rosiak [7] cita que quando o ágar é submetido à radiação ionizante sofre degradação e que não participa do processo de reticulação em membranas constituídas por PVP e polietileno glicol. Nisizawa & Hirano [44] e Nisizawa [45, 46] verificaram, por diferentes técnicas, que quando o ágar sólido é irradiado ocorre cisão. Mas observaram que quando submete-se o ágar sólido à radiação com dose constante e preparam-se soluções aquosas após diferentes tempos da irradiação, há aumento do grau de reticulação. Portanto, na tentativa de determinar a participação do ágar no sistema PVP/SEO foram realizados ensaios de FT-IR-PAS. A Figura 48 mostra a comparação entre os espectros de FT-IR-PAS de uma amostra de ágar não irradiada (A), de PVP não irradiada (B) e de um gel obtido de uma membrana constituída somente por 6% de PVP e 0,4% de ágar (C).

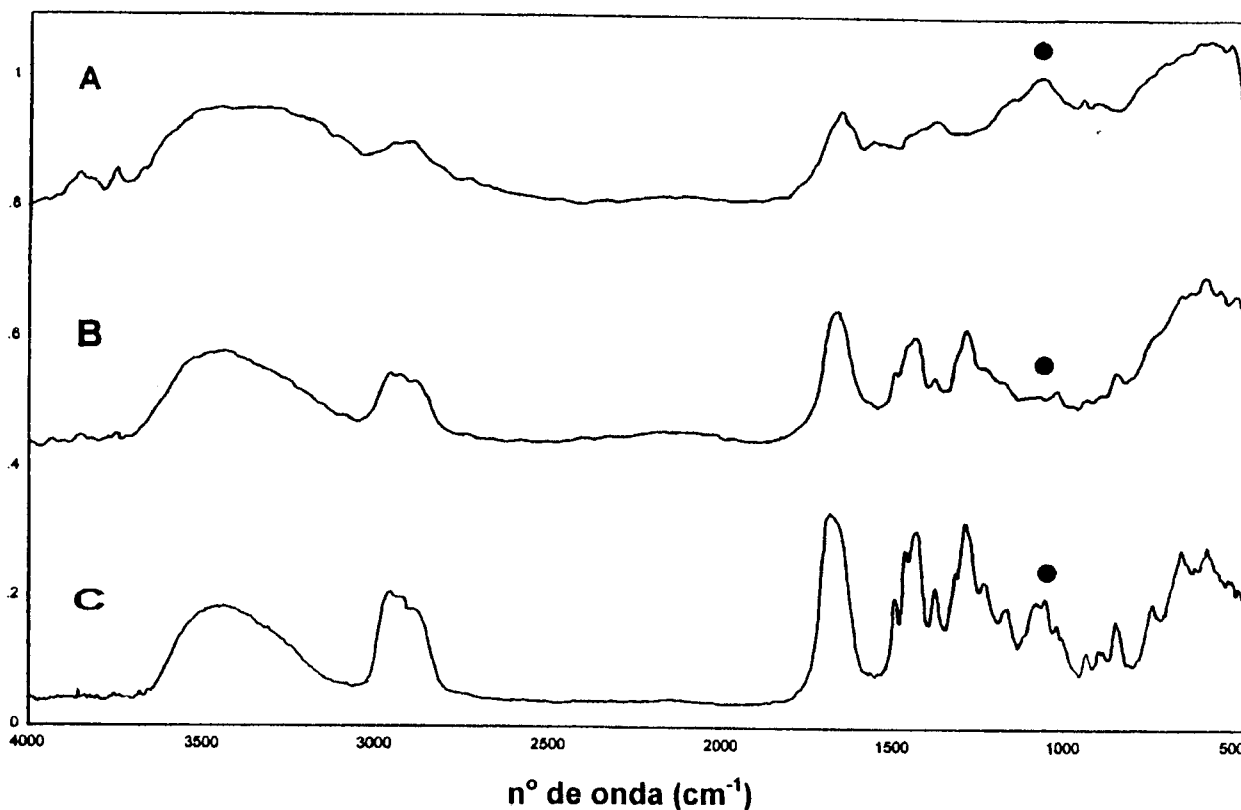


Figura 48 Espectros de FT-IR-PAS: **A)** Ágar não irradiado **B)** PVP não irradiado **C)** Gel da membrana com 6%PVP/0,4% ágar. Dose=25kGy.

Verifica-se que o espectro do gel sem SEO (6% de PVP/0,4% de ágar) é muito similar ao espectro do PVP não irradiado. Contudo, observa-se no espectro do gel a presença de bandas entre $1042-1070\text{cm}^{-1}$ as quais não estão presentes no espectro do PVP mas são observadas no espectro do ágar. Tais bandas podem ser devidas à vibração da ligação C—O—C. Este fato é uma evidência da interação química do ágar com as moléculas de PVP.

Com o objetivo de estudar a participação do ágar no processo de reticulação em membranas constituídas por 6% de PVP e 2,5% de SEO, foram realizadas as análises de porcentagem de gel e de intumescimento, conforme mostram as Figuras 49 e 50, respectivamente, as quais foram obtidas da Tabela 16.

Tabela 16 Porcentagem de gel e de intumescimento em função da concentração de ágar em membranas (6% PVP/2,5% SEO), irradiadas com elétrons (25kGy).

Concentração de Ágar (%)	Porcentagem de gel	Porcentagem de intumescimento
0,2	6,3	1532
0,4	6,6	1526
0,6	6,6	1525
0,8	6,8	-
1,0	6,8	1578
1,5	6,8	1533
2,0	-	1570
3,0	6,7	-

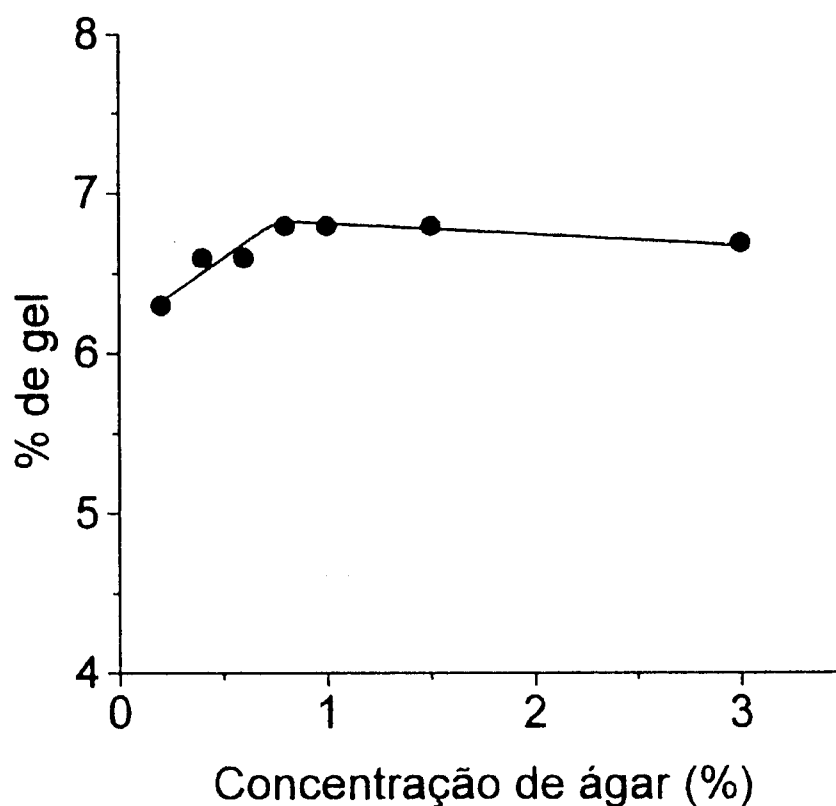


Figura 49 Efeito da concentração de ágar na porcentagem de gel de membranas (6% de PVP/2,5% de SEO) e irradiadas no acelerador de elétrons com dose de 25kGy.

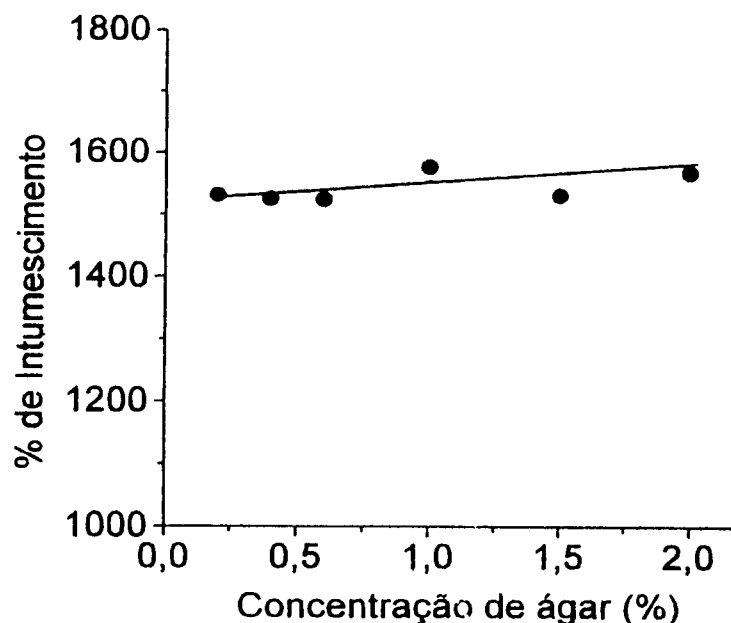


Figura 50 Efeito da concentração de ágar na porcentagem de intumescimento de géis de membranas (6% PVP/2,5% SEO), irradiadas com elétrons (25kGy).

Verifica-se que com até aproximadamente 0,8% de ágar há um ligeiro aumento da porcentagem de gel, cerca de 8% e, acima de tal concentração, há uma tendência à redução (Figura 49). Contudo, é interessante notar que a porcentagem de intumescimento, nesse intervalo de concentração de ágar sofre um pequeno acréscimo de 2,5% (Figura 50). Tais resultados mostram que o ágar pouco participa do processo de reticulação na membrana PVP/SEO, embora esteja ligado quimicamente, podendo até tornar-se um obstáculo para as interações inter e intramoleculares.

A Figura 51, obtida da Tabela 17, mostra o comportamento da citotoxicidade de membranas constituídas por 6% de PVP/0,4% de ágar e diferentes concentrações de SEO.

Tabela 17 Citotoxicidade¹ das membranas em função da concentração de SEO

% de SEO	CONCENTRAÇÃO DO EXTRATO				
	6,25%	12,5%	25%	50%	100%
0	88	93	94	100	97
0,5	83	88	86	60	3
1,5	79	65	19	0	0
3,5	15	3	0	3	0
4,5	17	9	0	3	3

⁽¹⁾ Expressa em porcentagem de número de colônias

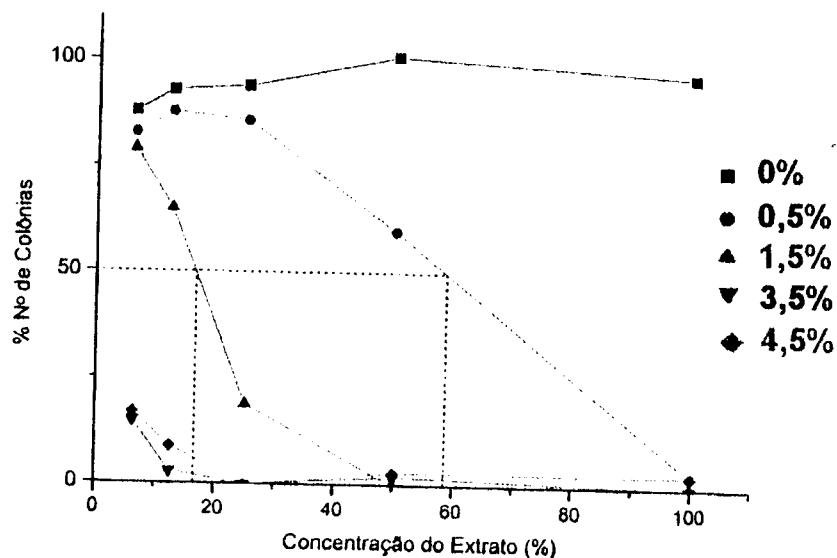


Figura 51 Perfil citotóxico de membranas (6% de PVP/0,4% de ágar) irradiadas com elétrons (25kGy), com diferentes concentrações de SEO (0; 0,5; 1,5; 3,5 e 4,5%).

Um material é considerado citotóxico quando seu extrato suprime, no mínimo, 50% da população celular [73]. Utilizou-se o extrato para a avaliação da citotoxicidade uma vez que este é que migra para o tecido e entra em contato com as células. Verifica-se que 100% do extrato da membrana formulada na ausência de SEO não causa dano celular. Por outro lado, 100% do extrato das membranas formuladas na presença de SEO causa severo dano celular pois o SEO não reticulado migra para o extrato causando a morte das células. Isto indica que apenas parte do SEO adicionado na formulação da membrana é que participa do processo de reticulação.

Apesar do teste de citotoxicidade dar um prognóstico de toxidez para as membranas formuladas na presença de SEO, são necessárias outras análises, como: toxicidade sistêmica, irritabilidade e outras para realmente certificar-se da aplicabilidade ou não de tais membranas como biomaterial [74, 75].

CAPÍTULO V

SUGESTÃO: FORMULAR A MEMBRANA COM ACRILATOS.

Todos os resultados experimentais mostrados neste Capítulo foram apresentados no IV Congresso Brasileiro de Polímeros por Souza et al. [76] e tem como objetivo apresentar uma sugestão científica para aumentar a tensão de ruptura (T_b) de membranas PVP/ágar, obtida de resultados experimentais adversos, formulando a membrana com acrilatos.

Durante a realização deste trabalho foram utilizados 2 lotes de amostras de SEO. O primeiro lote (lote 1) foi totalmente consumido em ensaios mecânicos e um segundo lote (lote 2) foi utilizado nas demais técnicas descritas nos capítulos anteriores. Mas, para fins comparativos, também foram realizados ensaios mecânicos com o SEO do lote 2. As Figuras 52 e 53 obtidas da Tabela 18 mostram, respectivamente, o comportamento da T_b de membranas constituídas por 6% de PVP/0,4% de ágar, irradiadas com feixes de elétrons com dose de 25kGy, em função da concentração de SEO do lote 1 e do lote 2. Os corpos de prova foram preparados segundo a norma ABNT-NBR 624/80 e o ensaio mecânico foi realizado em um dinamômetro da INSTRON.

Tabela 18 Tensão de ruptura (MPa) das membranas formuladas com SEO.

% de SEO na membrana	SEO do lote 1	SEO do lote 2
0,0	$0,02 \pm 0,006$	$0,02 \pm 0,006$
0,1	$0,04 \pm 0,008$	-
0,5	$0,07 \pm 0,010$	$0,02 \pm 0,004$
1,0	-	$0,02 \pm 0,007$
1,5	$0,08 \pm 0,010$	-
2,0	-	$0,03 \pm 0,005$
2,5	$0,06 \pm 0,003$	-
4,5	$0,03 \pm 0,003$	$0,03 \pm 0,007$
5,5	$0,02 \pm 0,005$	-
6,5	$0,02 \pm 0,002$	-
7,5	$0,02 \pm 0,002$	-
8,5	$0,02 \pm 0,002$	-
9,5	$0,02 \pm 0,002$	-
10,0	-	$0,03 \pm 0,005$

houve um aumento de 300% na T_b , de 0,02MPa para 0,08MPa. Já com 1% de SEO do lote 2 houve um aumento na T_b de apenas 15%, 0,02MPa para 0,023MPa. A membrana formulada com o SEO do lote 1 apresenta T_b máxima de 0,08MPa com somente 1% de SEO, enquanto que a formulada com SEO do lote 2 apresenta T_b máxima de apenas 0,03MPa com 7% de SEO. Estes fatos deixam claro que o SEO do lote 1 é mais eficiente que o do lote 2 para o aumento da tensão de ruptura da membrana.

Os ensaios de infravermelho (IV), Figuras 54 e 55, e ressonância paramagnética nuclear de próton (RMN 1H), Figuras 56 e 57, mostram que há diferença na composição química entre o SEO dos dois lotes. Os ensaios de IV foram realizados em um espectrofotômetro da Perkin Elmer série FT, modelo 1600 e os ensaios de RMN 1H foram feitos em um espectrômetro da Bruker AC300.

O espectro de FT-IR do SEO do lote 1, apresenta uma absorção em torno de $1725cm^{-1}$ (Figura 54), característica de grupos carbonila. Tal absorção não é observada no espectro de FT-IR do SEO do lote 2 (Figura 55).

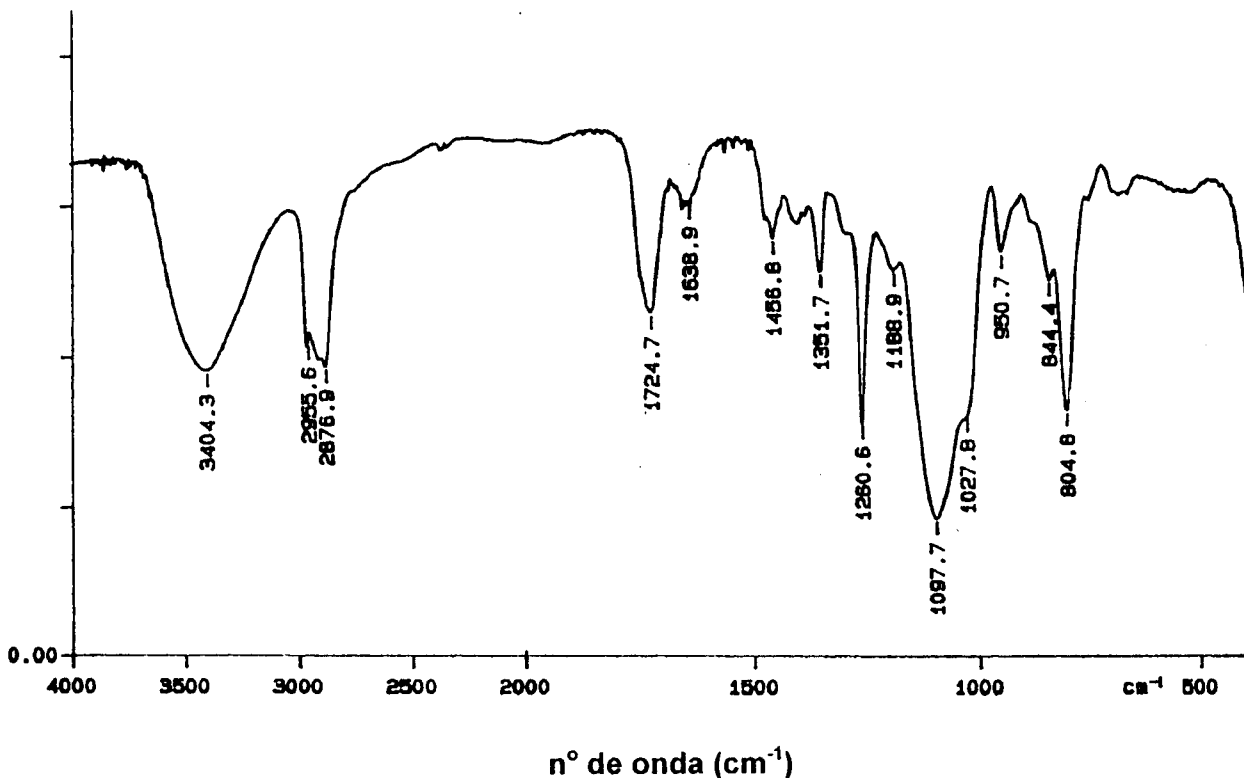
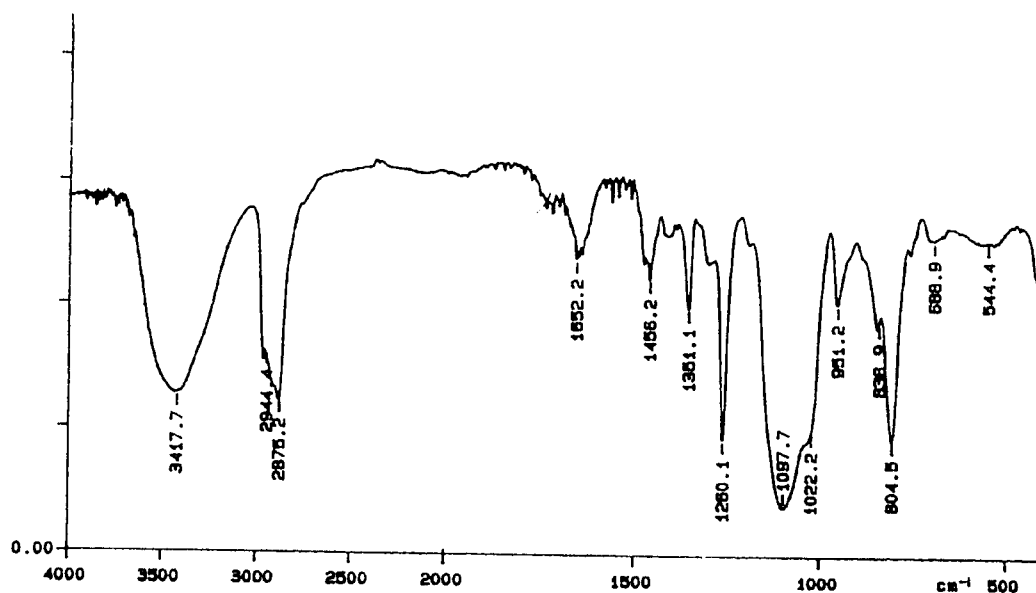


Figura 54 Espectro de IV do SEO do lote 1.



n° de onda (cm⁻¹)
 Figura 55 Espectro de IV do SEO do lote 2.

A Figura 56 mostra o espectro de RMN ¹H do SEO do lote 1 e nota-se a presença de picos em deslocamento de 4,5 e 5,5ppm que são característicos de grupos carbonila de acrilatos. Tais picos não são observados no espectro de RMN ¹H do SEO do lote 2 (Figura 57).

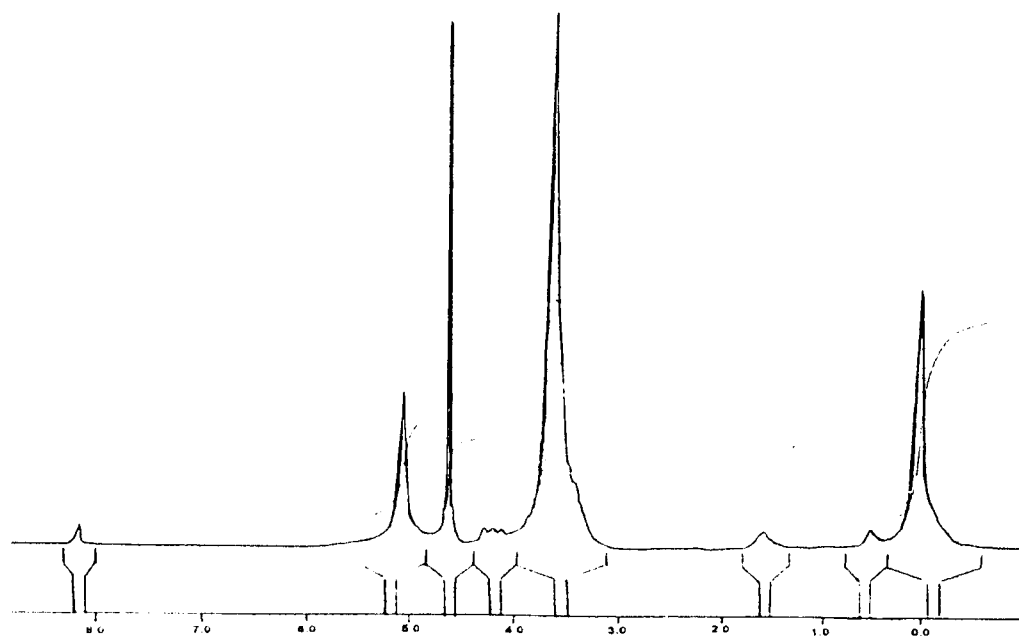


Figura 56 Espectro de RMN ¹H do SEO do lote 1.

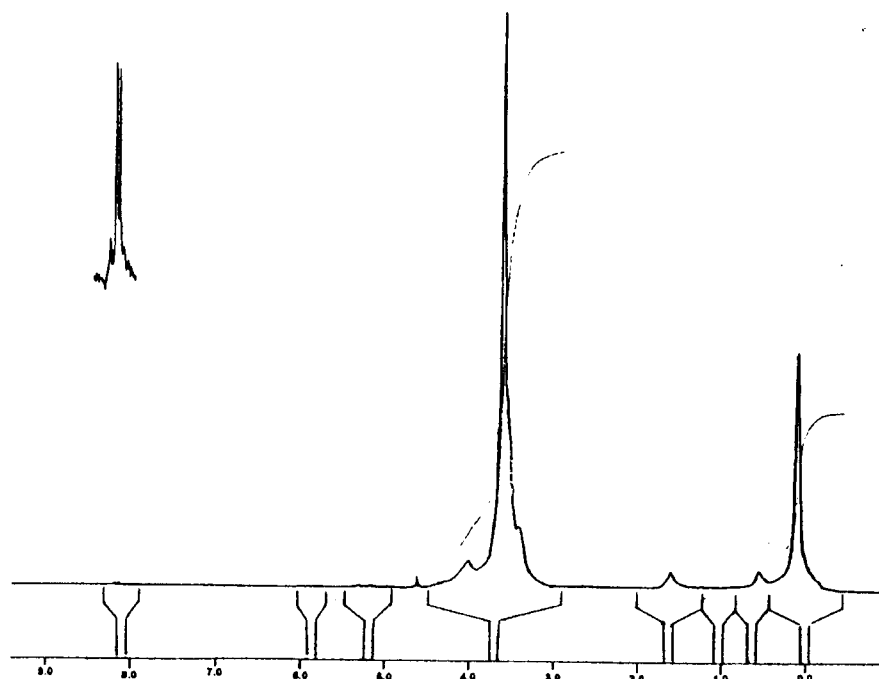


Figura 57 Espectro de RMN ^1H do SEO do lote 2.

Esses resultados mostram que o SEO do lote 1 contém grupos acrilatos. O fabricante afirmou que não são utilizados acrilatos na formulação do SEO. Desta forma, pode ser que tais grupos sejam procedentes de anti-corrosivos utilizados nos reatores.

Os grupos acrilatos são largamente empregados em técnicas de radiação como radiosensibilizadores pois apresentam alto valor de G. Uma ação radiosensibilizadora de um acrilato presente no SEO do lote 1 justifica o aumento da T_b nas membranas, pois há um significativo aumento do processo de reticulação.

Sendo assim, fica aqui a sugestão para estudos posteriores sobre a interação química do SEO com acrilato ou mesmo a sua substituição por um acrilato em membranas de PVP/ágar com o objetivo de torná-las mecanicamente mais resistentes. Também há possibilidade de se tentar introduzir grupos acrilatos na cadeia do polidimetilsiloxano, via enxertia.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Com as técnicas utilizadas neste trabalho foi possível concluir:

- Não há interdependência no decaimento térmico das espécies radiolíticas da água (H., OH. e HO₂.) a 77K.
- O radical observado do PVP é o $\phi\text{NC}\cdot$. É formado na ausência e na presença de ar e de água. Quando sólido é estável à temperatura ambiente. Em meio aquoso reage com as espécies radiolíticas da água e entre si.
- O SEO produz três tipos de radicais: $\cdot\text{CH}_2$ que corresponde a um triplete e são formados tanto pela ação direta como indireta da radiação, $\cdot\text{Si}$. e $\cdot\text{O}$., ambos correspondentes a um singlete, os quais são formados somente pela ação direta da radiação. As reações entre os radicais do SEO com as espécies radiolíticas da água não são preferenciais.
- Os radicais do ágar são formados por meio da abstração do átomo de hidrogênio do C₁ e C₃ da β -D-galactose e dos C₁ e C₄ da α -L-galactose. São estáveis à temperatura ambiente. Em meio aquoso reagem com as espécies radiolíticas da água.
- Em membranas com 2% de PVP/0,4% de ágar o SEO, até 3,5%, atua como co-reticulador intramolecular por meio de pontes poliméricas.
- Em membranas com 6-10% de PVP/0,4% de ágar o SEO atua como co-reticulador intermolecular até concentrações de 6% e 7,5%, respectivamente, e como co-reticulador intramolecular até 6,5% e 6%, respectivamente.
- A presença de acrilatos aumenta a tensão de ruptura da membrana PVP/ágar/SEO.
- Membranas constituídas por PVP/ágar/SEO são citotóxicas, devido à presença do SEO.
- A reticulação da membrana depende principalmente da concentração de PVP e a participação do SEO como agente co-reticulador depende da sua concentração associada à do PVP. O ágar pouco participa na reticulação, mas interage quimicamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CORISH, P. J.; Radiation Effects on Polymers: Radiation Process. In: CORISH, P.J.; *Polymer Processing & Applications*. New York: Pergamon, 1992. p.581-97.
- [2] O.DONNELL, J. H.; SANGSTER, B.; Interaction of Radiation with Matter. In: O.DONNELL, J. H.; SANGSTER, B.; *Principles of Radiation Chemistry*. Londres: Arnold, 1970. Cap.2, p.8-21.
- [3] O.DONNELL, J. H.; SANGSTER, B.; Monomers and Polymers. In: O.DONNELL, J. H.; SANGSTER, B.; *Principles of Radiation Chemistry*. Londres: Arnold, 1970. Cap. 8, p. 113-124.
- [4] CHARLESBY, A.; Crosslinking and Degradation of Polymers. *Radiat. Phys. Chem.* v. 18, n. 1-2, p. 59-66, 1981.
- [5] GRUENWALD, G.; Chemical Properties of Polymeric Materials: Polymer Degradation. In: GRUENWALD, G.; *Plastics. How Structure Determines Properties*. Munich: Hanser, 1993. Cap. 10, p. 235-48.
- [6] CHAPIRO, A.; LEGRIS, C.; Gel Formation in the Radiolysis of Poly(N-Vinylpyrrolidone) Solutions. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 28, n. 2, p. 143-4, 1986.
- [7] ROSIAK, J. M.; Hydrogel Dressings. Radiation Effects on Polymers. *ACS. Symp. Ser.*, 475. p. 272-99, 1991.
- [8] CHAPIRO, A.; LEGRIS, C.; Étude de Gels Formés par Irradiation de Poly(N-vinylpyrrolidone) en Solution. *Eur. Polym. J.*, v.25, n.3, p. 305 - 12, 1989.
- [9] NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F.; Dynamical Mechanical Properties. In: NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F.; *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2^o ed., New York: Marcel Dekker, 1994. Cap. 4, p. 131-217.
- [10] NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F.; Stress-Strain Behavior and Strength. In: NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F.; *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2^o ed., New York: Marcel Dekker, 1994. Cap. 5, p.233-322.
- [11] BATTARD, H. A. J.; TREGGAR, G. W.; Synthetic Methods. In: BATTARD, H. A. J.; TREGGAR, G. W.; *Graft Copolymers*. New York: Wiley, 1967. Cap. 3, p. 17-103.

- [12] HYDROGELS. In: *ENCYCLOPEDIA Polymer Science and Engineering*. 2° ed. New York: Wiley, 1987. v. 7, p. 783-806.
- [13] HILMY, N.; DARWIS, D.; HARDININGSIH, L.; Poly(N-vinylpyrrolidone) Hydrogels: 2. Hydrogels Composites as Wound Dressing for Tropical Environment. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, n. 4-6, p. 911-14, 1993.
- [14] CHEN, J.; YANG, Y.; QIAN, P.; MA, Z.; WU, W.; SUNG, P.; WANG, X.; LI, J.; Drug Carrying Hydrogel Base Wound Dressing. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, n. 4-6, p. 915-18, 1993.
- [15] KUMAKURA, M.; KAETSU, I.; Hydrophilic Polymeric Membranes Obtained by Radiation Cast-copolymerization of Ethyl Acrylate with Various Monomers, *J. Mat. Sci.*, v. 18, p.1335, 1983 *apud* HILMY, N.; DARWIS, D.; HARDININGSIH, L. Poly(N-vinylpyrrolidone) Hydrogels: 2. Hydrogels Composites as Wound Dressing for Tropical Environment. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, n. 4-6, p. 911-14, 1993.
- [16] PEPPAS, N. A.; Hydrogels in Medicine and Pharmacy. CRC, v. 1, n. 14, 1986 *apud* HILMY, N.; DARWIS, D.; HARDININGSIH, L.; Poly(N-vinylpyrrolidone) Hydrogels: 2. Hydrogels Composites as Wound Dressing for Tropical Environment. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, n. 4-6, p. 911-14, 1993.
- [17] CHORKHIL, H. P.; COLIN, J. H.; TIGE, B. J.; Syntetic Hydrogels VI. Hydrogel Composites as Wound Dressing and Implant Materials. *Biomaterial*, v. 10, n. 3, 1989 *apud* HILMY, N.; DARWIS, D.; HARDININGSIH, L.; Poly(N-vinylpyrrolidone) Hydrogels: 2. Hydrogels Composites as Wound Dressing for Tropical Environment. *Radiat. Phys. Chem.* v. 42, n. 4-6, p.911-14, 1993.
- [18] ROSIAK, J.; OLEJNICZAK, J.; RUCINKA, A.; BURCZAK, K.; PEKALA, W.; Radiation Gelation of Hydrogel and Their Application, Radiation Technology for Immobilization of Bioactive Materials, IAEA-TECDOC-486, Vienna, 95 *apud* HILMY, N.; DARWIS, D.; HARDININGSIH, L.; Poly(N-vinylpyrrolidone) Hydrogels: 2. Hydrogels Composites as Wound Dressing for Tropical Environment. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, n. 4-6, p. 911-14, 1993.
- [19] RUCINSKA, A.; ROSIAK, J.; PEKALA, W.; Fast Electrons as a Tool to obtain Burn Wound Dressings. 4th Conference on Radiation Processing in Industry, Sept. 19-23, 218, 1988 *apud* CHEN, J.; YANG, Y.; QIAN, P.; MA, Z.; WU, W.; SUNG, P.; WANG, X.; LI, J.; Drug Carrying Hydrogel Base Wound Dressing. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, n. 4-6, p. 911-14, 1993.

- [20] BURN WOUND COVERINGS; Wisw, D.L. CRC, Boca Raton, Florida, 1984 *apud* ROSIAK, J. M.; Hydrogel Dressings. Radiation Effects on Polymers. ACS. Symposium Series, 475. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC., Cap. 17, p. 272-99, 1991.
- [21] QUINN, K. J.; COURTNEY, J. M.; EVANS, J. M.; GAYLOR, J. D. S.; REID, W. H.; Biomaterials, 6(369), 1985 *apud* ROSIAK, J. M.; Hydrogel Dressings. Radiation Effects on Polymers. ACS. Symposium Series, 475. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC., Cap. 17, p. 272-99, 1991.
- [22] RUDOWSKI, W.; NASIŁOWSKI, W.; ZIETKIEWICZ, W.; ZIENKIEWICZ, K.; The Burn Wounds as a Research and Healing Problem.; PZWL: Warsaw, 1984 *apud* ROSIAK, J. M.; Hydrogel Dressings. Radiation Effects on Polymers. ACS. Symposium Series, 475. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC., Cap. 17, p. 272-99, 1991.
- [23] POLISH PATENT N° 118 053 (Proprietor Max-Planck Gesellschaft, FRG), dated 1983.03.31 *apud* ROSIAK, J. M.; Hydrogel Dressings. Radiation Effects on Polymers. ACS. Symposium Series, 475. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC., Cap. 17, p. 272-99, 1991.
- [24] ROSIAK, J.; RUCINSKA-RYBUS, A.; PEKALA, W.; Polish Patent No 151 581 and also: US Patent N° 4,871,490; FRG Patent No 3744289; GDR Patent N° 273200 *apud* ROSIAK, J. M.; Hydrogel Dressings. Radiation Effects on Polymers. ACS. Symposium Series, 475. *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC., Cap. 17, p. 272-99, 1991.
- [25] DARWIS, D.; HILMY, N.; HARDININGSIH, L.; ERLINDA, T.; Poly(N-vinylpyrrolidone) Hydrogels: 1. Radiation Polymerization and Crosslinking of N-Vinylpyrrolidone. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, n. 4-6, p.907-10, 1993.
- [26] GUVEN, O.; YIGIT, F.; Effect of Association on the Gelation of Aqueous Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone) Solutions with γ -rays. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 20, n.5-6, p. 347-50, 1982.
- [27] BLECHER, L.; LORENZ, D. H.; LOWD, H. L.; WOOD, A. S.; WYMAN, D. P.; *Povidone K-90*. GAF Corporation, [s.d.].
- [28] N-VINYL AMIDE POLYMERS. *ENCYCLOPEDIA Polymer Science and Engineering*. 2° ed. New York: Wiley, 1987. v.17, p. 199-257.

- [29] ROSIAK, J. M.; OLEJNICZAK, J.; Medical Applications of Radiation Formed Hydrogels. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 42, n. 4-6, p. 903-6, 1993.
- [30] SILVEIRA, B. I.; **Hidrogéis de Polivinilpirrolidona: Síntese, Caracterização e Difusão**. Campinas: 1993. Tese (Doutorado) – Fac. de Eng. Química, UNICAMP.
- [31] ROSIAK, J. M.; ULANSKI, P.; PAJEWSKI, L. A.; YOSHI, F.; MAKUUCHI, K.; Radiation Formation of Hydrogels for Biomedical Purposes. Some Remarks and Comments. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 46, n. 2, p.161-8, 1995.
- [32] ROSIAK, J. M.; OLEJNICZAK, J.; CHARLESBY, A.; Determination of the Radiation Yield of Hydrogels Crosslinking. *Radiat. Phys. Chem.*, v.32, n.5, p.691-4; 1988.
- [33] 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. 913-6, 1995.
- [34] SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, C. E.; Inorganic-Organic Polymers. In: SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, C. E.; **Polymer Chemistry**. 2^o ed. New York: Marcel Dekker, 1988. Cap.11, p.381-400.
- [35] BRALEY, S.; The Chemistry and Properties of the Medical-Grade Silicones. In: REMBAUM, A.; SHEN, M.; **Biomedical Polymers**. New York: Marcel Dekker, 1971. Part.II, p.35-50.
- [36] BONADIES, A.; CZECH, A.; TOSCANO, F.; **Novas Tecnologias em Silicones e Surfactantes para Personal Care**. OSi Specialties-Witco, p.382-402, [s.d].
- [37] SILWET SURFACTANTS. OSi Specialties, Inc, 1994.
- [38] TOXICOLOGY SUMMARY SILWET[®] L-7604 - Product Safety Department. OSi Specialties, Inc, [s.d].
- [39] RANBY, B.; RABEK, J. F.; ESR Study of Degradation Processes in Polymers. In: RANBY, B.; RABEK, J. F.; **ESR. Spectroscopy in Polymer Research**. Berlin: Springer; 1977. v.2, Cap. 5, p.173-247.
- [40] CAMPBELL, D.; Electron Spin Resonance of Polymer, In: Macromolecular Reviews – Part D – *J. Polym. Sci.*, v. 4, p. 91-181, 1970.

- [41] GUEDES, M. L.; KODAMA, Y.; Formação de Radicais no Polidimetilsiloxano γ -irradiado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 3. 30/out-02/nov, Rio de Janeiro. *Anais...* São Paulo: ABPol, 1995. p.325-8.
- [42] BROWN, R. T.; DEVRIES, K. L.; WILLIAMS, M. L.; Strength and Toughness of Elastomers at Low Temperatures. *Polym. Lett.*, v. 10, p. 327-40, 1972.
- [43] McLACHILAN, J.; Microalgae (seaweeds): Industrial Resources and their Utilization. *Plant and Soil*, v. 89, p.137-151, 1985.
- [44] NISIZAWA, M.; HIRANO, T.; Studies on Irradiation of Agar-Agar in the Solid State: On the Changes of X-Ray Diffraction of Agar-Agar Film Produced by Irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.39, p.2173-8, 1990.
- [45] NISIZAWA, M.; Studies on Irradiation of Agar-Agar in the Solid State: On the Changes of Thermal Property of Agar-Agar Hydrogel Produced by Irradiation. *Appl. Polym. Sci.*, v. 42, p. 2713-6, 1991.
- [46] NISIZAWA, M.; Studies on Irradiation of Agar-Agar in the Solid State: On the Changes of Water Holding Capacity of Agar-Agar Hydrogel Produced by Irradiation. *Appl. Polym. Sci.*, v.36, p. 1673-6, 1988.
- [47] Use of Oxoid Peptones. Hydrolysates and Biological Extracts. Pevitec Boletim Técnico, [s.d.].
- [48] RANBY, B.; RABEK, J. F.; Principles of ESR Spectroscopy. In: RANBY, B.; RABEK, J. F.; *Spectroscopy in Polymer Research*. Berlin: Springer; 1977. v. 1, Cap. 2, p.11-38.
- [49] IKEYA, M.; Introduction to ESR. In: IKEYA, M.; *New Applications of Electron Spin Resonance*. USA: World Scientific Publishing, 1993. Cap. 2, p. 23-64.
- [50] BLUMENFEL, L. A.; VOEDODSKY, V. V.; SEMENOV, A. G.; Introduction. In: BLUMENFEL, L. A.; VOEDODSKY, V. V.; SEMENOV, A. G.; *Electron Spin Resonance in Chemistry*. New York; Halsted, 1973. Cap.1, p.3-9.
- [51] SIEGEL, S.; FLOURNOY, J. M.; BAUM, L. H.; Irradiation Yields of Radicals in Gamma-Irradiated Ice at 4,2°C and 77K. *J. Chem. Phys.*, v. 34, n. 5; p. 1782-8, 1960.

- [52] HENRIKSEN, T.; ESR Studies on Irradiated Frozen Aqueous Solutions of Sulfur Compounds. *J. Chem. Phys.*, v. 38, n.8, p. 1926-33, 1962.
- [53] O. DONNELL, J. H.; SANGSTER, B.; Aqueous Solutions. In: O. DONNELL, J. H.; SANGSTER, B.; *Principles of Radiation Chemistry*. Londres: Arnold, 1970. Cap. 6, p. 80-95.
- [54] ROSIAK, J. M.; ULANSKI, P.; RZEZNICKI, A.; Hydrogels for Biomedical purposes. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B105. p.335-9, 1995.
- [55] 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. 747-55, 1990.
- [56] ISOTANI, S.; FURTADO, W. W.; ANTONINI, A R. B.; PONTUSCHKA, W. M.; TOMÉ, T.; RABBANI, R.; Decay-Kinetics Study of Atomic Hydrogen in α -Si(H,O,N) and Natural Beryl. *Phys. Rev., B.*, v. 42, n. 10, p. 5966-72, 1990.
- [57] MONIG, H.; RINGSDORF, H.; ESR Investigations of γ -Irradiated Sulfur-Containing Vinylpolymers. *Makromol. Chem.*, v. 175, p.811-22; 1974.
- [58] MATHESON, M. S.; MAMOU, A.; SILVERMAN, J.; RABANI, J.; Reaction of Hidroxil Radicals with Polyethylene Oxide in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, v. 77, p.2420-4, 1973.
- [59] SCHNABEL, W.; *Developments in Polymer Degradation - 2*. Londres, 2^o ed. Grassie N., p.35, 1979 *apud* 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. 747-55, 1990.
- [60] KRISHNAN, K.; Some Applications of Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* v. 35, n. 6, p. 549-57, 1981.
- [61] HIGHFIELD, J. G.; MOFFAT, J. B.; The Influence of Experimental Conditions in Quantitative Analysis of Powdered Samples by Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* v. 39, n. 3, p. 550-52, 1985.
- [62] SILVERSTEIN, R. S.; Espectrometria no Infravermelho. In: SILVERSTEIN, R. S.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 3^a ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1987. Cap. 3, p. 65-74.

- [73] ROGERO, S. O.; VALENTE, M. C.; BRESSIANI, A. H.; HIGA, O. Z.; Avaliação Citotóxica de Hidroxiapatita por precipitação Aquosa. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 08-11/dez, Águas de Lindóia, MG. *Anais...* São Paulo: ABC, ABM, ABPol, p. 125-8, 1996.
- [74] NAKAMURA, A.; IKARASHI, T.; KANIWA, M.; Radiations Vulcanized Natural Rubber Latex is Not Cytotoxic. *National Institute of Hygienic Sciences*, JAERI-M, p.79-87, 1989.
- [75] GEHRING, J.; The influence of Ionising Radiation (Beta/Gamma) on Various polymers Based on the Result of Cytotoxicity Test. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 46, n. 4-6, p.617-22, 1995.
- [76] SOUZA, A.; YOSHIDA, I. V. P.; NUNES, S. P.; ANDRADE E SILVA, L. G.; GUEDES, S. M. L.; HIGA, O. Z.; Reticulação de filmes de Poli(N-vinil-2-Pirrolidona) na Presença de Poli(Dimetilsiloxano-co-Óxido de Etileno), Com e Sem Acrilato, Induzida por Radiação Ionizante. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 28/09-02/10, Salvador, Ba. *Anais...* São Paulo: ABPol, 1997. (CDROM).