

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

HIDROGÉIS DE POLIVINILPIRROLIDONA
Síntese, Caracterização e Difusão

Benedito Inácio da Silveira

Campinas - S.P. - Brasil

Fevereiro - 1993

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

HIDROGÉIS DE POLIVINILPIRROLIDONA
Síntese, Caracterização e Difusão

Autor: Benedito Inácio da Silveira
Orientador: Lúcia Helena Innocentini Mei

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - S.P. - Brasil
Fevereiro - 1993

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Silveira, Benedito Inacio da
Si39h Hidrogeis de polivinilpirrolidona : sintese, caracterizacao
e difusao / Benedito Inacio da Silveira. -- Campinas, SP [s.n.],
1993.

Orientador : Lucia Helena Innocentini Mei,
tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Polimeros reticulados. 2. Biopolimeros. 3. Materiais
biomedicos. 4. Geis. 5. Povidona. I. Mei, Lucia Helena
Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Quimica. I. Titulo.

20. CDD -547.7
-574.192
-610.28
-660.294 513
-660.044

Indices para Catalogo Sistematico:

1. Polimeros reticulados 547.7
2. Biopolimeros 574.192
3. Materias biomedicos 610.28
4. Geis 660.294 513
5. Povidona 660.044

Dedico este trabalho a

Felipe e Alexei

HIDROGÉIS DE POLIVINILPIRROLIDONA
Síntese, Caracterização e Difusão

CONTEÚDO

LISTA DE SÍMBOLOS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
AGRADECIMENTOS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
I. INTRODUÇÃO	1
1.1. Polivinilpirrolidona (PVP)	2
1.2. Síntese, Caracterização e Aplicações	4
1.3. Objetivos	15
II. MATERIAIS E MÉTODOS	17
2.1. Preparação do Hidrogel	17
2.2. Medidas do Grau de Intumescimento	18
2.3. Experimentos de Difusão	18
III. TEORIA	20
3.1. Termodinâmica das Soluções Poliméricas	20
3.2. Determinação da Concentração de Cadeias Efetivas..	27
3.3. Parâmetro de Interação χ_1 Polímero-Solvente	49
3.4. Coeficientes de Difusão e de Partição	52
IV. RESULTADOS	59
V . DISCUSSÃO	75
VI. CONCLUSÕES	82
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXOS	86

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG_M	Varição da energia livre de Gibbs
$G_{sol.}$	Energia livre da solução formada pelo polímero e solvente
G_1°	Energia livre do solvente puro
G_2°	Energia livre do polímero puro
n_1	Número de moles de solvente puro
n_2	Número de moles de polímero puro
ΔH_M	Entalpia de mistura
ΔS_M	Entropia de mistura
T	Temperatura absoluta
Q	Número de configurações das partículas no retículo
k	Constante de Boltzmann
v_1	Fração volumétrica do solvente
v_2	Fração volumétrica do polímero
V_1	Volume molar do solvente
V_2	Volume molar do polímero
χ_1	Parâmetro de interação polímero-solvente
μ_1	Potencial químico do solvente na solução
μ_1°	Potencial químico do solvente puro
λ	Deformação
q_i	Grau de intumescimento no equilíbrio
q_0	Grau de intumescimento do estado não perturbado
V_1	Volume parcial do solvente puro
V_d	Volume do espécime seco
V_e	Concentração de cadeias efetivas
U	Energia interna do sistema

Q	Calor absorvido pelo sistema
W	Trabalho realizado pelo sistema
A	Energia livre de Helmholtz
p	Pressão atmosférica
f	força aplicada ao espécime para deformá-lo de dl
β	Fator de normalização
N	Número de moléculas na rede
\bar{M}_n	Massa molar média numérica do polímero
\bar{M}_c	Massa molar média numérica entre ligações da rede polimérica
Π	Pressão osmótica da solução polimérica
ρ	Densidade do polímero
c_2	Concentração do polímero na solução
D	Coefficiente de difusão do soluto
K	Coefficiente de partição do soluto
α	Razão volumétrica efetiva

LISTA DE FIGURAS

Fig.1. Variação do grau de intumescimento em função da concentração de polímero a 30°C para hidrogéis de PVP sintetizados por elétrons acelerados ($\bar{M}_n = 40000$ g/mol).

Fig.2. Variação do grau de intumescimento volumétrico (q) em função da concentração de polímero obtido a 30°C para hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama com dose total de 15 Mrads.

Fig.3. Variação do grau de intumescimento volumétrico (q) em função da dose total de radiação absorvida por soluções de PVP com concentração de 10%w/w para hidrogéis sintetizados por elétrons acelerados.

Fig.4. Variação do grau de intumescimento volumétrico médio (q) em função da dose total absorvida por soluções de PVP para hidrogéis sintetizados por radiação gama.

Fig.5. Variação da concentração de cadeias efetivas (V_e) a 30°C em função da dose total absorvida por soluções poliméricas com concentração de 10%w/w para hidrogéis de PVP sintetizados por feixes de elétrons acelerados.

Fig.6. Variação da concentração de cadeias efetivas (V_e) a 30°C em função da dose total absorvida por soluções poliméricas para hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

Fig.7. Variação da massa molar média entre ligações \bar{M}_c em função da dose total de radiação absorvida por soluções de PVP na concentração de 10%w/w para hidrogéis sintetizados através de radiação com elétrons acelerados.

Fig.8. Variação da massa molar média entre ligações \bar{M}_c em função da dose total absorvida por soluções de PVP para hidrogéis sintetizados através de radiação gama.

Fig.9. Variação do coeficiente de difusão a 30°C em função do grau de intumescimento para o corante rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

Fig.10. Variação do coeficiente de difusão a 30°C em função da dose total absorvida para o corante rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

Fig.11. Variação do coeficiente de difusão obtido a 30°C em função da concentração de cadeias efetivas para o corante rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

Fig.12. Variação do coeficiente de partição a 30°C em função do grau de intumescimento para a rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

Fig.13. Variação do coeficiente de partição a 30°C em função da dose total absorvida para a rodamina em hidrogéis de PVP obtidos por radiação gama.

Fig.14. Variação do coeficiente de partição obtido a 30°C em função da concentração de cadeias efetivas para o corante rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores teóricos de A e B

Tabela 2. Valores do parâmetro de interação χ_1 calculados a partir de dados experimentais da pressão osmótica obtidos a 25°C, como função da concentração de polímero para soluções aquosas de PVP.

Tabela 3. Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da concentração de polímero na solução ($\bar{M}_n = 24000$ g/mol, radiação gama).

Tabela 4. Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da concentração de polímero na solução ($\bar{M}_n = 40000$ g/mol, radiação gama).

Tabela 5. Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da concentração de polímero na solução ($\bar{M}_n = 360000$ g/mol, radiação gama).

Tabela 6. Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da concentração de polímero na solução ($\bar{M}_n = 360000$ g/mol, feixes de elétrons acelerados).

Tabela 7. Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da dose total de radiação absorvida (Concentração de polímero na solução = 10%w/w, radiação gama).

Tabela 8. Variação do coeficiente de partição K do soluto rodamina em hidrogéis de PVP obtidos por radiação gama de soluções aquosas de polímeros com diversas massas molares em função da dose total absorvida a 30°C.

Tabela 9. Variação do coeficiente de difusão D do soluto rodamina em hidrogéis de PVP obtidos por radiação gama de soluções aquosas de polímeros com diversas massas molares em função da dose total absorvida a 30°C.

Tabela 10. Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da dose total de radiação absorvida (concentração de polímero na solução = 10%w/w, radiação por elétrons acelerados).

AGRADECIMENTOS

Às Indústrias Cirúrgicas e Ópticas S.A. "IBRAS -CBO"/Campinas em especial à Rosângela pela atenção e seriedade com que conduziu a irradiação das soluções poliméricas.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP/São Paulo pela concessão do acelerador de elétrons para irradiar as soluções poliméricas.

À Luci Belúcio, amiga que deu apoio inestimável em todas etapas da elaboração deste trabalho.

Ao professor Nelson Duran do Instituto de Química pela disposição de instrumentos de análises, em especial à sua colaboradora Cláudia pelas instruções e avaliação dos espectros de alguns produtos.

Este trabalho é parte de um projeto mais amplo desenvolvido na University of Southern California, Los Angeles, U.S.A, onde permaneci por dois anos em um programa de doutorado suportado pela Universidade Federal do Paraná/UFPR., Curitiba/PR. e pela CAPES. Sou muito agradecido às estas entidades pelas suas ajudas, assim como ao Departamento de Tecnologia de Polímeros/Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP/Campinas na pessoa da Prof. Lúcia Helena Innocentini Mei, que viabilizou minha transferência para o Brasil e contribuiu com parte do suporte financeiro deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho hidrogéis de polivinilpirrolidona (PVP) foram preparados pela irradiação de soluções aquosas, concentrações poliméricas variando de 5 a 30%w/w, com radiações gama e com feixes de elétrons acelerados. A taxa de dose para a radiação gama foi de 0,82 Mrads/h e para o feixe de elétrons foi de 0,50 Mrads/s. Hidrogéis de diferentes estruturas foram obtidos variando a dose de radiação absorvida de 5 a 30 Mrads e utilizando polímeros com diversas massas molares ($\bar{M}_n = 24000$, $\bar{M}_n = 40000$ e $\bar{M}_n = 360000$). Os experimentos de intumescimento foram conduzidos em água destilada a 30°C e acompanhados pela pesagem das amostras até equilíbrio. A concentração de cadeias efetivas V_e e a massa molar média entre ligações cruzadas \bar{M}_c foram calculadas levando-se em conta os efeitos dos terminais de cadeias. A estrutura do material não foi afetada pela concentração do polímero na solução, mas sim pela dose de radiação absorvida e pela massa molar do polímero, indicando que hidrogéis de estrutura controlada podem ser preparados com radiações de alta energia. Os coeficientes de difusão e de partição do soluto rodamina foram calculados pelo acompanhamento da difusão do mesmo a partir de géis cilíndricos para água a 30°C. O efeito da estrutura do material sobre a difusão foi estudado utilizando géis com diferentes estruturas. O coeficiente de difusão diminuiu com o aumento da dose de radiação, mostrando a influência da estrutura do gel sobre a difusão. Os valores dos coeficientes de partição para todos os géis estudados foram menores do que a unidade, mostrando sua afinidade pela matriz polimérica.

ABSTRACT

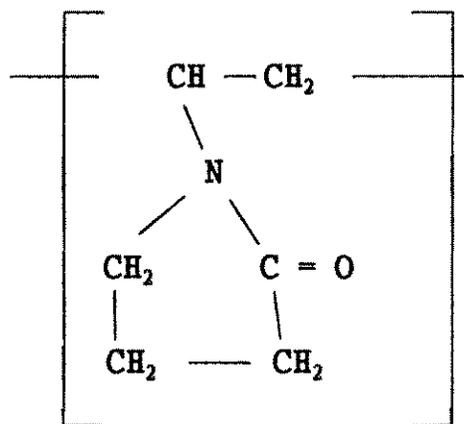
In this work, hydrogels of polyvinylpyrrolidone (PVP) were prepared by irradiating polymer aqueous solutions with gamma rays and electron beams. The radiation polymerization was carried out with polymer concentration varying from 5 to 30%w/w and polymer molecular weights references K24 ($\bar{M}_n = 24000$), K40 ($\bar{M}_n = 40000$), and K90 ($\bar{M}_n = 360000$). The dose rate of gamma radiation was 0.82 Mrads/h and of electron beam 0.50 Mrads/s. Hydrogels with different structures were obtained by varying the absorbed radiation dose from 5 to 30 Mrads. The swelling experiments were carried out in water at 30°C and followed by weighing. The concentration of effective chains V_e and the number-average molecular weight between crosslinks \bar{M}_c were calculated by considering the chain end effects. The gel structure was not affected by the polymer concentration, but the absorbed radiation dose and polymer molecular weight altered them; indicating clearly that hydrogels of controlled structure can be prepared with electron beams or gamma radiation. Diffusion and partition coefficients of rhodamine dye were calculated by following the diffusion of the solute out of the PVP gel cylinders into the water at 30°C. The effect of gel structure on diffusion was studied by using hydrogels with different structures. Diffusion coefficients decreased with the increase in the radiation dose, showing the influence of the gel structure on the solute diffusion. For rhodamine dye the partition coefficient values in all of the gels were less than the unity, showing its affinity for the gel matrix.

I. INTRODUÇÃO

1.1) O Polímero Polivinilpirrolidona (PVP)

Polivinilpirrolidona é uma poliamida com propriedades coloidais incomuns, é fisiologicamente inerte e tem sido objeto de extensas revisões bibliográficas [1,2]. Neste item é abordado somente alguns aspectos considerados mais importantes na identificação deste produto.

A fórmula estrutural da unidade monomérica, como apresentada abaixo, lhe confere um caráter anfifílico, o que se deve à existência do grupo amida altamente polar com propriedades hidrofílicas, aos grupos metileno e metino presentes na cadeia principal e ao anel com propriedades hidrofóbicas.



$$M_0(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}) = 111,14 \text{ g/mol}$$

O polímero PVP é sintetizado a partir da polimerização do monômero N-vinil-2-pirrolidona a qual pode ser conduzida em solução ou suspensão e pode ser catalizada catiônica ou aniônica ou com

iniciadores de radicais livres.

Para as aplicações mais comuns este polímero é encontrado comercialmente em diversos pesos moleculares pronto para uso. A avaliação da distribuição do peso molecular e conseqüentemente de seu peso molecular médio numérico pode ser feita pelo fracionamento [3]. Sua designação comercial normalmente é feita pela utilização de um parâmetro K de Fikentsher, originalmente proposto como um parâmetro independente da concentração e derivado a partir da viscosidade relativa.

Atualmente este parâmetro encontra-se totalmente obsoleto, exceto para o polímero em questão, cujos valores para alguns graus comerciais são [2]:

K10	—————>	$\bar{M}_n = 10\ 000\ \text{g/mol}$
K24	—————>	$\bar{M}_n = 24\ 000\ \text{g/mol}$
K40	—————>	$\bar{M}_n = 40\ 000\ \text{g/mol}$
K90	—————>	$\bar{M}_n = 360\ 000\ \text{g/mol}$

Sua comercialização é feita na forma de um pó branco ou em solução aquosa. Tanto o polímero seco como a solução são bastante estáveis quando estocados em condições adequadas.

Como a maioria das moléculas poliméricas, a polivinilpirrolidona também é muito inerte em reações fisiológicas. Só é letal se ingerida em grande quantidade, por exemplo para o grau K30 é necessário mais de 100 g/kg. Não é irritante de pele ou olhos.

Soluções aquosas de PVP quando aquecidas com bases fortes, como

metasilicato de sódio ou fosfato trissódico formam um precipitado, mas quando submetidas à radiações de alta energia reticulam-se.

Devido à toxidez oral animal ser excepcionalmente baixa e à dose letal parenteral ser muito alta, o polivinilpirrolidona é utilizado extensamente na indústria farmacêutica.

A formação de complexos insolúveis do PVP com estruturas polifenólicas é utilizada pela indústria de bebidas. A formulação de produtos cosméticos, particularmente aqueles destinados ao controle e condicionamento de cabelos tem-se utilizado da capacidade deste polímero em formar filmes transparentes.

As qualidades adesivas são utilizadas para formular adesivos e soluções litográficas. Como colóide protetivo é utilizado em formulações de drogas, detergentes e em dispersões de pigmentos.

1.2) Hidrogéis: Síntese, Caracterização e Aplicações

Um gel é um sistema substancialmente diluído que não apresenta fluxo em estado estacionário e é constituído de um agregado de moléculas na forma de cadeias que estão ligadas por forças físicas ou químicas, as quais formam redes tridimensionais [4]. Tal gel é dito hidrogel quando em contato com a água exibe a habilidade de absorvê-la e reter uma significativa fração deste líquido no interior de suas estruturas sem se dissolver. Esse material pode ser moldado em qualquer forma e tamanho, é transparente e seu interior pode até se necessário ser observado.

De maneira geral, redes poliméricas hidrofílicas e intumescidas podem ser preparadas pela:

- Reticulação de um homopolímero ou copolímero em solução ou no estado sólido com subsequente intumescimento em um líquido adequado.
- Reticulação e copolimerização simultânea de um ou mais monômeros mono ou multifuncionais seguida pelo intumescimento.

O processo de reticulação pode ser conduzido diretamente em solução, normalmente em solução aquosa, formada pelo polímero ou polímeros e um agente reticulante. Outra forma de consegui-la é através de radiações de alta energia.

O termo radiação de alta energia refere-se a todos os tipos de radiações eletromagnéticas ou corpusculares (partículas) que apresentam energia cinética apreciavelmente maior do que as energias de ligação.

Os raios gama e os raios-X, referidos como ondas eletromagnéticas possuem a mesma natureza da luz visível ou

ultravioleta, mas possuem um comprimento de onda muito mais curto.

Esses raios são gerados por reações nucleares que normalmente ocorrem muito rapidamente. Fontes importantes de raios gama são os núcleos radioativos de longo período de meia-vida como o Co^{60} e Cs^{137} os quais apresentam períodos de meia-vida de 5,26 e 30,2 anos, respectivamente. O Co^{60} emite dois fótons de 1,1 e 1,3 MeV, enquanto que o Cs^{137} emite fótons de 0,6 MeV. No que se refere às unidades de medida de radiação, o rad é bastante utilizado, o qual corresponde à quantidade de radiação que deposita 100 ergs (ou $6,24 \times 10^{13}$ eV) de energia dentro de um grama de material irradiado, ou seja, $1 \text{ rad} = 100 \text{ ergs/grama} = 6,24 \times 10^{13} \text{ eV/grama}$. Uma dose de um milhão de rads (Um Megarad) constitui 10^8 ergs, $6,24 \times 10^{19}$ eV ou 2,4 cal de energia absorvida por grama.

Os métodos que utilizam a radiação para sintetizar hidrogéis são especialmente atrativos devido aos seguintes fatores:

- Não necessitam de aditivos, tais como iniciadores de polimerização e agentes reticulantes, os quais contaminam o biomaterial.
- O processo é facilmente controlado, isto é, pode-se utilizar soluções com grande variação na concentração, bem como produzir hidrogéis na forma planejada, ou seja, a polimerização pode ser conduzida dentro do próprio molde.
- A economia é competitiva quando comparada com outros métodos mais convencionais.

Apesar destas vantagens tecnológicas os resultados experimentais são de difícil interpretação, uma vez que durante a irradiação do sistema reagente muitas reações podem ocorrer

simultaneamente.

De fato, quando um material polimérico é irradiado, dependendo de sua estrutura química as reações mais importantes que podem ocorrer são a cisão da cadeia (degradação), a formação de ligações cruzadas (reticulação) e a formação de ligações através de terminais.

Estas transformações químicas na estrutura do material podem ser observadas pelo acompanhamento das mudanças das propriedades do polímero sofridas durante o processo de irradiação.

As principais alterações são observadas no peso molecular, no tamanho das moléculas e na distribuição do peso molecular. Também sofrem mudanças uma série de outras propriedades que dependem destas já enumeradas, são elas: solubilidade, intumescimento, viscosidade, viscoelasticidade e comportamento mecânico [5].

Acompanhar as alterações sofridas em uma ou mais propriedades do polímero irradiado não só é uma tarefa difícil como também as técnicas de avaliação são um tanto limitadas. Por exemplo, a dependência entre as reações químicas e as mudanças na estrutura macromolecular é relativamente simples e pode facilmente ser descrita matematicamente, mas a precisão de suas medidas deixa a desejar.

Por outro lado, a dependência entre as reações químicas e as propriedades do polímero que são funções da estrutura macromolecular é bastante complicada. Além disto, as medidas das alterações nas propriedades que são experimentalmente possíveis e dão valores confiáveis nem sempre fornecem valores exatos e as informações

acerca da química do processo também nem sempre são suficientes.

No que se refere ao polímero polivinilpirrolidona ele é solúvel em água, quando em solução aquosa é não ionizável e pertence ao grupo de polímeros que quando irradiados sofre reticulação.

Existem muitos estudos a respeito da reticulação de polímeros induzida por radiações [8,9,10], apesar disto poucos trabalhos estão relacionados ao polímero PVP.

O primeiro trabalho relacionado à reticulação deste polímero em solução aquosa através de radiações foi apresentado por *Charlesby et al.* [11], após o que trabalhos de diferentes conteúdos podem ser encontrados, tratando da influência da massa molar do polímero e do solvente no processo de reticulação, do rendimento radiolítico, do mecanismo geral de reticulação em solução, da reticulação no estado sólido [12,13,14,15].

Não há na literatura métodos padronizados para sintetizar hidrogéis a partir de soluções aquosas de polímeros hidrofílicos e radiações ionizantes, os trabalhos apontados acima utilizaram diferentes técnicas para realizar essa tarefa e na maioria das vezes não colocaram de forma clara como foi conduzido o processo. Também não foi possível localizar na literatura a disponibilidade da concentração e dose mínimas necessárias para se obter a reticulação do PVP em toda variação de peso molecular em dadas condições.

Uma vez sintetizado, o hidrogel deve ser caracterizado e para isto procura-se avaliar o grau de reticulação da rede polimérica, isto é, a densidade numérica de junções ou ligações cruzadas que ligam as cadeias em uma estrutura de permanência suficiente para dar

recuperabilidade elástica no lugar de um fluxo plástico irreversível.

Esta variável, a concentração de cadeias efetivas da estrutura reticular afeta todas as propriedades elastoméricas, incluindo as propriedades de equilíbrio, como o módulo, esforço máximo, extensibilidade máxima, grau de intumescimento e também as propriedades mecânico-dinâmicas, como as perdas viscoelásticas.

Sua avaliação é de suma importância, tanto no que se refere à interpretação molecular da elasticidade do material como ao projeto racional para a utilização do mesmo.

As equações que relacionam a concentração de cadeias efetivas às quantidades experimentalmente mensuráveis são obtidas a partir da termodinâmica das soluções poliméricas, da teoria estatística da elasticidade da borracha e de tratamentos puramente matemáticos.

Talvez o modelo teórico melhor conhecido para determinar a variável referida acima e conseqüentemente a massa molar média numérica entre ligações cruzadas seja o modelo de *Flory & Rhener* [16]. Este modelo foi desenvolvido com base em duas importantes hipóteses: Primeira, as cadeias poliméricas reticuladas podem ser representadas por uma distribuição Gaussiana. Segunda, as ligações cruzadas são em média tetrafuncionais.

O desenvolvimento teórico necessário para obter as equações que possibilitem o cálculo das variáveis que caracterizam a rede polimérica encontra-se apresentado de forma simplificada no item III deste trabalho.

Para utilizar a equação referida acima que calcula a

concentração de cadeias efetivas é indispensável a determinação experimental dos valores do grau de intumescimento no equilíbrio e do parâmetro de interação entre polímero e solvente.

Existem vários métodos para avaliar o grau de intumescimento no equilíbrio de um dado gel, devido à simplicidade das técnicas envolvidas, por reproduzir dados confiáveis e devido à disponibilidade de instrumentos laboratoriais neste trabalho é utilizado o método gravimétrico [17], cujos procedimentos experimentais estão apresentados no item II, referido como materiais e métodos.

No que se refere à determinação experimental do parâmetro de interação entre o polímero e o solvente, também existem vários métodos propostos na literatura [18], devido a disponibilidade de dados experimentais da pressão osmótica de soluções aquosas de PVP os valores necessários deste parâmetro são calculados e a equação necessária para a realização destes cálculos está desenvolvida no item III.

O estudo dos fenômenos de transporte envolvidos na difusão de moléculas em sistemas poliméricos é de grande importância tendo em vista a ampla utilização destes sistemas como reservatórios para liberação controlada de drogas e outras substâncias [19]. Adicionalmente os estudos da difusão fornecem também um entendimento mais detalhado das características físico-químicas de tais sistemas [20]. Especificamente, o coeficiente de difusão é importante para quantificar a difusão de um dado soluto através da estrutura do hidrogel e o coeficiente de partição caracteriza a distribuição no

equilíbrio da substância difusiva entre a fase gelificada e a solução. É uma quantidade que reflete a força relativa das interações atrativas e repulsivas no sistema.

Há vários métodos utilizados para estudar a difusão em sistemas poliméricos, entre eles a dessorção do soluto a partir da matriz polimérica carregada com o mesmo [20].

Apesar de existirem diversas publicações já apontadas tratando dos efeitos diretos e indiretos da radiação ionizante sobre soluções aquosas de PVP, muito pouco ou quase nada tem sido publicado sobre os fenômenos de transportes para estes géis.

Devido à simplicidade na avaliação da concentração de corantes orgânicos de baixo peso molecular, os coeficientes de difusão e de partição são avaliados pelo uso de um destes compostos utilizando o método abordado acima. Os procedimentos experimentais estão descritos no item II. A interpretação dos dados experimentais é realizada a partir das equações desenvolvidas no item III.

No que se refere às aplicações, os hidrogéis vem sendo utilizados em muitos campos e isto se deve ao fato de combinarem um comportamento vítreo quando estão secos com um comportamento elástico quando uma quantidade suficiente de água é absorvida.

Além deste comportamento especial um hidrogel pode ter sua forma física alterada com grande facilidade, apresenta baixa tensão interfacial entre sua superfície e a de uma solução aquosa e permite com grande habilidade a difusão de pequenas moléculas através de suas estruturas.

Estas características, além de outras já apontadas, dão aos

hidrogéis umá grande vantagem para diversas aplicações, algumas das quais estão descritas abaixo:

- **Imobilização de Biomoléculas e Células [21,22]**

O estudo e aplicações de moléculas biologicamente ativas e células imobilizadas sobre ou no interior de um hidrogel tem-se tornado muito importante tanto na indústria como na área médica. Isto se deve ao fato de que pequenas moléculas podem difundir-se através da estrutura do material, os hidrogéis apresentam boa biocompatibilidade com o tecido e interagem menos fortemente com o espécime imobilizado do que materiais hidrofóbicos, permitindo que as moléculas ou células retenham suas atividades biológicas por um período de tempo mais longo. Além disso, os hidrogéis podem apresentar um grande número de sítios polares reativos sobre os quais as biomoléculas e as células podem ser imobilizadas por uma simples ligação química.

Há uma grande variedade de espécimes biologicamente ativos que podem ser incorporados a um hidrogel, por exemplo: enzimas, antibióticos, agentes anticancerígenos, anticorpos, etc... As finalidades destas imobilizações também são inúmeras, tais como: agentes terapêuticos, biosensores, órgãos artificiais, tratamento de leucemia, etc...

Entre as técnicas utilizadas para imobilizar biomoléculas e células sobre ou no interior de um hidrogel podem ser citadas o aprisionamento físico, atração eletrostática, ligações químicas e adsorção física seguida pela reticulação.

O aprisionamento físico é a forma mais simples de imobilizar um determinado espécime. Neste caso, enzimas podem ser dissolvidas em soluções aquosas de monômero e/ou polímero e então reticuladas quimicamente ou por radiação para produzir o hidrogel com a enzima aprisionada.

Particularmente o método de polimerização induzida pela radiação apresenta diversas vantagens sobre a iniciação química: não há desativação da enzima devido ao catalisador; soluções super-resfriadas podem ser polimerizadas, eliminando o problema do calor de polimerização; a imobilização é fácil e pode ser realizada rapidamente. Materiais com diversas texturas e porosidades podem ser preparados sem a necessidade de adicionar agentes especiais.

Apesar destas vantagens, a polimerização por radiação apresenta algumas reações laterais indesejáveis. A formação de espécimes químicos como peróxidos e ácidos podem ser evitados eliminando o oxigênio e solvente reativos do sistema a ser polimerizado. Se houver degradação do polímero do substrato e reticulação excessiva, elas poderão ser minimizadas utilizando baixas doses de radiação. A desativação da enzima pode ocorrer, mas só ocorrerá quando ela estiver presente durante a irradiação.

- Processos de Separação [23,24]

Os processos de separação constituem um item de grande importância na indústria química, no passado estes processos foram completamente dominados pela destilação devido ao grande destaque da indústria do petróleo.

Mais recentemente separações alternativas vem sendo largamente utilizadas, especialmente no campo de materiais biológicos e soluções diluídas, onde os problemas relacionados ao processo de separação não estão completamente resolvidos e do ponto de vista tecnológico são processos caros. Como exemplo podem ser citados a remoção da água do amido e a concentração de antibióticos na fermentação de cervejas.

Os hidrogéis são adequados e eficientes para extrair solventes de baixo peso molecular de soluções biológicas, isto porque são capazes de absorver seletivamente as moléculas pequenas e recusar as moléculas grandes. Além disso, eles podem ser regenerados facilmente com pequenas alterações nas condições operacionais do processo. Normalmente as condições operacionais mais comuns que podem ser alteradas são: temperatura, pressão, pH, campo elétrico, etc...

A idéia básica do funcionamento do processo de separação pela utilização de um hidrogel consiste em adicionar à solução diluída pequenas esferas do polímero, as quais absorverão o solvente de baixo peso molecular e excluirão o soluto de peso molecular elevado. Uma vez intumescidas com o solvente as esferas de hidrogel podem ser separadas do soluto, agora constituído principalmente por macromoléculas, por filtração.

O hidrogel pode ser regenerado, por exemplo aqueles cujo intumescimento é altamente dependente do pH, adiciona-se pequena quantidade de uma solução ácida ou àqueles sensíveis à temperatura basta alterá-la no sentido adequado e o volume do gel entrará em

colapso, liberará o solvente e estará em condições de serem preparados para reutilização. Como exemplo tem-se os hidrogéis de poliacriloamida que em pH igual a 7 absorve uma quantidade de água que corresponde a 20 vezes seu peso, mas quando o pH cai para cinco libera 85% da água absorvida. Outro exemplo é o hidrogel de poliisopropilacriloamida o qual absorve uma quantidade de água de cerca de 30 vezes seu peso à temperatura de 25°C, mas um pequeno aumento na temperatura, em torno de 10°C, é suficiente para que 90% da água absorvida seja liberada.

- Agricultura [25]

Entre as diversas aplicações de um hidrogel na agricultura tem-se sua utilização como um condicionador de solos para plantas.

Neste caso o hidrogel é preparado e misturado ao solo onde funciona como reservatório de água. Quando a planta é regada o polímero absorve a água e à medida que o solo vai secando o hidrogel vai liberando a água absorvida. Como resultado disto tem-se um regamento menos freqüente e mais regular.

Apesar destas aplicações e muitas outras não apontadas, especialmente o campo biomédico que se beneficia enormemente das vantagens do processo de polimerização por radiação não vem aproveitando todas as possibilidades que o mesmo oferece [26]. Mas considerando o crescente interesse da pesquisa neste campo não há dúvidas de que não demorará para que a grande capacidade deste processo de polimerização de preparar produtos limpos e

esterilizados em uma única e simples operação seja adequadamente utilizada.

1.3) Objetivos

Muitas aplicações dos hidrogéis têm em comum a necessidade do controle do grau de expansão e contração volumétricas, bem como da permeação de solutos através dos mesmos. Embora uma extensa literatura tenha sido dedicada à descrição, correlação e predição dos fenômenos relacionados a essas variáveis, nem técnica nem cientificamente tais variáveis estão completamente avaliadas para todos tipos de géis poliméricos. Isto se deve ao elevado número de variáveis envolvidas e a complexidade do problema, mesmo quando se estuda um único tipo de hidrogel.

Assim sendo, existem lacunas e muitas pesquisas ainda são necessárias com esta classe de polímeros, principalmente considerando o crescente interesse no estudo de suas propriedades e em desenvolvê-los para as diversas aplicações.

Tendo em vista estas considerações e outras já apresentadas acima, este trabalho é proposto com o objetivo de sintetizar hidrogéis a partir de soluções aquosas formadas pelo polímero polivinilpirrolidona e radiações de alta energia, radiação gama de Co^{60} e feixes de elétrons acelerados, levando-se em consideração as variáveis:

- Concentração do polímero na solução.
- Massa molar média numérica do polímero.
- Dose total de radiação.

Após a síntese as redes poliméricas são caracterizadas pelo cálculo da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média numérica entre ligações para cada gel obtido.

Adicionalmente os fenômenos de transportes envolvidos na difusão de um soluto de baixo peso molecular são analisados estudando a influência da massa molar do polímero e da estrutura do gel nos coeficientes de difusão e de partição do soluto.

As razões que levaram a essa proposta de tese encontram-se devidamente apresentadas nesta introdução, apesar disto de maneira mais sintéticas elas são as seguintes:

- O PVP é solúvel em água, quando em solução aquosa é não ionizável e pertence ao grupo de polímeros que quando irradiado sofre reticulação.
- Não há na literatura métodos padronizados para sintetizar hidrogéis a partir de soluções aquosas de PVP e radiações ionizantes.
- Não há na literatura um estudo sistemático para caracterizar hidrogéis de PVP considerando as variáveis propostas.
- Não há na literatura um estudo sobre a síntese e caracterização de hidrogéis sintetizados a partir de PVP e elétrons acelerados.
- Não há na literatura estudos sobre a difusão em hidrogéis de PVP.
- A caracterização de hidrogéis pelo cálculo da concentração de cadeias efetivas é de suma importância tanto para interpretação molecular da elasticidade do material como para realizar o projeto racional para sua utilização.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação do Hidrogel

O polímero polivinilpirrolidona utilizado neste estudo é um produto comercial da Sigma Chemical Co., referências K24 (massa molar = 24000), K40 (massa molar = 40000) e K90 (massa molar = 360000). As soluções aquosas de PVP foram preparadas em concentrações que variaram de 5 a 30%w/w. Estas soluções foram submetidas a vácuo, saturadas com nitrogênio e então em recipientes fechados foram levadas à radiação gama.

O processo de irradiação foi conduzido em irradiador de raios gama de Co^{60} na indústria IBRAS/Campinas. A taxa de dose de exposição avaliada através de dosímetro Red Acrylic foi de 0,82 Mrads/h e a dose total variou de 10 a 30 Mrads.

Para realizar a síntese dos hidrogéis utilizando feixes de elétrons acelerados, as soluções foram preparadas de maneira semelhante à descrita acima, não sendo porém, submetidas ao vácuo mas sim a uma atmosfera de nitrogênio antes e durante a irradiação.

A irradiação foi conduzida a temperatura ambiente em um acelerador Dynamitron no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/São Paulo. A taxa de dose utilizada foi de 0,50 Mrads/s e a dose total variou de 5 a 23,5 Mrads.

2.2. Medidas do Grau de Intumescimento

Os hidrogéis preparados foram lavados e enxaguados e então submetidos a secagem em Estufa de Secagem e Esterilização, FANEM/São Paulo, Modelo 315SE até atingirem peso constante. As amostras assim obtidas foram levadas ao intumescimento em água destilada a 30°C até atingir o equilíbrio. A diferença entre os pesos seco e de equilíbrio foi tomada como sendo o peso do solvente absorvido.

O grau de intumescimento volumétrico q da rede polimérica foi calculado como a razão entre o volume do espécime intumescido e o volume do espécime seco. Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica da OHAUS, Modelo GA 2000.

2.3. Experimentos de Difusão

Amostras cilíndricas de hidrogéis medindo aproximadamente 20 mm de comprimento por 1 mm de diâmetro foram preparadas e submetidas ao intumescimento. Após equilíbrio as amostras adequadamente medidas foram imersas em soluções aquosas do corante rodamina na temperatura de 30°C até a uniformização da concentração. A concentração desta solução foi avaliada a partir da leitura da absorbância em espectrofotômetro UV/visível da MICRONAL, Modelo B382 e da curva de calibração do soluto. A difusão do soluto

a partir do gel foi conduzida suspendendo o espécime em água destilada a 30°C com agitação constante. A concentração do soluto liberado foi avaliada em função do tempo da forma já descrita até o equilíbrio, onde não se observou mais variação na concentração da solução.

III. TEORIA

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

3.1. Termodinâmica das Soluções Poliméricas

Quando um polímero (2) é misturado com um solvente (1) à temperatura e pressão constantes para formar uma solução há uma variação na energia livre de Gibbs dada por [27,28]:

$$\Delta G_M = G_{sol} - n_1 G_1^{\circ} - n_2 G_2^{\circ} \quad (1)$$

onde G_{sol} , G_1° e G_2° são as energias livres da solução e dos componentes puros, respectivamente.

A quantidade ΔG_M é constituída de duas outras, a entalpia de mistura (ΔH_M) e a entropia de mistura (ΔS_M) e pode ser expressa pela equação :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (2)$$

Para qualquer solução ΔS_M é positivo, pois a mistura de espécimes diferentes em escala atômica ou molecular sempre aumenta o número de arranjos distinguíveis do sistema e conseqüentemente aumenta a entropia. Por outro lado, se não há interações entre as moléculas ou átomos do soluto e solvente ΔH_M é zero e a solução é dita ideal. A solução ideal normalmente é utilizada como um sistema de referência baseado no qual as propriedades termodinâmicas da solução real podem ser comparadas. Para este caso é possível determinar ΔG_M calculando apenas ΔS_M , ou seja, $\Delta S_M^{\text{ideal}}$. Para isto considera-se o número total de maneiras de arranjar as n_1 moléculas de solvente e as n_2 moléculas de soluto em um retículo tridimensional constituído de $n_0 = n_1 + n_2$ células. Admite-se que as moléculas de solvente e soluto apresentam tamanho, configuração espacial e campo de força externo idênticos, bem como que não há qualquer preferência entre elas na ocupação dos sítios reticulares. O número de arranjos distintos ou configurações das partículas no retículo (Ω) é o número de combinações de n_0 coisas tomadas de n_1 em n_1 , ou seja :

$$\Omega = \frac{n_o!}{n_1! n_2!} \quad (3)$$

Como não existem outras interações neste sistema idealizado, isto constitui a única fonte de aumento de entropia, então a entropia de mistura pode ser obtida utilizando a relação de Boltzmann da termodinâmica estatística, dada por :

$$\Delta S_M = k \ln \Omega \quad (4)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Introduzindo a aproximação de Stirling dada por $\ln n! = n \ln n - n$ (para valores de n grande), para os fatoriais da equação (3) tem-se :

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

$$= k [(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2] =$$

$$= -k \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right] \quad (5)$$

Esta equação é uma generalização muito útil para soluções de moléculas simples, mesmo nos casos onde os componentes diferem consideravelmente na forma e no tamanho.

No caso de soluções poliméricas só se observa a aproximação da idealidade em diluição infinita e um comportamento pseudo-ideal em certas condições (condição θ). Para tais soluções onde a molécula do soluto pode ser mil ou mais vezes o tamanho da molécula do solvente o tratamento apresentado acima para soluções ideais apresenta desvios consideráveis e isto se deve ao fato de que os valores de ΔS_M neste caso diferem dos valores ideais. De fato há interações entre as moléculas do polímero e do solvente o que significa dizer que $\Delta H_M \neq 0$. Então é necessário calcular a entropia combinatorial (ΔS_M^{comb}) a qual é proveniente da variedade de maneiras de arranjar as moléculas de polímero e solvente, ou seja, as combinações de diferentes arranjos que conduzem à uma contribuição entrópica para a mistura. Assim sendo, a expressão de $\Delta S_M^{\text{ideal}}$ apresentada na equação (5) deve ser substituído pela relação de ΔS_M^{comb} desenvolvida na teoria de Flory-Huggins [29,30]. Nesta teoria é levado em conta o problema

Óbvio apresentado no modelo do retículo ideal, isto é, as moléculas poliméricas são muito maiores do que as moléculas do solvente. Assume-se que cada espaço no retículo seja ocupado por uma molécula de solvente ou por um segmento de uma molécula polimérica. Além disso assume-se que cada sítio ocupado por um segmento polimérico tenha dois sítios adjacentes ocupados pelo polímero tal que exista um caminho contínuo de segmentos poliméricos. O cálculo da entropia configuracional de mistura neste caso é mais complexo do que no caso ideal, mas Flory mostrou que ΔS_M^{comb} pode ser dada por uma expressão simples muito semelhante à equação (5);

$$\Delta S_M^{comb} = -k(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (6)$$

onde v_1 e v_2 são as frações em volume do solvente e soluto, respectivamente, dados pelas seguintes relações :

$$v_1 = \frac{n_1}{(n_1 + xn_2)} \quad e \quad v_2 = \frac{xn_2}{(n_1 + xn_2)} \quad (7)$$

sendo x a razão entre os volumes molares do soluto (V_2) e solvente (V_1) ($x = V_2/V_1$).

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

$$\Delta H_M = kT\chi_1 n_1 v_2 \quad (8)$$

onde χ_1 é uma quantidade adimensional denominada parâmetro de interação e $kT\chi_1$ representa a diferença de energia de uma molécula de solvente imersa no polímero puro comparada com aquela rodeada por moléculas de seu próprio tipo, ou seja, no solvente puro.

Levando-se em consideração a equação (2), agora é possível escrever :

$$\Delta G_M = kT(\chi_1 n_1 v_2 + n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (9)$$

Para as finalidades que este tópico está sendo apresentado neste trabalho é necessário calcular a diferença entre o potencial químico do solvente na solução e no solvente puro, o que é possível pela diferenciação da equação (1) com relação ao número de moles do solvente (n_1), mantendo-se o número de moles do soluto (n_2), a temperatura e a pressão constantes, isto é :

$$\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} = \frac{\partial G_{sol}}{\partial n_1} - \frac{\partial G_1}{\partial n_1} = \mu_1 - \mu_1^o \quad (10)$$

A diferenciação da equação (9) de acordo com a equação (10) resulta :

$$\mu_1 - \mu_1^o = kT \left[\chi_1 v_2^2 + v_2 \left(1 - \frac{1}{X} \right) + \ln(1 - v_2) \right] \quad (11)$$

Deve-se ressaltar porém que, embora a aproximação de Flory-Huggins tenha melhorado consideravelmente a teoria da solução ideal, ela não ajusta-se muito bem ao comportamento de soluções poliméricas diluídas. Isto se deve ao fato de que foi assumido que a ocupação dos sítios do retículo ocorre de forma

puramente estatística e ignora a tendência das moléculas poliméricas de formarem espirais isoladas especialmente em soluções diluídas. Além disso a localização dos segmentos poliméricos ou moléculas de solvente em um sítio particular é influenciada pelas interações específicas e é puramente estatística somente quando a variação da energia de interação durante o processo de mistura for igual a zero. Muitas tentativas foram feitas para melhorar esta teoria, particularmente pela introdução de mais parâmetros ajustáveis, mas a justificativa para essas mudanças foi algumas vezes questionável e as complicações introduzidas não conduziram a melhorias significativas no ajuste dos dados experimentais [31].

3.2. Determinação da Concentração De Cadeias Efetivas

Uma cadeia tridimensional de um gel polimérico, embora incapaz de se dispersar completamente por ser uma molécula gigante, pode no entanto absorver uma grande quantidade de um líquido com o qual for colocado em contato.

A estrutura reticular deste material é permanente no sentido de que seu esqueleto estrutural não é rompido ao absorver o líquido, ao contrário um estado de equilíbrio pode ser atingido, o qual ocorrerá da seguinte maneira :

À medida que o líquido vai sendo absorvido a rede polimérica vai se expandindo, com isto as diversas cadeias que compõem a mesma são forçadas a assumirem conformações mais

alongadas e menos prováveis. Assim o intumescimento produz um decréscimo na entropia conformacional da cadeia e em consequência disto surge uma força oposta semelhante à força elástica observada nas borrachas. Esta força aumenta à medida que a absorção do líquido prossegue, enquanto que a força diluente diminui. Este processo ocorre até que as duas forças se igualam e um equilíbrio é atingido.

Os procedimentos seguidos para descrever este fenômeno a partir dos princípios termodinâmicos estão baseados no conceito de duas contribuições para a energia livre de intumescimento (ΔG_{sw}): a variação da energia livre de mistura (ΔG_M) e a variação da energia livre elástica de deformação (ΔG_{el}).

Assim a variação da energia livre (ΔG_{sw}) envolvida na mistura de um solvente puro com a rede polimérica inicialmente pura, no estado amorfo e não tracionado, pode ser escrita como [18,32]:

$$\Delta G_{sw} = \Delta G_M + \Delta G_{el} \quad (12)$$

A contribuição ΔG_M é calculada a partir da aproximação de Flory-Huggins apresentada anteriormente (eq.11), enquanto que ΔG_{el} é obtida a partir da teoria da elasticidade da borracha, a

qual é tratada a seguir [33,34,35].

A mais importante característica de um elastômero é a elasticidade, a qual pode ser definida como uma deformabilidade muito grande, mas que possui essencialmente completa recuperabilidade. Além da elasticidade os elastômeros possuem as propriedades termoelásticas, as quais podem ser entendidas considerando a deformação de tais materiais em termos termodinâmicos, como segue. Da primeira lei da termodinâmica a variação na energia interna dU em qualquer processo é dada por :

$$dU = dQ + dW \quad (13)$$

onde dQ é o calor absorvido e dW é o trabalho realizado sobre o sistema pelas forças externas.

A segunda lei da termodinâmica define a variação entrópica dS em um processo reversível pela relação :

$$TdS = dQ \quad (14)$$

para um processo reversível, das equações (13) e (14) pode-se escrever :

$$dU = TdS + dW \quad (15)$$

Ao discutir o equilíbrio de um sistema que está sujeito à variações reversíveis, como é o caso de deformações elásticas, é conveniente introduzir a energia livre de Helmholtz, definida por:

$$A = U - TS \quad (16)$$

para uma variação que ocorre à temperatura constante, tem-se:

$$dA = dU - TdS \quad (17)$$

combinando-se as equações (15) e (17), tem-se:

$$dA = dW \quad (18)$$

Esta igualdade significa que em um processo isotérmico reversível a variação na energia livre de Helmholtz é igual ao trabalho realizado pelas forças aplicadas sobre o sistema. Por outro lado, se uma força f aplicada a um espécime deformá-lo de uma quantidade dl , a quantidade de trabalho realizada sobre o sistema será fdl . Existe também, durante o processo de deformação elástica, uma variação de volume dV e com isto o trabalho $-pdV$ é realizado contra a pressão p . Assim é possível escrever;

$$dw = fdl - pdV \quad (19)$$

A rigor ambas contribuições devem ser consideradas, mas no caso de elastômeros a variação de volume dV normalmente é muito pequena e se p for a pressão atmosférica o termo pdV é cerca de 10^{-3} a 10^{-4} vezes o termo fdl , então em primeira aproximação o termo pdV pode ser desprezado.

Na mecânica estatística a base comum de todas as derivações, que relacionam esforço e deformação para substâncias elastoméricas é a equação que expressa a distribuição de probabilidade de comprimento de deslocamento de cadeia para cadeias de conformação randômica. Para obter tal equação assume-se que as moléculas poliméricas isoladas consistem de cadeias

perfeitamente flexíveis. Assim se um extremo da cadeia for fixado na origem de um sistema de coordenadas tridimensionais o interesse é saber, em média, qual a distância da origem que se encontra o outro extremo da cadeia após a colocação aleatória de n sucessivas unidades monoméricas na mesma.

Se considerarmos que as três direções são igualmente prováveis, um terço das unidades monoméricas estarão associadas à cada uma destas três direções (x, y, z) . Assim sendo, a probabilidade de encontrar o outro extremo da cadeia em um elemento de volume $dx dy dz$ localizado a uma distância r da origem no ponto (x, y, z) é dada por :

$$P(x, y, z) dx dy dz = P(x, \frac{n}{3}) P(y, \frac{n}{3}) P(z, \frac{n}{3}) dx dy dz \quad (20)$$

ou aplicando a fórmula da distribuição binomial com algumas aproximações, tem-se :

$$P(x, y, z) = \left(\frac{2\pi n l^2}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2n l^2}\right] dx dy dz \quad (21)$$

O elemento de volume de interesse não é uma caixa

retangular $dx dy dz$, mas sim uma região esférica de raio r e espessura dr . Ao expressar o elemento de volume em coordenadas esféricas, tem-se :

$$dx dy dz \rightarrow 4\pi r^2 dr \quad (22)$$

Assim a probabilidade de encontrar um extremo de uma cadeia perfeitamente flexível de n unidades a uma distância r do outro extremo é :

$$P(r, n) dr = \left(\frac{2\pi n l^2}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{3r^2}{2nl^2}\right) dr \quad (23)$$

A partir desta equação é possível calcular as dimensões médias de uma cadeia polimérica. Como o tamanho do deslocamento varia continuamente, normalmente se utiliza um valor médio, isto é, a raiz quadrada da média do quadrado da distância entre extremos o qual é obtido a partir do seguinte cálculo;

$$\langle \overline{r^2} \rangle = \sum_1^{\infty} f_i r_i^2 = \int_0^{\infty} P(r, n) r^2 dr =$$

$$= \int_0^{\infty} \left(\frac{2\pi n l^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} 4\pi r^2 r^2 e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}} dr = nl^2$$

$$\text{ou } \langle r_0^2 \rangle = nl^2 \quad (24)$$

Esta é a média do quadrado da distância entre extremos de uma cadeia polimérica linear livre referida pelo subíndice (°). Com este resultado, a equação (23) denominada função error de Gauss pode ser escrita como :

$$P(r, n) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\beta^2 r^2) \quad (25)$$

onde $\beta = \left(\frac{3}{2\langle r_0^2 \rangle} \right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow$ fator de normalização.

O modelo de cadeia perfeitamente flexível apresentado acima é ideal e as principais deficiências com relação às moléculas reais são as seguintes :

- O ângulo formado entre sucessivas ligações ao longo da cadeia não é livre para assumir todos os valores, mas sim fixo e depende da natureza da ligação.
- A rotação de uma ligação carbono-carbono está sujeita a certos tipos de obstáculos, tal que nem todos valores dos ângulos são igualmente prováveis.
- Uma unidade polimérica real ocupa um volume finito e portanto exclui um outro segmento de ocupar o mesmo volume.
- Para obter cadeias poliméricas isoladas é necessário a presença de um solvente e devido as interações solvente-polímero haverá uma perturbação nas dimensões da espiral.

Devido a essas deficiências o tratamento acima fica limitado a macromoléculas muito longas, finas e flexíveis. Além disto se um elemento de volume é expandido em uma região esférica a função de distribuição resultante torna-se insensível toda vez que r for pequeno e também uma rede polimérica torna-se anisotrópica quando tracionada [36].

Após essas considerações torna-se mais simples de apresentar o desenvolvimento necessário para o cálculo das variações entrópicas envolvidas na deformação da rede polimérica.

A rede polimérica tridimensional é constituída de cadeias de comprimentos individuais em suas mais aleatórias

conformações. Quando esta rede é distendida as moléculas se desenrolam e suas entropias diminuem. A força necessária para deformar tal material pode ser relacionada diretamente à essa variação entrópica. O primeiro passo na análise deste problema envolve o cálculo da entropia de uma molécula individual, a qual é obtida utilizando a equação (25) na relação de Boltzmann dada na equação (4).

O número de conformações da cadeia é proporcional à densidade de probabilidade (eq. 25) multiplicado pelo tamanho do elemento de volume $dx dy dz$ ou $d\tau$. Assim a equação (4) passa para;

$$S = k \ln [P(r, n) d\tau] = k \left[\ln \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 - \beta^2 r^2 + \ln d\tau \right]$$

$$= k [\ln(\text{constante}) - \beta^2 r^2 + \ln d\tau] \quad (26)$$

mas $d\tau$ pode ser admitido como constante, então:

$$S = C - k\beta^2 r^2 \quad (27)$$

Em qualquer problema real é interessante calcular somente a diferença de entropia entre dois estados, por exemplo, estado relaxado e estado deformado, por isto a constante C não tem nenhum significado físico.

Tendo sido obtida uma expressão para a entropia de uma cadeia individual torna-se relativamente simples determinar a variação entrópica de deformação de uma rede polimérica.

Considerando que para esse caso a deformação (λ) é definida como sendo a razão entre o comprimento do espécime no estado deformado e seu comprimento original, então para os estados não deformado (x_0, y_0, z_0) e deformado (x, y, z), tem-se :

$$x = \lambda_1 x_0 ; y = \lambda_2 y_0 ; z = \lambda_3 z_0 \quad (28)$$

A entropia da cadeia no estado original de acordo com a equação (27) é :

$$S_0 = C - k\beta^2 r_0^2 = C - k\beta^2 (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) \quad (29)$$

e a entropia da mesma cadeia no estado deformado é obtida utilizando as relações da equação (28) na equação (27), isto é :

$$S = C - k\beta^2(\lambda_1^2 x_0^2 + \lambda_2^2 y_0^2 + \lambda_3^2 z_0^2) \quad (30)$$

Com isto a variação entrópica de uma cadeia individual que teve seu extremo deslocado de (x_0, y_0, z_0) para (x, y, z) vem dada por:

$$\Delta S = S - S_0 = -k\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_0^2] \quad (31)$$

A entropia total para todas as N cadeias contidas na unidade de volume da rede é obtida fazendo-se o somatório da equação (31), ou seja :

$$\Delta S_t = \sum_{i=1}^N \Delta S = -k \left[\sum_{i=1}^N (\lambda_1^2 - 1) \beta^2 x_i^2 + \right.$$

$$+ \sum_{i=1}^N (\lambda_2^2 - 1) \beta^2 y_i^2 + \sum_{i=1}^N (\lambda_3^2 - 1) \beta^2 z_i^2] \quad (32)$$

onde x_0 , y_0 , z_0 foram substituídos por x_1 , y_1 , z_1 , respectivamente.

Para uma rede aleatória e isotrópica no estado não deformado todas as direções são igualmente prováveis, ou seja.

$$\sum_{i=1}^N x_i^2 = \sum_{i=1}^N y_i^2 = \sum_{i=1}^N z_i^2 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N r_i^2 \quad (33)$$

$$\text{mas} \quad \sum_{i=1}^N r_i^2 = N \langle \overline{r^2} \rangle \quad (34)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é a média do quadrado da distância entre as extremidades de uma cadeia polimérica no estado não tracionado, com isto a equação (32) passa para:

$$\Delta S_t = -\frac{k\beta^2 N \langle \overline{r^2} \rangle}{3} [\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3] \quad (35)$$

como foi visto β^2 representa a média sobre todas as cadeias livres e é dado por ;

$$\beta^2 = \frac{3}{2\langle r_0^2 \rangle}, \quad \text{consequentemente}$$

$$\Delta S_t = -\frac{1}{2} \frac{\langle \overline{r^2} \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} kN(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (36)$$

A relação $\langle \overline{r^2} \rangle / \langle r_0^2 \rangle$ representa o desvio médio nas dimensões das cadeias presentes na rede em relação àquelas que elas assumiriam se fossem isoladas e livres de qualquer esforço.

Quando um elastômero é deformado idealmente não há variação na energia interna, considerando uma deformação isotérmica a volume constante, de acordo com as equações (17) e (36), tem-se

$$\Delta A = -T\Delta S_t = \frac{1}{2} \frac{\langle \overline{r^2} \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} kNT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (37)$$

Esta equação foi derivada considerando a variação da energia livre elástica quando uma rede em particular é deformada. É importante salientar que nesta derivação não há nenhuma

suposição à respeito da distribuição inicial e final dos vetores que representam a distância das extremidades das cadeias. As únicas suposições feitas são aquelas relacionadas à deformação que ocorre de ponto a ponto em linhas paralelas.

Se assumirmos que a distribuição inicial dos vetores que representam as distâncias entre extremidades seja aquela representada na equação (25), então $\langle \overline{r_0^2} \rangle = \langle \overline{r^2} \rangle$ e a equação (37) passa para a forma

$$\Delta A = \frac{kNT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (38)$$

De acordo com o desenvolvimento seguido para deduzir esta equação pode-se concluir que ela é uma equação simplificada que durante sua dedução levou em consideração a distribuição de uma cadeia em particular na rede.

Mas as diversas teorias relacionadas à elasticidade da borracha, através de desenvolvimentos semelhantes ao apresentado têm conduzido a uma expressão mais geral [16,37].

$$\Delta A = kTN \left[\frac{A}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) - B \ln \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \right] \quad (39)$$

onde A e B são denominados "front factors" e têm sido objeto de controvérsias entre diversos autores, como pode ser visto na Tabela 1. Entretanto há uma concordância que estes parâmetros possuem a mesma grandeza [38,39].

TABELA I . Valores teóricos de A e B [38].

Referência	Valor de A	Valor de B
Kuhn, W.	1	0
Flory & Wall	1	1
Jamer & Guth	1/2	0
Hermans	1	2
Duiser & Staverman	$(f-2)/f$	-
Eduards	1/2	0
Flory	1	0

f é a funcionalidade do polímero.

A equação (39) adquire uma forma diferente quando se considera que a absorção de um líquido conduz a uma deformação isotrópica, ou seja :

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \left(\frac{V_i}{V_o} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{q_i}{q_o} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (40)$$

onde V_i = volume da rede polimérica expandida

V_o = volume da rede polimérica no estado não perturbado

q_i = grau de intumescimento no equilíbrio

q_o = grau de intumescimento no estado não perturbado, que ocorre quando a energia livre devido ao inchamento é zero

A energia livre de Gibbs e a energia livre de Helmholtz estão relacionadas por :

$$G = A + PV \quad (41)$$

$$\text{ou} \quad dG = dA + pdV + Vdp \quad (42)$$

À pressão atmosférica o efeito do termo pdV pode ser desprezado e a energia livre de Helmholtz (A) pode ser substituída pela energia livre de Gibbs (G), ou seja :

$$\Delta G_{el} = kTN \left\{ \frac{A}{2} \left[3 \left(\frac{q_1}{q_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 3 \right] - B \ln \left(\frac{q_1}{q_0} \right) \right\} \quad (43)$$

Tomando as derivadas parciais desta equação, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial n_1} &= \left(\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial q_1} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial n_1} \right) = \\ &= \frac{\partial q_1}{\partial n_1} N \left(3 \frac{A}{2} q_0^{-\frac{2}{3}} q_1^{\frac{2}{3}} \frac{2}{3} q_1^{-\frac{1}{3}} - B \frac{q_0}{q_1} \frac{1}{q_1} \right) = \\ &= \frac{\partial q_1}{\partial n_1} N \left(A q_0^{-\frac{2}{3}} q_1^{\frac{2}{3}} - B q_1^{-1} \right) \quad (44) \end{aligned}$$

$$\text{mas } q_1 = \frac{V_d + n_1 \bar{V}_1}{V_d} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial q_1}{\partial n_1} = \frac{\bar{V}_1}{V_d}$$

onde \bar{V}_1 é o volume parcial molar do solvente e V_d é o volume do espécime seco, com isto tem-se :

$$\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial n_1} = kTN \frac{\bar{V}_1}{V_d} (Aq_0^{-\frac{2}{3}} q_1^{-\frac{1}{3}} - Bq_1^{-1}) \quad (45)$$

Os resultados apresentados nas equações (11) e (43) são os componentes necessários para completar a equação (12), entretanto o que é necessário para calcular a concentração de cadeias efetivas é uma expressão explícita, a qual é obtida a partir da condição de intumescimento máximo. Nesta condição o potencial termodinâmico do solvente no gel iguala-se àquele do solvente puro, ou seja:

$$\mu_1(\text{no gel}) = \mu_1(\text{solvente puro}) \quad \text{ou} \quad \Delta\mu_0 = \frac{\partial \Delta G_{SW}}{\partial n_1} = 0$$

$$\text{ou} \quad \frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} + \frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial n_1} = 0 \quad (46)$$

Utilizando-se os resultados destes termos dados pelas equações (11) e (44), respectivamente, tem-se :

$$kT[\chi_1 v_2^2 + v_2(1 - \frac{1}{x}) + \ln(1 - v_2)] + kTN \frac{\bar{V}_1}{V_d} [A \frac{Q_1}{Q_0^{\frac{2}{3}}} - \frac{B}{Q_1}] = 0 \quad (47)$$

Explicitando o valor da relação N/V_d denominado concentração de cadeias efetivas (V_e), tem-se [40]:

$$V_e = - \frac{[\chi_1 v_2^2 + \ln(1 - v_2) + v_2(1 - \frac{1}{x})]}{\bar{V}_1 \rho (A V_0^{\frac{2}{3}} v_2^{\frac{1}{3}} - \frac{B v_2}{2})} \quad (48)$$

onde v_0 e v_2 referem-se às frações em volume do polímero no estado relaxado e intumescido, respectivamente e estão relacionados aos graus de intumescimento por; $v_0 = 1/q_0$ e $v_2 = 1/q_2$.

Uma vez obtido o valor de V_e é possível calcular o valor da massa molar média numérica das cadeias entre ligações, simplesmente dividindo a densidade do gel polimérico seco por V_e .

No desenvolvimento apresentado acima foi assumido uma rede polimérica perfeita na qual não existe nenhum terminal livre, ou seja, uma rede com peso molecular tendendo ao infinito.

Mas qualquer rede polimérica real terá terminais de cadeia ligados por um lado numa ligação cruzada e o outro será um terminal livre da molécula original. Estas cadeias terminais, uma vez removida a força que causa a deformação da rede, não irão contribuir em nada para a recuperação elástica do material, nem tão pouco à variação de qualquer outra propriedade que dependa da orientação induzida pela deformação.

Um outro tipo de defeito é o entrelaçamento físico de cadeias, o qual restringe o número de configurações disponíveis, por isto tem um efeito comparável àquele de uma ligação cruzada e isto tende a aumentar o módulo.

Um terceiro tipo de defeito ocorre devido à ligação de dois pontos de uma única cadeia, resultando em um laço fechado, o qual também em nada contribuirá para a elasticidade da rede. Destes três tipos de defeitos somente o primeiro, o qual apresenta uma contribuição mais significativa, foi tratado por Flory [41], como se segue:

Tomando ν_0 como sendo o número total de ligações cruzadas, N_p como sendo o número de moléculas originais antes da reação, o número ν_e destas ligações intermoleculares que será efetivo é :

$$v_e = v_o - N_p \quad (49)$$

O número N_e de cadeias efetivas após a reação será duas vezes esse valor, ou seja :

$$N_e = 2v_e = 2v_o \left(1 - \frac{N_p}{v_o}\right) \quad (50)$$

Se não há nenhum defeito $N_e = 2v_o$ e $1 - N_p/v_o$ representa o efeito dos terminais livres. Por conveniência a equação acima é expressa em termos da massa molar média numérica (\bar{M}_n) da molécula primária. Para um volume unitário de um elastômero de densidade ρ , $N_p = \rho N_A / \bar{M}_n$; da mesma forma $2v_o = \rho N_A / \bar{M}_c$, conseqüentemente;

$$N_e = \frac{\rho N_A}{\bar{M}_c} \left(1 - \frac{\rho N_A}{v_o \bar{M}_n}\right) = 2v_o \left(1 - 2 \frac{\bar{M}_c}{\bar{M}_n}\right) \quad (51)$$

Com este resultado a relação entre a concentração de

cadeias efetivas e a massa molar média numérica entre ligações passa para:

$$V_e = \frac{1}{M_c} - \frac{2}{M_n} \quad (52)$$

3.3. Parâmetro de Interação χ_1 Polímero-Solvente

O parâmetro de interação polímero-solvente introduzido por Flory-Huggins tem sido largamente utilizado para caracterizar soluções constituídas de um componente polimérico de alto peso molecular e um solvente de baixo peso molecular. Seu valor numérico pode ser obtido a partir de diversas propriedades experimentalmente observáveis, entre elas a pressão osmótica (Π) da solução. Outras propriedades das soluções, como sorção de vapor, abaixamento do ponto de congelamento, viscosidade intrínseca, etc., também podem ser utilizadas para avaliar o parâmetro em questão, mas em se tratando de solutos de massa molar elevada o valor destas propriedades é muito pequeno quando comparado com o valor da pressão osmótica [18].

A interpretação dos resultados experimentais da pressão osmótica para obter o valor numérico de χ_1 é realizado considerando a relação entre a diferença de potencial ($\mu_1 - \mu_1^0$) apresentada na equação (10) e a pressão osmótica. A partir da

definição de diferença de potencial e do conceito de pressão osmótica, pode-se escrever [31] :

$$\mu_1 - \mu_1^o = -\Pi V_1 \quad (53)$$

e de acordo com a equação (10);

$$\mu_1 - \mu_1^o = \frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} = N_A \frac{\partial G_M}{\partial N_1} \quad (54)$$

onde N_1 e N_A são, respectivamente, o número de moléculas de solvente e o número de Avogadro. Tendo em vista que a constante de Boltzmann está relacionada com a constante dos gases (R) por $k = R/N_A$, então ;

$$\chi_1 = - \frac{\left[\frac{\Pi V_1}{RT} + \ln(1 - v_2) + v_2 \left(1 - \frac{1}{X}\right) \right]}{v_2^2} \quad (55)$$

Assumindo que a variação volumétrica devido à mistura do solvente com o soluto seja desprezível , pode-se escrever $V_1 = V_1^o$. Por outro lado, a concentração do polímero na solução $c_2 =$

massa de polímero/unidade de volume de solução, se relaciona à v_2 por :

$$v_2 = \frac{C_2 V_2^0}{M_2} = \frac{C_2}{\rho_2^0} \quad (56)$$

onde V_2 = volume molar do polímero (cm^3/mol)

M_2 = massa molar média numérica do polímero (g/mol)

ρ^0 = densidade do polímero (g/ml)

A razão entre os volumes molares do soluto e solvente pode ser obtida por :

$$x = \frac{V_2}{V_1} = \frac{M_2}{\rho_2^0 \frac{M_1}{\rho_1^0}} = \frac{M_2 \rho_1^0}{M_1 \rho_2^0} \quad (57)$$

3.4. Coeficientes de Difusão e de Partição

Um dos métodos utilizados para avaliar os coeficientes de difusão em sólidos é a sorção do soluto a partir de um volume constante e limitado de um fluido bem agitado.

Frequentemente este método é utilizado porque sorção é facilmente acompanhada pela variação da concentração do fluido.

A fim de deduzir uma equação que relaciona as diversas variáveis envolvidas em um experimento de difusão e possibilite o cálculo dos coeficientes de difusão e de partição, considera-se um espécime cilíndrico com as seguintes simplificações [20,42,43]:

- O cilindro está inicialmente carregado uniformemente com o soluto.
- O cilindro é suspenso em um volume de solução tão grande que a quantidade de soluto liberada pelo mesmo constitui uma fração desprezível em relação ao todo.
- A solução é perfeitamente agitada, tal que sua concentração permanece uniforme, mas como o volume é limitado a concentração de soluto na mesma aumenta à medida que o experimento é conduzido. Devido a essa uniformidade a concentração depende apenas do tempo e pode ser determinada pela condição de que a quantidade total de soluto na solução e no cilindro permanece constante durante o experimento.
- O cilindro ocupa o espaço $r \leq a$, sendo a seu raio e possui um comprimento L muito superior a seu raio. A seção transversal do

recipiente no qual o cilindro está imerso é A, excluindo o espaço ocupado por ele.

Com estas considerações, se o soluto não for depositado nos capilares do material cilíndrico, sua concentração (c) na solução pode ser avaliada a partir da seguinte equação de difusão.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (58)$$

onde D é o coeficiente de difusão.

Para levar em conta a adsorção admite-se que s seja a quantidade de soluto adsorvida no cilindro por unidade de volume. Tendo em vista isto, a suposição mais simples que se pode fazer com respeito às trocas de moléculas livres e adsorvidas de soluto nos capilares é que no processo de adsorção;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\gamma c + \xi s \quad (a); \quad \frac{\partial s}{\partial t} = \gamma c - \xi s \quad (b) \quad (59)$$

onde γ e ξ são constantes. Esta suposição possibilita a solução analítica deste problema, considerando simultaneamente as equações de difusão e de adsorção, ou seja :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \frac{\partial s}{\partial t} \quad (60)$$

Definindo-se a quantidade de soluto livre e soluto adsorvido contido dentro de um círculo de raio r no tempo t por :

$$y(r, t) = 2\pi \int_0^r r' c(r', t) dr' \quad (61)$$

$$z(r, t) = 2\pi \int_0^r r' s(r', t) dr' \quad (62)$$

respectivamente, obtém-se :

$$\frac{\partial y(r, t)}{\partial t} = 2\pi \int_0^r r' \frac{\partial c(r', t)}{\partial t} dr' \quad (63)$$

$$\frac{\partial z(r, t)}{\partial t} = 2\pi \int_0^r r' \frac{\partial s(r', t)}{\partial t} dr' \quad (64)$$

Substituindo-se $r\partial c/\partial t$ da equação (60) na equação (64),
tem-se :

$$\begin{aligned} \frac{\partial y(r, t)}{\partial t} &= 2\pi \int_0^r [D \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial c}{\partial r}) - r \frac{\partial s}{\partial t}] dr = \\ &= 2\pi \int_0^r D \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial c}{\partial r}) dr - 2\pi \int_0^r r \frac{\partial s}{\partial t} dr = \\ &= 2\pi D r \frac{\partial c}{\partial r} - 2\pi \int_0^r r \frac{\partial s}{\partial t} dr \end{aligned} \quad (65)$$

Da equação (61) pode-se escrever;

$$\frac{\partial y}{\partial r} = 2\pi r c \quad e \quad \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial y}{\partial r} \right) = 2\pi \frac{\partial c}{\partial r} \quad (66)$$

Substituindo-se este resultado e a equação (64) na equação (65), obtém-se :

$$\frac{\partial y}{\partial t} = D r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial y}{\partial r} \right) - \frac{\partial z}{\partial t} \quad (67)$$

onde, de acordo com a equação (59.b),

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \gamma y - \xi z \quad (68)$$

No caso particular em que a adsorção ocorre muito mais rapidamente do que a difusão o parâmetro z da equação (68) pode ser substituído por Ry , onde R é uma constante, com isto ;

$$\frac{\partial z}{\partial t} = R \frac{\partial y}{\partial t} \quad \text{e a equação (67) passa para}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \left(\frac{D}{R+1} \right) r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial y}{\partial r} \right) \quad (69)$$

Agora o interesse é obter a solução da equação diferencial (69) a qual representa o caso simplificado de difusão de um soluto a partir de um sólido cilíndrico com velocidade de adsorção infinitamente rápida.

A solução geral da referida equação é [42,44]:

$$1 - \frac{C(t)}{C_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4(1+\alpha) + \lambda^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{q_n^2 D t}{a^2}\right) \quad (70)$$

onde α denominado razão volumétrica efetiva é dada por :

$$\alpha = \frac{V_{sol}}{V_g} K = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \quad (71)$$

$C(t)$ é a concentração da solução extraente no tempo t , C_e é a concentração de equilíbrio da mesma solução, a é o raio do espécime cilíndrico e q_n são raízes positivas e não nulas da equação ;

$$2J_1(q) + \alpha q J_0(q) = 0 \quad (72)$$

J_n é uma função de Bessel de ordem n .

Os valores de α são fixados pelas condições experimentais e os valores de q podem ser determinados para tantos termos quantos se desejar. As raízes da equação (72) foram tabeladas como uma função de α , utilizando essa tabela os valores de q podem ser obtidos por interpolação para um dado valor de α .

caracterizando assim um experimento em particular [43].

Durante um experimento obtém-se diversos valores da concentração $C(t)$ como função do tempo, pela utilização da equação (70) pode-se obter os valores do coeficiente de difusão D para cada um desses valores de concentração.

O coeficiente de partição K entre o soluto e o espécime cilíndrico é calculado pela seguinte equação :

$$K = \frac{V_g}{V_{sol}} \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \quad (73)$$

onde:

V_g = volume do espécime cilíndrico

V_{sol} = volume da solução extraente

C_i = Concentração da solução inicial

C_e = Concentração de equilíbrio da solução extraente

IV. RESULTADOS

De acordo com metodologia apresentada os hidrogéis foram sintetizados e os valores do grau de intumescimento volumétrico avaliados experimentalmente e os resultados estão apresentados nas figuras (1) a (4).

A partir dos dados experimentais da pressão osmótica para soluções aquosas de polivinilpirrolidona apresentados por Vink [32] e da equação (55) foram calculados os valores do parâmetro de interação polímero-solvente χ_1 que estão apresentados na tabela 2.

Utilizando-se a equação (48) com valores de $A = B = 1$, os resultados do grau de intumescimento volumétrico e os valores do parâmetro de interação foram calculados os valores da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média numérica entre ligações cruzadas, os quais estão apresentados nas figuras (5) a (8).

A partir dos experimentos de difusão seguindo a metodologia apresentada vários valores da concentração da solução $C(t)$ foram obtidos e utilizando-se a equação (70) foram calculados os correspondentes valores do coeficiente de difusão D . A partir destes valores obteve-se os valores médios de D que estão apresentados nas figuras (9), (10) e (11) em função do grau de intumescimento, da dose total de radiação absorvida e da concentração de cadeias efetivas, respectivamente.

Os valores do coeficiente de partição K calculados a partir de dados experimentais pela utilização da equação (73) estão apresentados nas figuras (12), (13) e (14) em função do grau de

intumescimento volumétrico, da dose total e da concentração de cadeias efetivas, respectivamente.

TABELA II. Valores do parâmetro de interação χ_1 calculados a partir de dados experimentais da pressão osmótica obtidos a 25°C [32], como função da concentração de polímero para soluções aquosas de polivinilpirrolidona (PVP).

c_2 (g/cm ³)	v_2 (cm ³ /cm ³)	Π (N/m ²)	χ_1
0,01	0,00833	1079,111	0,5027
0,02	0,01667	2594,933	0,5056
0,05	0,04167	10643,178	0,5143
0,08	0,06667	25779,107	0,5234
0,10	0,08333	40975,830	0,5296
0,12	0,10000	61074,657	0,5360
0,15	0,12500	101949,162	0,5460
0,18	0,15000	157796,462	0,5560
0,20	0,16667	204514,380	0,5635
0,25	0,20833	359621,677	0,5824
0,30	0,25000	578221,245	0,6029

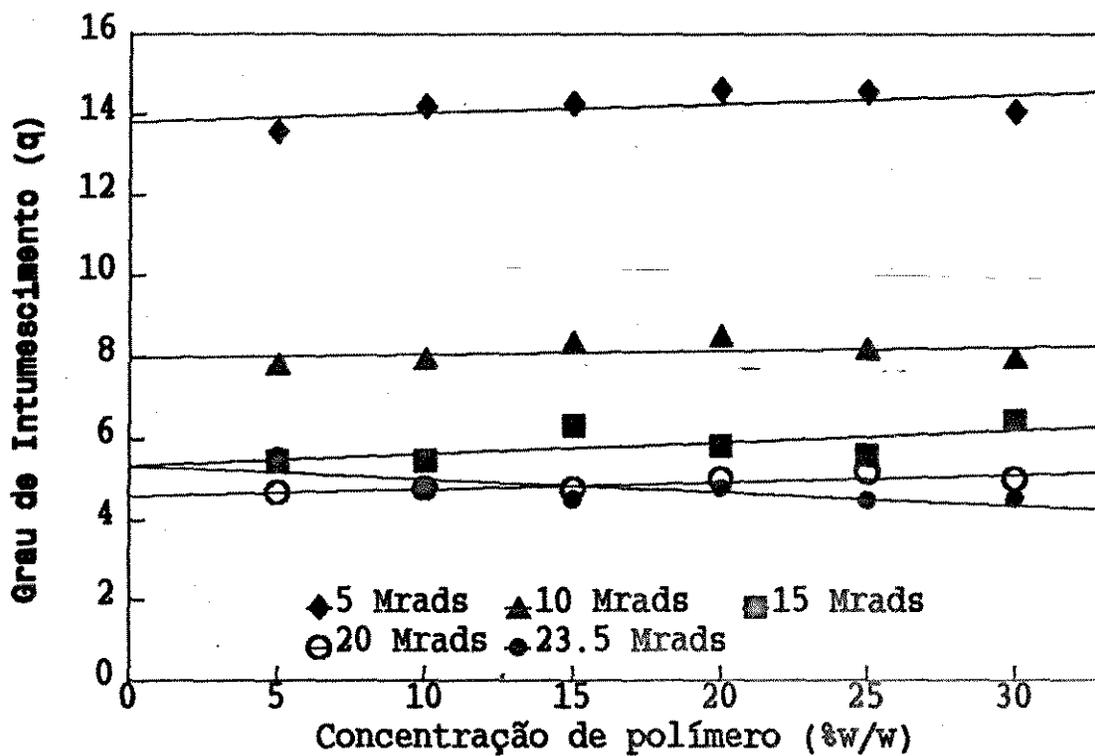


Fig.1. Variação do grau de intumescimento em função da concentração de polímero a 30°C para hidrogéis de PVP sintetizados por feixes de elétrons ($\bar{M}_n = 40000\text{g/mol}$).

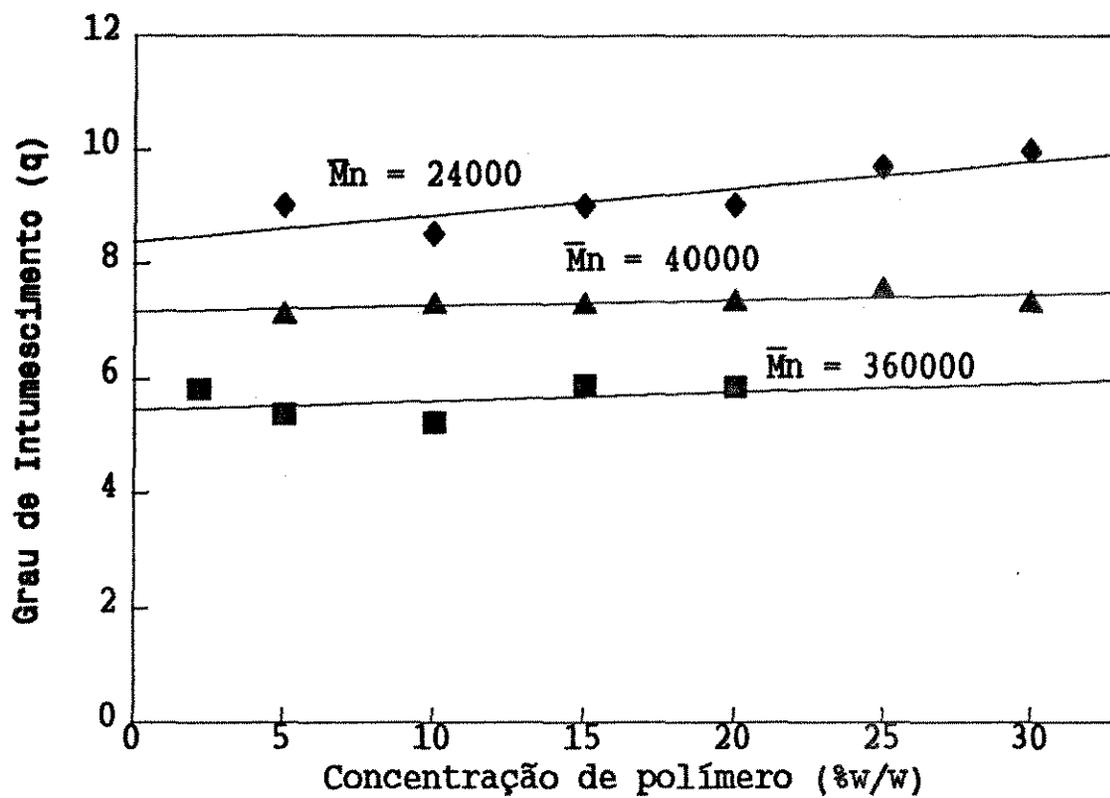


Fig.2. Variação do grau de intumescimento volumétrico (q) em função da concentração de polímero obtido a 30°C para hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama com dose total de 15 Mrads.

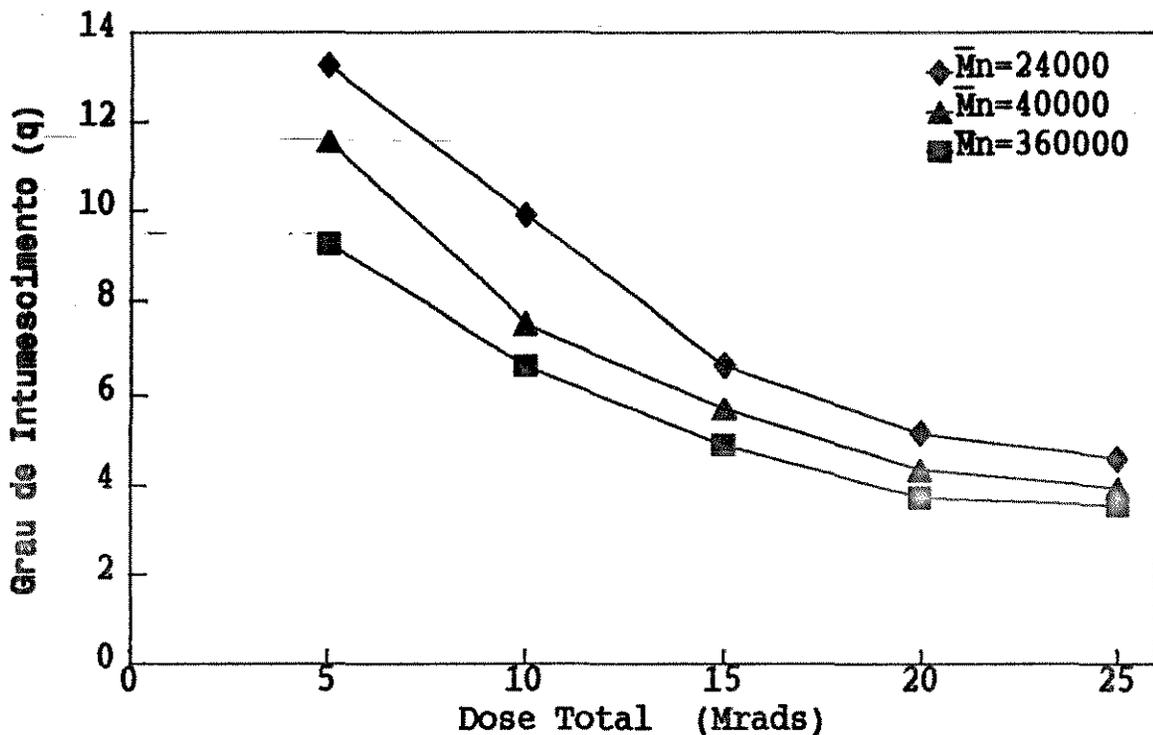


Fig.3. Variação do grau de intumescimento volumétrico (q) em função da dose total de radiação absorvida por soluções de PVP com concentração de 10%w/w para hidrogéis sintetizados por feixes de elétrons.

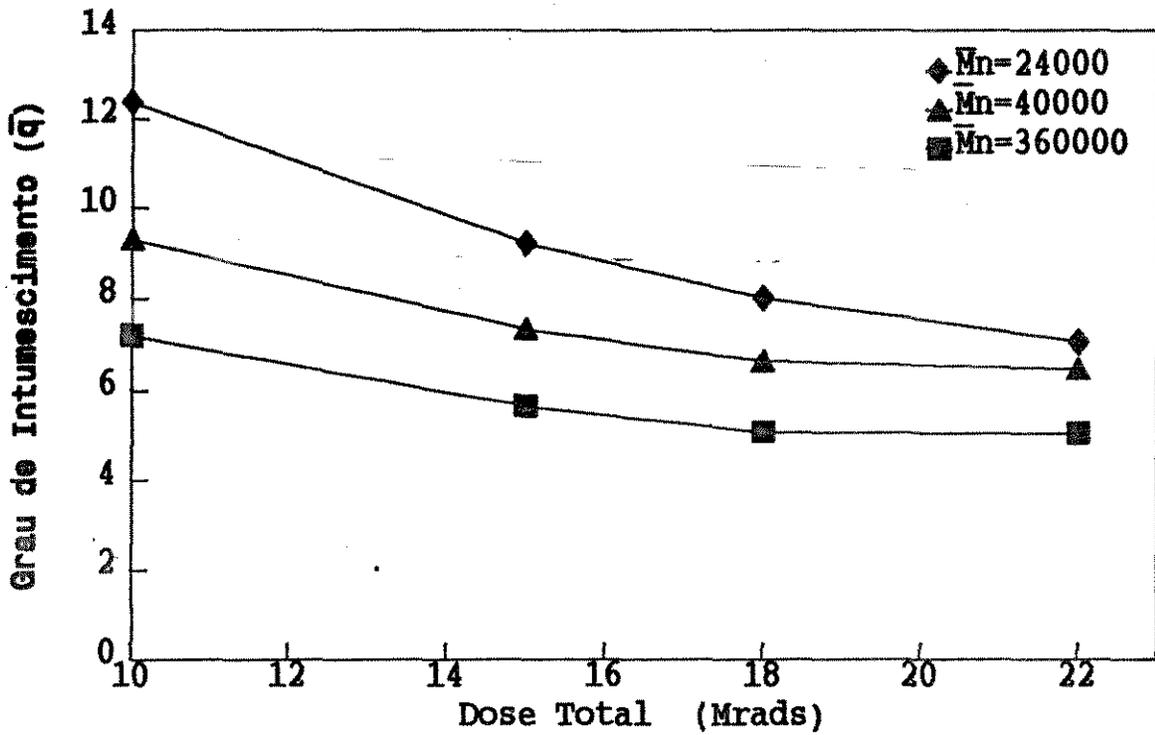


Fig.4. Variação do grau de intumescimento volumétrico médio (\bar{q}) em função da dose total absorvida por soluções de PVP para hidrogéis sintetizados por radiação gama.

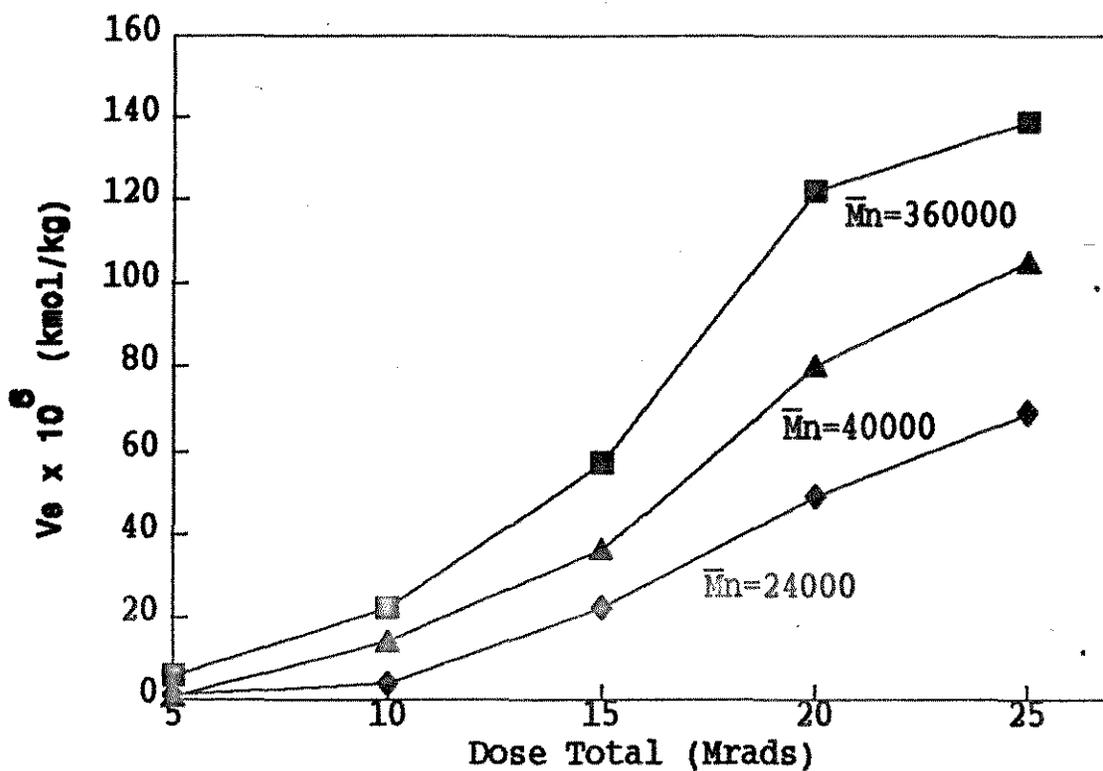


Fig.5. Variação da concentração de cadeias efetivas (V_e) a 30°C em função da dose total absorvida por soluções poliméricas com concentração de 10%w/w para hidrogéis de PVP sintetizados por feixes de elétrons.

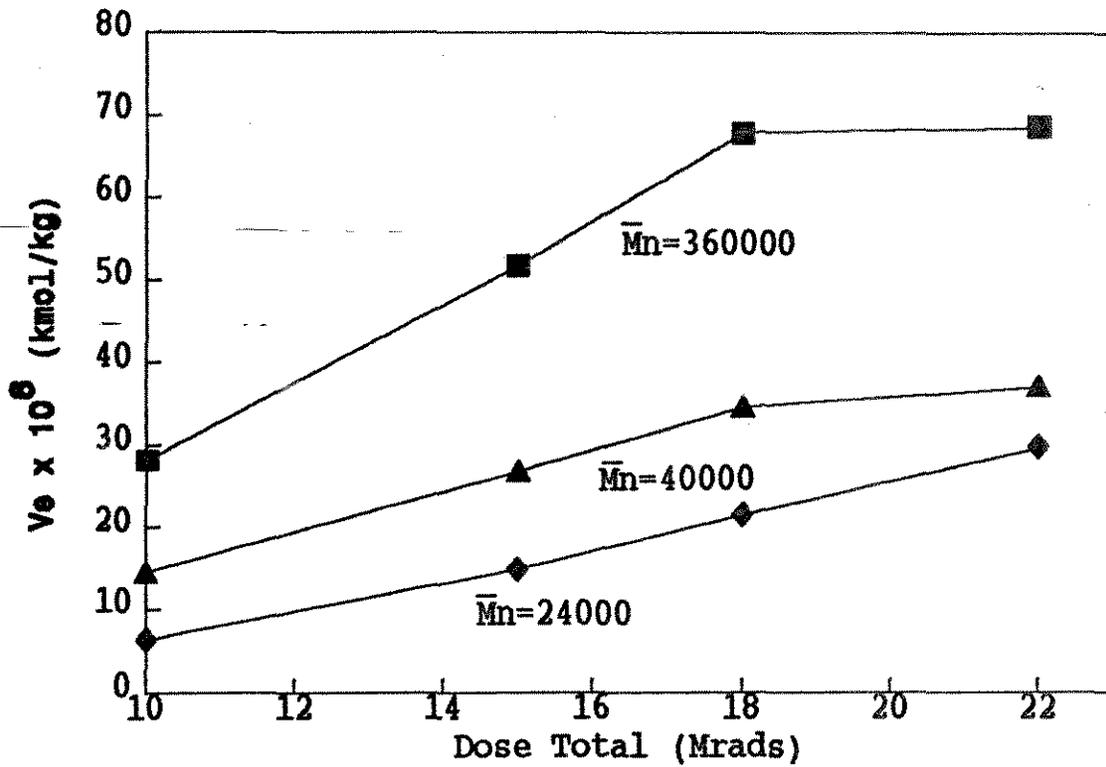


Fig.6. Variação da concentração de cadeias efetivas (V_e) a 30°C em função da dose total absorvida por soluções poliméricas para hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

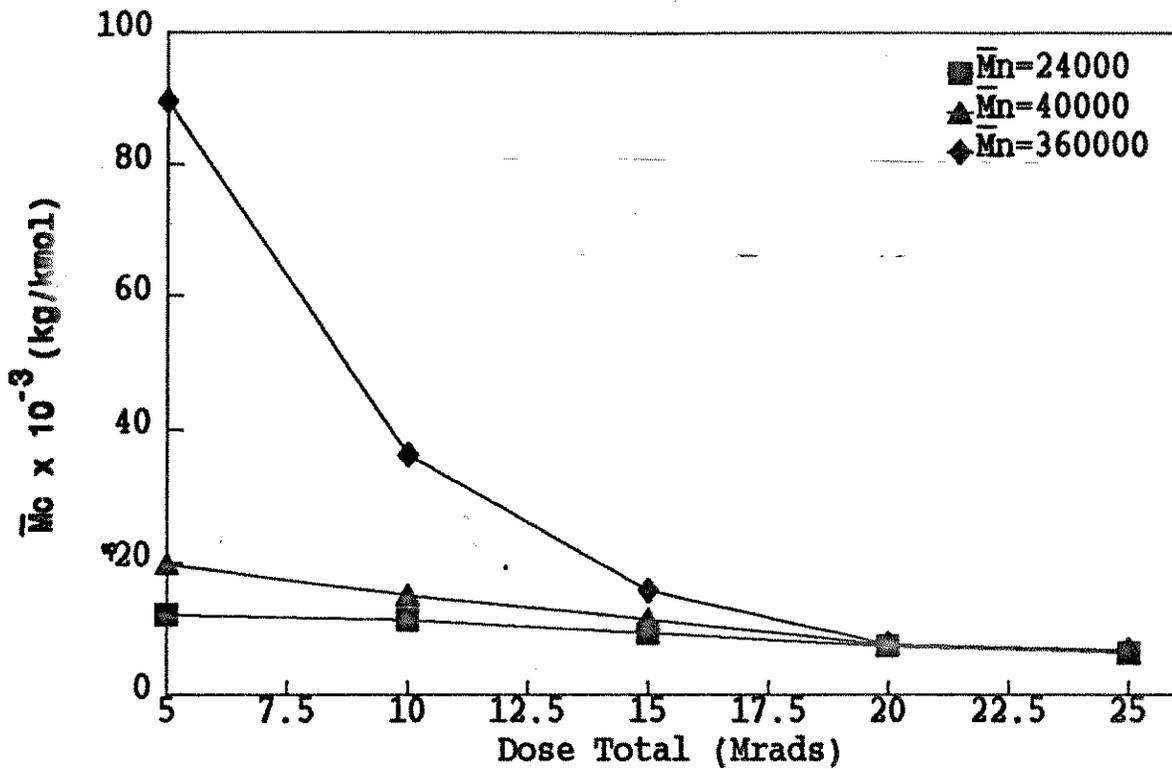


Fig.7. Variação da massa molar média entre ligações \bar{M}_c em função da dose total de radiação absorvida por soluções de PVP na concentração de 10%w/w para hidrogéis sintetizados através de radiação com feixes de elétrons.

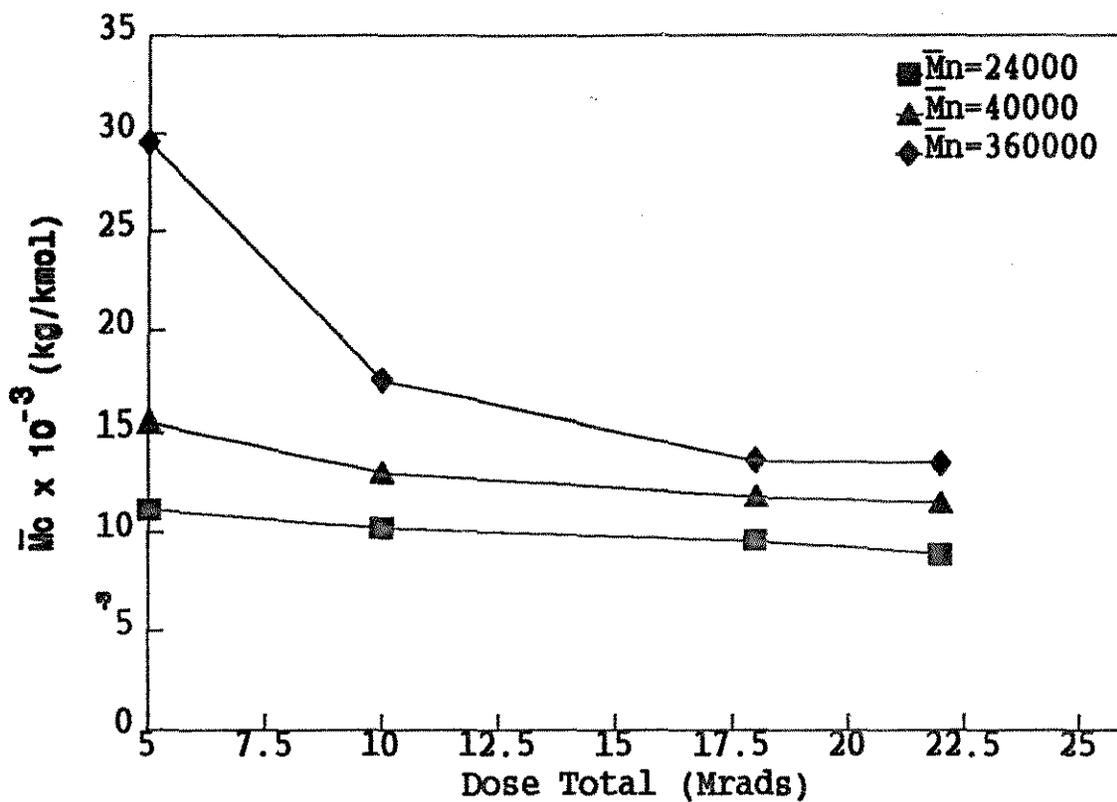


Fig.8. Variação da massa molar média entre ligações \bar{M}_c em função da dose total absorvida por soluções de PVP para hidrogéis sintetizados através de radiação gama.

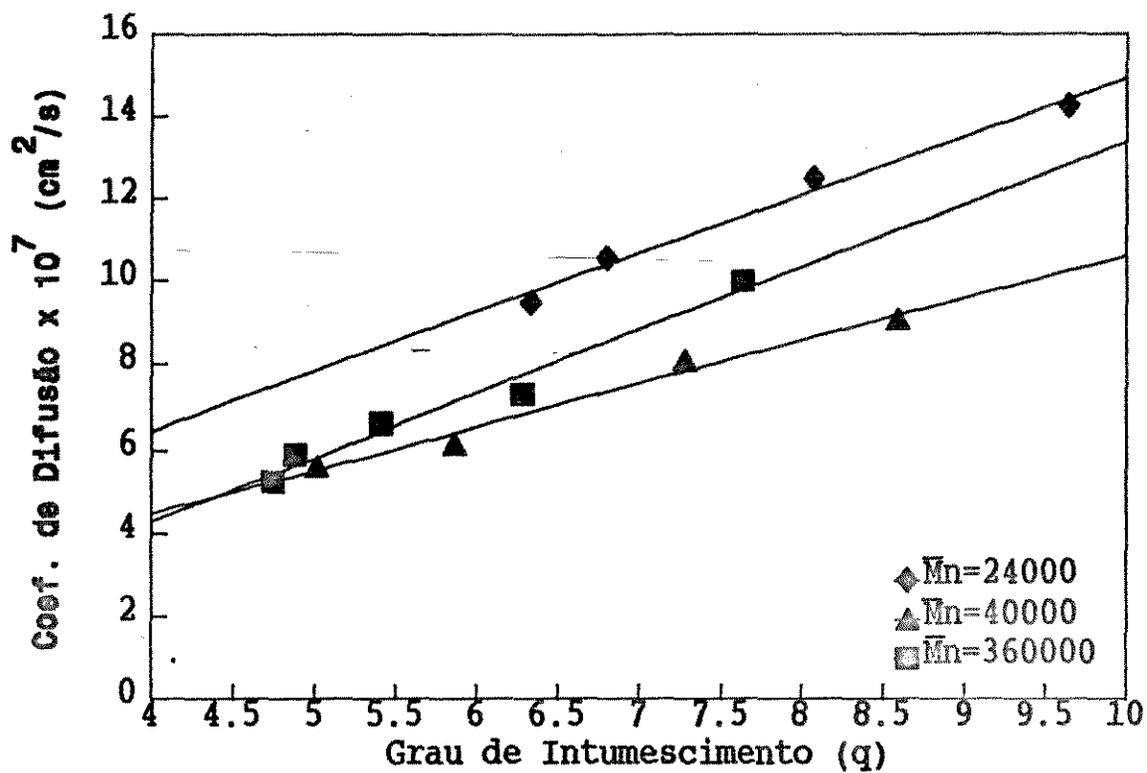


Fig.9. Variação do coeficiente de difusão a 30°C em função do grau de intumescimento para o corante rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

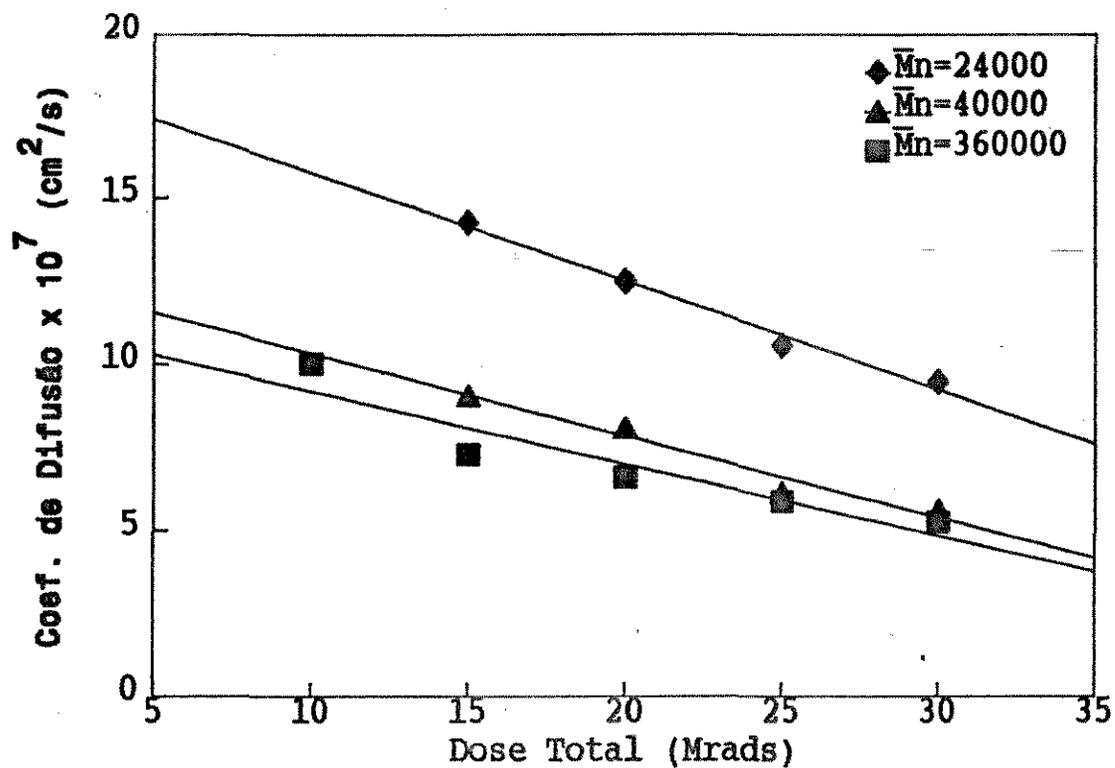


Fig.10. Variação do coeficiente de difusão a 30°C em função da dose total absorvida para o corante rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

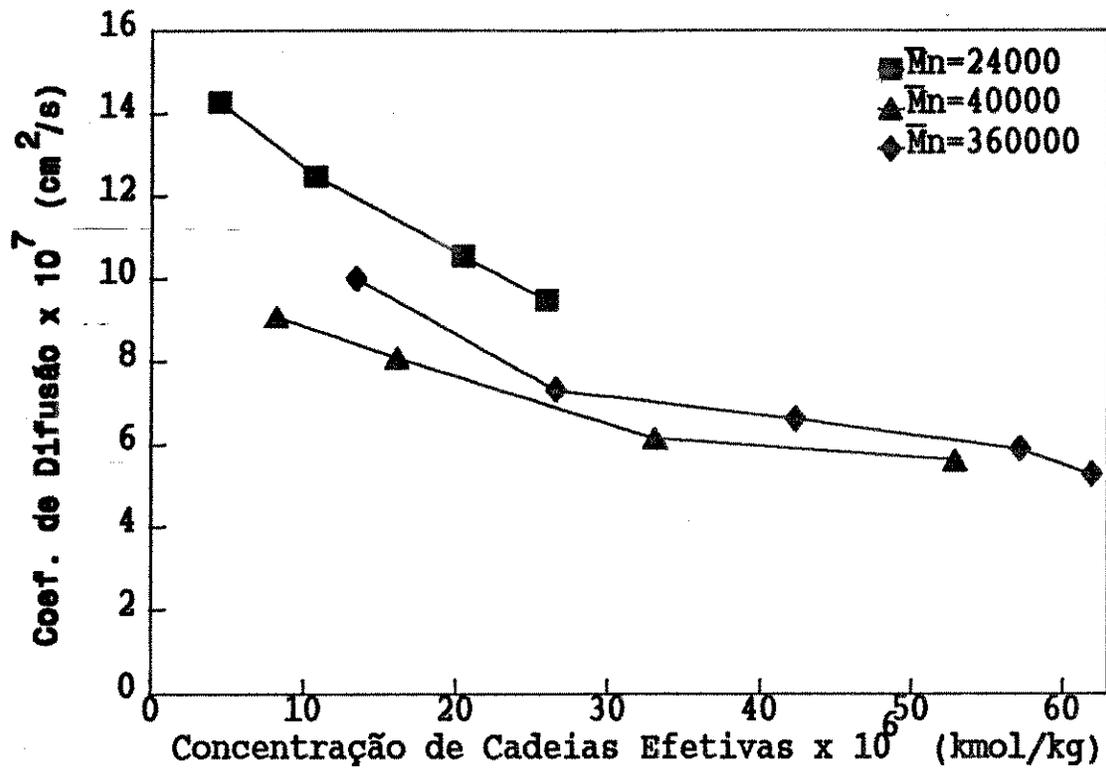


Fig.11. Variação do coeficiente de difusão obtido a 30°C em função da concentração de cadeias efetivas para o corante rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

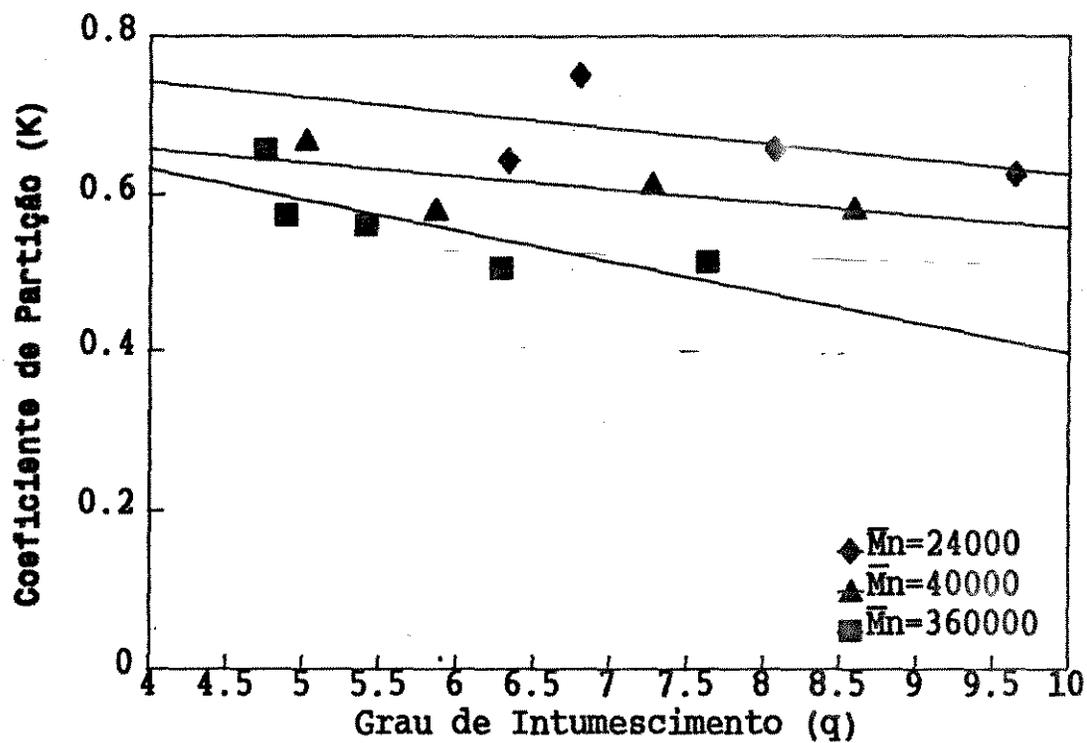


Fig.12. Variação do coeficiente de partição a 30°C em função do grau de intumescimento para a rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

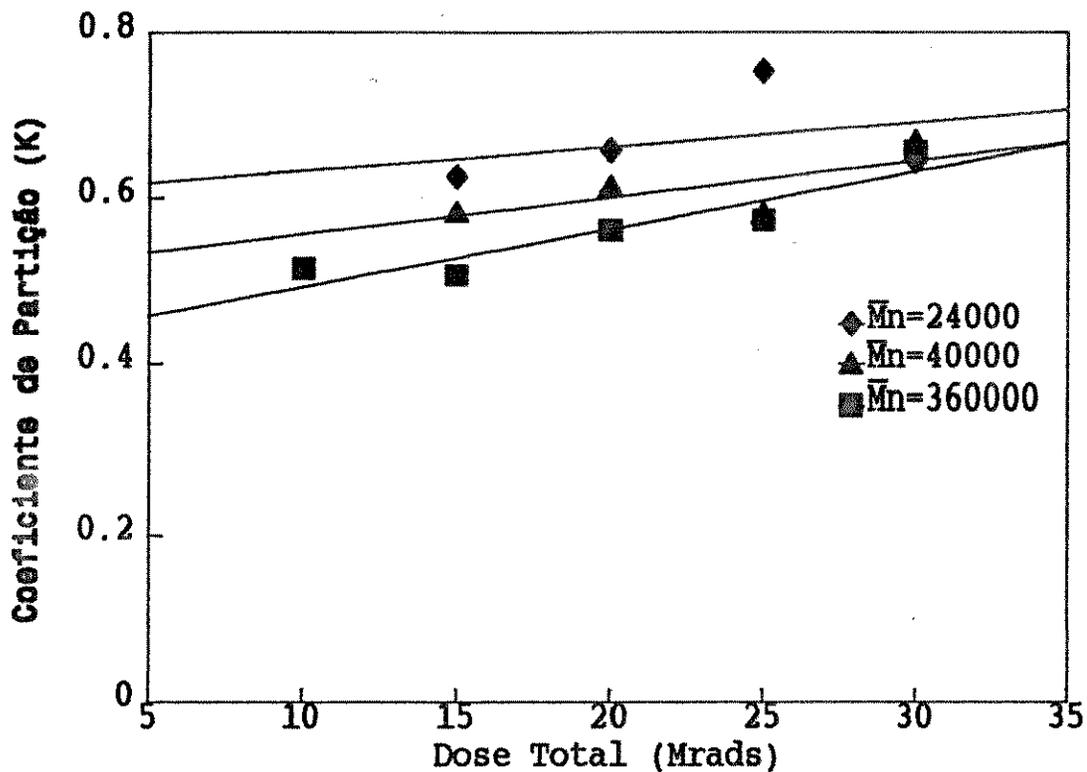


Fig.13. Variação do coeficiente de partição a 30°C em função da dose total absorvida para a rodamina em hidrogéis de PVP obtidos por radiação gama.

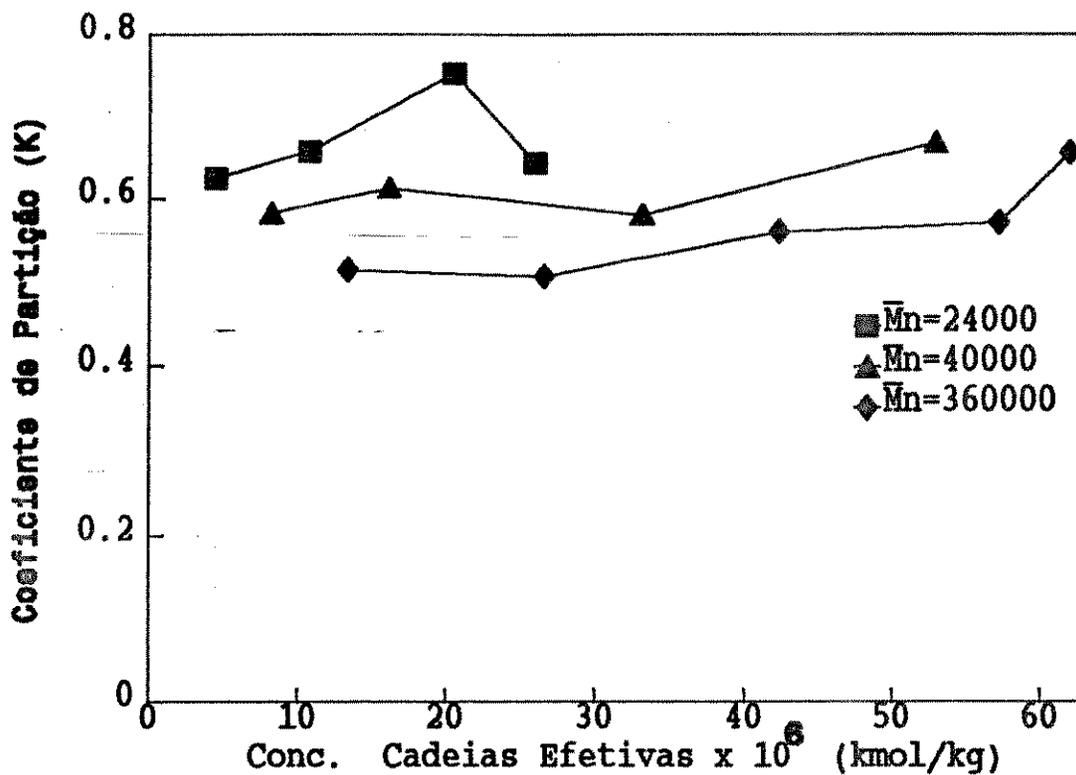


Fig.14. Variação do coeficiente de partição obtido a 30°C em função da concentração de cadeias efetivas para o corante rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

V. DISCUSSÃO

Quando uma solução polimérica é exposta à radiações ionizantes podem ocorrer a degradação da cadeia principal, a decomposição dos grupos laterais e a reticulação do material polimérico. A grandeza destes efeitos da radiação está diretamente relacionada à natureza química, ao peso molecular e à concentração do polímero, bem como à presença de outras substâncias e ao tipo de solvente [13].

Para todos os sistemas poliméricos há uma certa concentração crítica abaixo da qual o gel não se forma qualquer que seja a dose de radiação absorvida e uma dose mínima necessária para a formação do gel denominada dose de gelificação. Tanto a concentração crítica como a dose de gelificação são muito dependentes da conformação das cadeias poliméricas na solução.

Para o caso particular de soluções aquosas de PVP ocorre o seguinte. À medida que a radiação é absorvida pela solução tem-se o primeiro efeito da mesma sobre o polímero, onde há um aumento da viscosidade do mesmo. Inicialmente observa-se que a viscosidade aumenta lentamente e quando se aproxima da dose de gelificação este aumento torna-se mais acentuado. Prosseguindo o processo de irradiação, quando a dose absorvida ultrapassa a dose mínima surgem duas fases no sistema, uma fração polimérica ainda solúvel (sol) e uma fração insolúvel (gel), com doses adicionais a rede polimérica se formará.

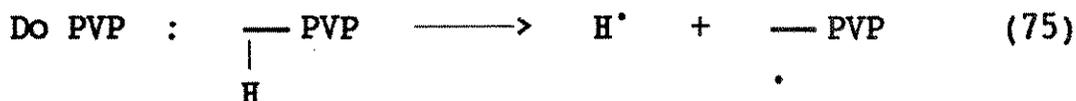
Se a concentração de polímero for reduzida tal que as moléculas fiquem distantes umas das outras, a dose de radiação necessária para atingir o ponto de gelificação é reduzida. Isto

se deve ao fato de que a energia absorvida pela água produz grupos ativos (H^{\bullet} , OH^{\bullet}) e estes podem atacar as moléculas poliméricas para formar radicais capazes de se interligarem. Quanto menor a concentração de polímero maior o número de produtos radiolíticos da água que pode atacar cada molécula polimérica.

Em baixas concentrações ($< 1\%w/w$) a dose mínima necessária para reticular o polímero aumenta de novo, em concentrações muito baixas a estrutura reticular não se formará. Isto se deve ao fato de que há uma competição entre as ligações cruzadas inter e intramoleculares, havendo predominância das últimas [45].

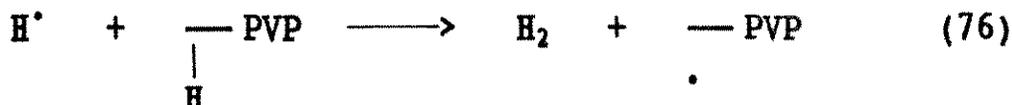
O mecanismo de reticulação do PVP em solução aquosa pode ser descrito como segue [15]:

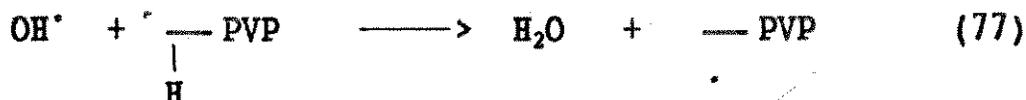
- Radiólise Direta :



A radiólise da PVP com ruptura da cadeia principal como $PVP \rightarrow 2PVP$ — pode ser considerada desprezível.

- Ataque do PVP pelos radicais H^{\bullet} e OH^{\bullet} :

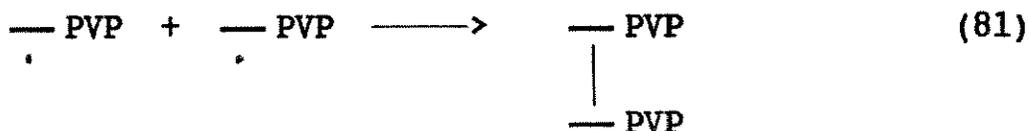




- Recombinação dos radicais pequenos :



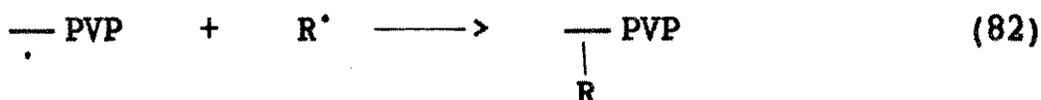
A reticulação resulta da combinação dos radicais macromoleculares formados nas reações (75), (76) e (77).



Há uma possibilidade da velocidade desta reação aumentar com o aumento da concentração de PVP na solução, porém o aumento da concentração polimérica aumenta também a probabilidade das reações (76) e (77). Efetivamente os radicais H^\bullet e OH^\bullet tanto podem reagir com PVP de acordo com as reações (76) e (77) como podem recombinarem de acordo com as reações (78) a (80).

As reações de recombinação (78), (79) e (80) estão em competição com as reações (76) e (77) e um aumento na

concentração de polímero deve favorecer as reações (76) e (77). Entretanto, do mesmo modo a reação de recombinação dos macrorradicais (reação 81) está em competição com a reação (82) abaixo, a qual reúne um macrorradical com um radical pequeno R' (H' ou OH').



Esta equação restaura uma macromolécula e nada contribui com o processo de reticulação.

Nas figuras (1) e (2) obtidas pela utilização de feixes de elétrons acelerados e radiação gama, respectivamente, pode ser observado que o grau de intumescimento volumétrico permanece aproximadamente constante com o aumento da concentração de polímero na solução, tanto em diferentes doses absorvidas como em diferentes massas molares de PVP, o que já era esperado a partir do mecanismo de reticulação apresentado acima.

Nas figuras (3) e (4) estão apresentadas a variação do grau de intumescimento volumétrico em função da dose total absorvida para soluções de PVP com concentrações de 10%w/w para hidrogéis sintetizados a partir de feixes de elétrons e a variação dos valores médios do grau de intumescimento obtidos em diversas concentrações para os hidrogéis sintetizados a partir de radiação gama.

Em ambas figuras pode ser observado que à medida que a dose de radiação aumenta, para todos os pesos moleculares estudados, a quantidade máxima de líquido que a rede polimérica pode reter a 30°C diminui. Isto indica que à medida que a dose de

radiação aumenta um material de estrutura mais compacta é obtido.

Nas figuras (5) e (6) estão apresentadas as variações da concentração de cadeias efetivas calculadas a partir dos dados de intumescimento obtidos a 30°C em função da dose total absorvida pelas soluções aquosas de PVP.

Quando se refere a um material mais compacto quer se dizer que o número de cadeias existente na rede polimérica é maior. Isto está claramente apresentado nessas figuras, onde se pode observar um aumento da concentração de cadeias efetivas com o aumento da dose de radiação absorvida.

Se o aumento da dose total absorvida conduz a um aumento da concentração de cadeias efetivas na rede polimérica, então esse aumento de dose provocará uma diminuição na massa molar média entre ligações cruzadas [figuras (7) e (8)].

Para o polímero estudado pode-se observar, a partir das figuras apresentadas, que para uma dada dose de radiação total absorvida, quanto maior a massa molar média tanto maior a concentração de cadeias efetivas, como consequência tanto menor é a quantidade de líquido absorvido pelo gel. Isto indica maior eficiência da irradiação no processo de reticulação nas soluções formadas com os polímeros de maior massa molar média.

Nas figuras (9), (10) e (11) estão apresentadas as variações do coeficiente de difusão a 30°C em função do grau de intumescimento, da dose total absorvida e da concentração de cadeias efetivas, respectivamente, obtidas para a difusão de rodamina em hidrogéis de PVP sintetizados por radiação gama.

Os valores do coeficiente de difusão diminuem com o aumento da dose total absorvida e em um determinado valor de dose absorvida os valores de D são mais altos para valores da massa

molar média' mais baixos. Ao descrever a dependência do coeficiente de difusão de solutos em função do intumescimento e do tamanho do soluto Yasuda et al. [46] baseado nas considerações relacionadas à teoria do volume livre, visualizou o volume livre como espaços abertos devido às flutuações térmicas e presentes devido às exigências geométricas do empacotamento randômico das cadeias, os quais servem como passagem para as moléculas se difundirem. Isto quer dizer que a concentração de cadeias efetivas da rede polimérica afeta diretamente a difusão do soluto através da mesma e isto é devido às variações do número de junções [47], as quais por sua vez afetam os efeitos estruturais da malha do gel para a difusão do soluto. Assim os resultados apresentados nestas figuras ficam compreendidos pois quanto maior o número de junções mais difícil se torna para o soluto se difundir através do gel e conseqüentemente menor é o valor do coeficiente de difusão.

As variações do coeficiente de partição a 30°C para o soluto em estudo em função do grau de intumescimento, da dose total absorvida e da concentração de cadeias efetivas podem ser observadas na figura (12), (13) e (14).

As concentrações de equilíbrio dentro e fora do gel são diferentes devido às interações atrativas entre o soluto e o gel e às interações repulsivas devido a exclusão pelo tamanho dos poros das moléculas grandes, assim os valores do coeficiente de partição são dependentes da natureza do solvente, do soluto e da estrutura da rede polimérica [48]. Para o caso do soluto rodamina os valores de K em todos os géis estudados são menores do que a unidade, evidenciando sua afinidade pela matriz do gel. Isto é esperado, uma vez que esse soluto é um produto orgânico. Desta

forma à medida que a dose total absorvida aumenta o material se torna mais rígido e o coeficiente de partição aumenta. Assim é possível depreender que à medida que a concentração de cadeias efetivas aumenta o tamanho dos poros do material diminui e o coeficiente de partição aumenta, mostrando que o efeito entrópico torna-se mais importante do que as interações devido às ligações químicas do soluto pelo gel.

Após analisar os resultados foi possível observar que alguns trabalhos adicionais seriam bastante úteis e interessantes quando se deseja utilizar os hidrogéis para um fim específico, alguns dos quais são:

- Realizar o mesmo estudo, mas irradiando as soluções aquosas de PVP em diversas temperaturas.
- Realizar o mesmo estudo, mas irradiando as soluções aquosas de PVP com taxas de doses diferentes tanto para a radiação gama como para a radiação com elétrons acelerados.
- A partir dos resultados é possível observar que há uma tendência das estruturas dos hidrogéis serem tanto mais semelhantes quanto mais alta é a dose total de radiação absorvida, entretanto para que isto se torne suficientemente claro é necessário realizar os mesmos experimentos com doses de radiação mais elevadas.
- Não foi proposto entre os objetivos deste trabalho a comparação dos resultados obtidos entre hidrogéis sintetizados via radiação gama e elétrons acelerados, mas do ponto de vista do uso destes materiais isto é indispensável.

VI. CONCLUSÕES

1) As variações dos parâmetros que caracterizam a rede polimérica, concentração de cadeias efetivas, grau de intumescimento volumétrico e massa molar média entre ligações cruzadas com as variações da dose de radiação indicam claramente que a reticulação através de radiações de alta energia pode ser utilizada para preparar hidrogéis de estrutura química controlada a partir de soluções aquosas de polivinilpirrolidona.

2) A massa molar média do polímero (PVP) altera a estrutura do hidrogel, mas esta estrutura é tanto mais semelhante quanto maior a dose total de radiação absorvida.

3) A escolha da estrutura do hidrogel é decisiva na sua permeabilidade e conseqüentemente na velocidade de difusão do soluto. As condições difusivas podem ser otimizadas pelo controle do grau de intumescimento e da concentração de cadeias efetivas.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ph. Molyneux, "Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior", CRC Press Inc., New York, 1983.
2. R. L. Davidson, "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins", McGraw-Hill Bo. Co., New York, 1980.
3. H. P. Frank. *J. Polym. Sci.* **10**, 371 (1954).
4. P. S. Russo, "Reversible Polymeric Gels and Related Systems", *ACS Symposium Series* 360, 1987.
5. D. Babic and V. T. Stannet. *Radiat. Phys. Chem.* **30**, 183 (1987).
6. Z. Wanzi et al.. *Radiat. Phys. Chem.* **33**, 581 (1989).
7. J. Rosiak et al.. *Radiat. Phys. Chem.* **32**, 691 (1988).
8. Y. Ikada et al.. *Radiat. Phys. Chem.* **9**, 633 (1977).
9. Z. Zicheng et al.. *Radiat. Phys. Chem.* **30**, 307 (1987).
10. L. Y. Ming et al.. *Radiat. Phys. Chem.* **35**, 122 (1990).
11. A. Charlesby and P. Alexander. *J. Chem. Phys.* **52**, 699 (1955).
12. A. Henglein. *J. Phys. Chem.* **65**, 1852 (1959).
13. O. Güven and F. Yigit. *Radiat. Phys. Chem.* **20**, 347 (1982).
14. A. Chapiro et C. Legris. *Eur. Polym. J.* **25**, 305 (1989).
15. A. Chapiro et C. Legris. *Eur. Polym. J.* **21**, 49 (1985).
16. P. J. Flory and J. Rehner. *J. Chem. Phys.* **11**, 512 (1943).
17. R. D. Seeley. *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 3285 (1965).

18. R. A. Orwoll. *Rubber Chem. & Techn.* 50, 451 (1977).
19. Y. W. Chien. "Novel Drug Delivery Systems". Marcel Dekker, New York, 1982.
20. J. Crank. *The Mathematics of Difusion*, Clarendon Press, Oxford 1975.
21. A. L. Nguyen and J. H. T. Luong. *Biotechnol. Bioeng.* 34, 1186 (1989).
22. A. L. Hoffman. *Radiat. Phys. Chem.* 18, 323 (1981).
23. E. L. Cussler et al.. *AICHE. J.* 30(4), 578 (1984).
24. E. L. Cussler. *Chem. & Eng. News* 64, 41 (1986).
25. A. G. Andreopoulos. *Eur. Polym. J.* 25, 977 (1989).
26. A. Chapiro et al.. *Radiat. Phys. Chem.* 35, 15 (1990).
27. A. J. Staverman. "Encyclopedia of Physics: Thermodynamics of Polymers", vol. XIII, Verlag, Berlin 1962.
28. P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univer. Press, Ithaca, New York 1953.
29. P. J. Flory. *J. Chem. Phys.* 9, 660 (1941).
30. M. L. Huggins. *J. Chem. Phys.* 9, 440 (1941).
31. R. J. Young. *Introduction to Polymers*, Chapman and Hall, New York 1983.
32. H. Vink. *Eur. Polym. J.* 7, 1411 (1971).
33. L. R. C. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon

Press, Bristol (1975).

34. P. J. Flory. *Chem. Rev.* 35, 51 (1944).

35. F. T. Wall. *J. Chem. Phys.* 10, 132 (1942).

36. A. J. Chompf, In: "S. S. Labana. *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers*, Academic Press Inc., New York (1977)".

37. F. T. Wall and P. J. Flory. *J. Chem. Phys.* 19, 1435 (1951).

38. P. J. Flory and F. T. Wall. *J. Chem. Phys.* 18, 108 (1950).

39. G. Allen, P. Egerton and D. J. Walsh. *Eur. Polym. J.* 15, 983 (1979).

40. P. J. Flory. *J. Chem. Phys.* 18, 108 (1950).

41. J. C. Bray and E. W. Merril. *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 3779 (1973).

42. A. H. Wilson. *Phil. Magaz.* 39, 48 (1948).

43. P. C. Carman and R. A. W. Haul. *Proc. Royal Soc.* A222, 109 (1954).

44. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, London (1947).

45. A. Charlesby. *Radiat. Phys. Chem.* 18, 59 (1981).

46. H. Yasuda, C. E. Lamaze and Dikenberry. *Makromolekulare Chemie* 118, 19 (1968).

47. N. A. Peppas and C. T. Reinhart. *J. Membr. Sci.* 15, 275 (1983).

48. C. T. Reinhart and N. A. Peppas. *J. Membr. Sci.* 18, 227 (1984).

A N E X O S

Tabela 03. - Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da concentração de polímero na solução. (Massa molar do polímero=24000 g/mol, radiação gama)

Concentração (%w/w)	Grau de Intumescim.	Conc.de Cadeias Efetivas (mol/ml)	Massa Molar Média (g/mol)
10 Mrads			
5	10,9273	9,1999E-06	10806,93
10	10,0959	11,5261E-06	10541,91
15	11,2047	8,5457E-06	10883,87
20	12,2600	6,5140E-06	11129,99
25	14,4690	3,7611E-06	11481,79
30	15,2873	3,0748E-06	11573,03
15 Mrads			
5	9,0244	15,6848E-06	10099,16
10	8,5265	18,2490E-06	9844,24
15	9,0164	15,7178E-06	10095,79
20	9,0314	15,6514E-06	10102,57
25	9,6975	12,8927E-06	10392,20
30	9,9757	11,9194E-06	10498,39
18 Mrads			
5	7,2948	27,3590E-06	9034,05
10	7,5018	25,4682E-06	9191,05
15	7,4709	25,7415E-06	9168,02
20	8,6538	17,5476E-06	9912,67
25	8,4542	18,6646E-06	9804,13
30	8,7020	17,2872E-06	9938,33
22 Mrads			
5	6,3420	38,9393E-06	8178,44
10	6,3866	38,2655E-06	8223,76
15	7,4971	25,5502E-06	9188,23
20	8,0345	21,3298E-06	9554,46
25	7,6893	23,9023E-06	9325,26
30	7,8937	22,3333E-06	9463,71

Tabela 04. - Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da concentração de polímero na solução. (Massa molar do polímero=40000 g/mol, radiação gama)

Concentração (%w/w)	Grau de Intumescim.	Conc.de Cadeias Efetivas (mol/ml)	Massa Molar Média (g/mol)
10 Mrads			
5	7,8003	23,0325E-06	13692,54
10	8,6565	17,5310E-06	14808,02
15	9,0389	15,6153E-06	15240,36
20	9,4877	13,6907E-06	15700,87
25	9,9503	12,0077E-06	16127,03
30	10,837	9,4217E-06	16828,88
15 Mrads			
5	7,1355	28,9426E-06	12667,43
10	7,3162	27,1579E-06	12960,44
15	7,3204	27,1169E-06	12967,32
20	7,3701	26,6508E-06	13046,18
25	7,5913	24,7076E-06	13385,52
30	7,3430	26,9032E-06	13003,37
18 Mrads			
5	5,8808	46,9712E-06	10312,34
10	6,3677	38,5486E-06	11293,23
15	6,6504	34,5772E-06	11823,52
20	6,5530	35,8811E-06	11644,01
25	7,0328	30,0280E-06	12495,62
30	7,3717	26,6367E-06	13048,57
22 Mrads			
5	5,9840	44,9930E-06	10527,10
10	5,9186	46,2330E-06	10391,45
15	6,7514	33,2894E-06	12006,33
20	6,9592	30,8384E-06	12370,36
25	6,7516	33,2865E-06	12006,75
30	6,4203	37,7660E-06	11393,94

Tabela 05. - Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da concentração de polímero na solução. (Massa molar do polímero=360000 g/mol, radiação gama)

Concentração (%w/w)	Grau de Intumescim.	Conc.de Cadeias Efetivas(mol/ml)	Massa Molar Média(g/mol)
10 Mrads			
2	8,0532	21,2006E-06	37374,60
5	6,1831	41,4811E-06	21260,02
10	6,6925	34,0315E-06	25260,81
15	6,9438	31,0109E-06	27247,51
20	8,1505	20,5480E-06	38309,04
15 Mrads			
2	5,8218	48,1574E-06	18617,47
5	5,3795	58,4988E-06	15611,74
10	5,2404	59,5531E-06	15358,95
15	5,8771	47,0447E-06	19011,34
20	5,8569	47,4489E-06	18866,35
18 Mrads			
5	4,7043	81,2003E-06	11526,61
10	5,0684	67,6880E-06	13653,08
15	5,3170	60,2009E-06	15207,64
20	5,1615	64,7396E-06	14225,74
22 Mrads			
5	4,7769	78,2241E-06	11936,08
10	4,9562	71,4933E-06	12978,78
15	5,1217	65,9769E-06	13979,66
20	5,3045	60,5473E-06	15127,94

Tabela 06. - Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da concentração de polímero na solução. (Massa molar do polímero=40000 g/mol, feixes de elétrons acelerados).

Concentração (%w/w)	Grau de Intumescim.	Conc.de Cadeias Efetivas(mol/ml)	Massa Molar Média(g/mol)
5 Mrads			
5	13,5687	6,0458E-06	17842,56
10	14,1816	3,1455E-06	18816,26
15	14,2523	3,9638E-06	18530,95
20	14,6169	3,6287E-06	18646,72
25	14,5725	3,6657E-06	18633,88
30	14,0763	4,1488E-06	18467,63
10 Mrads			
5	7,8218	22,8683E-06	13723,38
10	7,9526	21,9078E-06	13906,70
15	8,3670	19,1802E-06	14455,01
20	8,5096	18,3466E-06	14631,30
25	8,2253	20,0618E-06	14273,12
30	7,9713	56,8129E-06	9362,17
15 Mrads			
5	5,4439	56,8129E-06	9362,17
10	5,4577	56,4585E-06	9393,33
15	6,3084	39,4588E-06	11178,33
20	5,8090	48,4201E-06	10160,53
25	5,6063	52,8514E-06	9722,77
30	6,4305	37,6143E-06	11413,66
20 Mrads			
5	4,6770	82,3612E-06	7555,09
10	4,7819	78,0230E-06	7811,10
15	4,7858	77,8682E-06	7820,56
20	5,0215	69,2426E-06	8386,26
25	5,1795	64,1920E-06	8757,18
30	5,0149	69,4667E-06	8370,53
23,5 Mrads			
5	5,5741	53,6063E-06	9651,93
10	4,7277	80,2245E-06	7679,05
15	4,5086	90,0593E-06	7139,84
20	4,7718	78,4262E-06	7786,57
25	4,4787	91,5324E-06	7065,52
30	4,5104	89,9736E-06	7144,21

Tabela 07. - Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da dose total de radiação absorvida (concentração de polímero no solução = 10%w/w , radiação gama).

Dose total (kGy)	Grau de Intumescim.	Conc.de Cadeias Efetivas (mol/ml)	Massa Molar Média (g/mol)
$\bar{M}_n=24000$			
100	11,6638	0,4419E-06	11936,71
150	9,6477	4,4474E-06	11392,03
200	8,0732	10,7498E-06	10628,90
250	6,7989	20,4633E-06	9634,22
300	6,3333	25,9318E-06	9152,05
$\bar{M}_n=40000$			
100	11,1131	1,2631E-06	19507,20
150	8,5943	8,1823E-06	17187,36
200	7,2737	16,1132E-06	15125,58
250	5,8651	33,8824E-06	12035,40
300	5,0146	52,8727E-06	9720,75
$\bar{M}_n=360000$			
100	7,6324	13,4554E-06	52601,27
150	6,2864	26,5598E-06	31137,72
200	5,4084	42,3371E-06	20880,04
250	4,8803	57,1811E-06	15939,64
300	4,7447	61,9746E-06	14808,20

Tabela 08. - Variação do coeficiente de partição K do soluto rodamina em hidrogéis de PVP obtidos por radiação gama de soluções aquosas de polímeros com diversas massas molares em função da dose total absorvida (experimentos realizados a 30°C).

Dose Total (Mrads)	$\bar{M}_n=24000$ K	$\bar{M}_n=40000$ K	$\bar{M}_n=360000$ K
10	-	-	0,5146
15	0,6255	0,5834	0,5063
20	0,6579	0,6141	0,5611
25	0,7524	0,5816	0,5725
30	0,6434	0,6693	0,6568

Tabela 09. - Variação do coeficiente de difusão D do soluto rodamina em hidrogéis de PVP obtidos por radiação gama de soluções aquosas de polímeros com diversas massas molares em função da dose total absorvida (experimentos realizados a 30°C).

Dose Total (Mrads)	$\bar{M}_n=24000$ $D \times 10^7 (\text{cm}^2/\text{s})$	$\bar{M}_n=40000$ $D \times 10^7 (\text{cm}^2/\text{s})$	$\bar{M}_n=360000$ $D \times 10^7 (\text{cm}^2/\text{s})$
10	-	-	9,9906
15	14,2556	9,0704	7,3090
20	12,4777	8,0888	6,6194
25	10,5474	6,1523	5,8872
30	9,4684	5,6181	5,2666

Tabela 10. - Variação do grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C em função da dose total de radiação absorvida (concentração de polímero no solução = 10%w/w elétrons acelerados).

Dose total (Mrads)	Grau de Intumescim.	Conc.de Cadeias Efetivas (mol/ml)	Massa Molar Média (g/mol)
$\bar{M}_n=24000$			
5	13.2511	1.2023E-06	12175.66
10	9.8900	3.7903E-06	11477.94
15	6.6490	22.0721E-06	9487.18
20	5.1390	49.2342E-06	7543.32
25	4.5644	69.1575E-06	6557.77
$\bar{M}_n=40000$			
5	11.5543	0.5941E-06	19765.15
10	7.5473	14.0471E-06	15613.52
15	5.6893	36.3366E-06	11582.57
20	4.3299	80.1575E-06	7683.00
25	3.9211	105.3310E-06	6437.86
$\bar{M}_n=360000$			
5	9.2661	5.6171E-06	89504.24
10	6.6447	22.1188E-06	36134.57
15	4.8748	57.3642E-06	15893.27
20	3.7134	122.1401E-06	7831.12
25	3.5380	139.2230E-06	6907.10

Tabela 11. - Valores médios da grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C pela utilização de radiação gama.

Dose Total (Mrads)	Grau de Intumesc.	Conc. de Cadeias Efetivas (mol/ml)	Massa Molar Média (g/mol)
$\bar{M}_n = 24000 \text{ g/mol}$			
10	12,374 (DP=2,076)	6,3247E-06	11153,49
15	9,212 (DP=0,528)	14,4830E-06	10186,39
18	8,013 (DP=0,656)	21,4830E-06	9540,49
22	7,057 (DP=0,753)	29,7650E-06	8841,86
$\bar{M}_n = 40000 \text{ g/mol}$			
10	9,295 (DP=1,054)	14,4828E-06	15508,02
15	7,346 (DP=0,146)	26,8759E-06	13007,99
18	6,643 (DP=0,519)	34,6777E-06	11809,49
22	6,464 (DP=0,434)	37,1279E-06	11477,38
$\bar{M}_n = 360000 \text{ g/mol}$			
10	7,205 (DP=0,864)	28,2435E-06	29586,63
15	5,655 (DP=0,302)	51,7362E-06	17454,53
18	5,063 (DP=0,260)	67,8707E-06	13619,10
22	5,040 (DP=0,226)	68,6243E-06	13480,75

DP = desvio padrão

Tabela 12. - Valores médios da grau de intumescimento, da concentração de cadeias efetivas e da massa molar média para hidrogéis de PVP obtidos a 30°C pela utilização de elétrons acelerados e soluções aquosas de PVP com $\bar{M}_n = 40000$ g/mol.

Dose Total (Mrads)	Grau de Intumesc.	Conc. de Cadeias Efetivas (mol/ml)	Massa Molar Média (g/mol)
5	14,211 (DP=0,382)	4,011E-06	18514,85
10	7,975 (DP=0,268)	21,7530E-06	13936,71
15	5,843 (DP=0,431)	47,7332E-06	10231,94
20	4,910 (DP=0,191)	73,1441E-06	8120,57
23,5	4,762 (DP=0,417)	78,8330E-06	7762,16

DP = desvio padrão