

## **Influência do copolímero poli(dimetilsiloxano)-co-poli(óxido de etileno) na reticulação de hidrogéis de poli(N-vinil-2-pirrolidona) induzida por radiação ionizante**

**BAZZI-SOUZA, A.; CAMPOS, P. G. S; GUEDES, S.M.L; HIGA, O. Z;**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/TBR -CNEN/SP - CP  
11049 CEP 05422-970, SP, Brasil**

**adesouza@net.ipen.br  
smguedes@net.ipen.br  
ozahiga@net.ipen.br**

### **RESUMO**

Neste trabalho foi investigado o efeito da concentração (0-10%) do copolímero poli(dimetilsiloxano)-co-poli(óxido de etileno), SEO, no grau de reticulação de hidrogéis contendo 2-30% de poli(N-vinil-2-pirrolidona), PVP, K-90 (massa molar =  $3,6 \times 10^5$  g/mol) e 0,4% de ágar. A reticulação foi induzida com feixes de elétrons, cuja taxa de dose foi de 22,4kGy/s e a dose de 25kGy. A reticulação das membranas de PVP-SEO foi investigada por meio da porcentagem de gel e de intumescimento em água. A formação de gel ocorre, principalmente, através das ligações químicas entre os macrorradicais de PVP. O efeito da concentração de SEO depende da concentração de PVP. Baixas concentrações de SEO favorecem o aumento do grau de reticulação. Em concentrações maiores, o SEO impede as ligações intramoleculares.

### **ABSTRACT**

In this work was investigated the concentration effect (0-10%) of poly(dimethylsiloxanes-co-ethyleneoxy), SEO, in the crosslinking degree of hydrogels with 2-30% of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), PVP, K-90 (molar mass= $3,6 \times 10^5$  g/mol) and 0,4% of agar. The crosslinking was induced by electron beam, with dose rate of 22,4kGy/s and dose of 25kGy. The PVP-SEO membranes crosslinking was investigated by gel percentage and swelling in water. The gel formation occurs preferentially through covalent bonds among PVP macroradicals. The concentration effect of SEO depends on PVP concentration. The lower concentration of SEO favours the increase of crosslinking degree. In higher concentration, SEO prevents the intramolecular bonds.

### **INTRODUÇÃO**

Os hidrogéis são polímeros que apresentam alta expansão em água com capacidade de reter mais de 20% de água em sua estrutura [1,2,3]. Quando reticulados são resistentes a qualquer solvente ou processos de aquecimento. Somente são destruídos por meio de reações químicas ou por uma tensão que conduza a uma cisão irreversível.

Os hidrogéis podem ser reticulados por meio da radiação ionizante, tais como: feixes de elétrons e raios gama. As reações de reticulação ocorrem através da recombinação dos macrorradicais formados durante a transferência de energia da radiação para o sistema eletrônico do átomo ou da molécula. Por isso, após a irradiação, o hidrogel não se torna radioativo podendo ser manuseado em seguida.

Os macrorradicais poliméricos podem ser formados pela interação direta ou indireta da radiação ionizante. Na interação direta as moléculas poliméricas se excitam e ocorre a cisão homolítica de ligações C—H ou C—C com cisão da cadeia principal. Na interação indireta os produtos radiolíticos da água e do polímero, H• e OH•, os quais possuem alta energia cinética, colidem com as moléculas poliméricas e abstraem átomos de hidrogênio [4,5]. A reticulação induzida por radiação é vantajosa pois não é necessário o uso de aditivos tóxicos e ocorre à temperatura ambiente.

Atualmente, hidrogéis de poli(N-vinil-2-pirrolidona), PVP, reticulados e esterilizados por radiação ionizante vêm sendo comercializados como filmes em dispositivos médicos para cicatrização de ferimentos da pele, protegendo do contato com bactérias e ao mesmo tempo permitindo a passagem de oxigênio. Devido ao fato destes hidrogéis serem basicamente constituídos por 90% de água, apresentam baixa resistência mecânica, restringindo assim a sua utilização.

A adição do copolímero polidimetilsiloxano-co-poli(óxido de etileno), SEO, que é hidrofílico e apresenta características biomédicas, pode tornar os filmes de PVP mecanicamente mais resistentes por meio do aumento do grau de reticulação [6].

O gel é uma fração de polímero insolúvel em um solvente termodinamicamente adequado devido às ligações covalentes intermoleculares [7,8,9]. O intumescimento depende das macromoléculas quimicamente reticuladas [10,11]. O espaço entre as macromoléculas reticuladas é o meio para processos de difusão. Quando os géis estão intumescidos até o equilíbrio tais espaços contém moléculas de solvente. As dimensões que os espaços entre as macromoléculas podem assumir no estado intumescido dependem da densidade de reticulação. Portanto, quanto maior a densidade de reticulação menor a quantidade de solvente absorvida pois menor o espaço entre as moléculas poliméricas [7,12]. Neste trabalho foi calculada a porcentagem de gel (g%) e avaliado o respectivo intumescimento (i%) para investigar o processo de reticulação em membranas de PVP na presença de SEO.

## PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados foram o PVP K-90, proveniente da GAF Corporation, com massa molar  $3,6 \times 10^5$  g/mol; o copolímero SEO L7604 que foi doado pela Osi Specialties, com massa molar  $4 \times 10^3$  g/mol e o ágar técnico n° 03, sob o código L.13, proveniente da Oxóid, livre de nutrientes para o crescimento de colônias de microorganismos. O ágar foi utilizado somente para promover o processo de gelificação.

As soluções aquosas de PVP, SEO e ágar foram preparadas separadamente. As concentrações de PVP e de SEO variaram de 2-30% e de 0-10% em massa, respectivamente. A concentração de ágar foi mantida em 0,4%. A mistura das soluções foi realizada a uma temperatura da ordem de 60°C e colocadas em placas de petri descartáveis para a obtenção de membranas com cerca de 3mm de espessura. Após a gelificação, as placas foram cobertas com filmes de PVC e irradiadas com uma dose de 25kGy no acelerador de elétrons da DYNAMITRON (E=1,5MeV e taxa de dose=22,4kGy/s). Ao término das irradiações, as amostras ficaram em repouso por 24 horas para atingir o equilíbrio.

Para a obtenção dos géis as membranas foram embrulhadas com papel de filtro quantitativo e colocadas em um extrator soxleht. O solvente utilizado foi água destilada. Cada membrana foi submetida a uma extração por aproximadamente 30 horas. Em seguida foram submetidos à secagem, em uma estufa com circulação de ar, por 30 horas à 70°C e pesados em uma balança semi-analítica para o cálculo da porcentagem de gel.

A análise de intumescimento foi realizada com os géis obtidos no procedimento acima citado. Para cada concentração estudada foram selecionados 4 pedaços de gel de massas e amostras diferentes. Em seguida foram imersos em água por 4 horas. Antes de cada pesagem em balança semi-analítica os géis intumescidos foram levemente secos com papel para remover o excesso de água na superfície.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de investigar a eficiência do processo de reticulação induzida por feixes de elétrons em membranas constituídas somente por PVP e 0,4% de ágar, foram realizados ensaios de  $g\%$  e  $i\%$  em função da concentração de PVP (0-30%).

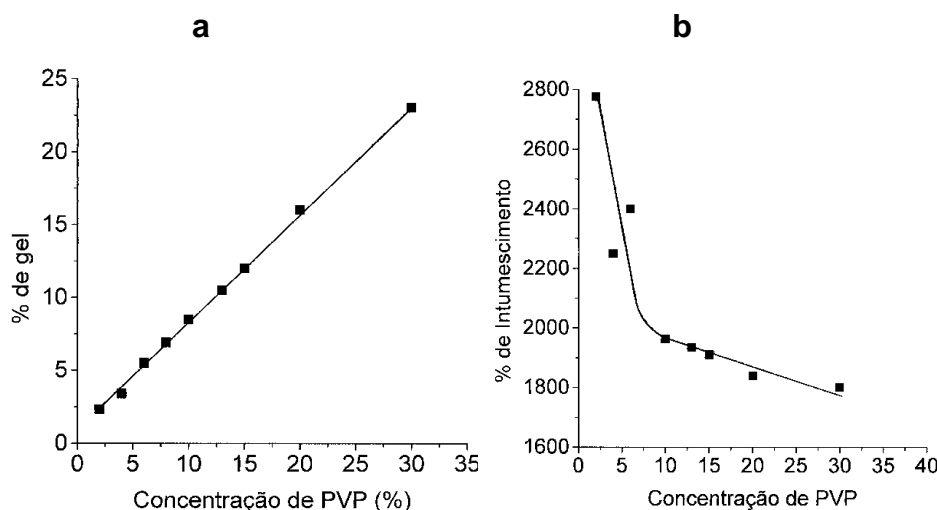


Figura 1 Efeito da concentração de PVP na **a)**  $g\%$  e **b)**  $i\%$

A Figura 1a mostra um aumento linear do  $g\%$  em função da concentração de PVP, como consequência do aumento da quantidade de macromoléculas de PVP até 30%..

A Figura 1b mostra o efeito da concentração de PVP no  $i_{\%}$  até o equilíbrio dos géis obtidos das respectivas membranas. Ocorre um decréscimo no  $i_{\%}$  do gel com o aumento da concentração de PVP, como consequência do aumento da densidade de reticulação, que dificulta a penetração de maiores quantidades de água. Mas é interessante notar que esse decréscimo ocorre mais acentuadamente em concentrações de 2-13% de PVP. Em concentrações acima de 13% de PVP, a densidade de reticulação é excessivamente alta conduzindo a pequenas diminuições no tamanho dos espaços entre as macromoléculas poliméricas reduzindo o intumescimento de forma menos acentuada.

Souza, A. e cols. [6] mostraram que a adição do copolímero SEO torna as membranas de PVP mais resistentes à ruptura quando submetidas a uma força externa. Sendo assim, foram realizados os ensaios de gel e de intumescimento em membranas constituídas por diferentes concentrações de PVP e de SEO.

A Figura 2 mostra o efeito da concentração de SEO em membranas constituídas por 2% de PVP e 0,4% de ágar, no  $g_{\%}$  (Figura 2a) e no  $i_{\%}$  dos géis (Figura 2b).

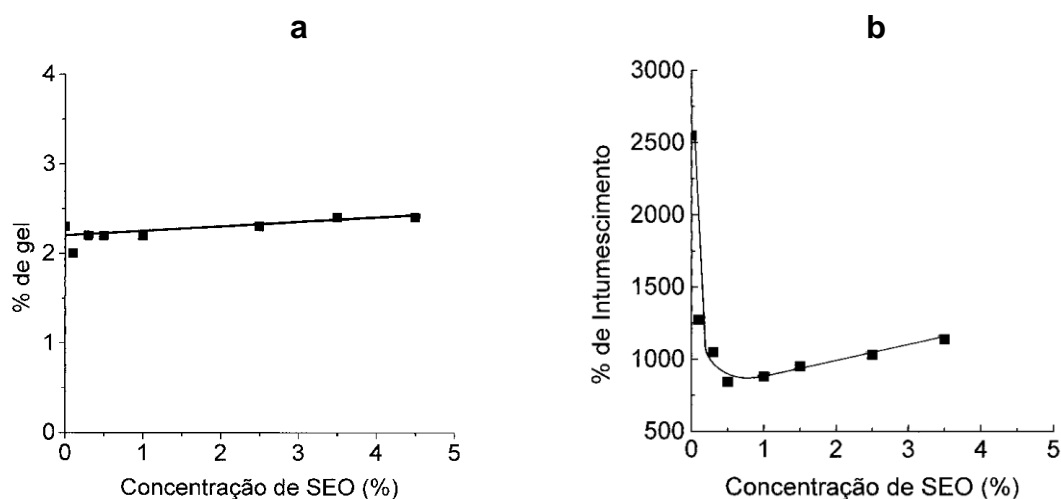


Figura 2 Efeito da concentração de SEO em membranas contendo 2% de PVP/0,4% de ágar: **a)**  $g_{\%}$  e **b)**  $i_{\%}$

A Figura 2a mostra que o  $g_{\%}$  aumenta ligeiramente, de 2,2 a 2,4%, quando a concentração de SEO aumenta de 0-4,5%. Este fato indica que ocorreu um pequeno aumento de ligações intermoleculares na presença do copolímero. Rosiak et al [7] verificaram que em baixas concentrações de hidrogéis prevalecem as reticulações intramoleculares devido às macromoléculas estarem muito distantes uma das outras. Contudo, nota-se que o  $i_{\%}$  géis (Figura 2b) obtido após a extração das membranas com 2% de PVP/0,4% de ágar diminui com até cerca de 0,5% de SEO. Isto mostra que neste intervalo de concentração o SEO contribui para o aumento da densidade de reticulação. Em concentrações 0,5 e 3,5% de SEO observa-se um aumento do  $i_{\%}$  de cerca de 14%, mostrando que o SEO, de alguma forma, impede os processos de recombinações radiculares intramoleculares.

A Figura 3 mostra o efeito da concentração de SEO em membranas constituídas por 6% de PVP e 0,4% de ágar, no  $g_{\%}$  (Figura 3a) e no  $i_{\%}$  (Figura 3b).

**a**

**b**

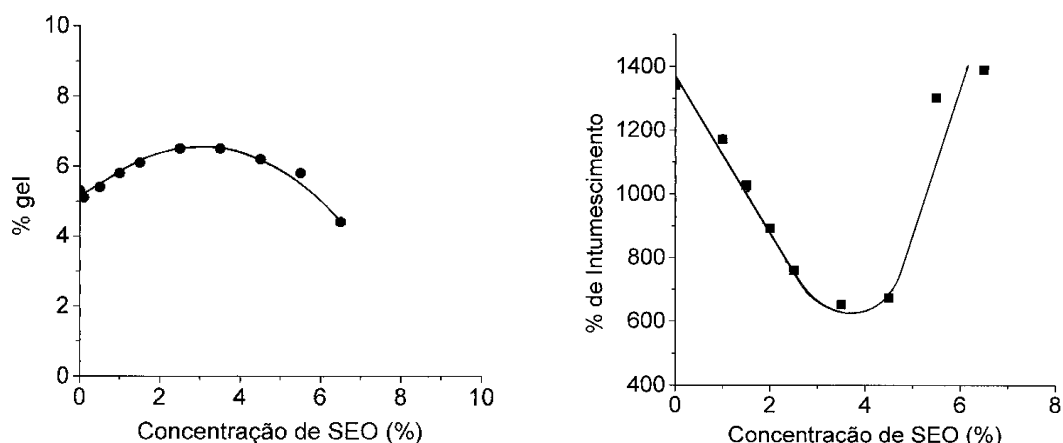


Figura 3 Efeito da concentração de SEO em membranas contendo 6% de PVP/0,4% de ágar: a) g% e b) i%

O g% atinge um máximo em 3% de SEO (Figura 3a), mostrando que o SEO também contribui para o aumento das interações intermoleculares. É interessante notar que no mesmo intervalo de concentração há um acentuado decréscimo do intumescimento (Figura 3b). Isto mostra que o SEO também intensifica as interações intramoleculares promovendo ainda mais o aumento da densidade de reticulação. É provável que a participação do SEO em ambas interações pode ser por meio de pontes copoliméricas entre as macromoléculas de PVP. Entre 3-4,5% de SEO observa-se que o g% diminui e i% é praticamente constante. Tais resultados indicam que o SEO deixa de participar prioritariamente dos mecanismos de recombinação intermoleculares sem, contudo, reduzir a densidade de reticulação. É interessante notar que em concentrações superiores a 6% de SEO verifica-se que o g% torna-se menor em relação a das membranas sem SEO. Entretanto ocorre um acentuado aumento no i% a partir de 4,5% de SEO. Ambos comportamentos estão coerentes de forma que evidenciam a diminuição do grau de reticulação no sistema. Pode ser que o excesso de SEO seja um obstáculo para as recombinações entre os macrorradicais de PVP.

A Figura 4 mostra o efeito da concentração de SEO, em membranas contendo 10% de PVP e 0,4% de ágar, no g% (Figura 4a) e no i% (Figura 4b).

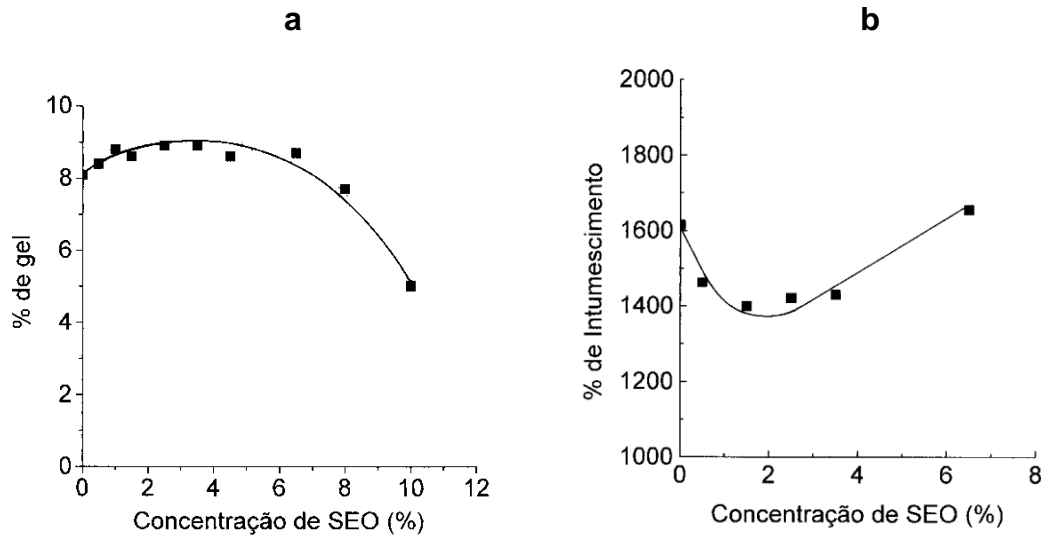


Figura 4 Efeito da concentração de SEO em membranas contendo 10% de PVP/0,4% de ágar: na: a) g% e b) i%

Observa-se que tanto o comportamento do g% como o do i% são similares aos observados na Figura 4. Porém, verifica-se que o efeito da concentração de SEO no i% dos géis obtidos de membranas com 6% de PVP é mais acentuado do que no i% dos obtidos de membranas com 10% de PVP. Isto evidencia que os mecanismos de reticulações intramoleculares ocorrem, principalmente, por meio das recombinações dos macrorradicais de PVP.

## CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que a formação de gel ocorre, principalmente, por meio das interações intermoleculares no sistema PVP. A adição de baixas concentrações de SEO promove o aumento da densidade de reticulação. Em concentrações maiores o SEO impede as ligações intramoleculares.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. *Hydrogels*. Vol.7 p. 783-806
- [2] ANDERSON, J.M, ed., *Biomaterials ' 84, Transactions, Second World Congress of Biomaterials, 10th Annual Meeting, 27/04-01/05*, Society for Biomaterials, Washington, D.C., Vol.VII, p.20. 1984 *apud* ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. *Hydrogels*. Vol.7 p. 783-806

- [3] JANACEK,J; STOY.A; STOY.V; *J. Polymer. Science. Polym.Symp.*, **53**, p.299. 1975 *apud* ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. *Hydrogels*. Vol.7 p. 783-806
- [4] GUEDES,S.M.L.*Estudo da Reação Seletiva de Abstração do Átomo de Hidrogênio na Radiólise e na Fotólise de Misturas de Alcanos a 77K*, São Paulo, 1978. (Dissertação)
- [5] SOUZA,A. *Comportamento do An-B/KOH/HPt-B na Vulcanização do Látex de Borracha Natural Induzida com Raios Gama*, São Paulo, 1994. (Dissertação)
- [6] SOUZA, A; MIRANDA, A; HUTZLER,B; ANDRADE E SILVA, L.G; NUNES, S.P.*Influência da adição dos copolímeros de dimetilsiloxano e óxido de etileno (SEO) na tensão de ruptura (Tb) , na porcentagem de gel e de intumescimento de filmes de Poli(N-Vinil-2-Pirrolidona) (PVP) reticulados por feixes de elétrons*. IV Encontro Nacional De Tecnologia Nuclear.
- [7] ROSIAK, J.M; ULÁNSKI,P; RZEZNICKI,A; *Hydrogels for biomedical purposes*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 105, p.335-9; Lodz, Polônia, 1995.
- [8] ROSIAK, J.M; ULANSKI,P; PAJEWSKI, L.A; YOSHII, F and MAKUUCHI,K; *Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes. Some remarks and comments*. Radiat. Phys. Chem. V.46(**2**), p.161-168; Lodz, Polônia, 1995.
- [9] DARWIS,D; HILMY,N; HARDININGSIH,L and ERLINDA,T. *Poly(N vinylpyrrolidone) hydrogels: 1. Radiation polymerization and crosslinking of N-vinylpyrrolidone*. Radiat. Phys. Chem. V.42(**4-6**), p.907-10. Jakarta, Indonésia, 1993.
- [10] ELIAS,H.G; *Macromolecules-1: Structure and Properties - Solution Properties*. 2° Ed; Plenum Press, New York; Cap. 6; V.1, p.203-48, 1984.
- [11] FLORY, P.J. & REHNER,J; *Statiscal mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling*. The Journal of chemical Physics. V.11(**11**), New Jersey, 1943.
- [12] ENCYCLOPEDIA POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. 2° Ed. *Contact lenses*. Vol.4 p. 164-73.