

---

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**



## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1 - GEOMETRIAS DE IRRADIAÇÃO**

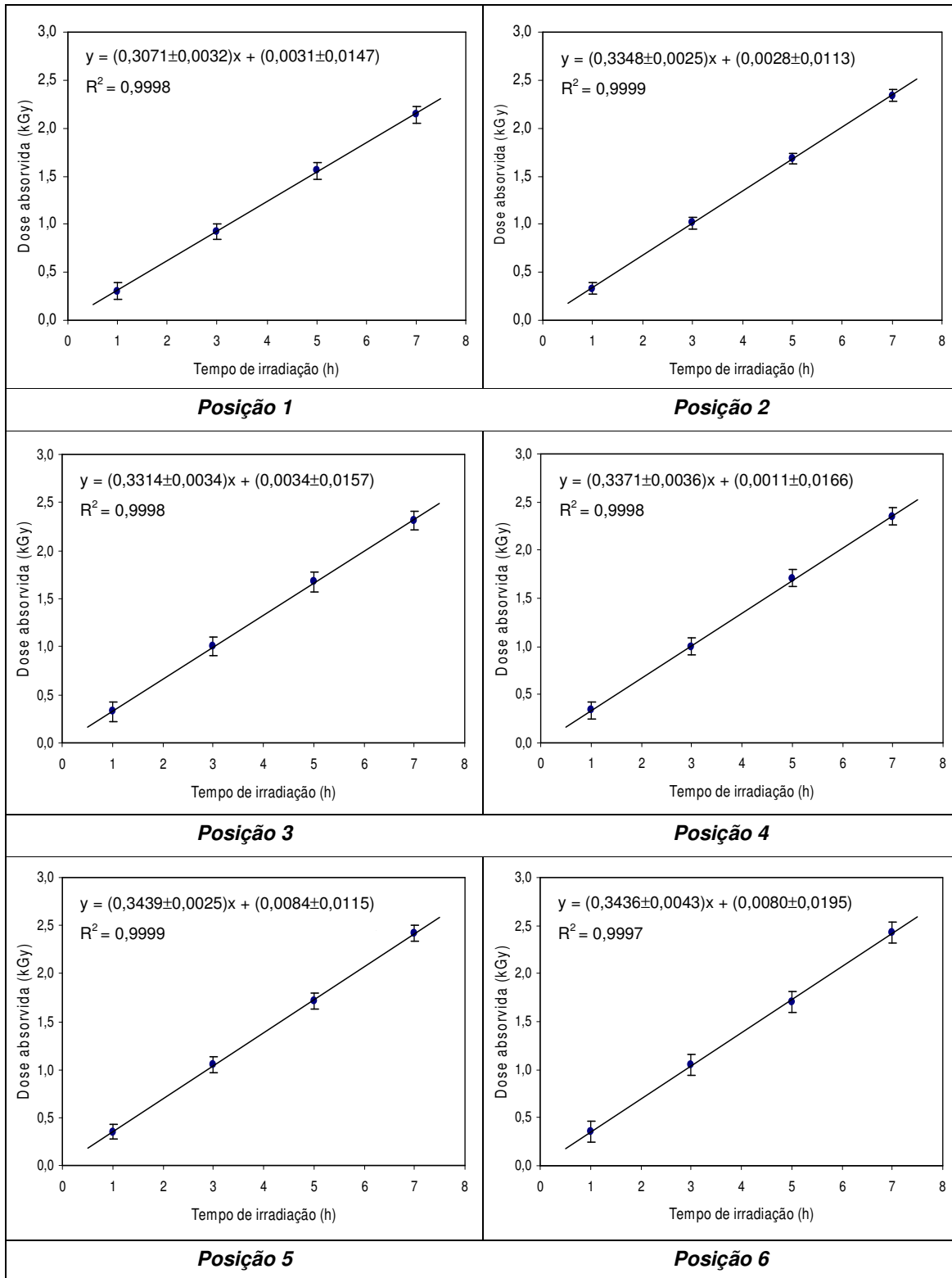
A representação gráfica da dose de radiação absorvida em função do tempo de exposição, em cada posição das diferentes geometrias de irradiação estudadas, mostrou, como previsto, uma evolução linear.

Cada valor de dose representado graficamente corresponde ao valor médio de três leituras, efectuadas independentemente, por tempo de exposição à radiação. A barra de erro associada a cada ponto corresponde ao desvio padrão médio das determinações de dose em cada posição.

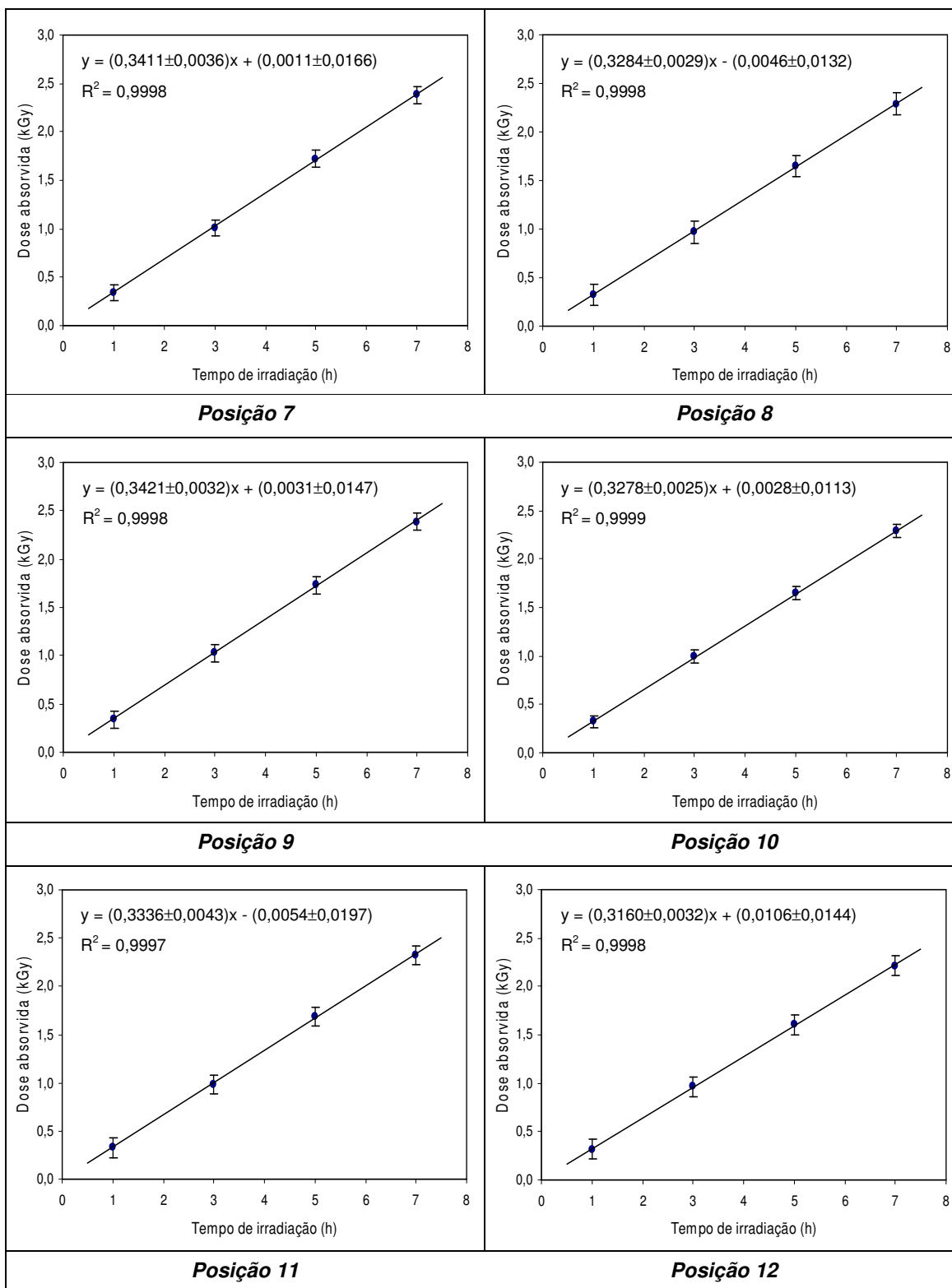
O débito de dose correspondente a cada posição foi calculado a partir do declive da recta mais provável, obtida por análise de regressão linear dos respectivos dados representados graficamente.

Os cálculos e representações gráficas foram efectuados com recurso às folhas de cálculo *Origin 7.5* e *Excel* (como parte integrante do *Microsoft Office 2003 Professional Edition – SP2*), respectivamente.

Esta metodologia, aplicada às dezasseis geometrias de irradiação estudadas, possibilitou a determinação das respectivas distribuições de débito de dose, e a consequente definição das grelhas de posicionamento das amostras poliméricas em cada geometria, em função dos débitos de dose pretendidos.



**Figura 5.1-a:** Variação da dose de radiação absorvida com o tempo de exposição, nas posições 1 a 6, da geometria de irradiação **G2**; Débitos de dose referenciados à data de 16.Mai.2003.



**Figura 5.1-b:** Variação da dose de radiação absorvida com o tempo de exposição, nas posições 7 a 12, da geometria de irradiação **G2**; Débitos de dose referenciados à data de 16.Mai.2003.

A avaliação dos resultados obtidos, a partir da análise de regressão linear dos dados dosimétricos, mostra que as rectas mais prováveis não interceptam a origem dos eixos como seria esperado, apresentando na sua maioria uma ordenada na origem de valor superior a zero (é suposto que no tempo de exposição “zero” a dose de radiação absorvida seja igualmente “zero”). Esta situação é consequência de erros sistemáticos e aleatórios associados ao processo de controlo e monitorização da irradiação.

Os erros sistemáticos resultam principalmente do processo de contagem do tempo de exposição à radiação, o qual só é contabilizado enquanto o irradiador está em posição mecânica de operação. Assim, durante o intervalo de tempo que o irradiador sobe desde o poço de armazenamento até à posição de trabalho, os materiais recebem uma dose crescente de radiação a qual não é temporalmente contabilizada. Findo o período de irradiação, termina a contagem do tempo, ficando os materiais expostos a uma dose decrescente de radiação, durante o intervalo de tempo de recolha do irradiador. Como resultado das folgas existentes no conjunto mecânico de transporte do irradiador, o tempo de subida/descida deste varia entre dezassete e vinte e dois segundos. Desta forma, a ordenada na origem das rectas obtidas é, essencialmente, a expressão desta *dose de trânsito* em cada uma das posições estudadas.

A monitorização dosimétrica do processo de irradiação também pode estar na origem de alguns erros sistemáticos, nomeadamente quando os dosímetros (PMMA) são utilizados no seu limite inferior de dose de utilização [Farah *et al.*, 2004]. Não obstante, as leituras dosimétricas dos dosímetros de PMMA também podem ser afectadas de erros aleatórios. Um ambiente muito húmido, a deficiente estabilização do espectrofotómetro e/ou tempos de espera muito curtos pós-irradiação para leitura dos dosímetros, podem estar na origem de valores de dose afectados de um erro maior. Estes factores são normalmente responsáveis por rectas de calibração dosimétrica com ordenadas na origem de valor inferior a zero.

Nos estudos dosimétricos realizados algumas das representações gráficas apresentaram ordenada na origem negativa. Porém, em todos os casos, o seu valor está dentro dos limites de erro obtidos para os parâmetros das respectivas regressões lineares.

Há ainda a considerar que ao dispormos de um conjunto significativo de resultados experimentais, como acontece neste caso, os erros tendem a compensar-se. Por outro lado, os dosímetros utilizados foram calibrados na própria instalação UTR, em condições similares às de uso em rotina. Por todas estas razões pode-se considerar que o comportamento expresso pelo perfil das rectas mais prováveis é representativo do processo real [Farah *et al.*, 2004; Fernandez *et al.*, 2003].

A Tabela seguinte sistematiza a distribuição de débitos de dose encontrados na geometria de irradiação G2.

**Tabela 5.1:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G2**; (Débitos de dose referenciados à data de 16.Maio.2003).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
0,307	0,335	0,331	0,337	0,344	0,344	0,341	0,328	0,342	0,328	0,334	0,316
kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>

Os resultados da análise de regressão linear dos dados dosimétricos relativos às restantes geometrias de irradiação encontram-se sistematizados no Anexo I. As tabelas seguintes reúnem somente a distribuição de débitos de dose encontrados em cada geometria de irradiação estudada. As geometrias estão divididas em dois grupos principais: geometrias estudadas com a carga inicial de <sup>60</sup>Co e geometrias estudadas após o recarregamento do irradiador.

*i) Geometrias de irradiação com a carga inicial de <sup>60</sup>Co:*

*- Posições no solo -*

**Tabela 5.2:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G3**; (Débitos de dose referenciados à data de 16.Maio.2003).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
0,337	0,342	0,339	0,338	0,354	0,359	0,362	0,357	0,354	0,342	0,329	0,313
kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.3:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G4**; (Débitos de dose referenciados à data de 27.Junho.2003).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
0,375	0,346	0,342	0,344	0,353	0,356	0,342	0,359	0,358	0,344	0,344	0,422
kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.4:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G5**; (Débitos de dose referenciados à data de 02.Julho.2003).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
0,432	0,446	0,436	0,430	0,435	0,431	0,445	0,445	0,442	0,440	0,395	0,420
kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.5:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G6**; (Débitos de dose referenciados à data de 04.Julho.2003).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
0,399	0,405	0,377	0,368	0,409	0,410	0,441	0,413	0,404	0,418	0,393	0,417
kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>

**- Posições na rede de protecção do irradiador -**

**Tabela 5.6:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G7** (Débitos de dose referenciados à data de 02.Julho.2003; Só foram estudadas as quatro posições centrais).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
---	---	---	---	0,153	0,144	0,147	0,151	---	---	---	---
				kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>				

**Tabela 5.7:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G8** (Débitos de dose referenciados à data de 08.Julho.2003; Só foram estudadas as quatro posições centrais).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
---	---	---	---	0,587	0,552	0,593	0,569	---	---	---	---
				kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>				

**Tabela 5.8:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G9** (Débitos de dose referenciados à data de 18.Julho.2003).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
0,398	0,396	0,396	0,422	0,423	0,439	0,419	0,412	0,427	0,392	0,373	0,392
kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.9:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G10-E** (Débitos de dose referenciados à data de 19.Agosto.2003).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
0,559	0,581	0,575	0,624	0,592	0,638	0,637	0,632	0,606	0,588	0,586	0,567
kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.10:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G10-D** (Débitos de dose referenciados à data de 19.Agosto.2003).

Pos.1	Pos.2	Pos.3	Pos.4	Pos.5	Pos.6	Pos.7	Pos.8	Pos.9	Pos.10	Pos.11	Pos.12
0,459	0,469	0,469	0,520	0,520	0,535	0,556	0,537	0,512	0,500	0,485	0,447
kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>	kGy·h <sup>-1</sup>

## ii) Geometrias de irradiação após recarregamento do irradiador:

**Tabela 5.11:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G1.1**;  
(Débitos de dose referenciados à data de 12.Março.2004).

A/1 0,249 kGy·h <sup>-1</sup>	A/2 0,235 kGy·h <sup>-1</sup>	A/3 0,214 kGy·h <sup>-1</sup>	A/4 0,207 kGy·h <sup>-1</sup>
B/1 0,253 kGy·h <sup>-1</sup>	B/2 0,236 kGy·h <sup>-1</sup>	B/3 0,234 kGy·h <sup>-1</sup>	B/4 0,215 kGy·h <sup>-1</sup>
C/1 0,298 kGy·h <sup>-1</sup>	C/2 0,289 kGy·h <sup>-1</sup>	C/3 0,265 kGy·h <sup>-1</sup>	C/4 0,242 kGy·h <sup>-1</sup>
D/1 0,296 kGy·h <sup>-1</sup>	D/2 0,278 kGy·h <sup>-1</sup>	D/3 0,266 kGy·h <sup>-1</sup>	D/4 0,255 kGy·h <sup>-1</sup>
E/1 0,261 kGy·h <sup>-1</sup>	E/2 0,256 kGy·h <sup>-1</sup>	E/3 0,243 kGy·h <sup>-1</sup>	E/4 0,218 kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.12:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G1.2**;  
(Débitos de dose referenciados à data de 15.Abril.2004).

A/1 0,381 kGy·h <sup>-1</sup>	A/2 0,339 kGy·h <sup>-1</sup>	A/3 0,344 kGy·h <sup>-1</sup>	A/4 0,350 kGy·h <sup>-1</sup>
B/1 0,400 kGy·h <sup>-1</sup>	B/2 0,386 kGy·h <sup>-1</sup>	B/3 0,378 kGy·h <sup>-1</sup>	B/4 0,391 kGy·h <sup>-1</sup>
C/1 0,510 kGy·h <sup>-1</sup>	C/2 0,477 kGy·h <sup>-1</sup>	C/3 0,455 kGy·h <sup>-1</sup>	C/4 0,442 kGy·h <sup>-1</sup>
D/1 0,473 kGy·h <sup>-1</sup>	D/2 0,492 kGy·h <sup>-1</sup>	D/3 0,460 kGy·h <sup>-1</sup>	D/4 0,459 kGy·h <sup>-1</sup>
E/1 0,392 kGy·h <sup>-1</sup>	E/2 0,384 kGy·h <sup>-1</sup>	E/3 0,393 kGy·h <sup>-1</sup>	E/4 0,375 kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.13:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G1.3**;  
(Débitos de dose referenciados à data de 14.Abril.2004).

A/1 0,419 kGy·h <sup>-1</sup>	A/2 0,423 kGy·h <sup>-1</sup>	A/3 0,438 kGy·h <sup>-1</sup>	A/4 0,424 kGy·h <sup>-1</sup>
B/1 0,482 kGy·h <sup>-1</sup>	B/2 0,468 kGy·h <sup>-1</sup>	B/3 0,464 kGy·h <sup>-1</sup>	B/4 0,450 kGy·h <sup>-1</sup>
C/1 0,586 kGy·h <sup>-1</sup>	C/2 0,566 kGy·h <sup>-1</sup>	C/3 0,567 kGy·h <sup>-1</sup>	C/4 0,530 kGy·h <sup>-1</sup>
D/1 0,548 kGy·h <sup>-1</sup>	D/2 0,585 kGy·h <sup>-1</sup>	D/3 0,604 kGy·h <sup>-1</sup>	D/4 0,554 kGy·h <sup>-1</sup>
E/1 0,479 kGy·h <sup>-1</sup>	E/2 0,441 kGy·h <sup>-1</sup>	E/3 0,481 kGy·h <sup>-1</sup>	E/4 0,423 kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.14:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G1.4**;  
(Débitos de dose referenciados à data de 15.Abril.2004).

A/1 0,370 kGy·h <sup>-1</sup>	A/2 0,348 kGy·h <sup>-1</sup>	A/3 0,350 kGy·h <sup>-1</sup>	A/4 0,354 kGy·h <sup>-1</sup>
B/1 0,414 kGy·h <sup>-1</sup>	B/2 0,395 kGy·h <sup>-1</sup>	B/3 0,390 kGy·h <sup>-1</sup>	B/4 0,390 kGy·h <sup>-1</sup>
C/1 0,473 kGy·h <sup>-1</sup>	C/2 0,432 kGy·h <sup>-1</sup>	C/3 0,443 kGy·h <sup>-1</sup>	C/4 0,442 kGy·h <sup>-1</sup>
D/1 0,476 kGy·h <sup>-1</sup>	D/2 0,463 kGy·h <sup>-1</sup>	D/3 0,462 kGy·h <sup>-1</sup>	D/4 0,446 kGy·h <sup>-1</sup>
E/1 0,395 kGy·h <sup>-1</sup>	E/2 0,391 kGy·h <sup>-1</sup>	E/3 0,373 kGy·h <sup>-1</sup>	E/4 0,391 kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.15:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G1.5**; (Débitos de dose referenciados à data de 22.Abril.2004).

A/1 0,402 kGy·h <sup>-1</sup>	A/2 0,330 kGy·h <sup>-1</sup>	A/3 0,410 kGy·h <sup>-1</sup>	A/4 0,395 kGy·h <sup>-1</sup>
B/1 0,415 kGy·h <sup>-1</sup>	B/2 0,423 kGy·h <sup>-1</sup>	B/3 0,429 kGy·h <sup>-1</sup>	B/4 0,404 kGy·h <sup>-1</sup>
C/1 0,484 kGy·h <sup>-1</sup>	C/2 0,492 kGy·h <sup>-1</sup>	C/3 0,503 kGy·h <sup>-1</sup>	C/4 0,484 kGy·h <sup>-1</sup>
D/1 0,470 kGy·h <sup>-1</sup>	D/2 0,478 kGy·h <sup>-1</sup>	D/3 0,503 kGy·h <sup>-1</sup>	D/4 0,536 kGy·h <sup>-1</sup>
E/1 0,378 kGy·h <sup>-1</sup>	E/2 0,428 kGy·h <sup>-1</sup>	E/3 0,431 kGy·h <sup>-1</sup>	E/4 0,430 kGy·h <sup>-1</sup>

**Tabela 5.16:** Distribuição de débitos de dose na geometria de irradiação **G1.6**; (Débitos de dose referenciados à data de 21.Junho.2006).

A/1 0,402 kGy·h <sup>-1</sup>	A/2 0,435 kGy·h <sup>-1</sup>	A/3 0,418 kGy·h <sup>-1</sup>	A/4 0,445 kGy·h <sup>-1</sup>
B/1 0,434 kGy·h <sup>-1</sup>	B/2 0,535 kGy·h <sup>-1</sup>	B/3 0,410 kGy·h <sup>-1</sup>	B/4 0,456 kGy·h <sup>-1</sup>
C/1 0,519 kGy·h <sup>-1</sup>	C/2 0,558 kGy·h <sup>-1</sup>	C/3 0,524 kGy·h <sup>-1</sup>	C/4 0,532 kGy·h <sup>-1</sup>
D/1 0,516 kGy·h <sup>-1</sup>	D/2 0,612 kGy·h <sup>-1</sup>	D/3 0,551 kGy·h <sup>-1</sup>	D/4 0,598 kGy·h <sup>-1</sup>
E/1 0,410 kGy·h <sup>-1</sup>	E/2 0,451 kGy·h <sup>-1</sup>	E/3 0,494 kGy·h <sup>-1</sup>	E/4 0,479 kGy·h <sup>-1</sup>

A escolha das posições de irradiação com os débitos de dose pretendidos, 0,3 e 0,5 kGy·h<sup>-1</sup>, foi feita a partir da distribuição de débitos de dose nas diferentes geometrias disponíveis, actualizados para a data de irradiação, considerando os respectivos valores aproximados à primeira casa decimal.

As irradiações decorreram nas mesmas condições experimentais dos estudos dosimétricos, à temperatura ambiente da câmara ( $\approx 24$  °C), e sem interferência no normal funcionamento da UTR.

## **5.2 - ESTUDOS COMPLEMENTARES À PREPARAÇÃO DOS COPOLÍMEROS PE-*g*-HEMA**

Os estudos complementares à preparação dos copolímeros PE-*g*-HEMA resultaram principalmente dos problemas técnicos de operação da UTR, sendo os mesmos justificados pela necessidade de validação das amostras copoliméricas assim obtidas e, conseqüentemente do método em estudo.

A interrupção da irradiação das amostras de forma aleatória (*Efeito de “Standby”*) gerou um conjunto de resultados díspares, onde os valores de rendimento de enxerto das amostras eram maioritariamente superiores aos esperados, relativamente ao sugerido pelo perfil de evolução das curvas de rendimento de enxerto em função da dose absorvida em modo de irradiação contínua. A dispersão dos resultados obtidos nestas condições anómalas de funcionamento, evidenciaram diferenças significativas entre os processos de copolimerização induzido por irradiação em contínuo e em sistema de dose acumulada (a mesma dose final absorvida por acumulação de tempos de irradiação).

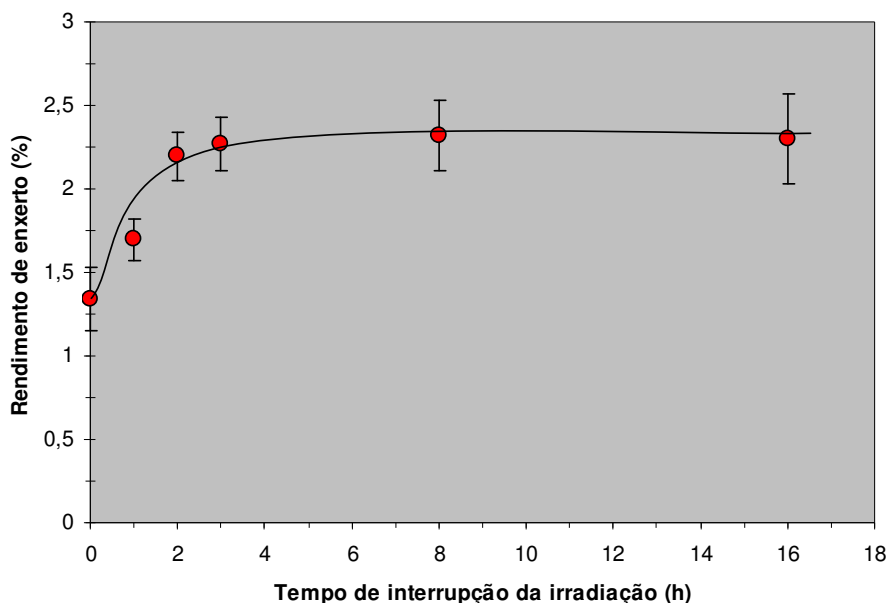
A influência do tempo de espera pós-irradiação até isolamento das amostras sobre o rendimento da reacção (*Efeito do Tempo de Espera até Isolamento*) em processos de copolimerização de enxerto, é um assunto referido com alguma frequência na bibliografia [Bovey, 1958; Burlant and Hoffman, 1960; Makhlis, 1975; Billmeyer, 1984]. Um intervalo de pelo menos 24 horas de espera até isolamento das amostras é um procedimento experimental considerado “padrão”, em processos de preparação/modificação de materiais poliméricos induzidos por radiação ionizante.

Neste contexto, para melhor conhecimento do comportamento pós irradiação do par reaccional PE/HEMA, procedeu-se à avaliação deste efeito, ainda que de uma forma não exaustiva, nas condições de irradiação propostas para o estudo reportado nesta tese.

Os estudos complementares atrás referidos foram realizados tomando como referência as condições experimentais do Sistema Reaccional 1 ([HEMA]= 5% V/V;  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação em atmosfera normal) no caso do estudo do *Efeito de “Standby”*, e do Sistema Reaccional 5 ([HEMA]= 10% V/V;  $DD= 0,5 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação em atmosfera normal) para o estudo do *Efeito do Tempo de Espera até Isolamento*. Em ambos os casos, o tempo total de irradiação foi de 10 horas ( $D_{\text{abs}}= 3 \text{ kGy}$  e  $5 \text{ kGy}$ , respectivamente). A escolha destes sistemas reaccionais como referência nestes estudos, resultou unicamente da disponibilidade de meios experimentais na altura de realização dos mesmos.

### *Efeito de “Standby”*

O efeito da interrupção das irradiações sobre o rendimento de enxerto final dos copolímeros, nas condições experimentais de concentração de monómero, débito de dose e ambiente de irradiação do sistema 1, está representado na Figura 5.2.



**Figura 5.2:** Variação do rendimento de enxerto em função do tempo de interrupção da irradiação; (Sistema 1: [HEMA]= 5% V/V;  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação em atmosfera normal;  $t_{\text{irrad}}= 10 \text{ h} \equiv 3 \text{ kGy}$ ).

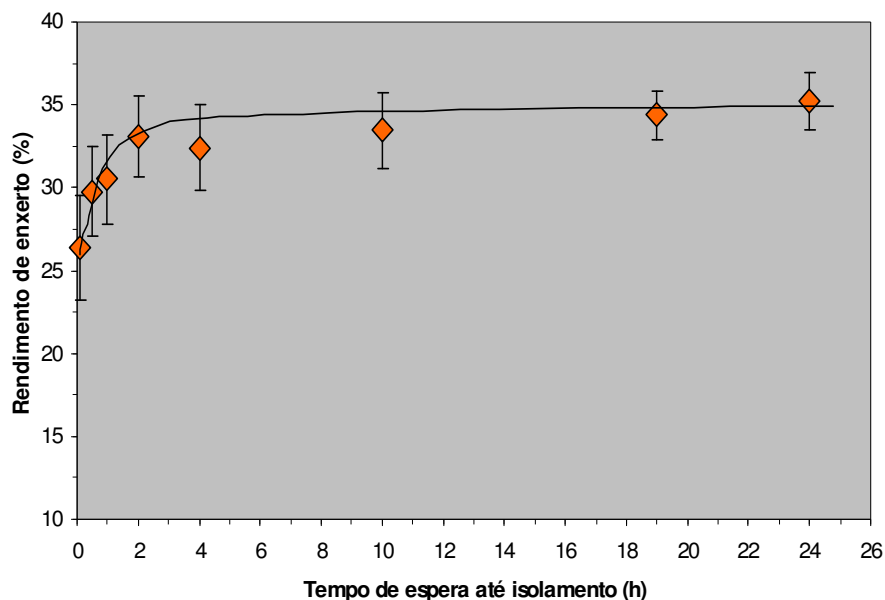
Os resultados mostram claramente que o rendimento de enxerto médio das amostras obtidas em regime de irradiação em descontínuo aumenta em função do tempo de interrupção entre os dois períodos de irradiação. No entanto, períodos de interrupção superiores a 3 horas parecem não afectar significativamente o rendimento final de enxerto das amostras.

A dispersão de valores de rendimento de enxerto aumenta com o intervalo de tempo de interrupção da irradiação, sugerindo um comportamento progressivamente mais aleatório para o processo de copolimerização de enxerto conduzido por esta via.

Comparativamente às amostras irradiadas em contínuo, as amostras obtidas em irradiações com mais de 3 horas de interrupção revelam um aumento expressivo de cerca de 70% no seu rendimento de enxerto médio final.

### *Efeito do Tempo de Espera até Isolamento*

A Figura 5.3 mostra a influência do tempo de espera entre o final da irradiação e o isolamento das amostras, no rendimento de enxerto final dos copolímeros PE-*g*-HEMA, nas condições experimentais definidas para o Sistema Reaccional 5.



**Figura 5.3:** Variação do rendimento de enxerto em função do tempo de espera após irradiação até isolamento da amostra; (Sistema 5: [HEMA]= 10% V/V; DD= 0,5 kGy·h<sup>-1</sup>; irradiação em atmosfera normal;  $t_{\text{irrad}}= 10 \text{ h} \equiv 5 \text{ kGy}$ ).

Observa-se que o rendimento de enxerto médio das amostras aumenta gradualmente com o tempo de espera pós-irradiação, estabilizando após um período de cerca de 3 horas (*tempo de relaxamento*). O patamar de estabilidade ocorre para um valor de rendimento de enxerto médio cerca de 75% mais elevado que o das amostras isoladas logo após o fim da irradiação. A dispersão de resultados tende a diminuir com o tempo de espera.

Atendendo à cinética de estabilização pós-irradiação do PE-g-HEMA revelada por este estudo, pode-se dizer que as 24 horas de espera definidas como condição para isolamento das amostras, assegura a conveniente estabilização das espécies activas de segunda geração ainda presentes no meio reaccional, e a terminação adequada das cadeias de poli(HEMA) enxertadas sobre o LDPE.

As Figuras 5.2 e 5.3 expressam um perfil de comportamento similar e correlacionado, o qual pode ser explicado através dos processos de transferência de energia interna pós-irradiação. Estes processos, protagonizados maioritariamente pelos radicais produzidos durante a irradiação, são os grandes responsáveis pelo conjunto de transformações físico-químicas que estão na origem da estrutura final do material [Bovey, 1958].

Enquanto que, nas mesmas condições de irradiação, a quantidade de energia radiante absorvida pelos materiais depende da sua natureza elementar, os processos pós-irradiação dependem principalmente da concentração das diferentes espécies, a qual por sua vez condiciona o número de entidades activas geradas e a sua velocidade de difusão através do material e, conseqüentemente, os tempos de relaxamento [Makhlis, 1975].

O isolamento das amostras antes de terminar este processo, cujos dados obtidos mostram demorar aproximadamente 3 horas, influencia negativamente o rendimento da reacção de enxerto.

No caso das amostras obtidas por acumulação de dose, com períodos de interrupção iguais ou superiores a 3 horas, é muito provável que o segundo período de irradiação vá induzir o enxerto de HEMA simultaneamente sobre locais ainda disponíveis na matriz de LDPE e sobre o enxerto de poli(HEMA), conseguido com a primeira fracção de dose absorvida, e já praticamente consolidado. No entanto, atendendo à natureza degradativa do poli(HEMA) face à radiação ionizante [Burlant and Hoffman, 1960], este “enxerto sobre enxerto” ocorrerá sobre uma estrutura com tendência crescente para degradar com o incremento de dose.

Este processo a ocorrer, embora resultando em rendimentos de enxerto superiores para a mesma dose final, originará copolímeros PE-g-HEMA mecanicamente mais frágeis. Esta fragilidade tenderá a aumentar com o número e duração das paragens na irradiação, atendendo aos efeitos cumulativos da radiação ionizante [Bovey, 1958].

### **5.3 - REACÇÃO DE COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTO DE HEMA SOBRE POLIETILENO INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA**

Os copolímeros de enxerto constituem um grupo de materiais muito versáteis, na medida em que podem ser “construídos” tendo em vista o fim a que se destinam. A possibilidade de incorporar num esqueleto carbonado principal, cadeias laterais de homo, hetero ou copolímeros, possuidores de grupos químicos funcionais com propriedades específicas, capazes de estabelecer ligações com outras entidades químicas, torna a copolimerização de enxerto numa técnica com elevado potencial na área de preparação de materiais para aplicações específicas. Através da escolha adequada da cadeia principal e das cadeias laterais é possível associar a robustez mecânica da primeira com a funcionalidade química das últimas.

Como já referido, da exposição dos polímeros à radiação  $\gamma$  podem resultar fenómenos de degradação, por quebra de ligações na cadeia principal, ou de reticulação entre cadeias vizinhas, quando surgem em simultâneo radicais em ambas. Estas reacções ocorrem sempre em maior ou menor extensão e concorrem com a reacção principal pretendida. O controlo destes fenómenos envolve sobretudo uma escolha criteriosa do débito de dose, ambiente e método de irradiação das amostras.

No caso da reacção de copolimerização de enxerto há ainda a considerar outra reacção secundária, a homopolimerização do monómero, a qual também ocorre sempre em certa extensão. Ainda que seja praticamente impossível eliminar a homopolimerização, é possível a sua atenuação para níveis negligenciáveis, através da irradiação simultânea da matriz na presença do monómero (em solução). Nesse caso, é fundamental a escolha de um solvente que possibilite uma boa difusibilidade das espécies activadas através do meio reaccional, e que evite a ocorrência de fenómenos de auto-aceleração (efeito *de Trommsdorff*).

No estudo da reacção de copolimerização de enxerto de HEMA sobre LDPE, realizado pelo método mútuo de irradiação, as reacções de enxerto induzidas pela radiação  $\gamma$  decorreram em metanol. O metanol, como bom solvente do monómero HEMA, e do homopolímero, poli(HEMA), que se possa formar devido à irradiação, deveria permitir evitar o efeito de *Trommsdorff* [Billmeyer, 1984; Burlant and Hoffman, 1960]. Este facto foi confirmado experimentalmente, não se tendo obtido soluções viscosas em todas as copolimerizações induzidas por radiação, mesmo nas que decorreram em presença de ar.

Porém, o facto de não se terem observado soluções viscosas não excluiu a formação de homopolímero, o qual, a ficar retido ou depositado no copolímero, implica a sobreavaliação do rendimento de enxerto, quando calculado em função do incremento mássico observado no polímero de partida.

O teste de detecção da presença de homopolímero na solução sobrenadante das diferentes amostras, por precipitação do poli(HEMA) em água, evidenciou a formação de pequenas quantidades de homopolímero, a qual aumentava ligeiramente em função da concentração de monómero, débito de dose e, de forma um pouco mais evidente, nas amostras irradiadas em presença de ar. Contudo, face à reduzida turbidez observada, a qual desaparecia por agitação, considerou-se a produção de homopolímero negligenciável, razão pela qual não se procedeu à sua determinação quantitativa.

A formação de homopolímero foi inferior ao esperado, não se tendo observado o aumento da viscosidade das soluções sobrenadantes, reportado em outros estudos [Gil, 1983; Rocha, 1996], em qualquer uma das amostras irradiadas. Para além das vantagens de termos um par reaccional em que  $G_{value}(LDPE) > G_{value}(HEMA)$ <sup>1</sup> e do solvente do monómero proporcionar uma boa difusão, os dados sugerem que, independentemente do ambiente de irradiação, existem outros factores que também concorrem para a pequena formação de homopolímero observada. Os factores adicionais parecem ser essencialmente o tipo de polietileno (LDPE) utilizado como esqueleto do copolímero, e os baixos débitos de dose de irradiação.

O polietileno de baixa densidade possui uma estrutura ramificada com cadeias moleculares pouco compactas, e por isso mais propícias à operação de enxerto, proporcionando um bom acesso das unidades monoméricas enxertantes aos centros activos

---

<sup>1</sup>  $G(LDPE) = 6 - 7$ ;  $G(HEMA) \approx 3$ ; Valores estimados a partir de irradiações na ausência de oxigénio e a 30 °C [Burlant and Hoffman, 1960].

criados no polietileno por irradiação  $\gamma$ , sobretudo se irradiado na ausência de oxigénio [Chapiro, 1962; Geetha *et al.*, 1988]. Paralelamente, a irradiação com débitos de dose baixos ( $<1 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ) face à utilização de elevados débitos de dose, induz a activação de um menor número de locais de iniciação da reacção de copolimerização por unidade de tempo, permitindo desta forma um crescimento mais homogéneo e extenso das cadeias laterais, desde que o solvente do monómero garanta a sua boa difusão no meio reaccional [Makhlis, 1975; Bovey, 1958]. Para a mesma dose final de radiação, a criação lenta embora progressiva dos centros activos, também diminui o índice de reticulação no polietileno [Geetha *et al.*, 1988; Davenas *et al.*, 2002], aumentando a probabilidade de sucesso do enxerto.

A conjugação destes factores parece ter beneficiado de forma efectiva o processo de enxerto em detrimento da homopolimerização, principalmente nas condições de irradiação com débito de dose mais baixo ( $0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ) e na ausência de ar.

Há ainda a referir que a formação de homopolímero durante a reacção de enxerto nem sempre é preocupante. Na maioria dos casos ocorre em pequena extensão e as operações seguintes a que o copolímero é sujeito (*e.g.*, purificação por lavagem a quente com solventes polares), permitem a sua eliminação<sup>1</sup> [Rocha, 1996]. A pequena formação de homopolímero, sem aumento visível da viscosidade das soluções sobrenadantes, é um indício de que o poli(HEMA) formado é constituído por unidades estruturais pequenas (cadeias curtas), as quais são mais facilmente hidrolisadas.

Assim, de forma a garantir a menor contaminação possível dos copolímeros, todas as amostras foram submetidas a lavagem com metanol *p.a.* por extracção em *soxhlet* durante 4 horas. O teste de precipitação com o metanol de extracção deu resultados semelhantes, embora ainda menos expressivos, aos realizados com as soluções sobrenadantes.

As Figuras 5.4 a 5.7 mostram a evolução do rendimento de enxerto do HEMA sobre o LDPE granulado, [ $300 \mu\text{m} < \Phi < 500 \mu\text{m}$ ], por irradiação  $\gamma$  do sistema heterogéneo PE/HEMA, nas condições de concentração inicial de monómero ([HEMA]= 5, 10 e 15% V/V), débito de dose (DD= 0,3 e 0,5  $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ) e ambiente de irradiação (na presença e na ausência de ar), definidas para os 12 sistemas reaccionais estudados.

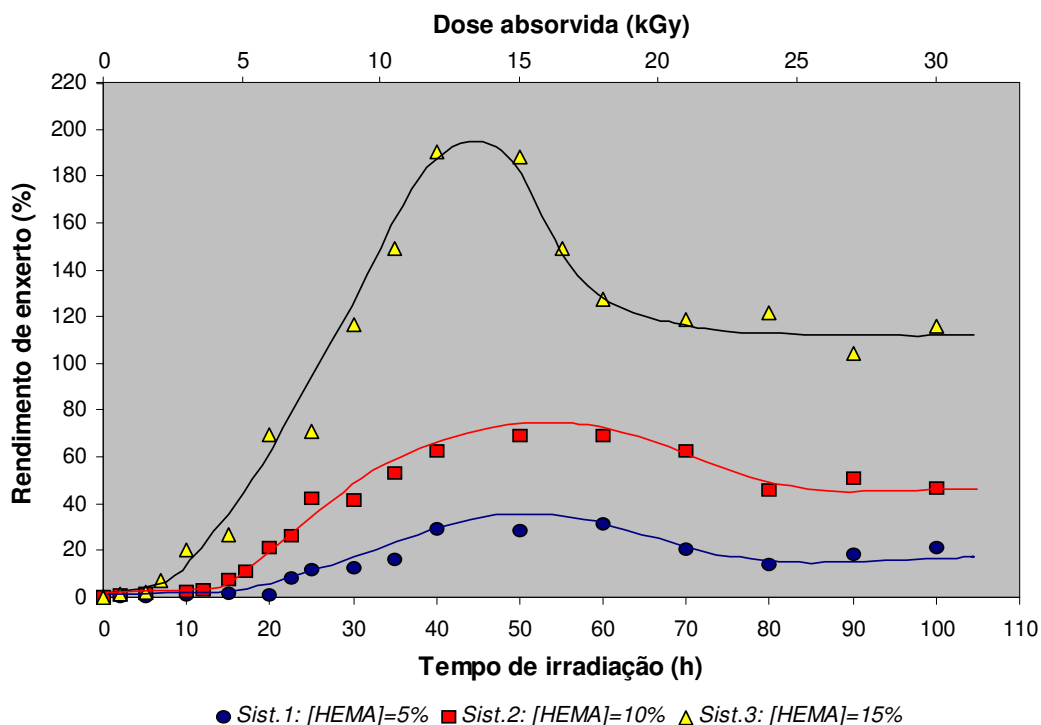
---

<sup>1</sup> A hidrólise do poli(HEMA) dá origem a poli(ácido metacrílico) o qual é solúvel em água e em solventes orgânicos polares a quente [Braun, 1986].

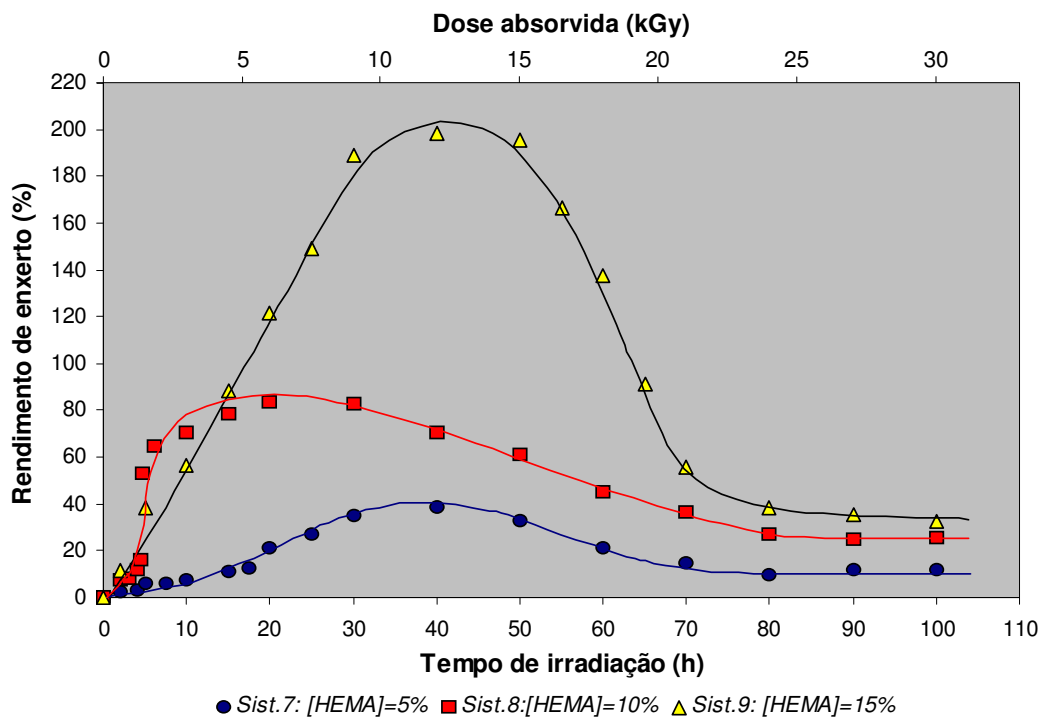
O rendimento da reacção de enxerto para cada tempo de irradiação foi calculado pelo incremento percentual mássico observado em cada amostra copolimérica (PE-g-HEMA) relativamente à massa de polímero (LDPE) inicial, de acordo com a expressão que aqui se recorda:

$$\text{Rendimento de enxerto (\%)} = \frac{m(\text{copolímero})_{\text{final}} - m(\text{polímero})_{\text{inicial}}}{m(\text{polímero})_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (5.1)$$

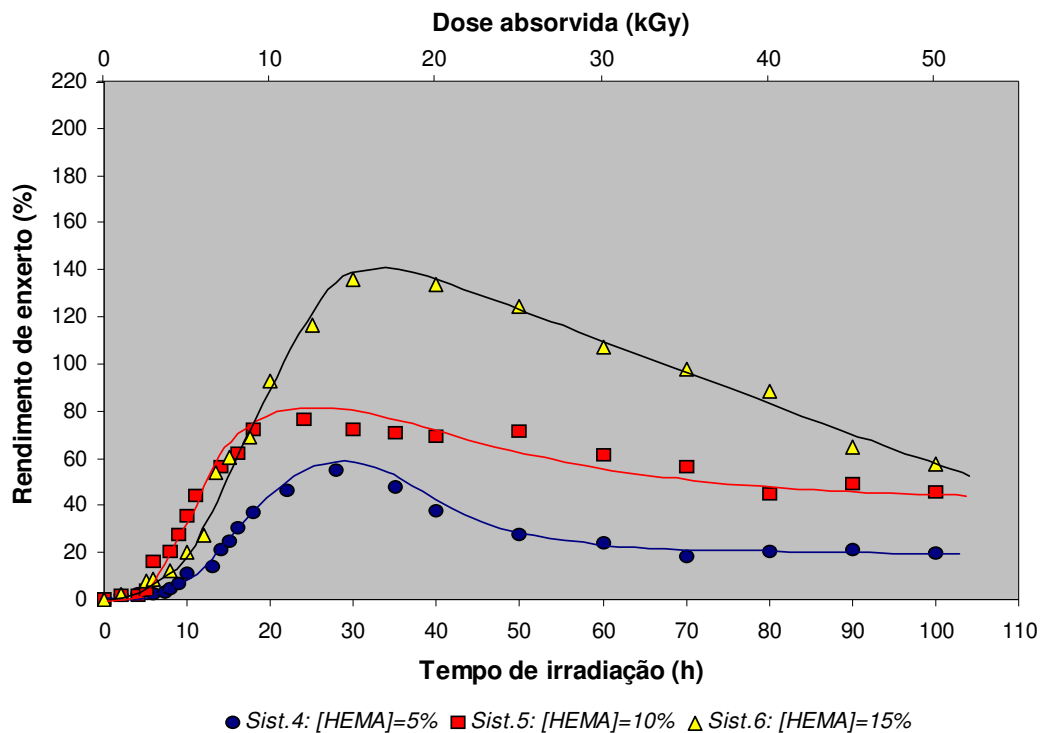
Cada ponto representado graficamente corresponde ao valor médio de três determinações experimentais independentes. Por uma questão de maior facilidade de leitura gráfica, principalmente para os tempos de irradiação mais curtos, optou-se por não apresentar estes dados afectados da respectiva barra de erro. De qualquer modo refere-se que o desvio padrão apresentou uma variação dentro do intervalo [0,20; 4,50], tendo aumentado com o débito de dose e a concentração inicial de monómero, sobretudo nas irradiações em presença de ar.



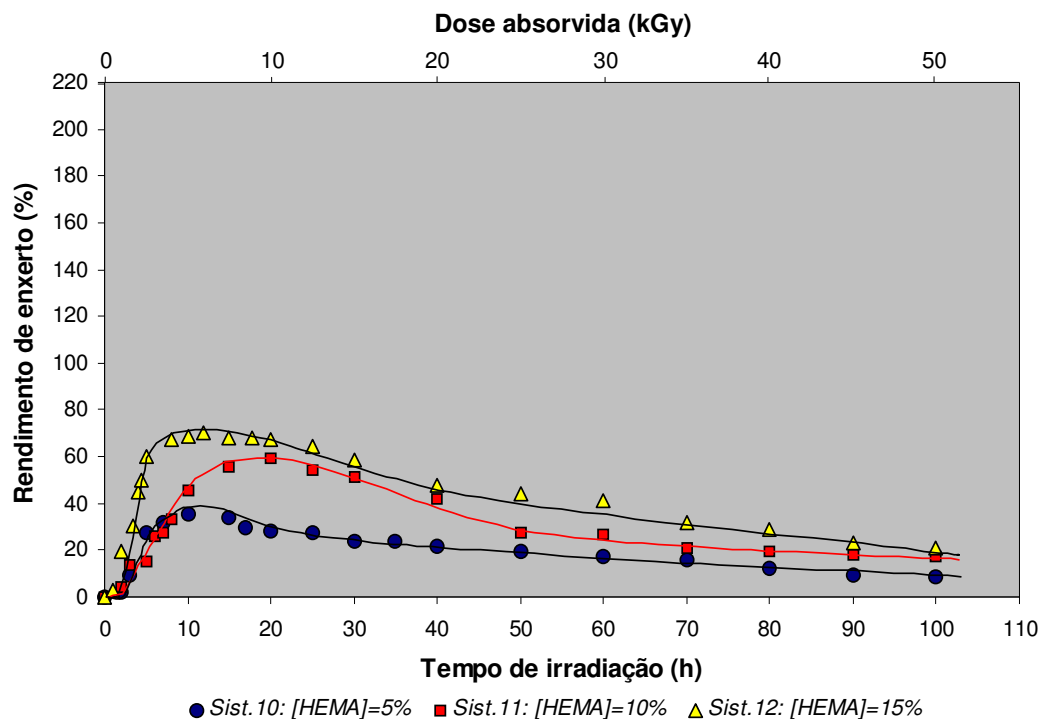
**Figura 5.4:** Efeito da [HEMA] no rendimento de enxerto do HEMA sobre o LDPE granulado, por irradiação  $\gamma$  com um débito de dose médio de  $0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , na presença de ar.



**Figura 5.5:** Efeito da [HEMA] no rendimento de enxerto do HEMA sobre o LDPE granulado, por irradiação  $\gamma$  com um débito de dose médio de  $0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , na ausência de ar.



**Figura 5.6:** Efeito da [HEMA] no rendimento de enxerto do HEMA sobre o LDPE granulado, por irradiação  $\gamma$  com um débito de dose médio de  $0,5 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , na presença de ar.



**Figura 5.7:** Efeito da [HEMA] no rendimento de enxerto do HEMA sobre o LDPE granulado, por irradiação  $\gamma$  com um débito de dose médio de  $0,5 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , na ausência de ar.

A análise das cinéticas da reacção de enxerto obtidas nas diferentes condições estudadas mostra que:

i) O rendimento de enxerto depende da concentração inicial de monómero, sendo mais elevado para a maior [HEMA];

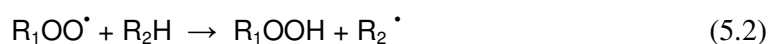
ii) O débito de dose de irradiação é determinante para o rendimento de enxerto final, sendo mais favoráveis os débitos de dose mais baixos, independentemente do ambiente de irradiação das amostras;

iii) nos sistemas irradiados na presença de ar, observa-se um período inicial de indução bastante pronunciado quando comparado com os sistemas irradiados na ausência de ar. Este comportamento parece resultar da presença de oxigénio na mistura reagente.

A irradiação do polietileno na presença de oxigénio, aumenta a sua tendência para a degradação e minimiza ou anula a reticulação do polímero [Billmeyer, 1984; Davenas *et al.*, 2002]. Este processo ocorre em virtude da oxidação parcial do polietileno, o qual dá origem à formação de radicais peróxido ( $\text{ROO}^{\bullet}$ ), por reacção do oxigénio com os radicais ( $\text{R}^{\bullet}$ ) resultantes da irradiação  $\gamma$  do polietileno. A segmentação das cadeias de polietileno ocorre de forma progressiva com a dose absorvida, constituindo a formação de grupos carbonilo o

acontecimento mais comum. Devido à sua maior mobilidade e reactividade, o oxigénio supera os monómeros no ataque aos centros activos (locais de iniciação da reacção de enxerto) criados no polietileno por irradiação [Bovey, 1958; Makhlis, 1975]. A extensão deste efeito varia em função da cristalinidade do polietileno apresentando as zonas mais desordenadas uma maior permeabilidade difusional do oxigénio e, como tal, mais susceptíveis a danos.

Os radicais peróxido contudo, tendem a estabilizar através de reacção de transferência de hidrogénio originando um radical simples, o qual irá ter já pouca expressão no processo degradativo. Nesta fase pode ocorrer alguma reorganização estrutural no polietileno por agrupamento de pequenas cadeias fragmentadas [Davenas *et al.*, 2002].



Enquanto os mecanismos de degradação da matriz de polietileno prevalecem, a sua disponibilidade para enxerto é pequena, aumentando lentamente com o incremento de dose até ao aparecimento dos radicais simples. Esta fase da cinética de copolimerização corresponde ao período inicial de indução reaccional observado nos sistemas irradiados na presença de ar.

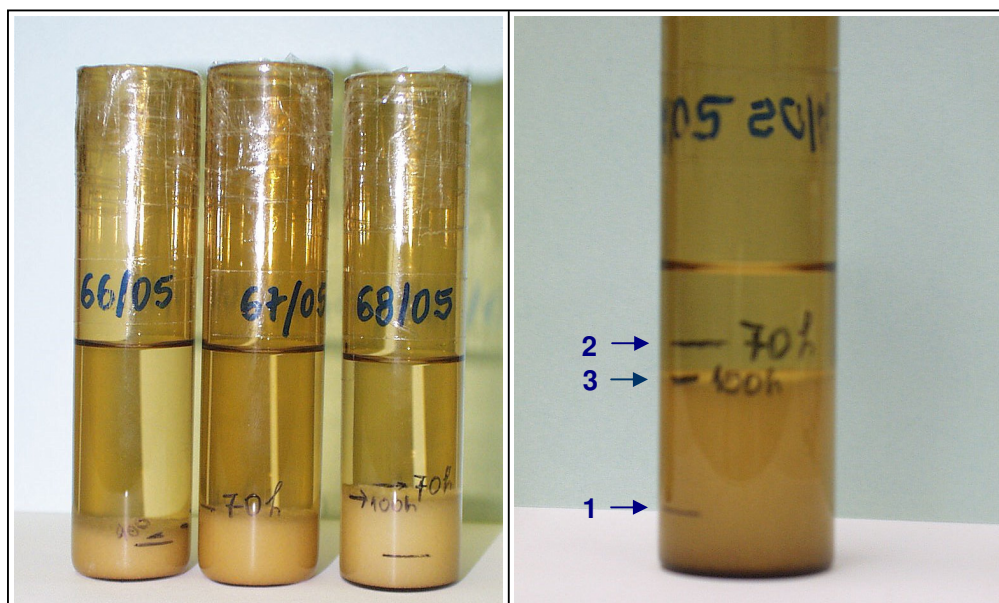
Os dados revelam que o efeito da presença de oxigénio (ar) durante a irradiação das amostras sobre a reacção de copolimerização de enxerto do HEMA em LDPE aumenta de intensidade com a diminuição da concentração de monómero (menor competitividade dos monómeros com o oxigénio), e para doses de radiação baixas com débitos de dose de irradiação baixos (necessidade de tempos de exposição mais longos para atingir a mesma dose absorvida).

No caso dos copolímeros preparados por irradiação na ausência de ar, o período de indução é menor. A irradiação do LDPE nestas condições induz sobretudo a criação de centros activos nas longas cadeias carbonadas do polímero, responsáveis pela sua reticulação, ou utilizados como pontos de iniciação para a reacção de enxerto. A criação quase imediata destes locais, mesmo para pequenas doses absorvidas, induz a iniciação rápida da reacção de enxerto, sem períodos de indução iniciais evidentes.

*iv)* em todos os casos estudados, o rendimento de enxerto aumenta inicialmente com a dose absorvida, atingindo um valor máximo a uma certa dose de radiação, após o qual começa a decrescer com o aumento da dose total absorvida. Contudo, o rendimento máximo de enxerto atingido em todos os casos é inferior ao valor máximo que poderia ser alcançado

atendendo à respectiva concentração inicial. Uma explicação aceitável para este facto, pode ser a que resulta do efeito conjunto da tendência degradativa do poli(HEMA) por efeito da radiação, com o efeito do solvente sobre a capacidade de difusão dos monómeros.

Chapiro [Chapiro, 1962] e outros autores [Güven, 1990; Davenas *et al.*, 2002] referem nos seus trabalhos que a presença de átomos quaternários na cadeia principal do polímero constitui um factor de maior degradabilidade do material por exposição à radiação ionizante, contrariamente à presença de cadeias poliméricas com átomos de carbono não totalmente substituídos. O poli(metacrilato de hidroxietilo) possui carbonos quaternários (um por unidade repetitiva) na cadeia principal. Desta forma, as cadeias de poli(HEMA) enxertadas, com menor ou maior grau de polimerização, mostram uma tendência crescente para sofrer a cisão da cadeia principal com o aumento da dose.



**Figura 5.8:** Amostras LDPE/HEMA de diferentes sistemas reaccionais, irradiadas durante 100 horas. As marcas nas ampola correspondem a: **1-** Nível inicial de LDPE; **2-** Copolímero obtido ao fim de 70 h de irradiação; **3-** Copolímero obtido ao fim de 100 h de irradiação.

Por outro lado, temos a considerar o efeito do solvente. Os solventes são usados nas técnicas de enxerto por radiação para aumentar o grau de acessibilidade dos monómeros aos locais de enxerto no polímero base. A elevada solubilidade do HEMA e poli(HEMA) no metanol, tem como resultado a baixa viscosidade do meio reagente e o aumento da difusibilidade do monómero no meio reagente. Este facto incrementa a eficiência e a

uniformidade do enxerto. No entanto, na presença de metanol, várias reacções de transferência de cadeia e de subtracção de hidrogénio são aceleradas provocando a terminação precoce das cadeias de propagação, com a consequente diminuição do rendimento de enxerto do HEMA sobre o LDPE. Este efeito aumenta com a dose absorvida [Hegazy *et al.*, 2000; Bovey, 1958].

v) Embora a energia depositada por unidade de tempo nos sistemas irradiados a  $0,5 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$  seja maior que a depositada com  $0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , os correspondentes rendimentos máximos de enxerto são menores, embora os perfis de doses absorvidas não sejam muito diferentes. Isto significa que o débito de dose mais baixo é mais eficaz na indução da reacção de copolimerização de enxerto com o par reaccional LDPE/HEMA.

Os valores máximos de enxerto ocorrem nos sistemas irradiados a  $0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$  e para a concentração de monómero mais elevada (15% V/V), isto é, no *Sistema Reaccional 3* ( $\text{Enx}_{\text{max}} \approx 195\%$ ), e no *Sistema Reaccional 9* ( $\text{Enx}_{\text{max}} \approx 203\%$ ). O sistema 9, irradiado na ausência de ar, atinge o enxerto máximo mais elevado, no entanto a diferença relativamente ao sistema 3 (irradiado na presença de ar) não é muito significativa. A pequena diferença observada nos valores de enxerto máximo entre estes dois sistemas sugere que a presença de ar nas irradiações com o débito de dose mais baixo e com a maior concentração de monómero, não tem um efeito muito marcado.

vi) Nos sistemas irradiados a  $0,5 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$  os melhores rendimentos de enxerto são obtidos, contrariamente ao observado nas irradiações a  $0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , nos sistemas irradiados na presença de ar (sistemas 4, 5 e 6). O comportamento observado encontra explicação nos mecanismos associados à irradiação do polietileno em condições de ausência de oxigénio. Os baixos rendimentos de enxerto obtidos nestas condições (sistemas 10, 11 e 12), indiciam maiores níveis de reticulação no polietileno, resultantes do débito de dose de irradiação mais elevado. Tal como já referido, elevados índices de reticulação na matriz polimérica são impeditivos da obtenção de rendimentos de enxerto mais expressivos.

Pela análise directa das curvas, e atendendo ao rendimento máximo de enxerto obtido nas diferentes condições experimentais, poder-se-á dizer que a utilização de débitos de dose baixos e a ausência de ar durante as irradiações é mais vantajosa para a preparação dos copolímeros PE-g-HEMA.

No entanto uma forma mais objectiva de avaliar estes parâmetros experimentais é através do cálculo da *eficiência de enxerto* nas diferentes condições ensaiadas.

$$\text{Eficiência de enxerto (\%)} = \frac{m(\text{monómero})_{\text{enxertado}}}{m(\text{monómero})_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (5.3)$$

A Tabela 5.17 sumariza os valores de eficiência de enxerto calculados para cada um dos doze sistemas reaccionais. Foram considerados neste cálculo os pontos com maior grau de enxerto na zona do “patamar” de estabilidade cinético em cada sistema reaccional. São apresentados também os rendimentos de enxerto correspondentes ao máximo das curvas de evolução cinética traçadas.

**Tabela 5.17:** Rendimento de enxerto máximo e eficiência de enxerto do sistema reaccional PE/HEMA irradiado nas diferentes condições estudadas.

SISTEMA	[HEMA] (V/V em MeOH)	DÉBITO DE DOSE (kGy·h <sup>-1</sup> )	AMBIENTE DE IRRADIAÇÃO	ENXERTO <sub>MAX</sub>	EFICIÊNCIA DE ENXERTO
1	5%			≈ 38%	36,62±1,90%
2	10%	0,3		≈ 77%	43,16±0,26%
3	15%		Presença de ar	≈ 195%	78,60±0,55%
4	5%			≈ 60%	61,68±5,84%
5	10%	0,5		≈ 82%	45,87±1,57%
6	15%			≈ 140%	56,60±0,07%
7	5%			≈ 41%	44,36±2,97%
8	10%	0,3		≈ 88%	51,97±0,86%
9	15%		Ausência de ar	≈ 203%	81,56±0,68%
10	5%			≈ 40%	42,21±1,76%
11	10%	0,5		≈ 60%	35,43±1,56%
12	15%			≈ 74%	28,85±0,68%

Os valores de eficiência de enxerto obtidos confirmam as primeiras conclusões sobre as vantagens das condições experimentais de preparação dos copolímeros PE-g-HEMA que conjugam as irradiações na ausência de ar, com o menor débito de dose (0,3 kGy·h<sup>-1</sup>) e com a maior concentração de monómero ([HEMA]= 15 % V/V). Nestas condições, com tempos de irradiação entre 30 a 40 horas ( $D_{\text{abs}} = 9\text{-}12$  kGy), é possível a preparação de copolímeros com um grau de enxerto superior a 200% e com pequena formação de homopolímero

(negligenciável). Estes valores de rendimento de enxerto correspondem a uma expressiva eficiência da reacção de copolimerização de enxerto do HEMA sobre LDPE acima dos 80%.

Relativamente aos sistemas irradiados com um débito de dose de  $0,5 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , a situação mais vantajosa corresponde ao sistema 6, com uma eficiência de enxerto de  $\approx 57\%$ , para um rendimento máximo da ordem de 140%, obtido para doses de 15 kGy ( $t_{\text{irrad}} = 30 \text{ h}$ ).

Não constituiu objectivo deste estudo a caracterização exaustiva da cinética de copolimerização de enxerto do HEMA sobre o LDPE, mas sim o desenvolvimento da capacidade e optimização da preparação de copolímeros de enxerto PE-g-HEMA com propriedades adequadas a aplicações biomédicas e ambientais, por técnicas de irradiação gama. Como tal não se procedeu à determinação de outros parâmetros cinéticos.

Contudo, a título ilustrativo, descreve-se a forma de cálculo da velocidade média da reacção de copolimerização de enxerto de HEMA sobre o LDPE. Para este efeito considera-se o rendimento de enxerto expresso em número de moles por unidade de volume do sistema reaccional, de acordo com a relação (5.4):

$$\text{Rendimento de enxerto (mol HEMA}_{\text{enxertado}}\cdot\text{dm}^{-3}) = \frac{\text{mol HEMA}_{\text{enxertado}}}{V_{\text{solução de monómero}} + x} \times 1000 \quad (5.4)$$

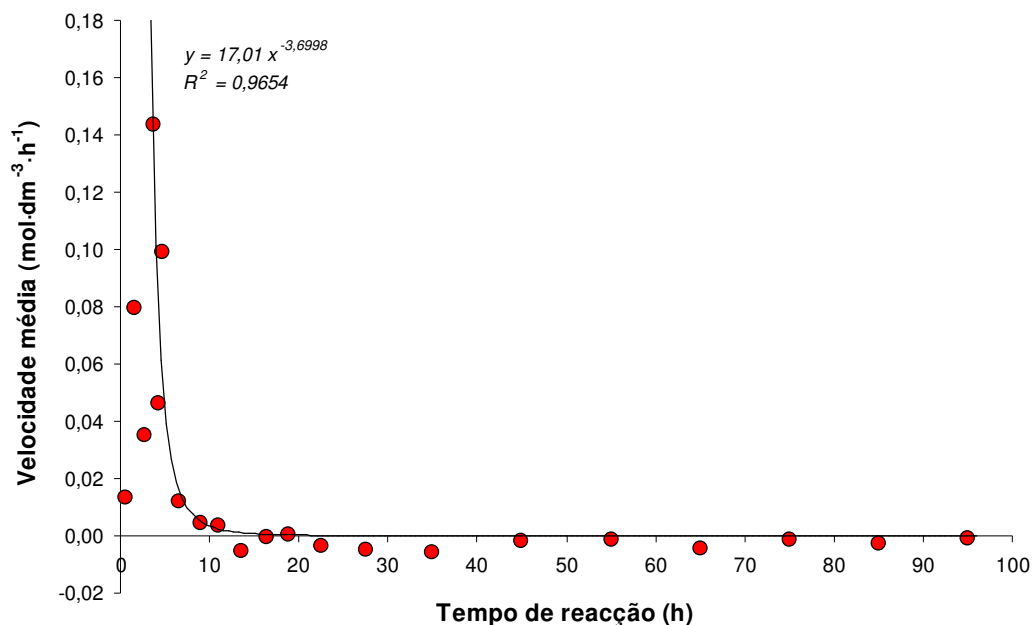
onde  $x$  representa o volume de polietileno utilizado em cada amostra irradiada<sup>1</sup>. A aproximação efectuada nesta relação supõe no entanto a aditividade dos volumes de LDPE, solvente e HEMA [Formosinho, 1983; Gil, 1983].

A velocidade média da reacção no intervalo de tempo  $[a, b]$ , pode então ser calculada de acordo com a expressão seguinte:

$$\text{Velocidade média da reacção}_{[a, b]} = \frac{\text{enxerto}(b) - \text{enxerto}(a)}{b - a} \quad (5.5)$$

A aplicação desta metodologia aos dados da curva cinética relativa ao *sistema reaccional 12* permitiu gerar o gráfico apresentado na Figura 5.9.

<sup>1</sup> O volume de polietileno é calculado a partir da massa de LDPE utilizada (2 g) e da respectiva densidade, 0,918.



**Figura 5.9:** Variação da velocidade média da reacção de copolimerização de enxerto de HEMA sobre LDPE induzida por radiação  $\gamma$ , nas condições experimentais do sistema reaccional 12.

Tal como já referido, o perfil cinético da reacção de copolimerização de enxerto com o par LDPE/HEMA, mostra uma evolução do grau de enxerto com a dose absorvida até um valor máximo, após o qual começa a decrescer. O decréscimo de rendimento observado não corresponde à reposição dos reagentes ao seu estado inicial, mas sim a um processo de degradação do enxerto conseguido anteriormente. Assim, temos a considerar duas fases distintas da reacção com cinéticas complementares. A primeira fase, correspondente à formação do copolímero, é a que tem mais interesse no âmbito deste trabalho. A segunda fase (degradação) pode ser de uma grande mais valia em termos de avaliação da radioresistência do copolímero. Este tipo de informação poderá ser especialmente útil se, numa futura aplicação do PE-g-HEMA for necessária, por exemplo, a sua descontaminação ou esterilização por irradiação gama.

O tratamento cinético das duas fases da reacção de forma independente, embora complementar em termos de efeito da radiação  $\gamma$  (formação /degradação), justifica-se também em termos convencionais uma vez que não existem velocidades negativas, e o processo de obtenção de um produto de reacção não pode ocorrer com taxa negativa [Formosinho, 1983]. Pelo comportamento observado, na segunda fase da reacção o PE-g-HEMA poderá ser

considerado como um reagente que, por efeito da degradação promovida pela dose crescente de radiação absorvida, dá origem a outros produtos.

Pelas razões expostas, no caso do sistema reaccional 12, o cálculo da velocidade média e sua variação só incidiu sobre os dados experimentais da primeira fase da reacção de copolimerização de enxerto, isto é, desde o instante “zero” até ao patamar de estabilidade cinética.

A Figura 5.9 mostra que a velocidade média inicial da reacção de copolimerização de enxerto no sistema 12 é baixa, facto que está associado ao pequeno período de indução inicial (2-3 horas) observado na curva experimental. Após este período inicial a velocidade aumenta subitamente, voltando a decrescer para valores muito baixos, mas sem grandes variações, no intervalo entre  $\approx 10$ -20 horas de reacção (patamar de estabilidade cinética da curva experimental).

Se se desprezar os pontos iniciais correspondentes ao período inicial de indução, a evolução da velocidade média da reacção no tempo, até ao patamar de estabilidade, é facilmente ajustada matematicamente por uma função do tipo  $y = a \times x^b$ , ou seja:

$$\text{Velocidade média} = 17,01 \times \text{tempo de reacção}^{-3,6998} \quad (R^2 = 0,96) \quad (5.6)$$

Embora a expressão 5.6 permita um bom ajuste matemático aos resultados experimentais até ao patamar de estabilidade nas condições do sistema reaccional 12, os dados disponíveis não permitem uma interpretação cinética rigorosa do processo envolvido. Para tal seria necessário dispôr-se de maior quantidade de registos de rendimento de enxerto vs. tempo de irradiação, obtidos, de preferência, sem interrupção da reacção. A metodologia utilizada e a própria natureza do processo de enxerto induzido por radiação gama, tornam esta tarefa senão impossível extremamente difícil, uma vez que a determinação do rendimento da reacção pressupõe a paragem definitiva da irradiação e a consolidação do enxerto. A irradiação posterior destas amostras não iria dar continuidade ao processo interrompido, uma vez que o suporte do enxerto já não seria o mesmo (enxerto de HEMA sobre PE-g-HEMA).

A obtenção de uma velocidade média negativa na zona do patamar, resulta da aplicação do método de cálculo utilizado (Expressão 5.5) a um conjunto de valores que nesse intervalo de tempo oscilam em torno de um valor médio.

## 5.4 - PREPARAÇÃO DE FILMES COPOLIMÉRICOS PE-*g*-HEMA

Os filmes PE-*g*-HEMA foram preparados naquelas que mostraram ser as melhores condições experimentais para a preparação das amostras granulares, ou seja: [HEMA]= 15% V/V (em metanol),  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , irradiação na ausência de ar.

Ao longo do processo de optimização da preparação dos filmes copoliméricos, nas três primeiras séries de preparação, obtiveram-se algumas amostras que apresentavam um enxerto razoavelmente uniforme. Estas amostras, ainda que não tendo sido objecto de uma caracterização exaustiva, constituíram uma referência importante na análise da evolução da estrutura e propriedades dos novos filmes com o grau de enxerto.

Deste pequeno grupo de amostras destacam-se quatro filmes copoliméricos com rendimentos de enxerto de 14%, 130%, 244% e 268%, obtidos na 2ª série de ensaios de optimização, em irradiações de 10, 20, 25 e 30 horas, respectivamente. A Tabela 5.18 reúne os dados principais associados a estes filmes.

**Tabela 5.18:** Parâmetros reaccionais de filmes com enxerto homogéneo, obtidos na 2ª série de ensaios para optimização do método de preparação dos filmes PE-*g*-HEMA.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO (h)	$D_{\text{abs}}$ (kGy)	GRAU DE ENXERTO (%)	EFICIÊNCIA DE ENXERTO (%)
10	3,0	14,0	0,06
20	6,0	130,0	0,60
25	7,5	244,0	1,12
30	9,0	268,0	1,90

Mesmo nas melhores condições experimentais de preparação dos filmes copoliméricos (4ª série), verificou-se sempre a ocorrência de algum enxerto nas zonas de fixação da matriz nas molduras de sustentação (zonas mais protegidas do contacto com a solução monomérica). Este enxerto marginal, em quantidade não significativa, apresentava-se irregularmente distribuído e pouco homogéneo.

Na determinação dos parâmetros de enxerto (rendimento e eficiência), relativos à preparação destes filmes, tomou-se como referência um provete padrão, com as dimensões da área útil disponível para enxerto. Esta metodologia adoptada não introduz erro no cálculo do rendimento de enxerto das amostras. No entanto, a eficiência de enxerto é subavaliada, visto não se considerar o enxerto marginal nas zonas da matriz não directamente expostas. Assim, embora com uma distribuição homogénea do enxerto na área total disponível, os valores de eficiência de enxerto nos filmes copoliméricos estão afectados de um pequeno erro por defeito.



**Figura 5.10:** Filmes PE-*g*-HEMA obtidos na 2ª série de ensaios de optimização de preparação dos filmes copoliméricos.

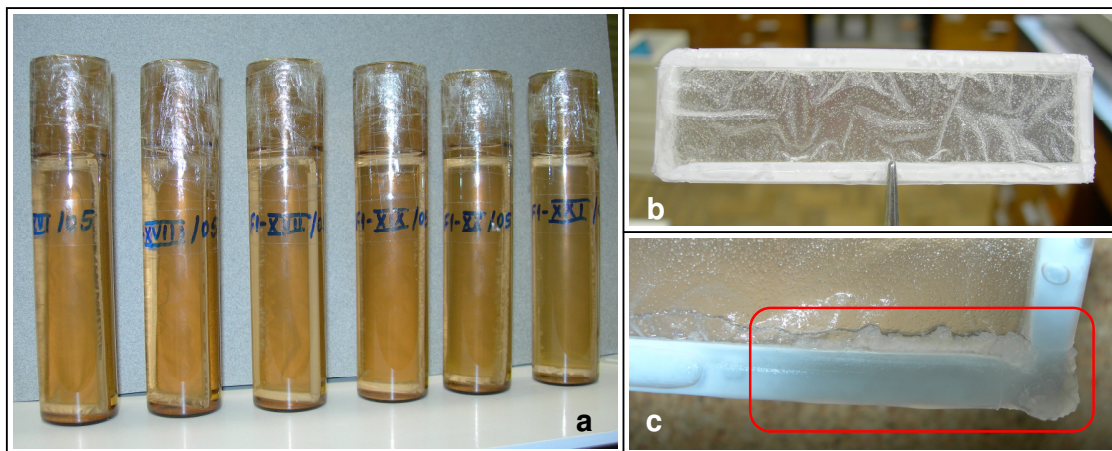
A forma de acondicionamento utilizada na 4ª série de ensaios para preparação dos filmes copoliméricos (“série optimizada”) permitiu obter, de forma reprodutiva, amostras com um elevado rendimento de enxerto, uniformemente distribuído. Não se observou o aumento da viscosidade da solução monomérica após irradiação, e a formação de depósitos de homopolímero sobre a estrutura de fixação foi muito pequena. Os testes de precipitação de homopolímero em água não indicaram a existência de quantidades significativas daquele em solução, o que sugere que o homopolímero livre se foi gradualmente depositando.

Na Tabela 5.19 encontram-se os dados relativos aos filmes PE-*g*-HEMA preparados nas condições de acondicionamento da 4ª série de ensaios. Os valores de rendimento e eficiência de enxerto correspondem aos valores médios obtidos em cada intervalo de tempo de irradiação.

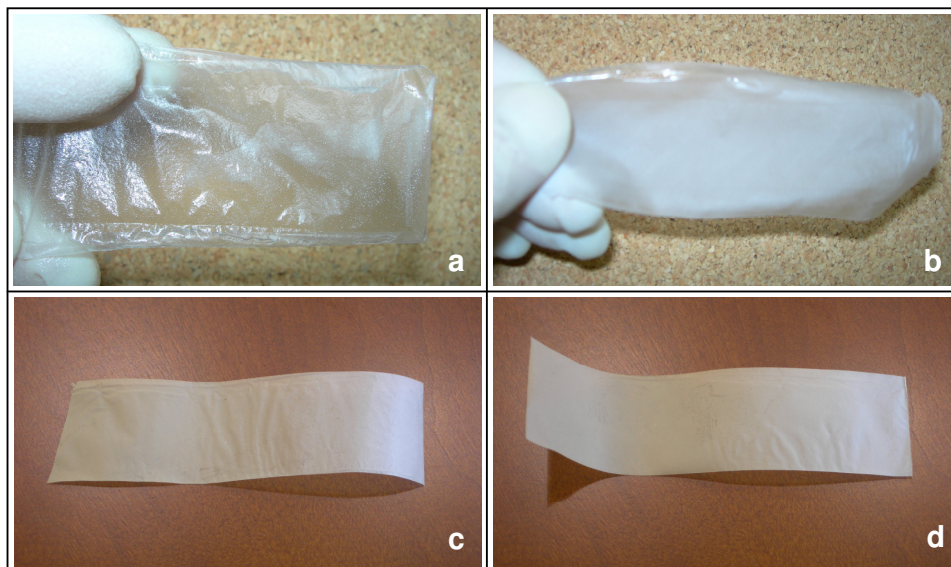
**Tabela 5.19:** Parâmetros reaccionais dos filmes PE-*g*-HEMA obtidos com o método otimizado (4ª série de ensaios).

TEMPO DE IRRADIAÇÃO (h)	$D_{\text{abs}}$ (kGy)	GRAU DE ENXERTO (%)	EFICIÊNCIA DE ENXERTO (%)
25	7,5	246,0±8,2	1,21±0,04
30	9,0	400,0±10,4	1,97±0,05
35	10,5	165,0±4,3	0,81±0,02
40	12,0	163,0±9,3	0,80±0,05

Os filmes copolímeros obtidos e documentados nesta tese mostraram-se todos mecanicamente estáveis, sem desagregação do material enxertado. Não apresentavam a transparência e flexibilidade natural da matriz de LDPE, exibindo, em oposição, um aspecto opaco e rigidez estrutural no estado de secura. Uma vez hidratados adquiriam uma grande flexibilidade e capacidade de adaptação da forma aos contornos do recipiente contendor.



**Figura 5.11:** a) Conjunto de filmes PE-*g*-HEMA após irradiação (4ª série); b) Filme copolímero após remoção do respectivo contendor de irradiação; c) Pormenor do depósito de poli(HEMA) sobre a estrutura de fixação da matriz.



**Figura 5.12:** a) e b) Filmes PE-*g*-HEMA (4ª série) após extracção do homopolímero e secagem; c) e d) Provetes padrão dos filmes PE-*g*-HEMA (4ª série).

A Figura 5.13 conjuga os resultados de rendimento de enxerto alcançados nos filmes da 2ª e 4ª série (otimizada) de ensaios. Com excepção do resultado obtido para o tempo de irradiação de 30 horas na 2ª série<sup>1</sup>, os perfis de evolução de rendimento de enxerto com a dose absorvida nas duas séries de ensaios, mostram uma clara continuidade complementar. O perfil conjunto é semelhante ao observado na copolimerização de enxerto conduzida com a matriz granular, salientando-se no entanto a existência de um período inicial de indução maior, assim como uma inflexão mais abrupta do grau de enxerto com a dose absorvida após atingido o valor máximo de enxerto.

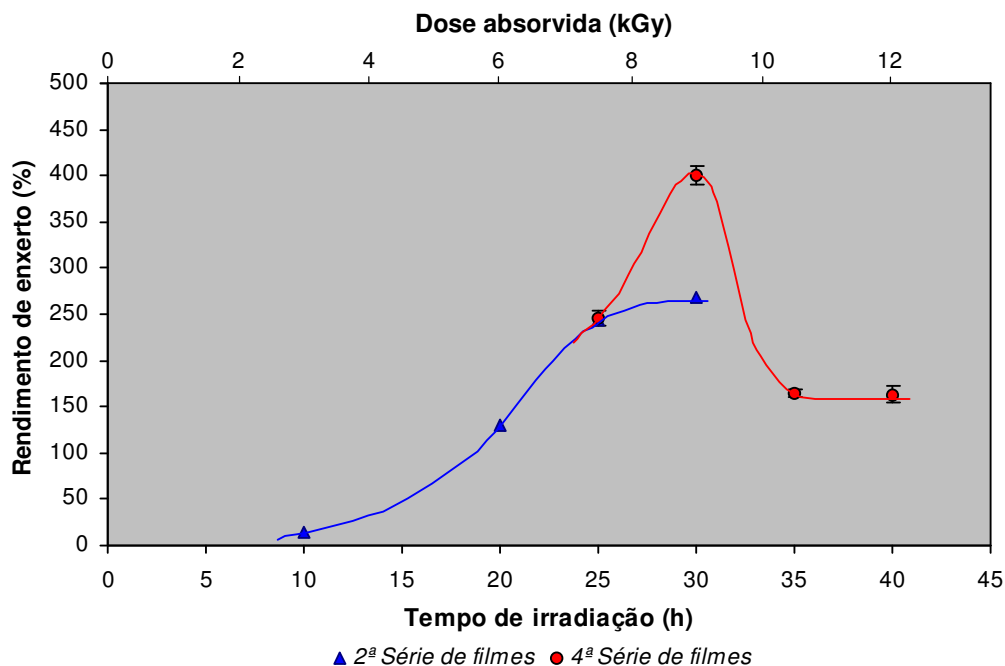
Nas mesmas condições de irradiação (sistema 9), o grau de enxerto máximo conseguido nos filmes foi muito elevado, quando comparado com o obtido com a matriz granular. Por seu turno, a eficiência de enxerto foi muito baixa. Estes resultados devem contudo, ser avaliados tendo em conta a massa inicial e forma física da matriz (grânulos *vs.* filme).

A grande diferença nos valores resulta principalmente da forma de cálculo daqueles parâmetros. Nas condições experimentais de preparação dos copolímeros nas duas formas, para a mesma quantidade de monómero disponível para enxerto (4,8285 g)<sup>2</sup>, a massa de

<sup>1</sup> A amostra apresentou um grau de enxerto estranho face à evolução da reacção observada, sugerindo a ocorrência de algum problema não assinalado durante a irradiação.

<sup>2</sup> Massa de monómero em 30 cm<sup>3</sup> de solução de HEMA a 15% V/V em MeOH.

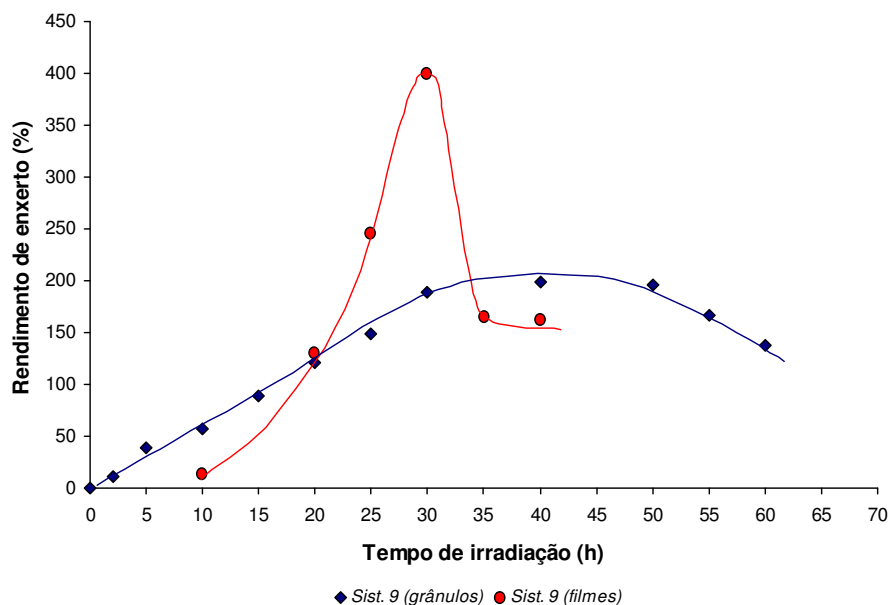
matriz granulada (2 g) é aproximadamente oitenta e quatro vezes superior à de matriz em filme (0,0237 g). Nestas condições o enxerto máximo obtido nos filmes ( $\approx 400\%$ ) só foi o dobro do obtido com o LDPE granulado ( $\approx 200\%$ ).



**Figura 5.13:** Evolução do rendimento de enxerto nos filmes copoliméricos com o tempo de irradiação (ou dose absorvida).

Para além das condições de irradiação, e de acordo com Rocha [Rocha, 1996], a forma física da matriz de LDPE condiciona o rendimento e estrutura do enxerto conseguido nas mesmas condições de irradiação e de dose absorvida. A regularidade da superfície da matriz aliada a uma grande área superficial constituem factores que favorecem a obtenção de rendimentos de enxerto mais elevados.

Se observarmos a evolução do rendimento de enxerto com a dose absorvida (ou tempo de irradiação) nas duas formas de matriz (*vd.* Figura 5.14), verifica-se que o máximo de enxerto ocorre em ambas para a mesma dose absorvida. O período inicial de indução mais acentuado na curva da matriz em filme pode ser atribuída à maior dificuldade de acesso dos monómeros aos centros activos criados no polietileno em filme, devido à menor área superficial disponível. Ao fim de 20 horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 6$  kGy), a competição reaccional entre os monómeros parece ser idêntica nas duas formas de matriz.

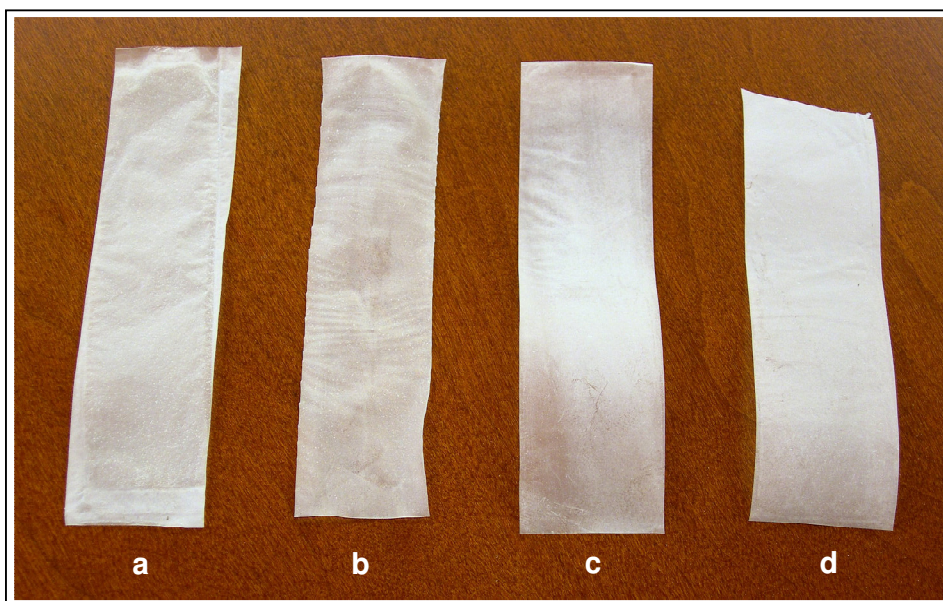


**Figura 5.14:** Evolução do rendimento de enxerto nos copolímeros PE-*g*-HEMA, nas formas granular e em filme, preparados nas condições experimentais do sistema reaccional 9.

Contudo, a saturação rápida da superfície dos filmes e a disponibilidade de monómero activado em solução, fazem disparar os rendimentos de enxerto nos filmes para valores muito elevados, sugerindo o crescimento rápido de longas cadeias de poli(HEMA) a partir do enxerto já alcançado. A inflexão súbita na curva de enxerto com o aumento da dose absorvida corrobora esta análise. O crescimento de longas cadeias de poli(HEMA) diminui a sua já baixa radioresistência [Bovey, 1958], dando origem a um processo de degradação rápido.

Após um valor máximo de enxerto a radiação parece assim funcionar como uma ferramenta abrasiva, reduzindo continuamente a camada de enxerto promovida no polietileno. Este comportamento também foi observado nos copolímeros com matriz granular, mas de uma forma menos pronunciada. Este facto aponta para um enxerto constituído por moléculas de poli(HEMA) com cadeias de menor dimensão no caso dos copolímeros em grânulos.

Do conjunto de filmes PE-*g*-HEMA preparados na 4ª série de ensaios foram seleccionados, em função do grau de enxerto e da dose de radiação  $\gamma$  absorvida, alguns exemplares representativos de cada um dos grupos, para análise e caracterização da evolução das propriedades dos novos filmes.



**Figura 5.15:** Filmes copoliméricos da 4ª série (formato padrão: 8×2 cm), representativos dos respectivos grupos de amostras. **a)** Enxerto= 237% ( $t_{\text{irrad}}= 25$  h;  $D_{\text{abs}}= 7,5$  kGy); **b)** Enxerto= 403% ( $t_{\text{irrad}}= 30$  h;  $D_{\text{abs}}= 9,0$  kGy); **c)** Enxerto= 166% ( $t_{\text{irrad}}= 35$  h;  $D_{\text{abs}}= 10,5$  kGy); **d)** Enxerto= 163% ( $t_{\text{irrad}}= 40$  h;  $D_{\text{abs}}= 12,0$  kGy).

## 5.5 - ANÁLISE TÉRMICA

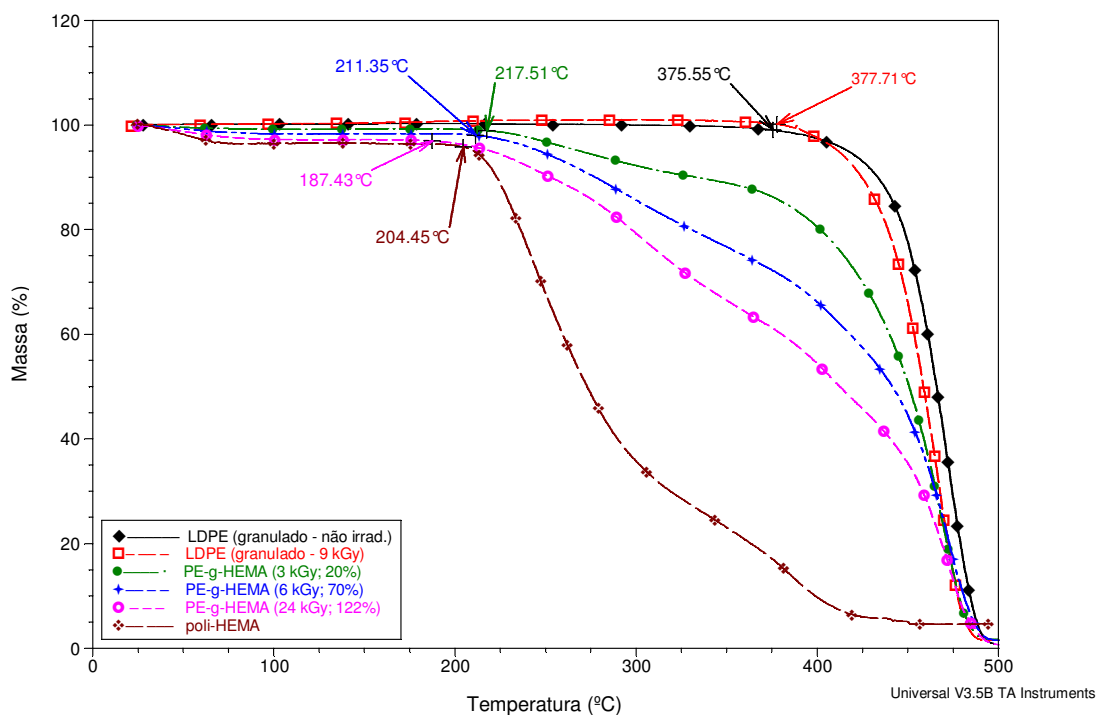
A análise térmica, por termogravimetria (TGA) e por calorimetria diferencial de varrimento (DSC), incidiu de forma mais exaustiva sobre as amostras granulares (matriz e copolímeros) processadas nas condições experimentais que se verificou conduzirem à obtenção de rendimentos de enxerto mais elevados (sistema reaccional 3 e 9). A apresentação e discussão dos resultados obtidos com estes dois sistemas reaccionais, permite também ilustrar o efeito da radiação  $\gamma$  sobre o polietileno, em condições de irradiação na presença e na ausência de ar (oxigénio), com o débito de dose com o qual se alcançou maior eficiência de enxerto, *i.e.*,  $0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Foram igualmente analisados o filme polimérico de LDPE (filme *Fibope*), irradiado e não irradiado, o homopolímero (poli(HEMA)) preparado por irradiação gama, amostras representativas de todos os sistemas reaccionais estudados e os filmes PE-*g*-HEMA.

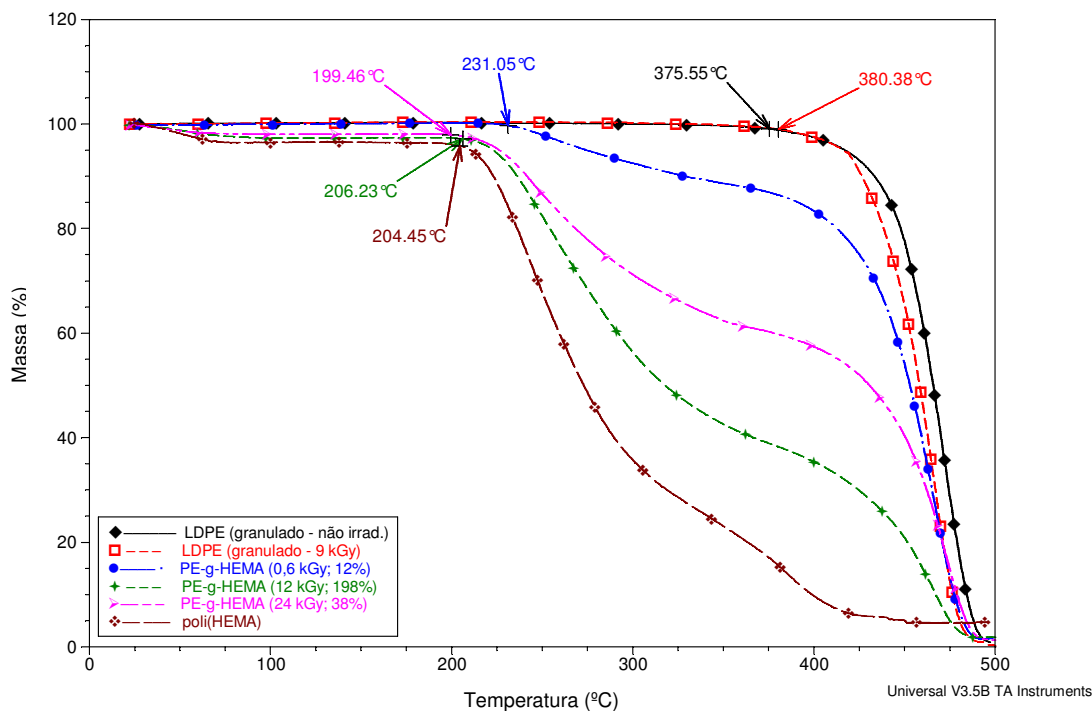
As análises foram realizadas, sempre que possível, em triplicado e os resultados apresentados são representativos do comportamento observado no conjunto das amostras analisadas.

### Amostras granulares

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram as curvas de degradação térmica de partículas secas de LDPE (não irradiado e irradiado), poli(HEMA) e de amostras de PE-g-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidas por irradiação com um débito de dose de  $0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , uma  $[\text{HEMA}] = 15\% \text{ V/V}$ , na presença (sistema 3) e na ausência de ar (sistema 9).



**Figura 5.16:** Termogramas de TGA de partículas secas de LDPE granular não irradiado e irradiado em metanol, poli(HEMA) e de amostras de PE-g-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidas por irradiação gama na presença de ar (Sistema 3:  $DD = 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $[\text{HEMA}] = 15\% \text{ V/V}$ ).



**Figura 5.17:** Termogramas de TGA de partículas secas de LDPE não irradiado e irradiado em metanol, poli(HEMA) e de amostras de PE-g-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidas por irradiação gama na ausência de ar (Sistema 9:  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $[\text{HEMA}]=15\% \text{ V/V}$ ).

As curvas termogravimétricas mostram um aumento da temperatura inicial de decomposição térmica<sup>1</sup> ( $T_{\text{deg}}$ ) do LDPE por exposição à radiação gama ( $t_{\text{irrad}}= 30 \text{ h}$ ;  $D_{\text{abs}}= 9,0 \text{ kGy}$ ). O aumento é mais significativo quando a irradiação do LDPE decorre na ausência de ar ( $\approx 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), do que quando a irradiação da matriz é feita na presença de ar ( $\approx 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Estes resultados são concordantes com as alterações físico-químicas promovidas no LDPE por irradiação gama em função do ambiente de irradiação, já oportunamente referidas nesta tese.

A melhoria do comportamento do LDPE a altas temperaturas é uma consequência directa da principal alteração química sofrida por este material quando irradiado na ausência de oxigénio – a reticulação.

Quando irradiado na presença de oxigénio, a tendência para a degradação do LDPE aumenta. A reticulação é mínima ou nula e aumenta o nível de oxidação parcial das cadeias de LDPE, podendo ocorrer alguma diminuição da sua massa molecular [Bovey, 1958; Makhliis, 1975; Billmeyer, 1984]. No entanto, no caso da irradiação do LDPE em metanol, em

<sup>1</sup> A temperatura inicial de decomposição térmica é identificada pelo ponto de inflexão na curva de estabilidade térmica (TGA) dos materiais.

ambiente não rarefeito, os resultados indiciam a ocorrência de alguma reticulação, expressa pelo aumento de  $T_{deg}$  em cerca de 2 °C, face ao material não irradiado.

A análise por calorimetria diferencial de varrimento das diferentes amostras permitiu avaliar a evolução do grau de cristalinidade e da estabilidade estrutural dos materiais (matriz e copolímero) ao longo do processo de enxerto, complementando a informação obtida pela análise termogravimétrica.

Os termogramas de DSC incluem picos endotérmicos<sup>1</sup> sempre que a amostra em teste absorve calor. Nos materiais poliméricos os picos endotérmicos podem corresponder a uma temperatura de transição vítrea (quando as cadeias adquirem uma certa mobilidade, sem alteração do estado físico da amostra) ou à temperatura de fusão ( $T_f$ ) do próprio material, neste caso associada a um valor de entalpia específica (entalpia de fusão -  $\Delta_f H$ ) mais elevado. A entalpia de fusão de um material está relacionada com a energia necessária para quebrar as ligações intermoleculares, e pode ser usada para avaliação da sua cristalinidade. Desta forma, polímeros com cadeias mais ordenadas, *i.e.*, mais cristalinos, possuem ligações intermoleculares mais fortes e em maior número, e por isso, temperaturas e entalpias de fusão mais elevadas [Hatakeyama and Quinn, 1994; Rocha, 1996].

O grau de cristalinidade de um polímero ( $X_c$ ) pode assim ser calculado a partir da respectiva entalpia de fusão, a partir da relação:

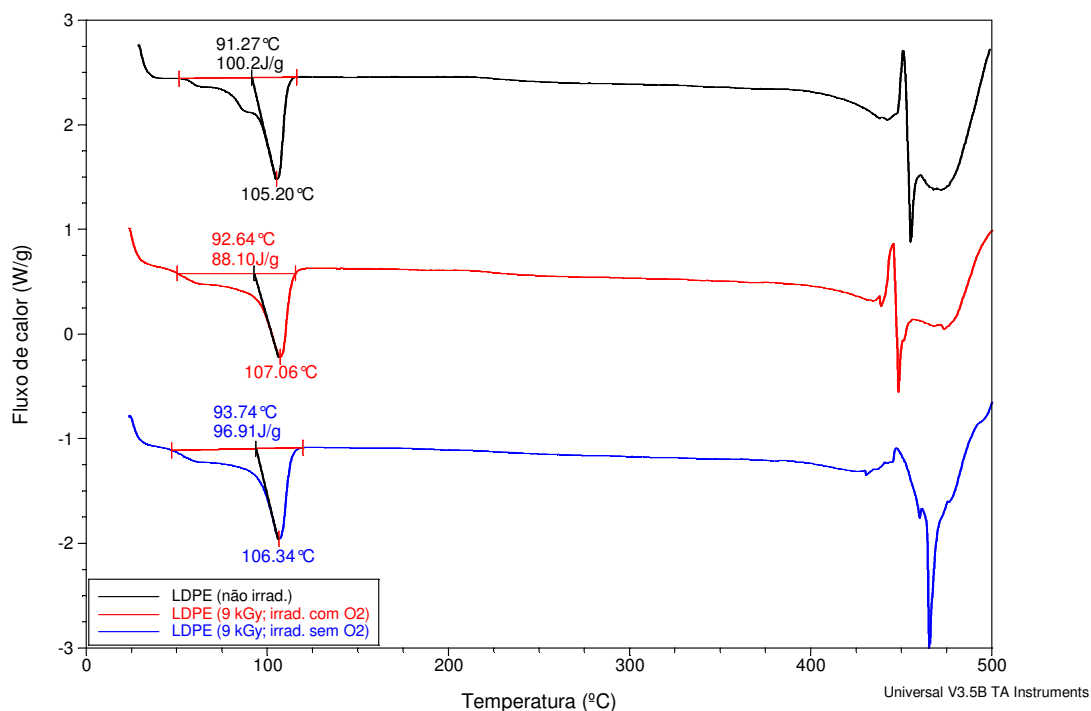
$$X_c = \frac{\Delta_f H}{\Delta_0 H} \times 100 \quad (5.7)$$

onde  $\Delta_f H$  representa a entalpia de fusão da amostra polimérica medida por DSC e  $\Delta_0 H$  é a entalpia de fusão para o polímero “completamente” cristalino [Poly *et al.*, 2004]. Para o LDPE, o valor de  $\Delta_0 H$  tabelado é 290 J·g<sup>-1</sup> [Wunderlich, 1990; Mark, 1999].

Relativamente ao LDPE, as curvas de DSC apresentadas na Figura 5.18 mostram que a entalpia de fusão do material diminui com a irradiação gama ( $D_{abs} = 9,0$  kGy). O decréscimo é mais acentuado quando o polímero é irradiado na presença de ar, em consequência da prevalência do efeito degradativo da radiação  $\gamma$  face à reticulação, nestas condições de irradiação.

---

<sup>1</sup> Na instrumentação usada o pico endotérmico surge virado para baixo.



**Figura 5.18:** Termogramas de DSC de LDPE granular não irradiado e irradiado em metanol, na presença e na ausência de ar, respectivamente ( $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $t_{\text{irrad}}= 30 \text{ h}$ ;  $D_{\text{abs}}= 9,0 \text{ kGy}$ ).

A aplicação da expressão (5.7) aos dados da Figura 5.18, permitiu calcular a cristalinidade da matriz de polietileno, antes e após a sua irradiação (vd. Tabela 5.20).

**Tabela 5.20:** Cristalinidade da matriz de polietileno granular antes e após irradiação.

AMOSTRA	$X_c$ (%)
LDPE (não irradiado)	35
LDPE (9 kGy; irradiado com $O_2$ )	30
LDPE (9 kGy; irradiado sem $O_2$ )	32

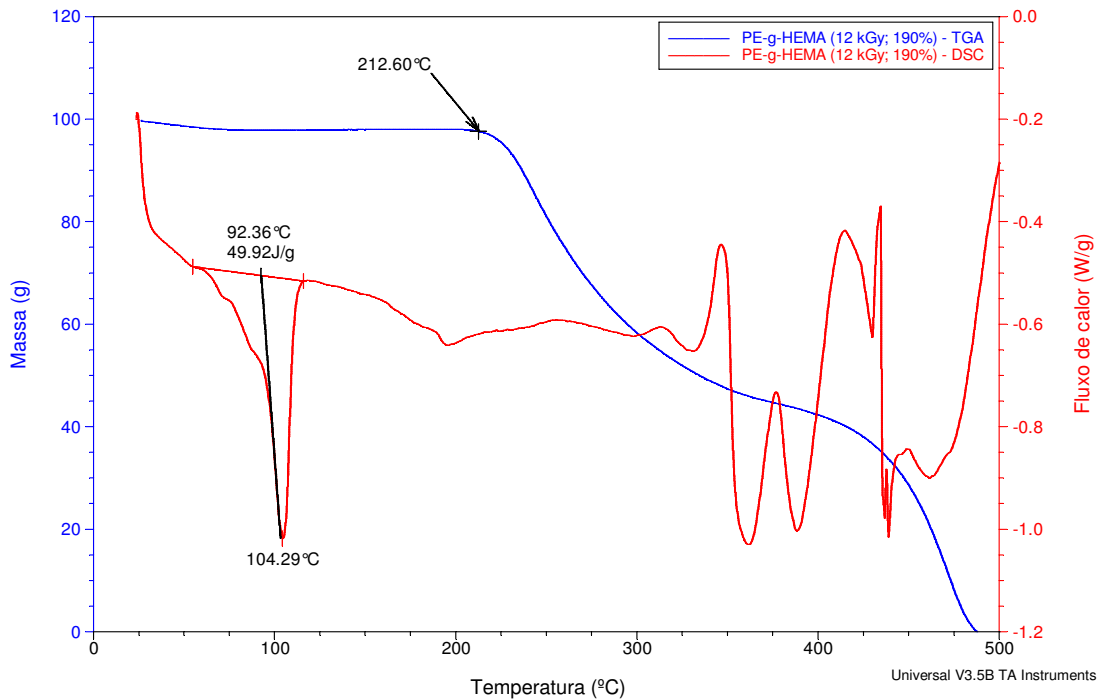
Os dados confirmam a maior perda de cristalinidade do polietileno quando irradiado na presença de ar. No entanto, o aumento de  $T_f$  em  $1,4 \text{ }^\circ\text{C}$  no LDPE irradiado na presença de ar, ainda que irradiado neste ambiente, confirma a ocorrência sugerida pela análise termogravimétrica, de um pequeno índice de reticulação no polímero.

No caso do LDPE irradiado na ausência de ar, a perda de cristalinidade será devida principalmente à reticulação, processo dominante nestas condições de irradiação, a qual estará na origem da menor redução de  $\Delta H$  ( $3,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e no aumento de  $T_f$  ( $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) observado, relativamente ao material não irradiado.

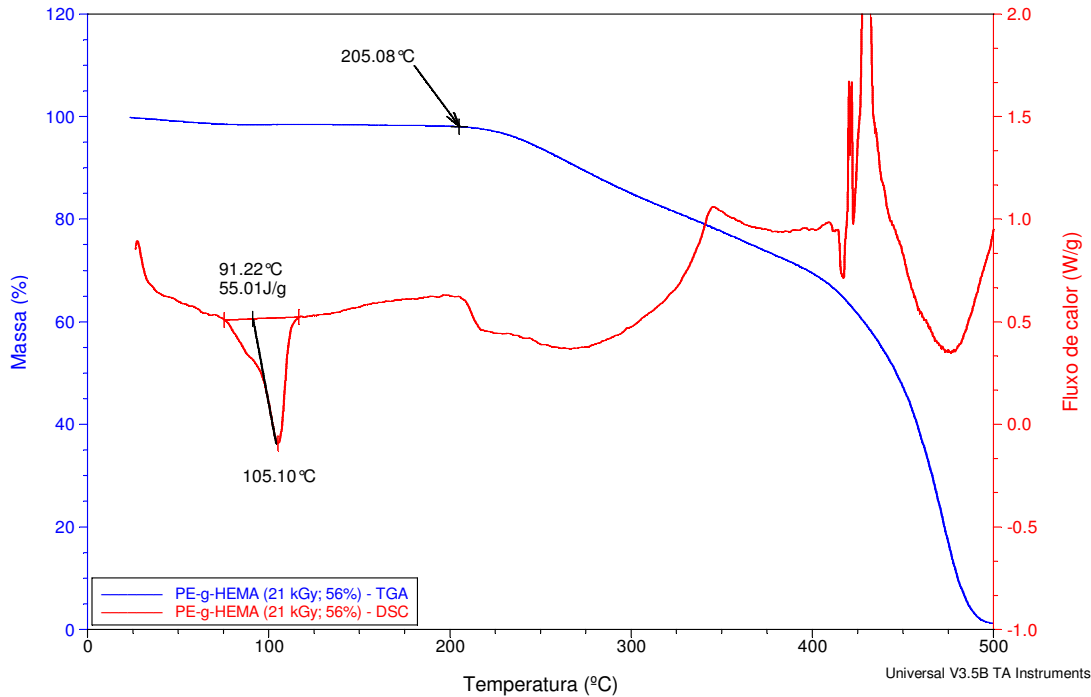
No que concerne às amostras copoliméricas, as curvas de TGA mostram que com o aumento do grau de enxerto, o comportamento térmico dos copolímeros começa a aproximar-se do perfil exibido pelo poli(HEMA), afastando-se do apresentado pelo LDPE puro. Este efeito, também já reportado por outros autores relativamente ao enxerto de HEMA sobre outras matrizes (quitosano) [Casimiro *et al.*, 2005], sugere que o comprimento das cadeias de poli(HEMA) cresce com o aumento do rendimento de enxerto. Contudo, nas amostras obtidas com doses de radiação superiores à dose correspondente ao rendimento de enxerto máximo, o comportamento térmico dos copolímeros mostra uma tendência crescente de aproximação ao perfil de estabilidade térmica do LDPE. Este facto é um indício da diminuição do comprimento das cadeias de poli(HEMA) enxertadas com o aumento da dose de radiação  $\gamma$  (“efeito abrasivo da radiação”).

Observa-se ainda que acima dos  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , e independentemente do rendimento de enxerto e do ambiente de irradiação, as curvas termogravimétricas dos copolímeros aproximam-se da curva obtida para a matriz de LDPE. Este comportamento sugere que os copolímeros mantêm parte da identidade estrutural da matriz suporte, a qual não parece sofrer grandes danos quer devido ao processo de enxerto, quer devido a doses de radiação mais elevadas. Os dados de DSC obtidos corroboram esta hipótese.

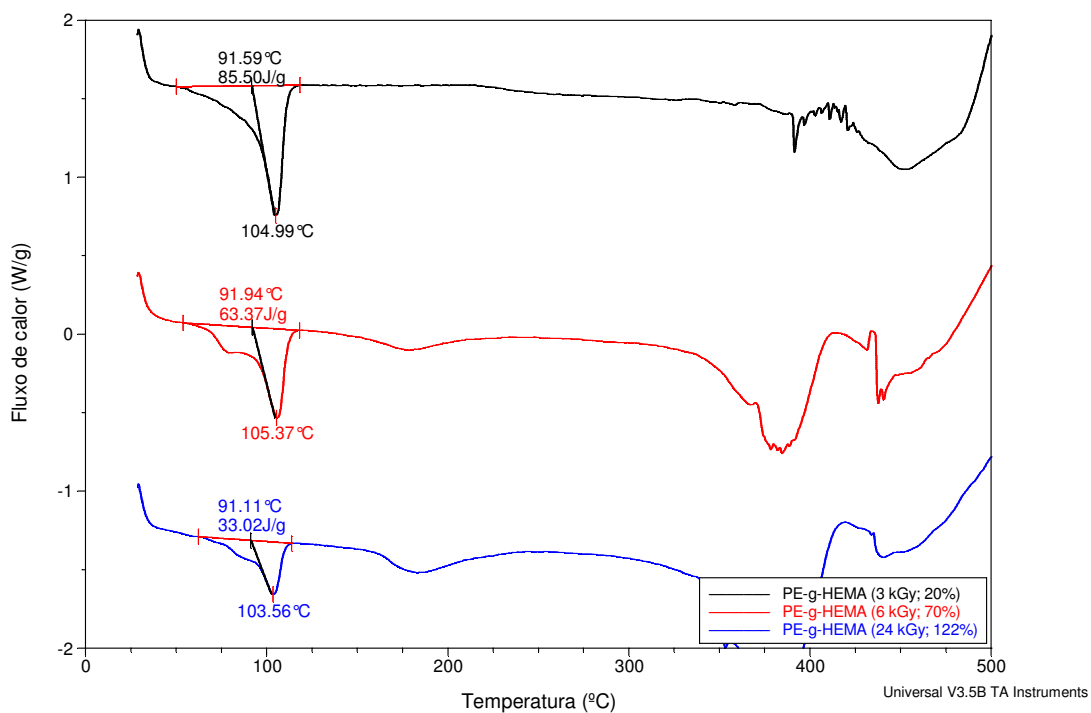
Nas Figuras 5.19 e 5.20 apresentam-se os termogramas de DSC e TGA (combinados) relativos a amostras do sistema 3 e do sistema 9, respectivamente. As Figuras 5.21 e 5.22 mostram os termogramas de DSC correspondentes às amostras analisadas por termogravimetria, anteriormente apresentados nas Figuras 5.16 (sistema 3) e 5.17 (sistema 9).



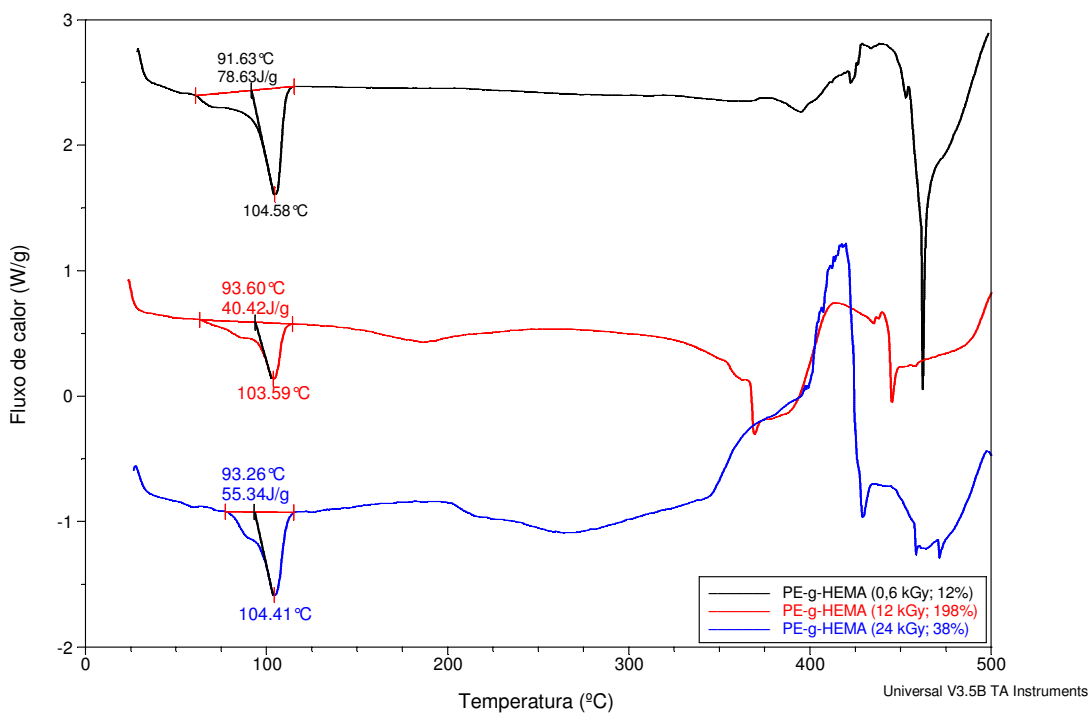
**Figura 5.19:** Termogramas de DSC e TGA de uma amostra PE-*g*-HEMA com 116% de enxerto, obtido por irradiação na presença de ar (Sistema 3: [HEMA]= 15% V/V;  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $t_{\text{irrad}}= 100 \text{ h}$ ;  $D_{\text{abs}}= 30,0 \text{ kGy}$ ).



**Figura 5.20:** Termogramas de DSC e TGA de uma amostra PE-*g*-HEMA com 56% de enxerto, obtido por irradiação na ausência de ar (Sistema 9: [HEMA]= 15% V/V;  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $t_{\text{irrad}}= 70 \text{ h}$ ;  $D_{\text{abs}}= 21,0 \text{ kGy}$ ).



**Figura 5.21:** Termogramas de DSC de amostras de PE-g-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidas por irradiação gama na presença de ar (Sistema 3:  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; [HEMA]= 15% V/V).



**Figura 5.22:** Termogramas de DSC de amostras de PE-g-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidas por irradiação gama na ausência de ar (Sistema 9:  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; [HEMA]= 15% V/V).

A Tabela 5.21 reúne os dados obtidos a partir da análise térmica (DSC e TGA) das amostras representativas dos sistemas reaccionais 3 e 9.

**Tabela 5.21:** Temperaturas de degradação térmica ( $T_{deg}$ ) e de fusão ( $T_f$ ), entalpia de fusão ( $\Delta_f H$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do polietileno e amostras copoliméricas dos sistemas reaccionais 3 e 9.

AMOSTRA		$T_{deg}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta_f H$ (J·g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
LDPE (não irradiado)		375,55	91,27	100,20	35
Sistema 3	LDPE (9 kGy)	377,71	92,64	88,10	30
	PE-g-HEMA (3 kGy; 20%)	217,51	91,59	85,50	29
	PE-g-HEMA (6 kGy; 70%)	215,11	92,08	60,86	21
	PE-g-HEMA (12 kGy; 190%)	212,60	92,36	49,92	17
	PE-g-HEMA (24 kGy; 122%)	187,43	91,11	32,02	11
Sistema 9	LDPE (9 kGy)	380,83	93,74	96,91	33
	PE-g-HEMA (0,6 kGy; 12%)	231,05	91,63	78,63	27
	PE-g-HEMA (12 kGy; 198%)	206,23	93,60	40,42	14
	PE-g-HEMA (21 kGy; 56%)	205,08	91,22	55,01	19
	PE-g-HEMA (24 kGy; 38%)	199,46	93,26	55,34	19

Estes dados fornecem informação sobre as alterações promovidas pela radiação  $\gamma$  e pela reacção de copolimerização de enxerto, na organização estrutural das cadeias do LDPE. Pode-se observar que a temperatura de fusão dos copolímeros não se afasta muito da apresentada pelo LDPE, independentemente do grau de enxerto das amostras e da sua irradiação ter decorrido na presença ou na ausência de ar. Inclusivamente, mesmo as amostras copoliméricas obtidas por irradiação na presença de ar, evidenciam algum índice de reticulação. Estes dados fazem crer que o poli(HEMA) enxertado actua como um escudo protector do polietileno, prevenindo de alguma forma danos estruturais mais severos na matriz polimérica.

Por outro lado, a entalpia de fusão dos copolímeros diminui com o aumento do rendimento de enxerto, o que pode ser justificado pelo aumento da desordem estrutural da matriz de LDPE, promovido pela radiação gama (reticulação, degradação) e pelo enxerto das

cadeias de poli(HEMA). Este facto é claramente confirmado pela variação no grau de cristalinidade observado no polímero base.

A título ilustrativo, de acordo com os trabalhos de Rocha [Rocha, 1996], a perda de cristalinidade da matriz de polietileno nos copolímeros PE-g-HEMA, constitui uma vantagem nos processos de imobilização enzimática sobre este suporte. A “abertura” da matriz, resultante das alterações estruturais promovidas pela radiação e pelo enxerto, proporciona um melhor acesso das enzimas ao suporte, com o conseqüente aumento do rendimento de imobilização e da actividade catalítica que lhes está associada.

No entanto, a perda de cristalinidade não é “dramática”. Para as amostras preparadas em ambiente preservado de oxigénio observou-se que, para doses de radiação mais elevadas, a entalpia de fusão tornava a aumentar. Este aumento de  $\Delta_f H$  com a dose de radiação, contrário ao referido na bibliografia [Bovey, 1958; Burlant and Hoffman, 1960; Makhlis, 1975; Davenas *et al.*, 2002], poderá ser justificado pela reorganização parcial das cadeias da matriz de polietileno, de alguma forma mais preservadas dos efeitos da radiação  $\gamma$ . Assim, o aumento do grau de cristalinidade, observado nas amostras de PE-g-HEMA com 56% ( $D_{\text{abs}} = 21$  kGy) e 38 % ( $D_{\text{abs}} = 24$  kGy) de enxerto, será pois consequência da recuperação de alguma ordem estrutural na matriz dos copolímeros.

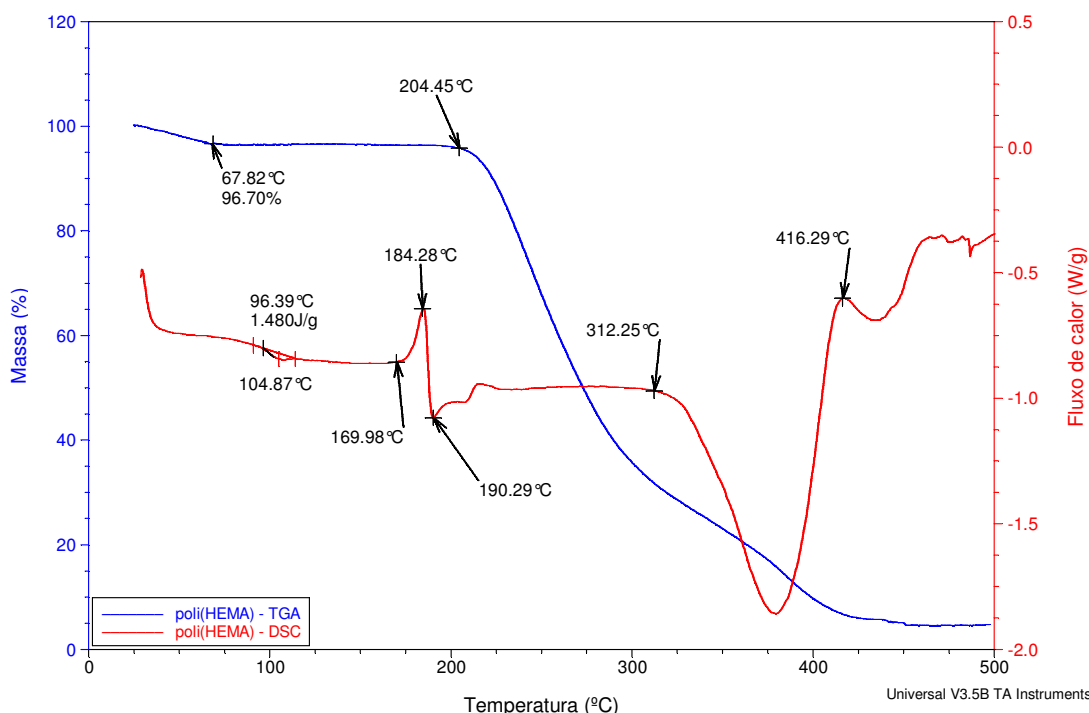
Há uma sugestão clara de que o poli(HEMA) exerce efectivamente um *Efeito Protector* sobre a matriz polimérica nos copolímeros PE-g-HEMA. Este efeito, já sugerido em publicações anteriores [Ferreira *et al.*, 2005; 2006], terá origem na natureza amorfa do poli(HEMA). De acordo com Geetha [Geetha *et al.*, 1988], quanto maior a extensão das regiões amorfas num polímero, maior é a sua resistência mecânica à radiação.

Assim, mesmo tratando-se de um polímero do tipo degradativo face à radiação  $\gamma$ , o poli(HEMA) parece conseguir impedir, embora à custa da sua própria degradação, que o impacte de energia promova danos estruturais severos na matriz de LDPE dos copolímeros.

Para esclarecimento deste facto, a estabilidade térmica do poli(HEMA) foi avaliada através de uma análise mais pormenorizada do seu comportamento térmico.

A Figura 5.23 mostra o registo da análise térmica pelas técnicas de TGA e DSC de poli(HEMA) preparado por irradiação gama ( $D_{\text{abs}} = 9$  kGy), na ausência de ar, de uma solução a 15% V/V.

A curva de TGA mostra um material termicamente estável até próximo dos 205 °C, temperatura a partir da qual se observa a perda gradual de massa até degradação total do material aos 450 °C. O pequeno declive inicial na curva, até próximo dos 68 °C com uma perda de massa de 3% (aprox.), corresponde à evaporação de água absorvida pelo material durante a fase de preparação da amostra para análise.



**Figura 5.23:** Termogramas de TGA e DSC do poli(HEMA) obtido por irradiação na ausência de ar ([HEMA]= 15% V/V;  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $t_{\text{irrad}}= 30 \text{ h}$ ;  $D_{\text{abs}}= 9,0 \text{ kGy}$ ).

O termograma de DSC do poli(HEMA) não apresenta um traçado de análise simples e imediato, não sendo possível identificar claramente a temperatura de fusão do material. A mudança de estado sólido-líquido nos polímeros amorfos, como o poli(HEMA), nem sempre é muito evidente nas curvas de DSC, podendo a absorção de calor associada estar dissimulada numa “banda” longa e visualmente pouco expressiva [Hatakeyama and Quinn, 1994]. A temperatura de fusão típica dos polimetacrilatos atáticos é de 130-140 °C [Burlant and Hoffman, 1960], não se observando na curva de DSC do poli(HEMA) qualquer pico endotérmico evidente neste intervalo de temperatura. Entre os 115 °C e os 170 °C o termograma apresenta um ligeiro “afastamento endotérmico” relativamente a uma hipotética linha de base, sugerindo que a fusão do material ocorre neste intervalo de temperatura.

Centrado nos 104,87 °C observa-se um pequeno pico endotérmico, com uma entalpia específica associada de 1,5 J·g<sup>-1</sup>. Este valor de entalpia é muito baixo para poder ser relacionado com a mudança de estado físico do poli(HEMA), e a temperatura termodinâmica que lhe está associada, 96,39 °C, está dentro do intervalo de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) característico dos poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) atáticos [55 °C, 100 °C], [Mark, 1999].

Desta forma, considerou-se que o poli(HEMA) preparado por irradiação gama, com uma dose de 9,0 kGy, nas condições experimentais do sistema reaccional 9, apresentava uma estrutura atática com uma  $T_g = 96,39$  °C.

Entre os 170 °C e os 190 °C a curva de DSC apresenta dois picos contíguos, um exotérmico e um endotérmico que, de acordo com a curva de TGA, estão muito próximos do início da região de degradação térmica. Esta sequência de picos sugere a ocorrência de perturbações estruturais<sup>1</sup>, acompanhada da libertação de alguma energia (pico exotérmico a 184 °C), a qual é imediatamente absorvida pelo material (pico endotérmico a 190 °C) e, atendendo ao perfil da curva de TGA, desencadeia o início da degradação térmica daquele.

No intervalo de cerca de 245 °C em que decorre a degradação do poli(HEMA), surge um grande pico endotérmico (entre 312 °C e 416°C), seguido da libertação intermitente da energia absorvida, até à degradação total do homopolímero. A este pico corresponde uma inflexão na curva de TGA, já na fase final da degradação térmica do poli(HEMA). Este comportamento faz crer que, para a ruptura final do material, é necessário fornecer mais energia de forma a conseguir a quebra das ligações covalentes na cadeia central das moléculas de poli(HEMA), antes eficazmente protegidas pelas longas cadeias laterais do homopolímero.

Pelo exposto ficou claro que o comportamento térmico do poli(HEMA) revelado pela análise por DSC é complexo. A condução destes ensaios com um regime de aquecimento mais lento, teoricamente poderia melhorar a resolução dos termogramas. No entanto, a experiência mostrou que tal procedimento, talvez devido a limitações instrumentais (inércia térmica), conduzia à introdução de muito ruído o qual se confundia com o registo experimental da amostra.

De qualquer forma, a análise realizada confirmou a natureza amorfa do poli(HEMA), mostrando que, embora com uma estrutura atática, apresenta uma boa coesão estrutural, a qual será responsável pela estabilidade mecânica observada no material.

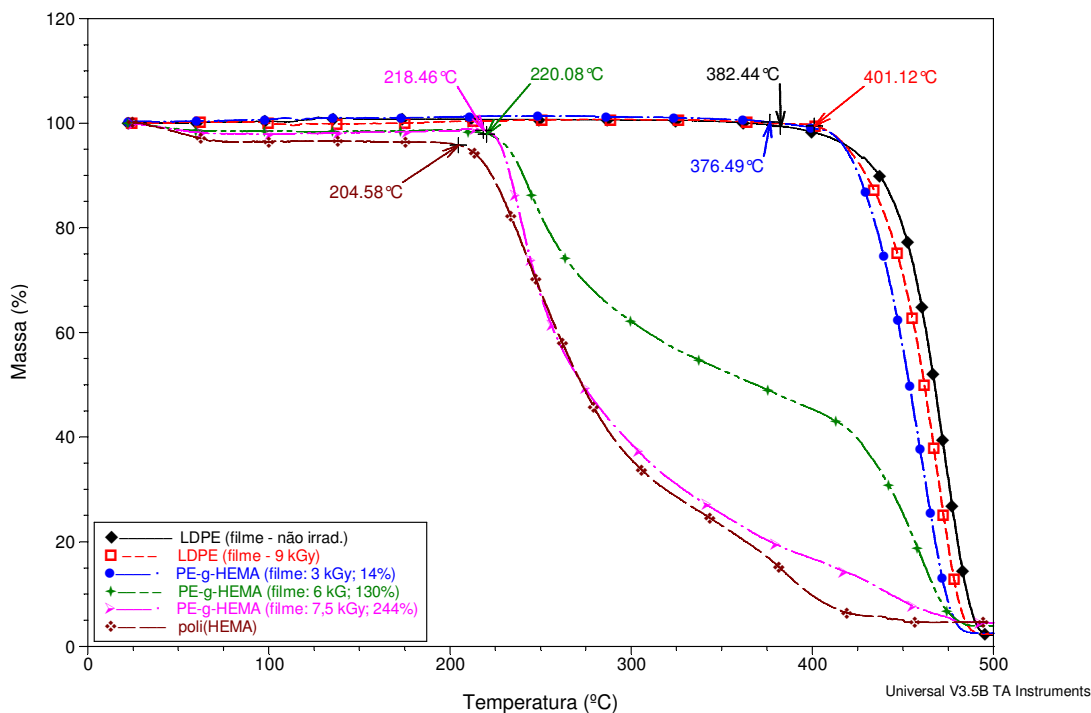
---

<sup>1</sup> Quebra de algumas ligações nas cadeias laterais do poli(HEMA), e/ou o seu afastamento para posições com menor potencial repulsivo em resultado da agitação térmica.

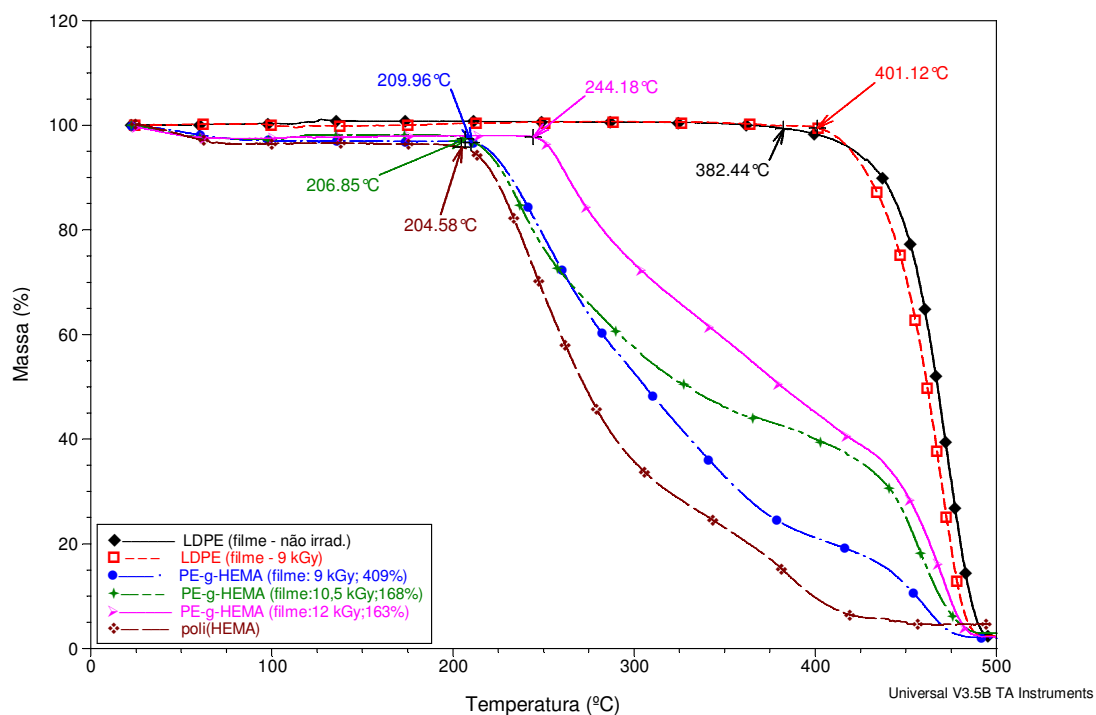
O comportamento térmico descrito foi observado em todos os sistemas reaccionais, tendo-se verificado que o *efeito protector* da camada de poli(HEMA) enxertado sobre a matriz de polietileno, aumenta com a concentração de monómero e com o rendimento de enxerto. Observou-se também que o efeito degradativo da radiação  $\gamma$  sobre a matriz polimérica e copolímeros aumenta, como esperado, com o débito de dose e a presença de oxigénio no ambiente de irradiação das amostras.

### Filmes copoliméricos

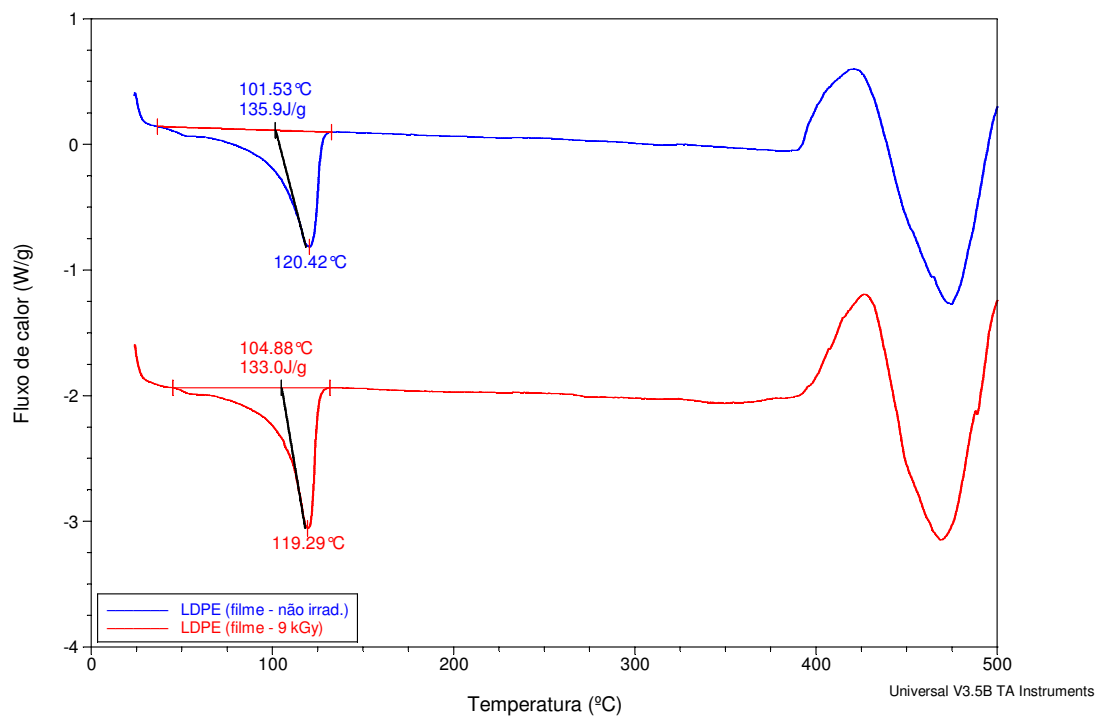
Os dados de TGA e DSC relativos aos filmes de LDPE (filme *Fibope*) e LDPE enxertados (Figuras 5.24 a 5.28) reproduzem o comportamento térmico genérico observado nas amostras copoliméricas granulares (Figuras 5.16 a 5.22). A Tabela 5.22 reúne os dados obtidos a partir dos diversos filmes analisados.



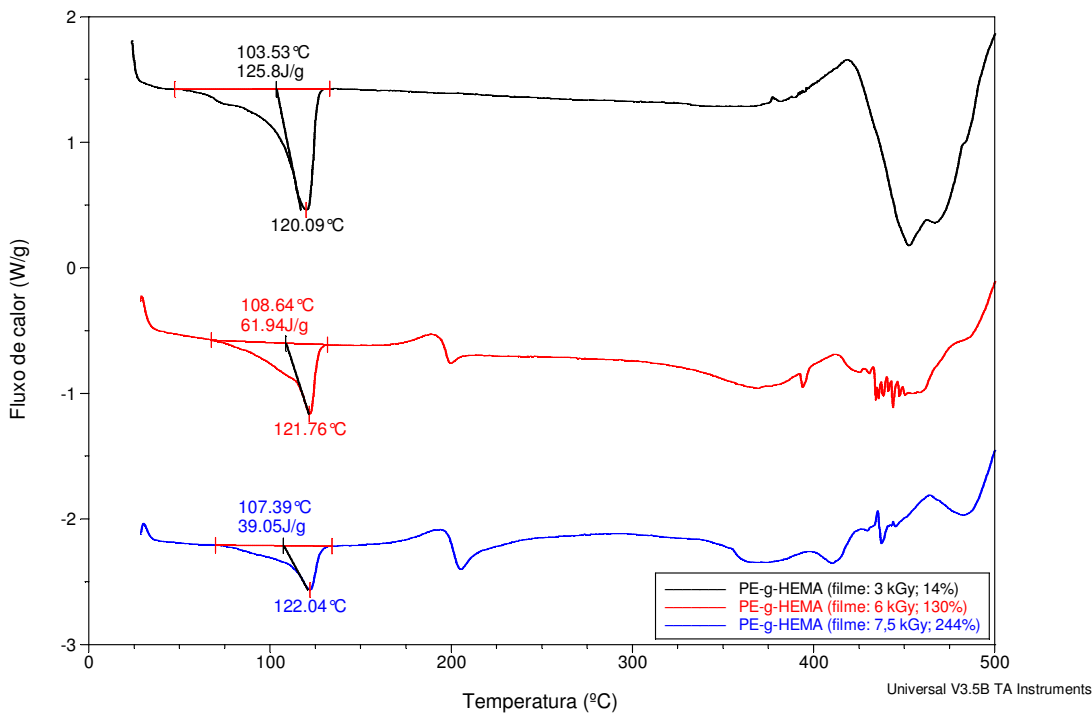
**Figura 5.24:** Termogramas de TGA de filme de LDPE (filme *Fibope*) não irradiado e irradiado em metanol, poli(HEMA) e de amostras de filmes PE-*g*-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidas na 2ª série de ensaios ( $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação na ausência de ar; [HEMA]= 15% V/V).



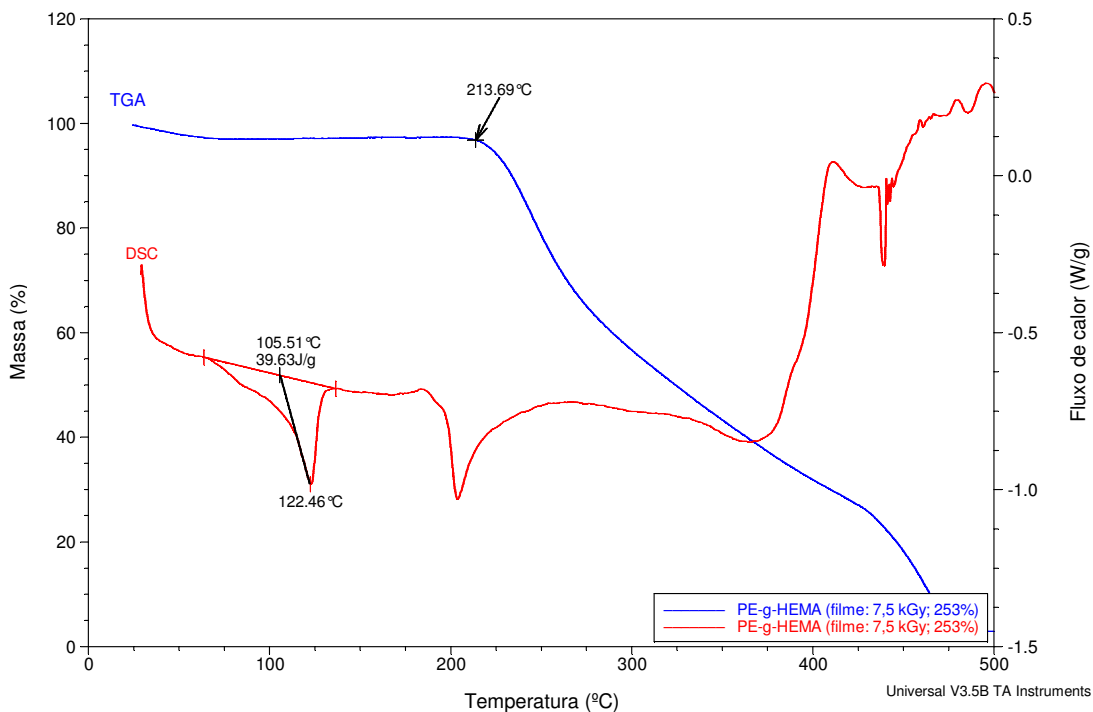
**Figura 5.25:** Termogramas de TGA de filme de LDPE (filme *Fibope*) não irradiado e irradiado em metanol, poli(HEMA) e de amostras de filmes PE-*g*-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidas na 4ª série de ensaios ( $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação na ausência de ar; [HEMA]= 15% V/V).



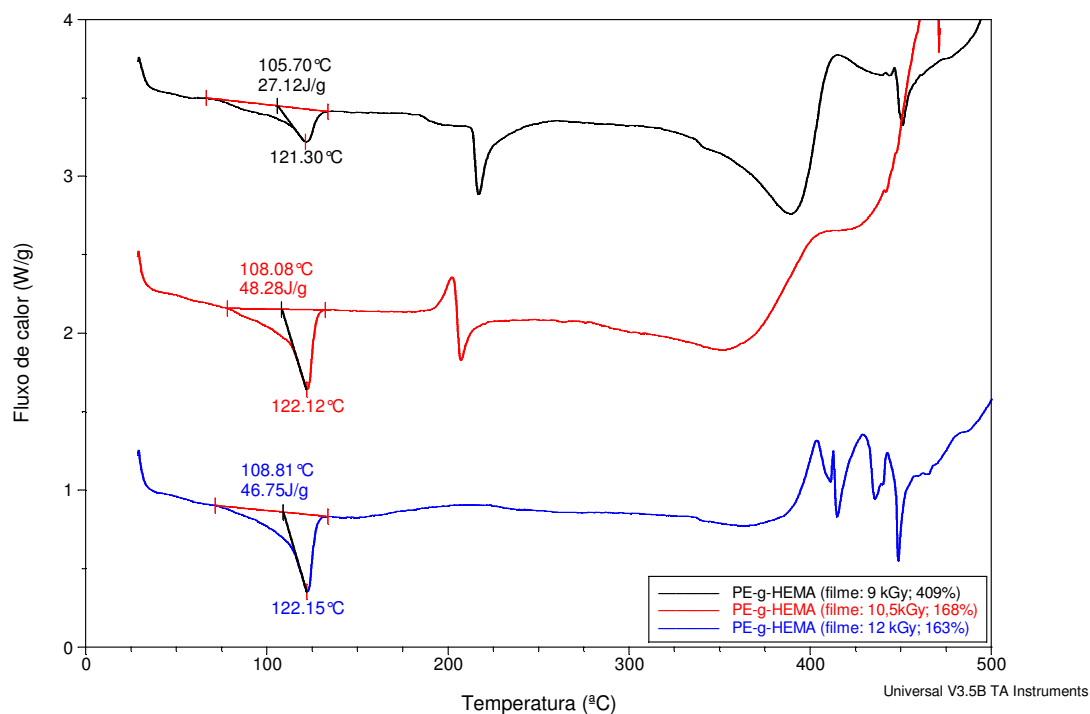
**Figura 5.26:** Termogramas de DSC de filme de LDPE (filme *Fibope*), não irradiado e irradiado em metanol na ausência de ar ( $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $t_{\text{irrad}}= 30 \text{ h}$ ;  $D_{\text{abs}}= 9,0 \text{ kGy}$ ).



**Figura 5.27:** Termogramas de DSC de filmes PE-g-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidos na 2ª série de ensaios ( $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação na ausência de ar; [HEMA]= 15% V/V).



**Figura 5.28:** Termogramas de TGA e DSC de filme PE-g-HEMA com 253% de enxerto, obtidos na 2ª série de ensaios ( $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $t_{\text{irrad}}= 25 \text{ h}$ ; irradiação na ausência de ar; [HEMA]= 15% V/V).



**Figura 5.29:** Termogramas de DSC de filmes PE-g-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, obtidos na 4ª série de ensaios ( $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação na ausência de ar;  $[\text{HEMA}] = 15\% \text{ V/V}$ ).

**Tabela 5.22:** Temperaturas de degradação térmica ( $T_{\text{deg}}$ ) e de fusão ( $T_f$ ), entalpia de fusão ( $\Delta_f H$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do polietileno e filmes copoliméricas obtidos na 2ª e 4ª série de ensaios.

AMOSTRA		$T_{\text{deg}}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta_f H$ (J·g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
LDPE (filme - não irradiado)		382,44	101,53	135,90	47
LDPE (filme - 9 kGy)		401,12	104,88	133,00	46
Filmes - Série 2	PE-g-HEMA (3 kGy; 14%)	376,49	103,53	125,80	43
	PE-g-HEMA (6 kGy; 130%)	220,08	108,64	61,94	21
	PE-g-HEMA (7,5 kGy; 244%)	218,46	107,39	39,05	13
Filmes - Série 4	PE-g-HEMA (7,5 kGy; 253%)	213,69	105,51	39,63	13
	PE-g-HEMA (9 kGy; 409%)	209,96	105,70	27,12	9
	PE-g-HEMA (10,5 kGy; 168%)	206,85	108,08	48,28	17
	PE-g-HEMA (12 kGy; 163%)	244,18	108,81	46,75	16

Comparativamente aos copolímeros granulares, observa-se que o perfil das curvas termogravimétricas dos filmes copoliméricos com elevado rendimento de enxerto (244%, 253% e 409%), praticamente não revela “traços” da identidade térmica da matriz de LDPE, mostrando-se muito próximo do apresentado pelo poli(HEMA). Este facto, indicativo da grande desordem estrutural na matriz que resulta do elevado grau de enxerto dos copolímeros, está igualmente patente na acentuada diminuição da entalpia de fusão e correspondente perda de cristalinidade nestas amostras, relativamente ao filme de polietileno não irradiado.

A grande densidade e tamanho das cadeias de poli(HEMA) enxertadas na matriz de LDPE, é evidenciada nas curvas de DSC dos filmes copoliméricos com um grau de enxerto entre 130% e 409% (*vd.* Figuras 5.27 a 5.29), pelo aparecimento do pico endotérmico característico que antecede o início da degradação térmica do homopolímero. Este pico não é contudo observado nem no filme com 14% de enxerto ( $D_{\text{abs}} = 3,0$  kGy), nem no filme com 163% de enxerto, obtido com a dose mais elevada, *i.e.*, 12,0 kGy (*vd.* Figuras 5.27 e 5.29). No primeiro caso trata-se de um filme com baixo rendimento de enxerto, cujo comportamento térmico é predominantemente condicionado pela natureza da matriz. No segundo caso, o comportamento observado no filme com 163% de enxerto denuncia o já referido *efeito abrasivo* da radiação  $\gamma$ , responsável pela redução, por degradação, do tamanho das cadeias de poli(HEMA) enxertadas. Desta forma, o poli(HEMA) perde alguma expressão térmica no traçado de DSC da amostra.

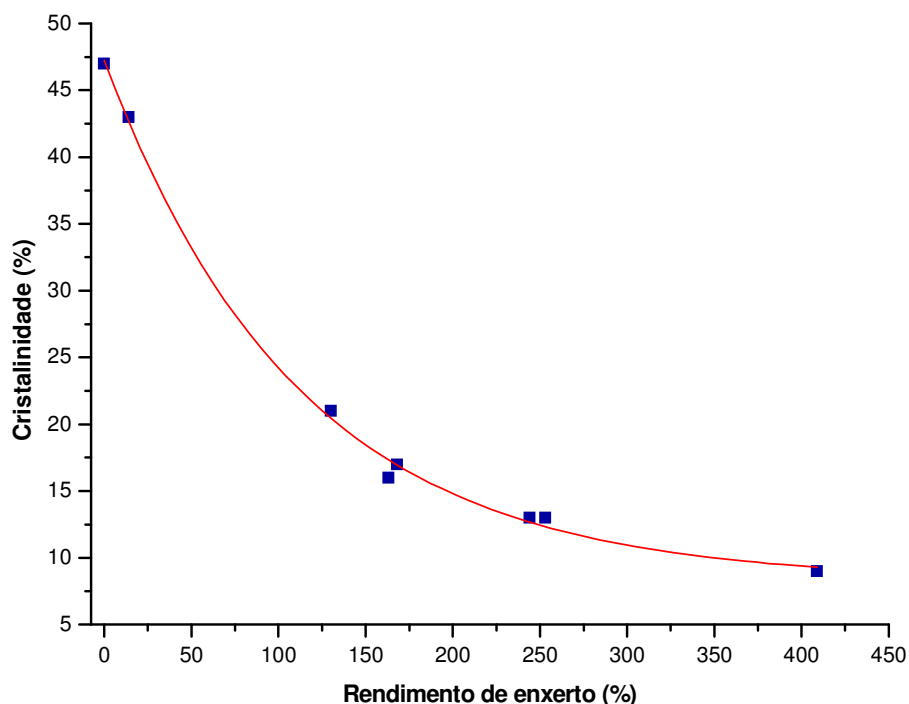
O efeito protector da camada de poli(HEMA) sobre a matriz dos copolímeros PE-g-HEMA está mais uma vez patente na preservação de parte da coesão estrutural da matriz de polietileno. Tal como se observou para com as amostras granulares, também os filmes copoliméricos parecem ter capacidade de recuperação de alguma ordem estrutural, quando preparados com doses de radiação superiores a 9 kGy. Este processo é traduzido pelo restabelecimento de alguma da cristalinidade nos copolímeros, como se verificou nos filmes preparados com 10,5 kGy (168% de enxerto) e com 12,0 kGy (163% de enxerto), relativamente a outras amostras preparadas com doses inferiores.

Relativamente ao filme de polietileno, esta matriz apresentou melhor resistência térmica e um grau de cristalinidade mais elevado que a matriz granular (*vd.* Tabelas 5.21 e 5.22). Os valores de  $T_{\text{deg}}$  (382,44 °C) e de  $X_c$  (47 %) observados são relativamente elevados para um filme de polietileno de baixa densidade, revelando um material com elevada estabilidade

estrutural, em grande parte devido à sua configuração em tripla camada, biorientada. A robustez funcional do filme de LDPE biorientado também é evidenciada pelos resultados da sua irradiação gama ( $D_{\text{abs}} = 9,0$  kGy) na ausência de ar: incremento da  $T_f$  em 3 °C (aprox.) e da  $T_{\text{deg}}$  em 19 °C (aprox.), com apenas 1% de redução da cristalinidade.

Em síntese, pode dizer-se que as propriedades reveladas pelos filmes copolímeros PE-g-HEMA, através da análise térmica, permitem prever a sua boa funcionalidade mecânica em aplicações biomédicas e/ou ambientais.

Outro aspecto interessante revelado pelos dados térmicos resultou da verificação da existência de uma correlação consistente entre o grau de enxerto e a cristalinidade nos copolímeros (granulares e filmes). A Figura 5.30 apresenta a evolução do grau de cristalinidade com o rendimento de enxerto para os copolímeros na forma de filme.



**Figura 5.30:** Evolução do grau de cristalinidade dos filmes copolímeros PE-g-HEMA com o respectivo rendimento de enxerto.

Os dados representados graficamente são facilmente ajustados através de uma função matemática do tipo  $y = y_0 + A_1 \cdot e^{(-x/t_1)}$  (decaimento exponencial de primeira ordem), que neste caso toma a forma:

$$X_c = 8,30 + 38,96 \cdot e^{(-x/111,60)} \quad (R^2 = 0,998) \quad (5.8)$$

A boa correlação observada entre os dados experimentais e a função de ajuste matemático, expresso pela relação (5.8) ( $R^2 = 0,998$ ), constitui uma boa evidência de que os danos estruturais induzidos no polietileno dependem fortemente do enxerto do poli(HEMA).

Por outro lado, este facto permite ainda considerar a análise por calorimetria diferencial de varrimento como um método alternativo ao método gravimétrico, para determinação do rendimento de enxerto nestes copolímeros. A partir de um ensaio de DSC é possível determinar, de forma expedita e com precisão, a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade de uma amostra, e assim obter o seu grau de enxerto.

Para os filmes copoliméricos PE-g-HEMA preparados, a expressão (5.8) pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\text{Rendimento de enxerto (\%)} = \ln\left(\frac{X_c - 8,30}{38,96}\right) \times (-111,60) \quad (5.9)$$

permitindo calcular rapidamente o valor do rendimento de enxerto dos copolímeros, a partir do respectivo grau de cristalinidade.

## 5.6 - ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA

### 5.6.1 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica não destrutiva poderosa, baseada nas propriedades magnéticas de núcleos com *spin* activo (núcleos com um número ímpar de nucleões: *p.e.*,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ou  $^{31}\text{P}$ ), que pode fornecer informação detalhada sobre a topologia, dinâmica e estrutura tridimensional de moléculas em solução ou no estado sólido.

Embora a maioria das análises por RMN sejam conduzidas em meio líquido (mediante a solubilização das amostras em solvente adequado<sup>1</sup>), alguns materiais, devido à sua natureza química, tamanho das suas moléculas, solubilidade ou o respectivo meio funcional, não são passíveis de ser estudados por espectroscopia de RMN convencional, *i.e.*, em solução. Neste caso a opção para o estudo das suas moléculas a nível atómico é a espectroscopia de RMN do estado sólido [Morrisson e Boyd, 1986].

Nos sólidos, a anisotropia das amostras limita potencialmente as características observáveis no espectro de RMN das moléculas. As duas principais interações anisotrópicas, desvio químico anisotrópico e o acoplamento dipolar internuclear, resultam normalmente em espectros confusos, com linhas mal definidas (picos largos) e transições sobrepostas difíceis de identificar [Gil e Geraldês, 1987].

As formas de controlar as interações anisotrópicas passam por soluções tecnológicas muito dispendiosas (*p.e.*, sondas especiais de elevada rotação ( $\approx 10$  kHz) com posicionamento angular<sup>2</sup>), nem sempre disponíveis nos laboratórios.

É possível contudo realizar análises de RMN num cristal único, de forma similar à cristalografia por raios X. Com este método, uma vez conhecida a orientação do cristal, é possível fazer a sua rotação segundo os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , e assim estudar o ambiente envolvente da molécula de uma forma menos restritiva [Shurko, 2007]. A obtenção de um cristal único de um material polimérico é muito complicada, senão mesmo impossível, quando os materiais são predominantemente amorfos. Desta forma, esta metodologia tem uma aplicação muito limitada no campo dos materiais poliméricos.

Infelizmente, os resultados obtidos na análise dos copolímeros PE-*g*-HEMA por RMN do estado sólido não foram conclusivos. Provavelmente em grande parte devido à natureza amorfa dos novos materiais, como se verificou a partir da análise térmica, os espectros de RMN obtidos não permitiram inferir nada sobre a estrutura (alterações na matriz de polietileno, tamanho de cadeias enxertadas, sua configuração e distribuição espacial) dos novos materiais.

Face a estes resultados, aos quais acresceram dificuldades técnicas de instrumentação e de disponibilidade de acesso ao equipamento, não se explorou mais esta técnica de análise.

---

<sup>1</sup> O solvente não deve conter o nuclídeo cuja ressonância se está a estudar, e regra geral trata-se de um solvente deuterado.

<sup>2</sup> Em inglês: *Magic-angle spinning probes (MAS probes)*.

### 5.6.2 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise por infravermelho (IV) é uma técnica espectroscópica vibracional que funciona como uma excelente sonda de grupos funcionais, fundamental no diagnóstico estrutural das moléculas.

As perturbações vibracionais moleculares de um composto, induzidas pela absorção de radiação na região do infravermelho<sup>1</sup>, são características dos diferentes grupos atômicos que a constituem, e manifestam-se espectroscopicamente por bandas de absorção a frequências características<sup>2</sup>, as quais pouco variam de composto para composto. Para um determinado grupo funcional numa molécula, a frequência de absorção e respectiva intensidade dependem da massa relativa dos átomos, das constantes de força das ligações, do ambiente químico e da quantidade de grupos presentes na molécula [Morrison e Boyd, 1978; Silverstein *et al.*, 1981].

O espectro de IV de uma molécula constitui a sua impressão digital e é possível, por comparação com os valores de biblioteca das frequências características dos diferentes grupos funcionais, obter informação útil sobre a composição e estrutura da molécula em estudo. Esta informação é um factor importante no processo de identificação e de revelação da estrutura química de um composto.

Nos processos de copolimerização de enxerto induzidos por radiação ionizante, pode ocorrer alguma dispersão de resultados estruturais. De facto, materiais obtidos nas mesmas condições experimentais e com o mesmo grau de enxerto, podem apresentar estruturas diferentes relativamente ao comprimento e número de cadeias laterais por molécula de copolímero, à forma como estão ligadas à cadeia carbonada principal (matriz) e a sua distribuição espacial (espaçamento e orientação) relativamente a esta [Burlant and Hoffman, 1960]. Desta forma, a análise da estrutura molecular deste tipo de materiais, por espectroscopia de IV, nem sempre é fácil. Porém, complementando a análise com dados de outras técnicas, a tarefa fica mais facilitada, não sendo necessário geralmente uma análise detalhada do espectro de IV [Silverstein *et al.*, 1981].

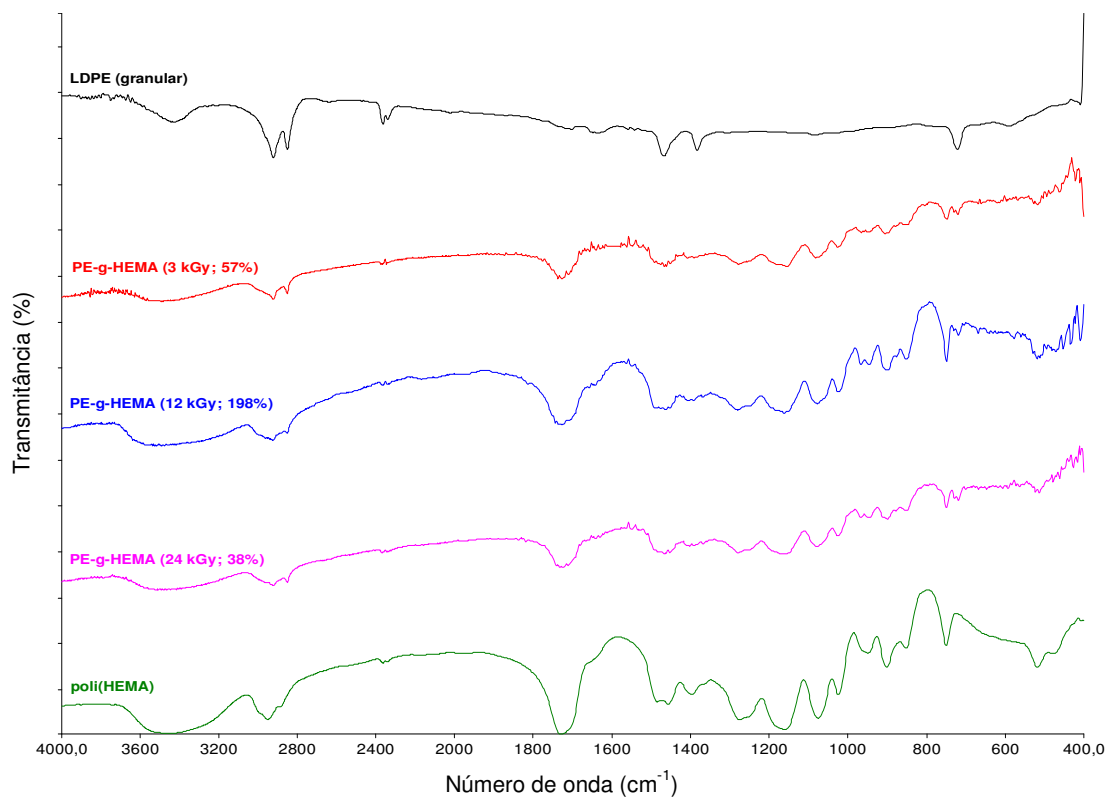
---

<sup>1</sup> O intervalo de energia com maior importância em espectroscopia IV corresponde à porção do espectro electromagnético entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 400 cm<sup>-1</sup> [Silverstein *et al.*, 1981].

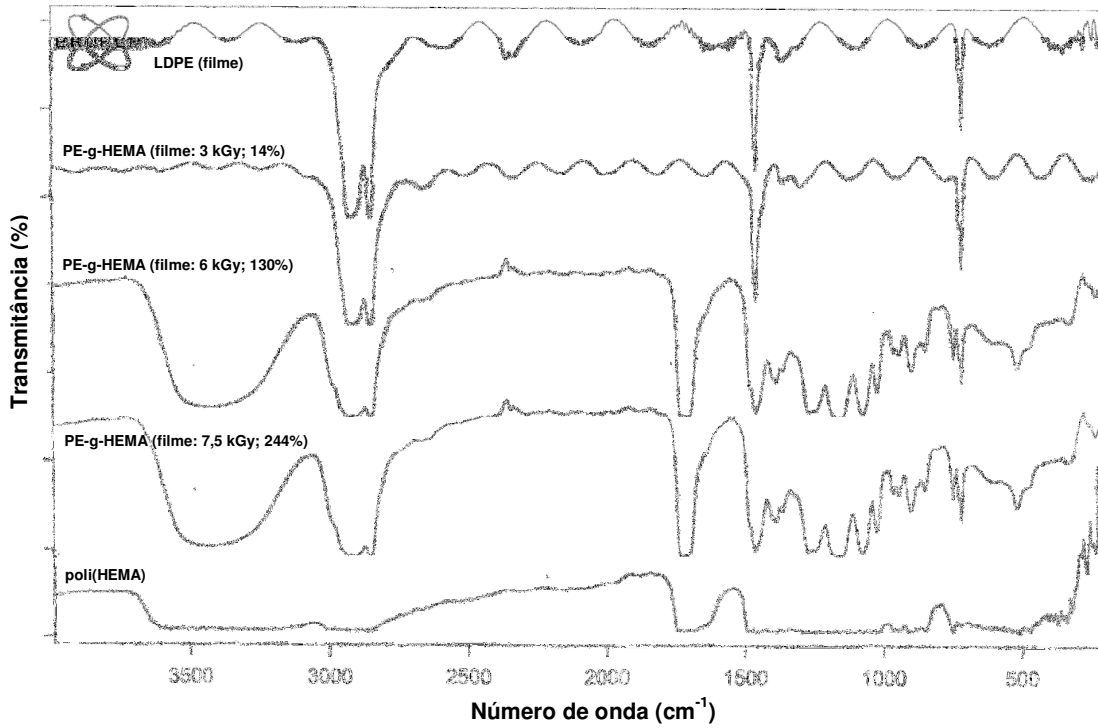
<sup>2</sup> A posição das bandas de absorção nos espectros IV especifica-se pelo seu comprimento de onda (μm) ou, preferencialmente pela sua frequência, expressa em *número de onda*(cm<sup>-1</sup>). Esta preferência justifica-se pelo facto de o número de onda ser directamente proporcional à energia da vibração [Silverstein *et al.*, 1981].

A análise por espectroscopia de infravermelho dos copolímeros PE-g-HEMA preparados no âmbito desta tese, baseou-se assim na identificação das principais bandas de absorção vibracional associadas aos grupos funcionais presentes nas moléculas de polietileno e poli(HEMA).

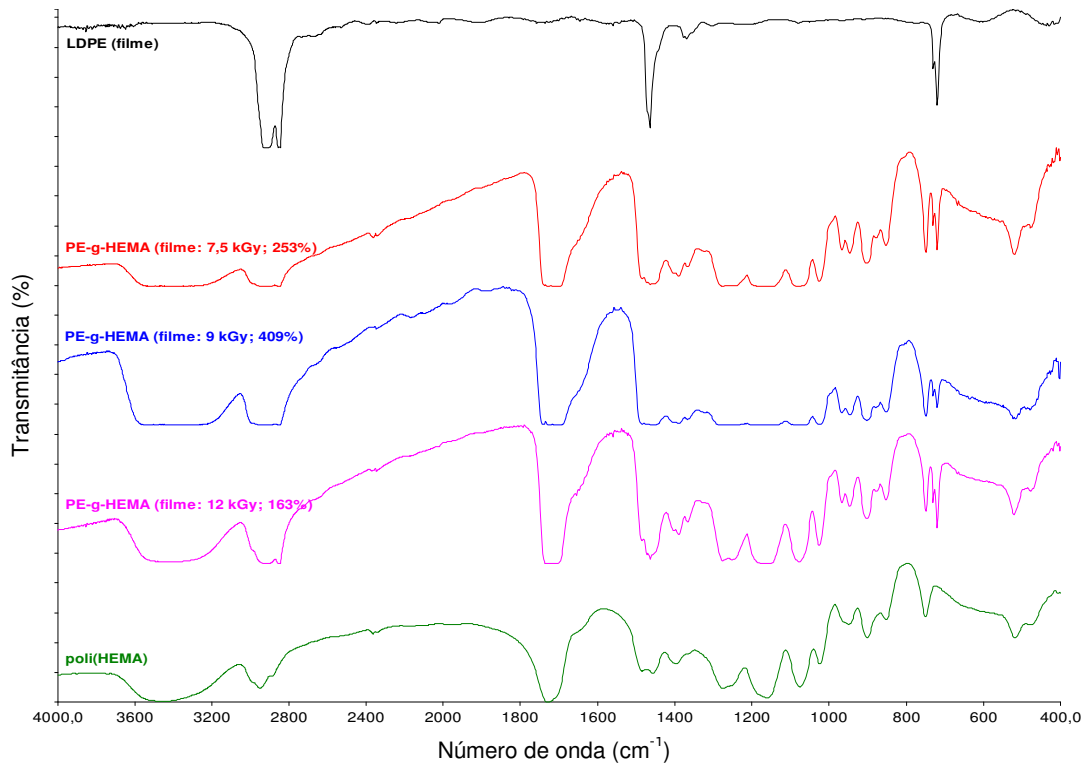
As Figuras 5.31 a 5.33 apresentam os espectros de FTIR da matriz de LDPE (granular e filme), do poli(HEMA) e de algumas amostras copoliméricas (granulares e filmes) com diferentes rendimentos de enxerto. Há a referir que não foram observadas diferenças entre os espectros de IV das matrizes não irradiadas e irradiadas ( $D_{\text{abs}} = 9,0 \text{ kGy}$ ).



**Figura 5.31:** Espectros de FTIR de LDPE (granular), poli(HEMA) e de copolímeros PE-g-HEMA com diferentes grau de enxerto (Sistema 9:  $DD = 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação na ausência de ar; [HEMA] = 15% V/V).



**Figura 5.32:** Espectros de FTIR de LDPE (filme), poli(HEMA) e de filmes copolímeros PE-g-HEMA com diferentes grau de enxerto (2ª série:  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação na ausência de ar; [HEMA]= 15% V/V).



**Figura 5.33:** Espectros de FTIR de LDPE (granular), poli(HEMA) e de copolímeros PE-g-HEMA com diferentes grau de enxerto (4ª série:  $DD= 0,3 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ; irradiação na ausência de ar; [HEMA]= 15% V/V).

A espectroscopia de IV dos materiais analisados revelou um comportamento e evolução similar entre as amostras granulares e em filme.

Os espectros do LDPE (granular e filme) exibem as principais bandas de absorção vibracionais do polietileno: *i*) perto dos  $2900\text{ cm}^{-1}$  e dos  $1470\text{ cm}^{-1}$  devido ao alongamento e deformação, respectivamente, da ligação C-H (características dos alcanos); *ii*) próximo dos  $1375\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à deformação das ligações terminais  $-\text{CH}_3$  das moléculas de polietileno; e, *iii*) um dobleto na região dos  $730\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , associado ao movimento de rotação do  $-\text{CH}_2$ . Este dobleto é indicativo da presença de zonas de maior cristalinidade (unidades cristalinas de etileno) no polietileno. Para um polietileno predominantemente amorfo, só aparece uma banda nesta região do espectro [Sadtler, 1980; Silverstein *et al.*, 1983].

Efectivamente o dobleto só é observado nos espectros do LDPE em filme, confirmando o seu maior grau de cristalinidade relativamente à matriz granular. Observa-se também a perda de intensidade e definição do dobleto com o aumento do grau de enxerto nos filmes copolímeros, resultante da perda de cristalinidade devido ao efeito da radiação  $\gamma$  e ao enxerto do poli(HEMA). A recuperação de alguma cristalinidade nos filmes preparados com a dose mais elevada é atestada pelo ligeiro aumento de intensidade e definição do dobleto. Estes factos confirmam os dados obtidos por análise térmica.

As restantes bandas características do polietileno estão igualmente presentes nos copolímeros de enxerto PE-*g*-HEMA, e a sua intensidade e definição também diminui com o aumento do rendimento de enxerto dos copolímeros. O aumento da quantidade de poli(HEMA) enxertado sobre o polietileno conduz à atenuação das bandas vibracionais da matriz do copolímero.

Em contrapartida, as bandas de absorção vibracionais mais importantes características dos metacrilatos, identificadas no espectro do poli(HEMA), aparecem com intensidade crescente, acompanhando o aumento do grau de enxerto dos copolímeros. As bandas, ou picos, de absorção vibracionais características dos polímeros metacrílicos, identificadas no poli(HEMA) e PE-*g*-HEMA, são: *i*) um pico perto dos  $750\text{ cm}^{-1}$ , devido à rotação do grupo  $-\text{CH}_2$  (deslocado relativamente ao observado no LDPE); *ii*) duas bandas entre  $1200\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ , associadas ao alongamento da ligação C-O; *iii*) uma banda intensa próximo dos  $1725\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao alongamento do grupo carbonilo, C=O; e ainda, *iv*) uma banda larga de formato achatado e pouco definida entre  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao alongamento da ligação O-H, num ambiente

em que os grupos hidróxilo estão envolvidos em ligações em ponte de hidrogénio entre grupos vizinhos [Sadtler, 1980; Silverstein *et al.*, 1983].

A banda entre 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ , praticamente incipiente nos copolímeros com menor grau de enxerto, ganha expressão com o aumento do grau de enxerto das amostras. Este facto sugere a ocorrência de ligações de hidrogénio entre grupos hidróxilo vizinhos, cujo número aumenta com o aumento do grau de enxerto. As ligações de hidrogénio poderão ainda ocorrer entre os grupos hidróxilo do poli(HEMA) enxertado e moléculas de água absorvidas da atmosfera, no intervalo de tempo para análise da amostra.

O espectro do LDPE granular também mostra uma banda larga na região dos 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ , a qual foi atribuída à presença de água no KBr utilizado na preparação dos respectivos discos para análise IV.

Estes resultados parecem confirmar, mais uma vez, o crescimento das cadeias de poli(HEMA) enxertadas com o aumento do grau de enxerto, até ao valor máximo deste. Atendendo à atenuação observada das vibrações fundamentais do polietileno, o crescimento das cadeias de poli(HEMA) sobre a matriz de polietileno, parece dar origem a um “manto” denso, com boa eficiência de protecção, cujas propriedades prevalecem no copolímero final.

Os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho são coerentes com a interpretação feita sobre as transformações químicas e estruturais ocorridas durante o processo de formação do copolímero. A obtenção do copolímero PE-g-HEMA poderá então ser traduzida pelo esquema da Figura 5.34.

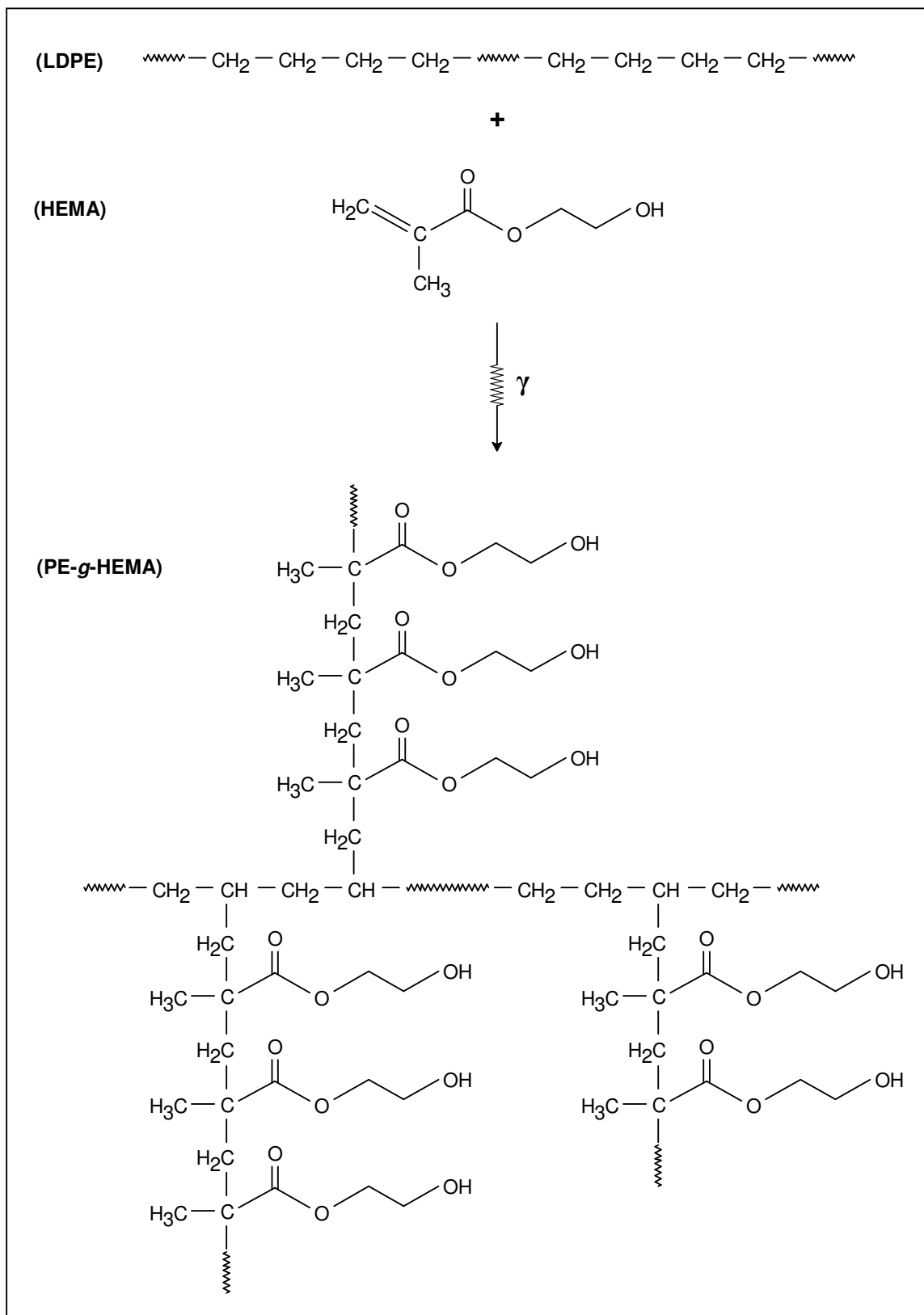


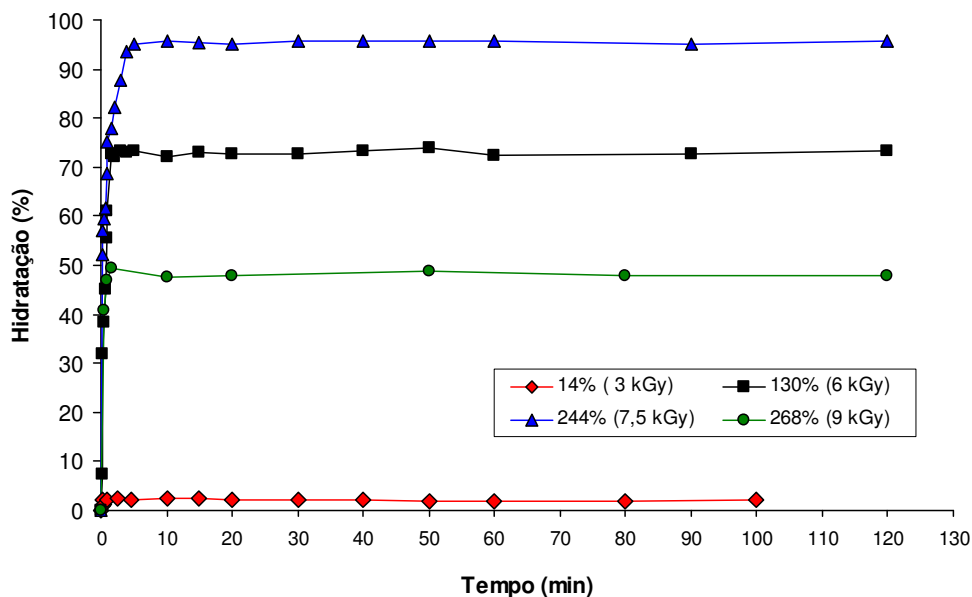
Figura 5.34: Esquema da formação do copolímero de enxerto PE-*g*-HEMA, induzida por radiação gama.

## 5.7 - ESTUDOS DE HIDRATAÇÃO / DESIDRATAÇÃO DOS FILMES COPOLIMÉRICOS

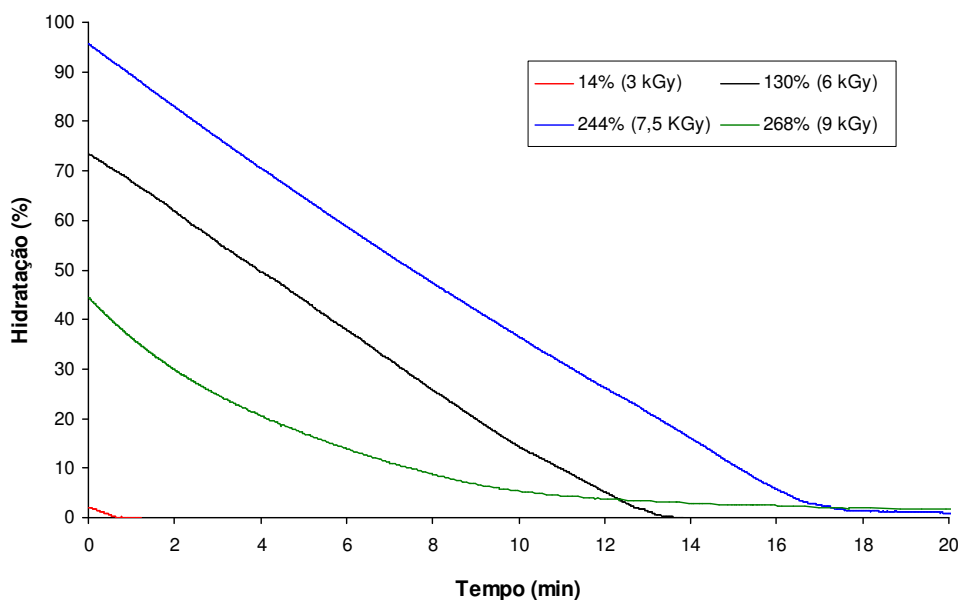
O enxerto de metacrilato de 2-hidroxietilo sobre polietileno deverá dotar o copolímero PE-*g*-HEMA de uma camada hidrófila activa, capaz de mascarar a hidrofobicidade natural da matriz de LDPE.

Os estudos de hidratação realizados confirmaram a hidrofiliidade dos filmes enxertados, mesmo no caso de amostras com reduzido grau de enxerto (14%;  $D_{\text{abs}} = 3,0$  kGy). No entanto, a avaliação da capacidade de hidratação dos filmes copoliméricos evidenciou que a mesma não aumenta continuamente com o rendimento de enxerto. Os estudos, realizados em soro fisiológico a uma temperatura constante de 37 °C, mostram que não são os filmes com maior rendimento de enxerto (250%-400%) que possuem maior capacidade de hidratação. Os níveis de hidratação mais elevados, 73% e 96%, foram observados em filmes com um grau de enxerto de 130% ( $D_{\text{abs}} = 6,0$  kGy) e 244% ( $D_{\text{abs}} = 7,5$  kGy), respectivamente.

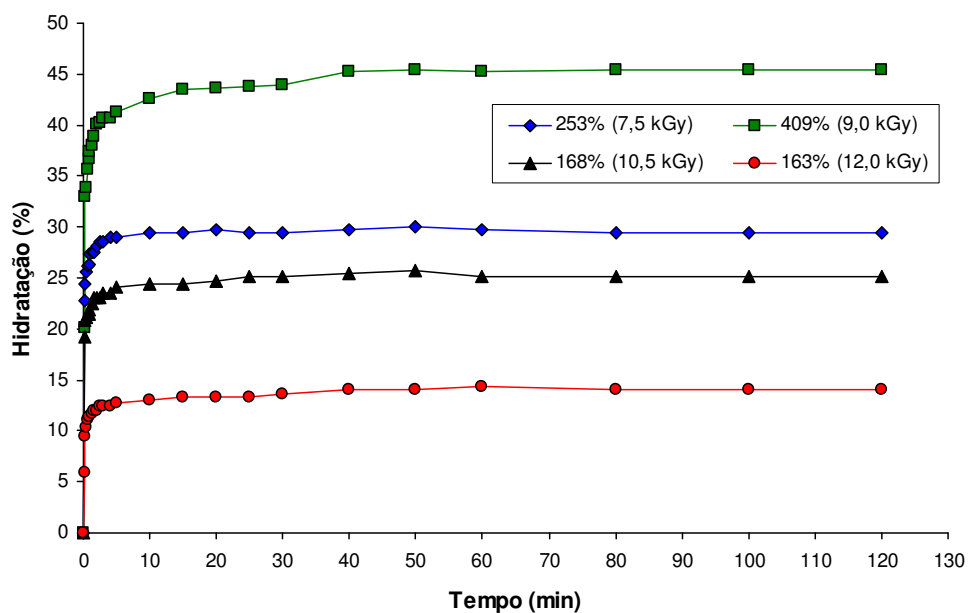
As figuras seguintes apresentam as cinéticas de hidratação e de desidratação isotérmicas de algumas amostras obtidas na 2ª série de ensaios de preparação dos filmes copoliméricos (Figuras 5.35 e 5.36), e de amostras representativas dos quatro grupos de filmes preparados na 4ª série (Figuras 5.37 e 5.38).



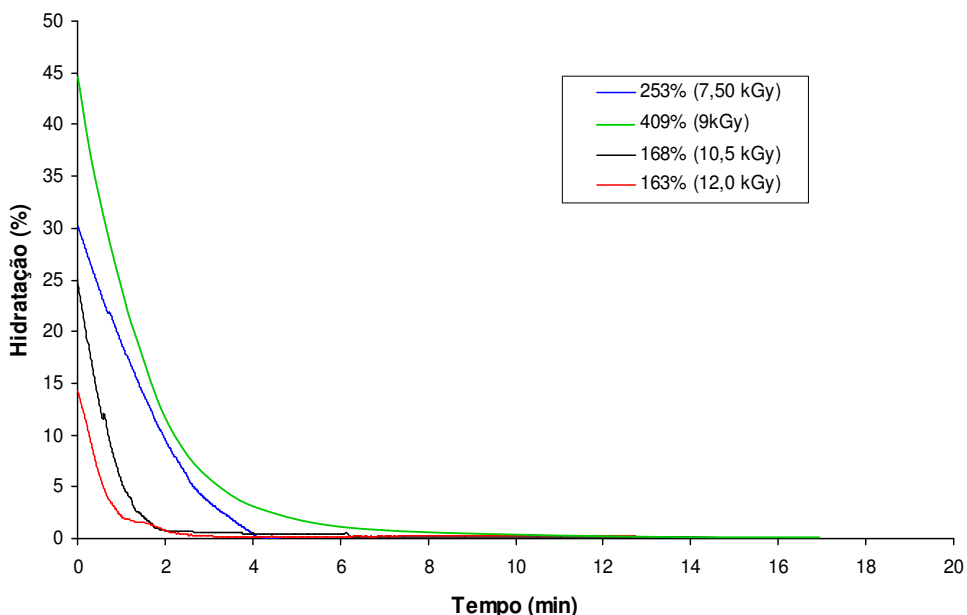
**Figura 5.35:** Cinéticas de hidratação de filmes PE-*g*-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, em soro fisiológico a 37 °C, obtidos ao longo do processo de otimização de preparação dos filmes copoliméricos (2ª série).



**Figura 5.36:** Cinéticas de desidratação de filmes PE-*g*-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, em soro fisiológico a 37 °C, obtidos ao longo do processo de otimização de preparação dos filmes copoliméricos (2ª série).



**Figura 5.37:** Cinéticas de hidratação de filmes PE-*g*-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, em soro fisiológico a 37 °C, obtidos com a metodologia otimizada (4ª série).



**Figura 5.38:** Cinéticas de desidratação de filmes PE-*g*-HEMA com diferentes rendimentos de enxerto, em soro fisiológico a 37 °C, obtidos com a metodologia otimizada (4<sup>a</sup> série).

À exceção do filme com maior grau de enxerto (409%;  $D_{abs} = 9,0$  kGy), todos os filmes atingem a sua capacidade de hidratação máxima num curto intervalo de tempo (< 6 minutos). Contudo, o processo de desabsorção (desidratação) é, de uma forma geral, mais lento, sobretudo nos filmes com maior capacidade de hidratação.

Os filmes com rendimento de enxerto mais elevado, 268% e 409% ( $D_{abs} = 9,0$  kGy), são os que apresentam, relativamente às restantes amostras analisadas, valores intermédios de hidratação (compreendidos entre 45% e 48%) e as cinéticas de desabsorção mais lentas. A desaceleração súbita da cinética de desabsorção patente nas respectivas curvas, sugere a existência de uma limitação difusional nestas amostras.

Ainda que de forma menos marcada, e apesar de apresentarem valores de hidratação inferiores aos atrás referidos, as curvas de desadsorção dos filmes com um grau de enxerto de 253% ( $D_{abs} = 7,5$  kGy), 168% ( $D_{abs} = 10,5$  kGy) e 163% ( $D_{abs} = 12,0$  kGy), também denunciam a existência de alguma limitação difusional na fase final do processo, embora já sem grande influência sobre a velocidade dos respectivos processos de desidratação (razão das cinéticas (hidratação/desidratação)  $\approx 1:1$ ). Todos os restantes filmes copoliméricas não evidenciam limitação difusional ao longo dos respectivos processos de desidratação.

Sabendo que o comportamento hidrófilo dos materiais depende da natureza e estrutura da sua superfície, os resultados obtidos neste estudo constituíram uma evidência clara da existência de uma correlação entre a organização estrutural da camada hidrófila dos copolímeros e os respectivos rendimentos de enxerto que, por sua vez, são função da dose de radiação absorvida. O incremento da quantidade de longas e densas cadeias de poli(HEMA) na camada hidrófila dos copolímeros com o aumento do rendimento de enxerto, facto já evidenciado por outras técnicas de análise, estará na origem da obstrução gradual da estrutura porosa constituída sobre a matriz de LDPE. Este processo resultará no condicionamento do acesso e “trânsito” das moléculas de água através da camada enxertada, sobretudo nas zonas mais profundas, com a consequente diminuição da sua capacidade de hidratação, mas com o aumento dos tempos de retenção de água (limitação difusional).

Outro indício da obstrução da rede porosa pode ser observado na curva de desidratação do filme com 409% ( $D_{\text{abs}}=9,0$  kGy) de enxerto. Após um curto período inicial de absorção rápida ( $\approx 2$  minutos), o filme só atinge a sua hidratação máxima ao fim de cerca de 40 minutos, num processo em duas etapas. Estas duas etapas, correspondentes aos dois patamares observados na região de “estabilidade” hídrica da curva, e distanciadas no tempo em cerca de 10 minutos, resultarão do preenchimento das zonas de menor porosidade da camada enxertada, possivelmente em resultado da pressão capilar.

O pequeno indício de limitação difusional na fase final da desidratação do filme com 253% ( $D_{\text{abs}}=7,5$  kGy), associado a uma capacidade de hidratação de apenas 30%, sugere que, uma dose de radiação de 7,5 kGy já pode induzir algum adensamento na camada enxertada, e com ele a redução do tamanho dos poros.

A ligeira desaceleração na fase final da desidratação nos filmes com 168% ( $D_{\text{abs}}=10,5$  kGy) e 163% ( $D_{\text{abs}}=12,0$  kGy) de enxerto, dever-se-á ao facto de estes filmes terem sido obtidos com doses de radiação acima do valor correspondente ao enxerto máximo, e por isso objecto do efeito abrasivo da radiação  $\gamma$  sobre as cadeias de poli(HEMA), o qual será responsável pelo alargamento de alguns poros superficiais. No entanto, na parte mais interior da camada enxertada o efeito não será tão acentuado e por isso, a retenção das moléculas de água nestas regiões será maior.

A observação microscópica da secção dos filmes copoliméricos (*vd.* subcapítulo 5.9- *Morfologia dos Filmes Copoliméricos*) revelou um material com uma estrutura lamelar, com a

matriz de LDPE fixa entre duas camadas de material enxertado<sup>1</sup>. De acordo com os dados de análise térmica, a matriz de LDPE não sofre grandes danos (*efeito protector* do poli(HEMA) sobre o esqueleto do copolímero), pelo que se pode considerar, sem um erro significativo, que a espessura dos copolímeros comporta uma parcela de valor constante, correspondente à espessura da matriz ( $15\pm 1$   $\mu\text{m}$ ). Esta aproximação permite calcular a espessura do enxerto em cada filme copolimérico.

Em consequência, o incremento percentual de espessura dos filmes, entre os estados de seco e hidratado, pode ser expresso relativamente à variação total de espessura dos filmes (medida experimental), ou em função da variação de espessura das respectivas camadas hidrófilas. Neste caso, a evolução do incremento de espessura por hidratação pode reflectir de forma mais consistente possíveis alterações estruturais na camada enxertada, responsáveis pelo comportamento hidrófilo observado nas amostras.

Os resultados das medidas de espessura dos filmes copoliméricos, sistematizados na Tabela 5.23, confirmam a evolução da espessura com o rendimento de enxerto, assim como o inchaço devido à respectiva hidratação.

Embora os resultados obtidos neste estudo expressem um claro aumento da hidrofiliidade do copolímero PE-g-HEMA relativamente ao material de raiz (LDPE), não se observa a existência de uma relação directa entre o incremento de espessura (total e da camada hidrófila) e a evolução da capacidade de hidratação dos filmes. Este facto constitui uma evidência de que a capacidade de hidratação dos filmes não depende só do respectivo grau de enxerto, mas também da estrutura da camada enxertada, a qual pode apresentar diferentes níveis de obstrução<sup>2</sup>.

O filme com 268% de enxerto ( $D_{\text{abs}} = 9$  kGy) obtido na 2ª série de ensaios, mesmo não tendo sido obtido nas condições optimizadas, apresenta um comportamento hídrico anómalo dentro das duas séries. Esta amostra sofre o maior incremento de espessura por hidratação ( $\approx 124\%$ ), ao qual corresponde somente um nível de hidratação de 48%. No entanto, pode-se tomar este facto como mais um indício da dependência da capacidade de hidratação dos filmes PE-g-HEMA da respectiva estrutura do enxerto. Neste caso parece tratar-se de um filme cuja camada enxertada é pouco densa, embora constituída por longas cadeias de poli(HEMA), condições que justificam os resultados obtidos.

---

<sup>1</sup> Estrutura tipo “sanduíche”.

<sup>2</sup> Para visualização da obstrução da superfície *vd.* imagens de SEM (pág. 201, Figura 5.51 b) e c)).

**Tabela 5.23:** Espessura dos filmes analisados e da respectiva camada hidrófila, no estado de secura e hidratação máxima.

AMOSTRA	ESPESURA DO FILME ( $\mu\text{m}$ )		ESPESURA DO ENXERTO ( $\mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>		INCREMENTO DE ESPESURA APÓS HIDRATAÇÃO (%)		HIDRAT. M <sub>AX</sub> (%)
	SECO	HIDRATADO	SECO	HIDRATADO	FILME <sup>b</sup>	ENXERTO <sup>c</sup>	
	15 $\pm$ 1	15 $\pm$ 1	---	---	0	0	
LDPE (Fibope)	15 $\pm$ 1	15 $\pm$ 1	---	---	0	0	0
14% (10 h, 3 kGy)	19 $\pm$ 1	21 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	11 $\pm$ 7	50 $\pm$ 30	2
130% (20 h, 6 kGy)	31 $\pm$ 2	35 $\pm$ 3	16 $\pm$ 2	20 $\pm$ 3	13 $\pm$ 11	25 $\pm$ 20	73
244% (25 h, 7,5 kGy)	37 $\pm$ 3	51 $\pm$ 3	22 $\pm$ 3	36 $\pm$ 3	38 $\pm$ 10	64 $\pm$ 16	96
268% (30 h, 9 kGy)	42 $\pm$ 4	94 $\pm$ 3	27 $\pm$ 4	79 $\pm$ 3	124 $\pm$ 10	193 $\pm$ 15	48
253% (25 h, 7,5 kGy)	46 $\pm$ 4	54 $\pm$ 3	31 $\pm$ 4	39 $\pm$ 3	17 $\pm$ 10	26 $\pm$ 15	30
409% (30 h, 9 kGy)	76 $\pm$ 5	92 $\pm$ 8	61 $\pm$ 5	77 $\pm$ 8	21 $\pm$ 11	26 $\pm$ 13	45
168% (35 h, 10,5 kGy)	35 $\pm$ 2	39 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2	24 $\pm$ 2	11 $\pm$ 8	20 $\pm$ 13	25
163% (40 h, 12 kGy)	34 $\pm$ 1	37 $\pm$ 1	19 $\pm$ 1	22 $\pm$ 1	9 $\pm$ 4	16 $\pm$ 7	14

a, b Calculados a partir dos valores das colunas 2 e 3.

c Calculado a partir dos valores das colunas 4 e 5.

Verificou-se também que os valores mais elevados de hidratação obtidos (73% e 96%) só ocorrem para doses de radiação  $\gamma$  até cerca de 7,5 kGy, muito embora este facto não seja tão evidente com as amostras da 4ª série. Contudo, atendendo à evolução do rendimento de enxerto com a dose absorvida observada no conjunto das duas séries de ensaios (*vd.* Figura 5.13), pode-se considerar os 7,5 kGy como o limiar de dose absorvida para prevenção do bloqueamento da estrutura porosa do revestimento hidrófilo do copolímero.

Embora os maiores níveis de hidratação não tenham sido obtidos com amostras dos ensaios otimizados, parece evidente, com base nos dados da Figura 5.13, que é possível obter filmes com capacidades de hidratação similares aos obtidos na 2ª série de ensaios, com a metodologia experimental da 4ª série.

Em síntese, os estudos de hidratação realizados mostraram que a partir de um polímero hidrófobo foi possível obter um novo material com bom grau de hidrofiliidade capaz de atingir rapidamente ( $\approx 5$  minutos) níveis de hidratação até 96%, com tempos de retenção de cerca de 18 minutos. Estas características são muito promissoras relativamente à utilização do copolímero PE-g-HEMA em bioaplicações.

Outra das consequências deste estudo foi a melhor percepção da sensibilidade dos sistemas reaccionais poliméricos aos efeitos da radiação ionizante e do grau de complexidade estrutural que este tipo materiais, obtidos por esta via, pode apresentar. Em condições de irradiação similares, para a mesma dose de radiação absorvida, as oscilações observadas no rendimento de enxerto final das amostras ( $\approx \pm 10\%$ ), são normalmente acompanhadas por alterações das respectivas estruturas organizacionais, as quais, conseqüentemente, se reflectem nas propriedades finais dos materiais copoliméricos. Veja-se por exemplo as amostras preparadas na 2ª e 4ª série com uma dose de 7,5 kGy, com enxertos de 244% e 253%, cujos níveis máximos de hidratação são, respectivamente, 96% e 30%.

O melhor conhecimento da estrutura superficial dos filmes copoliméricos PE-g-HEMA, e a sua evolução com o rendimento de enxerto e a dose absorvida, foi um dos factores que motivou os respectivos estudos topográfico e morfológico, discutidos nos dois subcapítulos seguintes.

## 5.8 - TOPOGRAFIA E CONTAMINAÇÃO DOS FILMES COPOLIMÉRICOS

As técnicas analíticas com feixes de partículas associadas à microsonda nuclear constituem uma poderosa ferramenta de caracterização dos materiais. A utilização simultânea das técnicas de PIXE, RBS e STIM, permite uma análise rigorosa e precisa da concentração e localização de cada elemento químico (composição e/ou contaminante) da amostra, podendo ainda fornecer informação sobre a sua estrutura superficial.

Da irradiação das amostras com um feixe de partículas<sup>1</sup>, na microsonda nuclear, resulta, entre outras, a emissão de raios-X característicos dos elementos químicos presentes no material. Uma vez definida a matriz de elementos leves nas amostras, por RBS, procede-se à determinação da sua composição elementar por PIXE<sup>2</sup> [Alves, 2003].

Com a técnica de RBS é medido o número e a energia das partículas do feixe incidente retrodispersas, em consequência da interacção elástica com os núcleos estacionários presentes no material, dando informação da composição da amostra em elementos leves e da sua distribuição em profundidade. Para tal é utilizado um detector de partículas de silício colocado a 140° com a direcção do feixe incidente [Breese *et al.*, 1996].

Sob as condições experimentais utilizadas nos ensaios de PIXE, só é possível detectar elementos com número atómico igual ou superior ao do silício [Alves *et al.*, 2000]. Isto significa que a técnica, nestas condições de operação, ainda que sendo incapaz de fornecer informação sobre os treze elementos químicos mais leves que o silício, é sensível aos elementos que podem constituir os contaminantes tóxicos mais efectivos de um biomaterial (metais e metais de transição). Assim, seleccionando a energia da radiação X característica de um dado elemento, é então possível construir mapas da sua distribuição espacial na área sondada pelo feixe de partículas.

A técnica de STIM tem por base o facto de nas condições normais de trabalho de uma microsonda, a fracção mais significativa de perda de energia do feixe incidente resultar da interacção com o cortejo electrónico dos átomos presentes na amostra. Desta forma, se as amostras forem suficientemente finas de modo a que o feixe de partículas as consiga atravessar ( $e \lesssim 40 \mu\text{m}$ ), a energia das partículas emergentes fornece informação sobre o valor da espessura atravessada. Havendo variação de espessura e/ou densidade da amostra nas várias zonas sondadas pelo feixe de partículas, é possível construir mapas cujo contraste

---

<sup>1</sup> Nas análises com a microsonda nuclear do ITN/CFNUL as amostras foram expostas a um feixe de prótons.

<sup>2</sup> Técnica de análise sensível a concentrações elementares da ordem de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para feixes de tamanho  $< 1 \mu\text{m}$ .

refletem essas variações. Utiliza-se um detector de partículas colocado atrás da amostra para obter um espectro de energia das partículas emergentes. Durante a experiência, os mapas são obtidos selecionando diferentes valores de energia. Finalizado o ensaio é possível obter um único mapa por tratamento estatístico dos vários valores de energia transmitida registrados em cada um dos 256×256 pixels utilizados para gerar as imagens [Alves, 2003]. Estas imagens constituem um elemento de análise precioso para compreensão da topografia da amostra<sup>1</sup>.

No âmbito dos estudos de caracterização dos filmes copolímeros produzidos, a análise por microsonda nuclear incidiu sobre a matriz de LDPE (filme *Fibope*) limpo e não irradiado, poli(HEMA) (preparado por irradiação;  $D_{\text{abs}} = 9,0$  kGy) e sobre amostras representativas de cada grupo de filmes PE-g-HEMA obtidos com 25, 30, 35 e 40 horas de irradiação<sup>2</sup>, respectivamente. Os resultados referem-se a uma área de varrimento de  $530 \times 530 \mu\text{m}^2$  para cada amostra. Em situações pontuais foram realizados varrimentos com amplitudes de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  em regiões específicas de algumas amostras.

Devido à maior riqueza informativa e melhor contraste dos mapas espectrais apresentam-se primeiro os dados relativos aos filmes copolímeros, por ordem crescente de tempo de irradiação.

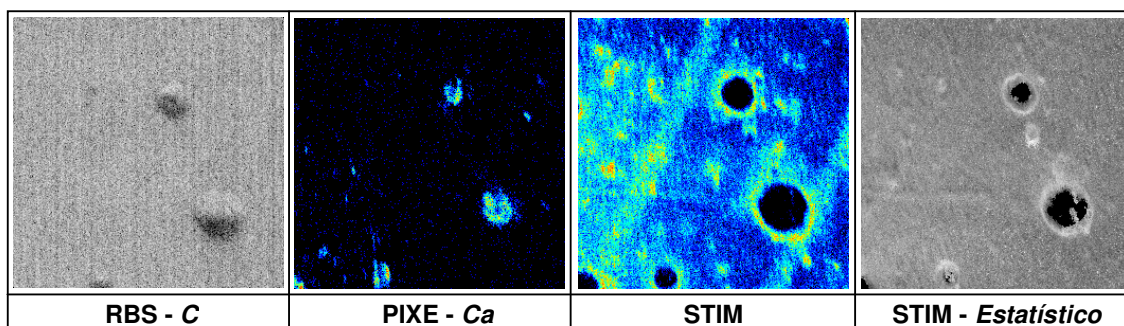
Na Figura 5.39 encontram-se alguns dos mapas obtidos para um dos filmes PE-g-HEMA irradiado durante vinte e cinco horas ( $D_{\text{abs}} = 7,5$  kGy;  $\text{Enxerto} = 237\%$ ). A primeira imagem corresponde ao mapa de RBS para o carbono. Sendo o elemento maioritário em composição do novo material, este mapa dá-nos uma imagem, ainda que com pouca resolução, do aspecto da superfície da amostra. Esta mostra-se razoavelmente uniforme, revelando no entanto a existência daquilo que parecem ser saliências ou nódulos superficiais. O mapa de PIXE apresentado corresponde ao do elemento cálcio, uma das impurezas com maior contraste espectroscópico no conjunto de impurezas identificadas nos filmes (vd. Tabela 5.24), e cuja maior concentração ocorre precisamente nos nódulos superficiais. Os mapas de PIXE correspondentes às restantes impurezas detectadas mostraram que a sua maior concentração ocorria também nestas zonas.

A partir dos mapas de STIM verifica-se existirem zonas razoavelmente extensas de diferente densidade/espessura, as quais coincidem espacialmente com os nódulos observados no mapa de RBS. Estas zonas têm forma circular com limites bem definidos, com diâmetros que chegam a atingir os 100  $\mu\text{m}$ .

---

<sup>1</sup> Esta informação pode ainda ser utilizada para normalização dos valores obtidos por PIXE [Alves 2003].

<sup>2</sup> Irradiação nas melhores condições de copolimerização: irradiação na ausência de ar;  $DD = 0,3\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $[\text{HEMA}] = 15\% \text{ V/V}$ .



**Figura 5.39:** Mapas de RBS (Carbono), PIXE (Cálcio), STIM e STIM com tratamento estatístico<sup>1</sup>, do filme PE-*g*-HEMA com 237% de enxerto, obtido com 25 horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 7,5$  kGy). Mapas com dimensões de  $530 \times 530 \mu\text{m}^2$ .

Contudo, os dados não são suficientemente elucidativos de forma a permitirem uma interpretação imediata da estrutura destas zonas. As interpretações mais aceitáveis, numa primeira abordagem, parecem ser a de essas zonas corresponderem a locais na superfície da matriz onde: *i*) ou já existiam aglomerados de impurezas de muito pequena dimensão (*vd.* Figura 5.44), sobre os quais foi depositado material durante o enxerto; *ii*) ou, durante o processo de copolimerização a malha polimérica em formação, por apresentar um menor índice de reticulação ou um maior espaçamento, facilitou o aprisionamento de maior quantidade de impurezas, sobre as quais ocorreu o crescimento de novas cadeias poliméricas, consolidando o seu enclausuramento. O facto de os dados experimentais não indicarem tratar-se apenas de contaminação superficial nestes nódulos, sustenta estas interpretações.

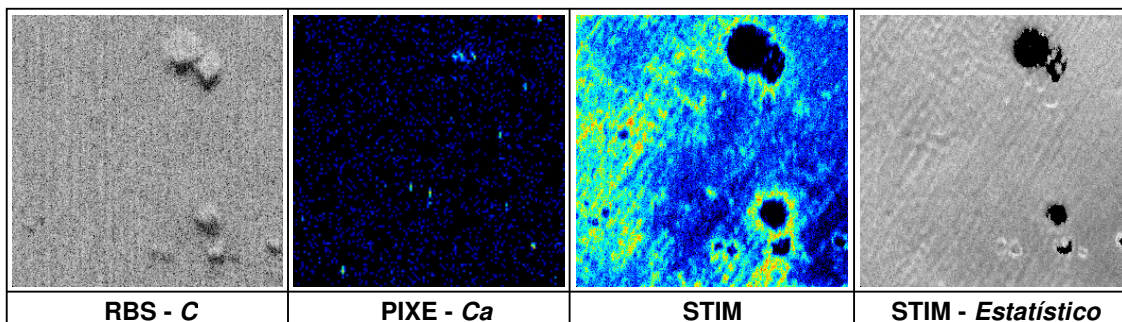
São também visíveis zonas lineares que poderão corresponder a vincos originados na matriz durante a sua montagem nas molduras para irradiação.

O filme PE-*g*-HEMA com um grau de enxerto de 403%, obtido com trinta horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 9,0$  kGy), apresenta algumas semelhanças com a amostra anterior, em particular as zonas extensas com acréscimo de densidade/espessura, como se pode observar na Figura 5.40.

A comparação dos espectros de STIM das duas amostras mostrou que este filme é, em média, mais espesso que o anterior. Por outro lado, a distribuição mais homogénea das impurezas, revelada pelos mapas de PIXE, mostrou de forma mais evidente que as zonas com maior densidade/espessura, não resultam directamente da existência de uma maior

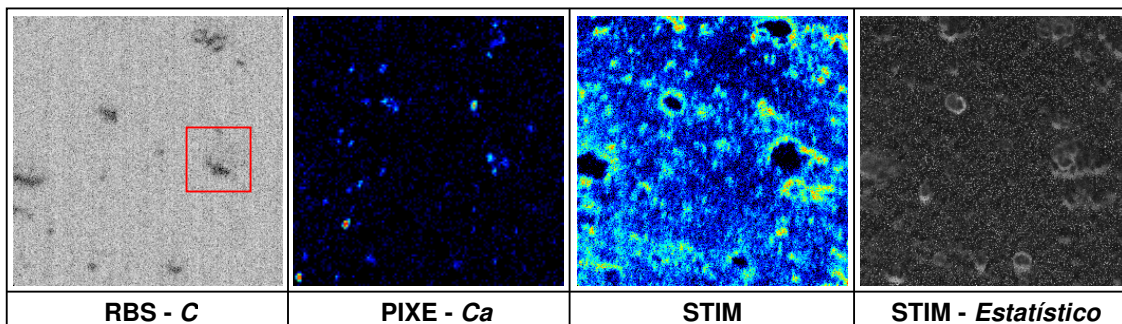
<sup>1</sup> Interquartil dos valores de energia por pixel registados.

concentração de impurezas nestes locais. É de facto o material que é mais espesso nessas zonas, formando saliências na superfície.



**Figura 5.40:** Mapas de RBS (Carbono), PIXE (Cálcio), STIM e STIM com tratamento estatístico, do filme PE-*g*-HEMA com 403% de enxerto, obtido com 30 horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 9,0$  kGy) Mapas com dimensões de  $530 \times 530 \mu\text{m}^2$ .

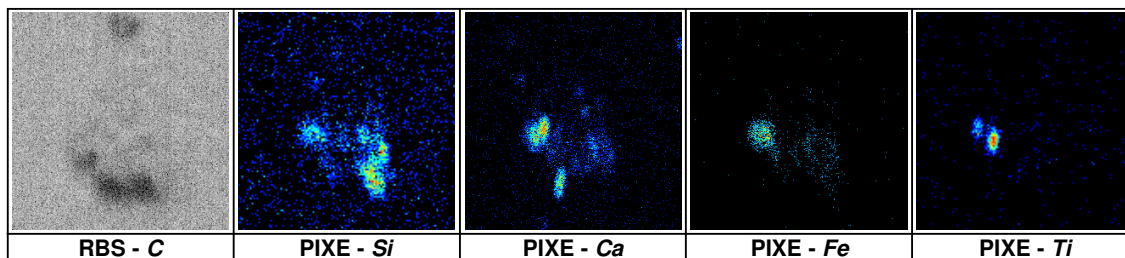
Os mapas relativos ao filme copolimérico com um rendimento de enxerto de 166% obtido com trinta e cinco horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 10,5$  kGy), encontram-se na Figura 5.41. Esta amostra apresenta uma superfície com maior número de irregularidades embora com menor espessura que as duas amostras anteriores. Na área explorada as impurezas aparecem novamente distribuídas em pequenos aglomerados.



**Figura 5.41:** Mapas de RBS (Carbono), PIXE (Cálcio), STIM e STIM com tratamento estatístico, do filme PE-*g*-HEMA com 166% de enxerto, obtido com 35 horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 10,5$  kGy) Mapas com dimensões de  $530 \times 530 \mu\text{m}^2$ . (A região demarcada na imagem de RBS corresponde à região de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  apresentada na Figura 5.42).

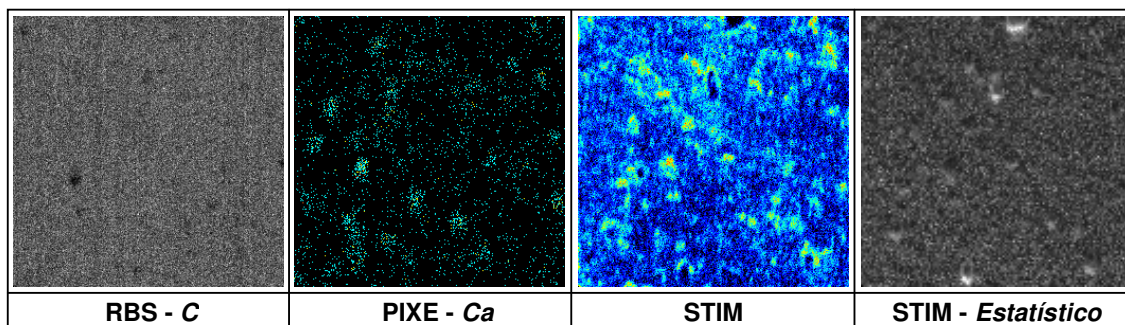
Na tentativa de obter mais alguma informação sobre estes pequenos aglomerados de impurezas, efectuou-se um varrimento de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  sobre um dos nódulos superficiais. Os mapas referentes a este ensaio (*vd.* Figura 5.42) mostram que, apesar das impurezas

detectadas estarem preferencialmente concentradas nas zonas em que o filme apresenta saliências, a distribuição elementar não é homogênea, indiciando a existência de várias fontes de contaminação em diferentes fases do processamento do material.



**Figura 5.42:** Mapas de RBS (Carbono) e de PIXE de algumas impurezas (Silício, Cálcio, Ferro e Titânio) detectadas no filme com 166% de enxerto (35 horas de irradiação;  $D_{\text{abs}} = 10,5$  kGy). Mapas com dimensões de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ .

Mapas obtidos para o filme copolimérico com 163% de enxerto obtido com quarenta horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 12,0$  kGy) são apresentados na Figura 5.43. Os dados de STIM revelaram uma amostra com uma espessura próxima da do filme com 166% de enxerto, com elevada densidade de heterogeneidades superficiais, enquanto os mapas de PIXE não evidenciaram distribuição preferencial de impurezas.



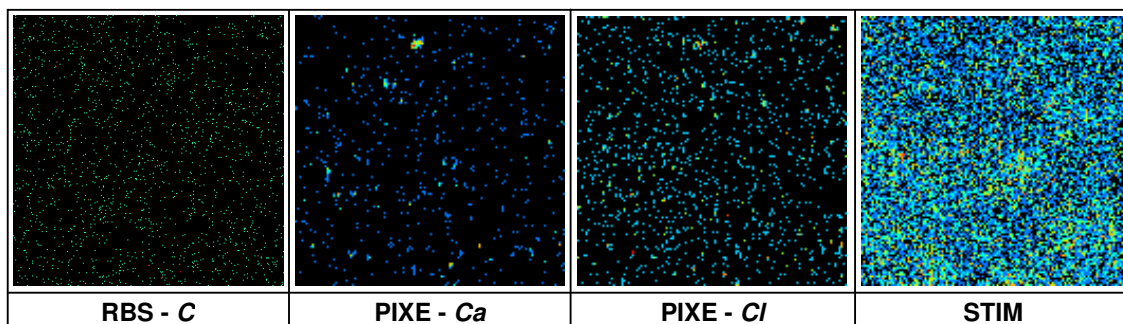
**Figura 5.43:** Mapas de RBS (Carbono), PIXE (Cálcio), STIM e STIM com tratamento estatístico, do filme PE-*g*-HEMA com 163% de enxerto, obtido com 40 horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 12,0$  kGy). Mapas com dimensões de  $530 \times 530 \mu\text{m}^2$ .

Da comparação entre o mapa de RBS para o carbono e os de STIM resultam alguns casos ambíguos. Por um lado temos os mapas de STIM que mostram a existência de um grande número de nódulos superficiais, os quais deveriam corresponder a zonas de maior espessura/densidade. Contudo, comparando com o mapa do carbono de RBS, alguns desses

pontos parecem ter menos carbono, facto que é incoerente. No entanto, uma análise mais cuidada mostra que os pontos escuros no mapa do carbono não são exactamente coincidentes em posição com os nódulos nos mapas de STIM. O mais provável é que os pontos escuros no mapa de RBS para o carbono sejam zonas de “sombra” provocadas por saliências na amostra não totalmente perceptíveis, resultantes da posição do detector relativamente à direcção do feixe incidente ( $140^\circ$ ).

A análise da matriz dos filmes copoliméricos, filme *Fibope*, mostrou tratar-se de uma amostra muito menos espessa que todos os outros filmes analisados e com uma distribuição de impurezas, ainda que com alguma agregação, razoavelmente homogénea, como se pode verificar nos mapas da Figura 5.44.

A má resolução dos mapas de RBS, resultante de uma estatística de contagens insuficiente, não permitiu obter qualquer informação sobre a topografia da amostra, pelo que o mapa do carbono é apresentado somente a título ilustrativo.

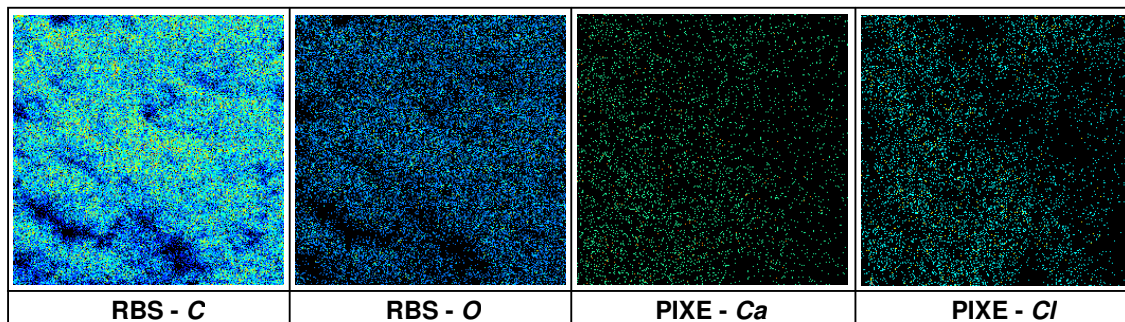


**Figura 5.44:** Mapas de RBS (Carbono), PIXE (Cálcio e Cloro) e STIM do filme matriz de LDPE (limpo) não irradiado. Mapas com dimensões de  $530 \times 530 \mu\text{m}^2$ .

Da irradiação do poli(HEMA) com o feixe de prótons resultaram somente mapas de RBS e de PIXE, uma vez que a espessura dos grânulos de poli(HEMA) analisados impediu a obtenção de mapas de STIM. Na Figura 5.45 são apresentados alguns dos mapas obtidos para esta amostra.

Os mapas de RBS mostram, como era esperado, uma distribuição homogénea do carbono e oxigénio no material, observando-se contudo, algumas zonas de maior densidade. Estas zonas de maior densidade poderão corresponder a locais onde os processos induzidos pela radiação gama, homopolimerização e reticulação, ocorreram em maior extensão. A experiência adquirida com estes materiais mostrou que quando estes processos ocorrem durante a polimerização, é usual

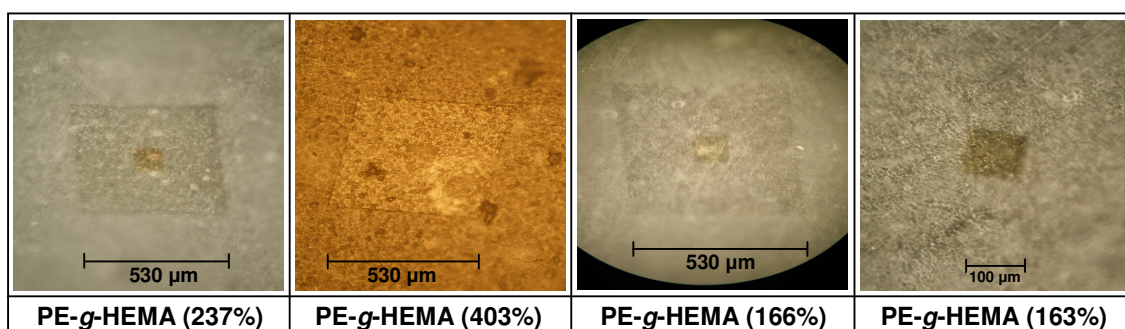
surgirem regiões no material com extensos agregados de matéria que se depositam sob a forma de “placas”, originando uma superfície irregular mas com “contornos suavizados”. Este facto parece ser igualmente evidenciado, ainda que com pouca resolução, pelos mapas de RBS.



**Figura 5.45:** Mapas de RBS (Carbono e Oxigénio) e PIXE (Cálcio e Cloro) do poli(HEMA) preparado por irradiação ( $D_{abs}= 9,0$  kGy). Mapas com dimensões de  $530 \times 530 \mu\text{m}^2$ .

Os mapas elementares obtidos por PIXE do cálcio e cloro, dois dos elementos detectados em maior concentração, mostram a existência de uma correlação entre as zonas mais contaminadas e as de maior densidade reveladas por espectrometria de RBS. Observam-se também regiões praticamente limpas de impurezas.

A Figura 5.46 mostra imagens fotográficas de algumas das amostras analisadas na microsonda nuclear, obtidas após varrimento com o feixe de prótons. São visíveis as áreas de incidência do feixe ( $530 \times 530 \mu\text{m}^2$  e  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) sobre a superfície dos filmes.



**Figura 5.46:** Micrografias<sup>1</sup> das áreas de varrimento com o feixe de prótons na microsonda nuclear sobre filmes PE-g-HEMA.

<sup>1</sup> Realizadas em microscópio óptico *Olympus BX60M*, com câmara fotográfica digital *Olympus Camedia 4040 zoom* (4.1 megapixel).

Em síntese, o conjunto de resultados obtidos confirma a evolução da espessura dos novos filmes como função do respectivo grau de enxerto. Contudo, a espessura/densidade dos filmes copoliméricos, ao contrário do observado com a matriz *Fibope*, não é uniforme, devido à presença de inúmeras saliências superficiais. Por outro lado, embora em alguns casos se tenha observado coincidência entre as zonas mais contaminadas e as de maior densidade, as impurezas não parecem desempenhar um papel importante na alteração da densidade do material, uma vez que a correlação espacial entre os vários aglomerados de impurezas observados e as zonas de maior contraste nos mapas de STIM (indicadoras de maior densidade), não é evidente em todas as amostras analisadas.

A distribuição aleatória e não homogênea das diferentes impurezas nos filmes copoliméricos, aponta para a existência de diversas fontes de contaminação nas diferentes etapas da sua preparação. De acordo com os resultados, parece bastante provável que esta contaminação “faseada” ocorra em simultâneo com os mecanismos sugeridos de aglomeração/aprisionamento de impurezas durante a reacção de copolimerização.

Relativamente à análise quantitativa das amostras efectuada a partir dos espectros de PIXE, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.24. Salienta-se o facto de as restantes amostras de filmes PE-*g*-HEMA analisados terem apresentado uma distribuição elementar idêntica em cada grupo de amostras, com uma variação média de concentrações de  $\pm 24\%$ .

**Tabela 5.24:** Valores médios de concentração de impurezas nas amostras analisadas por microsonda nuclear ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

MATERIAL		ELEMENTO CONTAMINANTE								
		Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zn
Matriz LDPE		324±84	72±27	–	236±12	77±9	148±7	–	7±4	–
Poli(HEMA)		–	–	–	21±2	17±1	22±1	–	–	23±2
Filmes PE- <i>g</i> -HEMA	25h, 237%	323±32	–	–	22±3	7±2	159±2	–	–	17±2
	30h, 403%	394±39	–	16±5	171±3	18±2	20±2	–	2±1	51±4
	35h, 166%	752±30	–	–	71±3	31±2	56±1	–	18±1	21±2
	40h, 163%	528±37	–	–	25±3	5±2	56±2	2±1	–	19±2

Os resultados mostram a existência de contaminações traço (Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe e Zn) na matriz de LDPE (filme), poli(HEMA) e nos filmes copoliméricos preparados, embora as suas concentrações não apresentem risco toxicológico humano [Seiler *et al.*, 1994; Hodgson, 2004; Lauwerys, 1993; Klaassen *et al.*, 1986, Fosmire, 1990]. As concentrações encontradas são da ordem dos ppm ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), tendo-se observado uma redução na concentração de Cl, K e Ca em todos os filmes (excepto no filme com um enxerto de 237%, relativamente ao Ca), comparativamente às concentrações encontradas na matriz de LDPE. O filme de LDPE é tomado como referência atendendo à reduzida contaminação do poli(HEMA).

P, Cl, K e Ca são elementos necessários na dieta humana em quantidades da ordem de 100 mg ou mais por dia [Hodgson, 2004]. O fósforo (P) só foi detectado no filme matriz ( $72\pm 27 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), e a concentração mais elevada de Cl, K e Ca encontrada nos filmes copoliméricos foi  $171\pm 3$ ,  $31\pm 2$  e  $159\pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Si, Fe e Zn são elementos que o corpo humano necessita em quantidades muito pequenas, geralmente inferiores a 100 mg/dia [Hodgson, 2004]. O silício é não tóxico como elemento e em todas as suas formas naturais, nomeadamente a sílica e os silicatos, os quais são os mais abundantes. A única forma, medicamente reportada, em que o silício pode causar doenças é por inalação em grandes quantidades de sílica cristalina (dióxido de silício) em pó (*e.g.* mineiros, cortadores e polidores de pedra). Neste caso representa um grave perigo respiratório ( $DL_{50}(\text{oral}) = 3160 \text{ mg/kg } bw^1$ ), o qual resulta na maioria das situações num grande problema pulmonar designado por silicose [Lauwerys, 1983]. Dos filmes copoliméricos analisados, o mais contaminado com silício (amostra com 166% de enxerto), apresenta uma concentração de  $752\pm 30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Os seres humanos podem apresentar sintomas de intoxicação por ferro acima dos 20 mg/kg *bw*, e uma concentração de 60 mg/kg *bw* constitui uma dose letal [Klaassen *et al.*, 1986]. Contudo o filme mais contaminado em ferro (amostra com 166% de enxerto) exhibe uma concentração neste metal de apenas  $18\pm 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Nos materiais simples o zinco só foi detectado no poli(HEMA) com uma concentração de  $23\pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , enquanto que o filme copolimérico mais contaminado com este elemento (amostra com 403% de enxerto) apresenta uma concentração de  $51\pm 4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , encontrando-se descrito o aparecimento de evidências adversas na saúde em situações de ingestão de quantidades da ordem de 100-300 mg/dia [Fosmire, 1990].

---

<sup>1</sup> *bw*: *body weight* (peso corporal).

O enxofre elementar não é tóxico e é um dos componentes essenciais de todas as células vivas. É especialmente importante para os seres humanos devido ao seu papel no metabolismo das proteínas [Lauwerys, 1993]. Nestas amostras somente um filme copolimérico (amostra com 403% de enxerto) mostra uma contaminação de  $16 \pm 5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  em S, valor que pode ser negligenciado.

O titânio só foi detectado no filme com 163% de enxerto, com uma concentração de  $2 \pm 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . O Ti não é um metal tóxico e o corpo humano pode tolerá-lo em grandes doses, sendo um dos materiais de eleição para implantes corporais rígidos [Seiler *et al.*, 1994].

Os contaminantes presentes nos filmes PE-g-HEMA que não foram detectados na matriz de LDPE e no poli(HEMA), enxofre e titânio, foram identificados na listagem de impurezas do metanol (solvente do monómero), em concentrações de  $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Embora todas as impurezas encontradas nos novos filmes constituam contaminantes “naturais” dos seus reagentes de preparação<sup>1</sup>, há a considerar outras prováveis fontes de contaminação, nomeadamente através do contacto dos filmes com o material laboratorial e de apoio à sua preparação.

Observou-se também a existência de oscilações na concentração de alguns elementos identificados nos novos filmes, facto que no entanto não pode ser directamente relacionado com o grau de enxerto destes. Esta situação sugere que, durante o processo de enxerto, quantidades variáveis de algumas impurezas podem ficar aprisionadas na malha polimérica em formação, a qual acaba por efectivar o seu enclausuramento no novo material, independentemente do nível de enxerto final.

Esta interpretação reforça a validade dos mecanismos de aglomeração/aprisionamento de impurezas durante a reacção de copolimerização, propostos com base nos dados de STIM e RBS. Em consequência destes processos, a eficácia da etapa de purificação dos filmes copolímeros na remoção destas impurezas, irá depender da posição particular onde ocorre o aprisionamento e do ambiente específico da rede polimérica envolvente [Ferreira *et al.*, 2007].

Os dados de toxicidade elementar tomados como referência nesta discussão não fazem alusão específica à absorção de impurezas por contacto directo dos tecidos e fluidos humanos com os materiais. Todavia constituem uma boa referência para avaliação primária do risco toxicológico e do potencial citotóxico dos novos filmes, uma vez que, sendo a intoxicação

---

<sup>1</sup> Consultar ANEXO II com lista de contaminantes/concentrações dos solventes utilizados na preparação dos copolímeros PE-g-HEMA.

processo cumulativo, o factor de diferenciação será a cinética de absorção corporal dos contaminantes [Hodgson, 2004].

## 5.9 - MORFOLOGIA DOS FILMES COPOLIMÉRICOS

A análise morfológica dos filmes copoliméricos foi realizada recorrendo à informação obtida com três técnicas de microscopia: microscopia óptica (MO), microscopia de força atómica (AFM) e microscopia electrónica de varrimento (SEM).

### *Microscopia óptica*

As imagens dos filmes copoliméricos observados de perfil (*vd.* Figura 5.47) mostram um material com uma estrutura tipo “sanduíche”, com a matriz de LDPE fixa entre duas “placas” de material enxertado. A consolidação da estrutura parece ser conseguida através da penetração das cadeias enxertadas no seio do filme de LDPE, facto que será em grande parte responsável pela coesão mecânica observada macroscopicamente nos filmes copoliméricos.

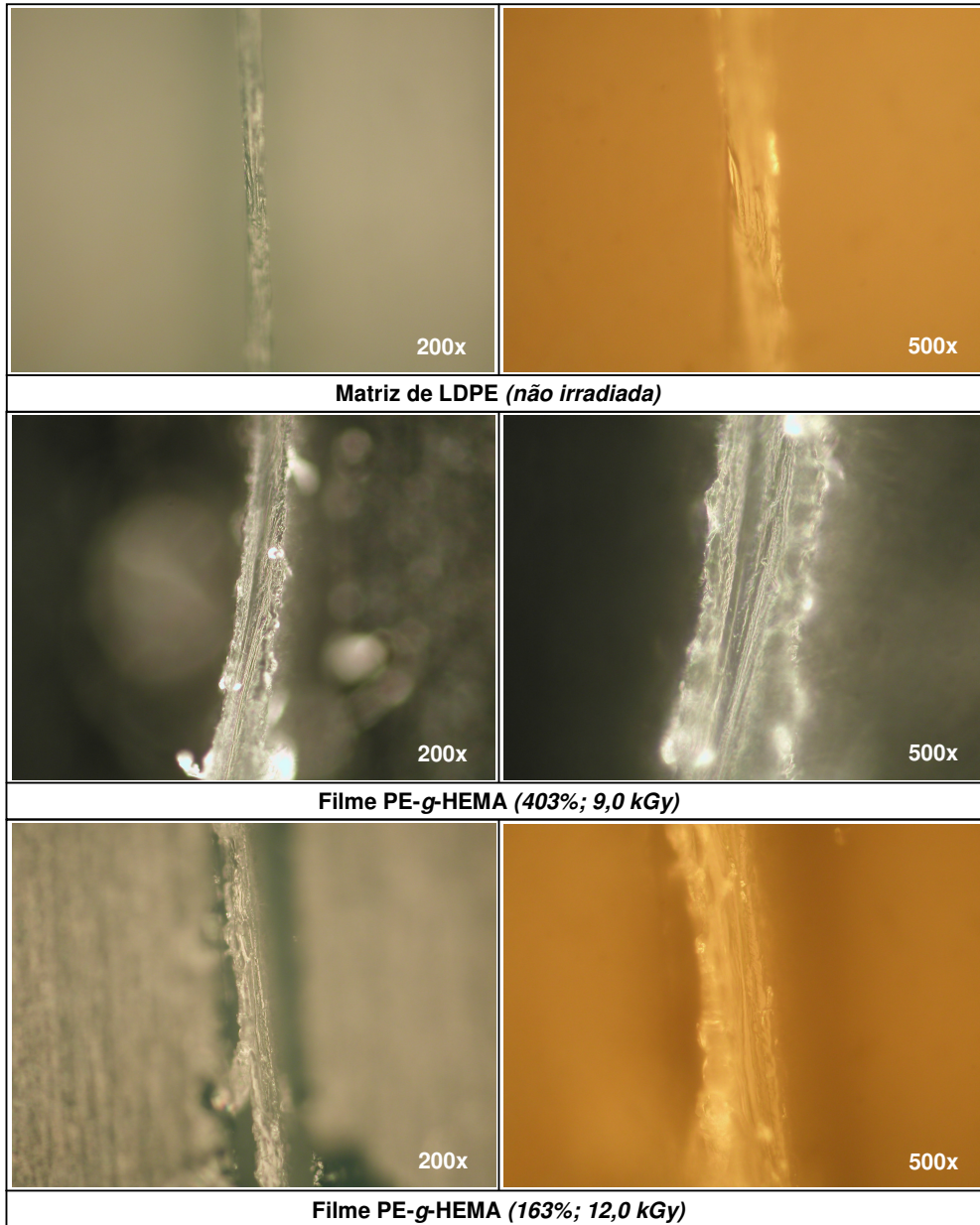
As imagens são ainda elucidativas quanto à existência de saliências na superfície das camadas exteriores do enxerto, as quais conferem alguma irregularidade na espessura dos novos filmes. Revelam no entanto a existência duma zona central, correspondente à matriz de LDPE, mais uniforme e sem alterações pronunciadas, comparativamente à matriz não irradiada. Este facto é mais um indício de que a estrutura inicial do filme de LDPE não sofre grandes alterações, em consequência da exposição à radiação gama e do enxerto de que foi suporte, conforme já verificado pelos dados de análise térmica.

### *Microscopia de força atómica*

A microscopia de força atómica (AFM) é uma técnica de microscopia com sonda de varrimento de elevada resolução, constituindo actualmente uma das ferramentas mais versáteis e conceituadas para visualização, medida e manipulação da matéria à escala nanométrica [Meyer *et al.*, 2004]. Em síntese, o seu funcionamento baseia-se na medida das deflexões de uma haste flexível<sup>1</sup>, submetida a uma pequena força constante, em cuja

---

<sup>1</sup> As hastes, com 100 a 200 µm de comprimento e ≈13 µm de espessura, são normalmente fabricadas em aço, silício, nitreto de silício ou em fósforo dopado com silício [Giessibl, 2003].



**Figura 5.47:** Micrografias da secção transversal da matriz de LDPE e de filmes copolímeros, obtidas por microscopia óptica.

extremidade livre está montada uma ponta fina<sup>1</sup> (sonda), durante o varrimento da superfície de uma amostra.

<sup>1</sup> As sondas têm uma geometria cônica ou piramidal e são fabricadas numa variedade de comprimentos (entre 2 e 25  $\mu\text{m}$ ) e materiais, dependendo da aplicação. Os principais materiais utilizados são o silício, nitreto de silício, cobalto, cobalto revestido com crómio e cobalto/crómio revestido com ferro [Giessibl, 2003].

As deflexões induzidas na haste são causadas por diferentes tipos de interações entre a ponta e a superfície da amostra. Dependendo da natureza da ponta e da amostra, estas interações podem incluir forças de *Van der Waals*, forças mecânicas de contacto, forças capilares e ainda forças electrostáticas e/ou magnéticas resultantes do tipo de ligação química na amostra [West, 2007]. Desta forma, o termo “microscopia” na designação da técnica não será o mais apropriado uma vez que implica “olhar”, enquanto que a informação é adquirida através do “sentir” da superfície do material com uma sonda mecânica.

Usualmente as deflexões são medidas a partir da reflexão de um laser projectado sobre o topo da extremidade livre da haste. Um quadrupolo de fotódodos detectores regista as reflexões, as quais são convertidas em valores de altura ( $z$ ) em cada ponto ( $x, y$ ) da área de varrimento pré-programada. O varrimento preciso da superfície dos materiais é assegurado por um conjunto de sensores piezoeléctricos, comandados electronicamente, que actuam sobre o conjunto haste/sonda.

Dependendo da natureza da amostra e da informação pretendida, o microscópio de força atómica pode operar de modo diferente. Os modos de operação para obtenção de imagens, também designados por modos de varrimento, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a superfície da amostra, e à forma de movimentação da haste durante o varrimento. Genericamente os modos de varrimento são divididos em modos estáticos (*Modo de contacto*) e modos dinâmicos (*Modo de contacto intermitente* e *Modo de não-contacto*) [Giessibl, 2003].

O modo de contacto intermitente (*Tapping mode*) é sem dúvida o modo de obtenção de imagens por AFM mais utilizado na caracterização de materiais poliméricos, sobretudo se estes possuírem uma superfície deformável e/ou se se apresentarem sob a forma de filmes finos [West, 2007].

No modo de contacto intermitente a haste oscila verticalmente próximo da sua frequência de ressonância, actuada por um elemento piezoeléctrico, com uma amplitude constante ( $>10$  nm). As forças de interacção entre a superfície do material e a sonda provocam uma diminuição da amplitude de oscilação com a maior proximidade da sonda à superfície. O sistema de detecção de altura por reflexão laser controla a altura da haste de forma a repor a sua amplitude de oscilação. Em cada ciclo de varrimento a ponta toca suavemente a superfície do material para ajuste dos parâmetros de altura. Esta aferição cíclica tem uma componente de atrito mínima e, por consequência, a redução do ruído nas imagens adquiridas [Giessibl, 2003; West, 2007].

Uma das grandes vantagens da AFM é a possibilidade de obter imagens de superfícies electricamente isolantes, ao ar ou mesmo em líquidos. Este facto torna a AFM extremamente interessante para aplicações na área da química e biologia [Giessibl, 2003]. Efectivamente a possibilidade de visualização directa de imagens a 2D e 3D da superfície de polímeros permitiu uma melhor compreensão dos efeitos induzidos neste tipo de materiais, em consequência das diferentes formas de processamento. Isto tudo de um modo expedito e sem grande dificuldade de preparação das amostras para análise.

A técnica é especialmente eficaz na determinação dos parâmetros de rugosidade superficial dos materiais. No caso de materiais com objectivos de utilização em aplicações biomédicas, nomeadamente em implantes, a presença de rugosidade superficial no material é um factor determinante para a sua biofixação. A rugosidade na superfície dos materiais implantáveis assegura uma boa ancoragem para adesão e proliferação celular, garantindo uma maior probabilidade de êxito na consolidação do implante [Burg *et al.*, 2000; Müller, 2000; Gomes *et al.*, 2000; Hutchens *et al.*, 2006].

Por conseguinte, além da análise morfológica por observação directa das projecções 3D, foram determinados parâmetros de rugosidade da superfície das amostras. Através do *software* de processamento de imagem e análise de dados residente do equipamento utilizado [Veeco, 2004b], foi calculada a rugosidade média ( $R_a$ ) e a rugosidade total ( $R_t$ ) das amostras.

A rugosidade média é definida como a média aritmética dos desvios em altura dos picos observados na área explorada, relativamente à altura da linha de perfil médio (obtida após nivelamento matemático da superfície da amostra). É o parâmetro mais usado para avaliação da rugosidade de um material, sendo especialmente útil para a detecção de variações no perfil total de altura característico de uma amostra. Matematicamente é expresso como:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i - \bar{Z}| \quad (5.10)$$

onde:

$n$  - Número de picos na área explorada;

$Z_i$  - Altura dos picos relativamente à linha de perfil médio, na área explorada;

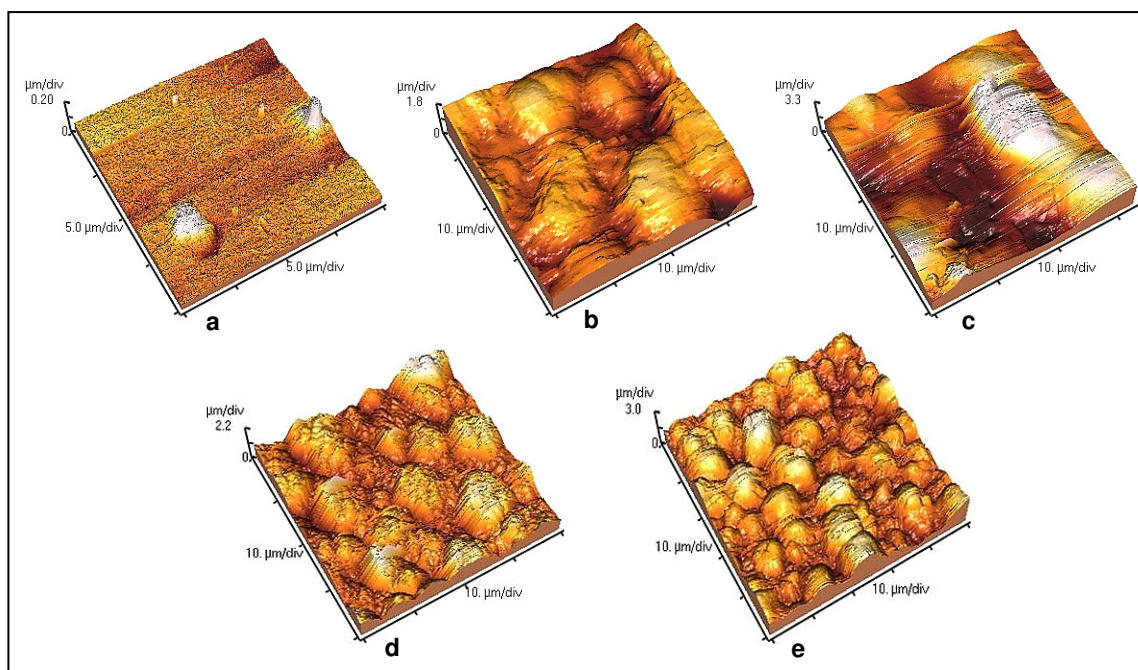
$\bar{Z}$  - Média aritmética da altura de todos os picos na área explorada, i.e.,

$$\bar{Z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i \quad (5.11)$$

A rugosidade total expressa a altura vertical entre o pico mais alto e a depressão (vale) mais profunda em cada perfil/área explorada. Matematicamente é expressa pela relação:

$$R_t = Z_{\max} - Z_{\min} \quad (5.12)$$

As micrografias de AFM apresentadas na Figura 5.48, representativas das amostras preparadas, mostram que, enquanto a matriz de LDPE apresenta uma superfície praticamente plana e lisa, os filmes preparados ostentam uma superfície rugosa. A estimativa da rugosidade total para a matriz de LDPE é de cerca de 5 nm (evidência de superfície nanoestruturada), e varia entre 7,56  $\mu\text{m}$  e 6,03  $\mu\text{m}$  nos filmes copoliméricos.

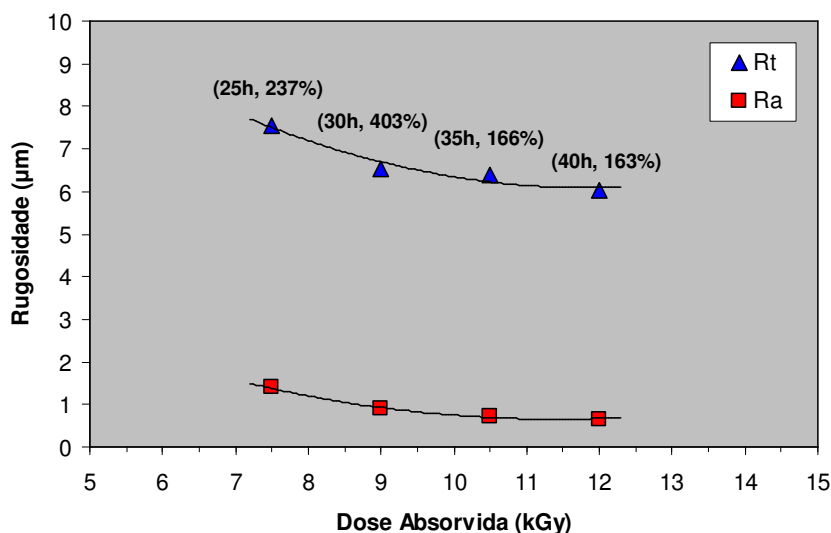


**Figura 5.48:** Projeções 3D da superfície dos filmes<sup>1</sup>. **(a)** Filme de LDPE (área de varrimento: 20×20  $\mu\text{m}$ ); **(b)** Filme PE-*g*-HEMA - 237%, 7,5 kGy (área de varrimento: 35×35  $\mu\text{m}$ ); **(c)** Filme PE-*g*-HEMA - 403%, 9,0 kGy (área de varrimento: 33×33  $\mu\text{m}$ ); **(d)** Filme PE-*g*-HEMA - 166%, 10,5 kGy (área de varrimento: 40×40  $\mu\text{m}$ ); **(e)** Filme PE-*g*-HEMA - 163%, 12,0 kGy (área de varrimento: 50×50  $\mu\text{m}$ ).

<sup>1</sup> As escalas foram adequadas à área de varrimento e à rugosidade observada nas amostras analisadas, de forma a magnificar a informação recolhida por AFM.

Os filmes com um grau de enxerto de 237% ( $D_{\text{abs}} = 7,5$  kGy) e 403% ( $D_{\text{abs}} = 9,0$  kGy) apresentam uma superfície com picos e vales extensos, cujas formas arredondam com o aumento da dose absorvida e conseqüentemente com o incremento de enxerto, indiciando a presença de uma camada de enxerto progressivamente mais densa. Em oposição, os filmes com um enxerto de 166% ( $D_{\text{abs}} = 10,5$  kGy) e 163% ( $D_{\text{abs}} = 12,5$  kGy) mostram uma superfície com picos e vales sucessivamente mais aguçados. Relativamente a estas duas amostras, observa-se ainda um aumento da densidade de picos acompanhada por uma maior homogeneidade estrutural, em função da dose absorvida.

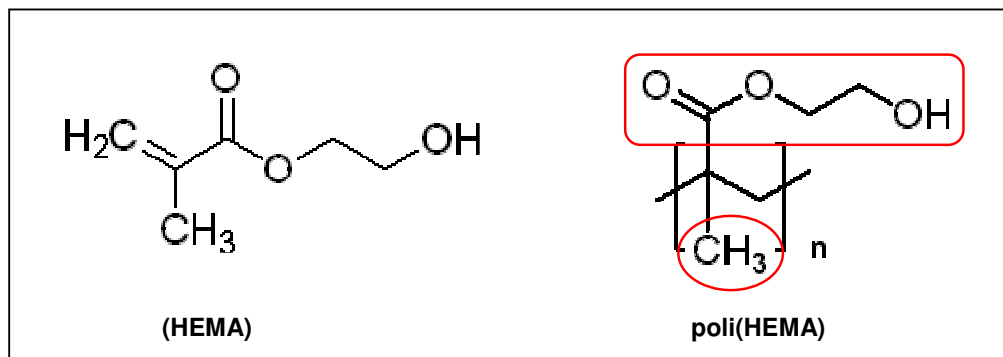
O gráfico da Figura 5.49 evidencia a diminuição da  $R_a$  e  $R_t$  com o aumento da dose absorvida no processo de preparação dos filmes copoliméricos.



**Figura 5.49:** Variação da rugosidade superficial nos filmes copoliméricos em função da dose total de radiação absorvida e correspondente rendimento de enxerto.

Nos estudos cinéticos da reacção de copolimerização de enxerto do HEMA sobre o LDPE observou-se que o rendimento de enxerto aumentava até um valor máximo, correspondente a uma determinada dose de radiação, após o qual começava a diminuir em função da dose total absorvida, ainda que a concentração de monómero disponível no meio reaccional fosse suficiente para dar continuidade à reacção de enxerto. A análise dos materiais preparados mostrou que nas amostras com maior rendimento de enxerto, existe um predomínio de cadeias longas de poli(HEMA) enxertadas sobre a superfície do LDPE. Os trabalhos de Güven [Güven, 1990] e de Davenas e seus colaboradores [Davenas *et al.*, 2002]

reportam que as longas cadeias de poli(HEMA), independentemente do grau de polimerização, mostram uma tendência crescente para sofrerem cisão com o aumento da dose absorvida, em consequência da presença de duas cadeias laterais ligadas a um carbono quaternário, por unidade monomérica, na cadeia principal do homopolímero.



**Figura 5.50:** Estrutura molecular do HEMA e poli(HEMA). As caixas a vermelho na estrutura do poli(HEMA) identificam as respectivas cadeias laterais por unidade monomérica no homopolímero.

Por conseguinte, o comportamento cinético observado e os dados de AFM parecem assim corroborar a hipótese anteriormente sugerida da existência de factores concorrentes para a diminuição acentuada do rendimento de enxerto com a dose total absorvida, uma vez atingido o rendimento máximo da reacção. Assim, além da aceleração das reacções de transferência de cadeia e de abstracção de hidrogénio (resultantes do efeito do solvente), responsáveis pela diminuição do rendimento da reacção com o aumento da dose total absorvida, parece evidente que para doses acima do rendimento de enxerto máximo, a radiação gama exerce um efeito destruidor sobre os ramos de poli(HEMA) enxertados [Ferreira *et al.*, 2005; 2007].

A avaliar pela morfologia revelada pelas imagens de AFM relativas aos filmes com 166% e 163% de enxerto (*vd.* Figura 5.48 (d) e (e)), este efeito parcialmente destrutivo, dominante sobre o processo de ligação de cadeias, funciona como uma ferramenta abrasiva, dando origem a um filme mais fino com uma superfície rugosa progressivamente mais homogénea. A radiação gama actua desta forma como fonte energética para iniciação do processo de copolimerização de enxerto e como instrumento de modelagem da superfície, permitindo a adequação da rugosidade superficial do material para aplicações específicas.

Contudo, estes resultados diferem parcialmente do comportamento reportado na literatura e tomado como referência, sobre o efeito do incremento de dose absorvida na morfologia superficial dos polímeros. Güven e seus colaboradores [Güven *et al.*, 1997], pioneiros na utilização da microscopia de força atômica na avaliação das alterações topológicas e morfológicas da superfície de polímeros por efeito da radiação gama, observou que, em estudos realizados sobre filmes de polietileno e de policarbonato irradiados até 500 kGy com um débito de dose de  $6 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ , a rugosidade aumentava de forma contínua com a dose total absorvida. Este aumento de rugosidade ocorria predominantemente através do aparecimento de um maior número de picos, em detrimento do número de cavidades abertas sobre a superfície do material. A explicação proposta para este processo considerou a libertação dos gases provenientes da radiólise destes polímeros, principalmente o hidrogénio, como principal responsável pelo aparecimento das protuberâncias superficiais irregulares. Durante o processo de libertação, os gases gerados no interior dos polímeros forçariam a superfície dos materiais deformando-a de forma mais ou menos marcada.

Em simultâneo, e dependendo do grau de cristalinidade do polímero, o aumento da rugosidade do material poderia ainda ter origem nas deformações das subunidades cristalinas das regiões mais ordenadas do material, procedentes da reticulação induzida pela radiação [Grubb *et al.*, 1972a; 1972b].

Embora não sejam apresentados outros resultados, é de esperar que os filmes copoliméricos preparados exibam um aumento da rugosidade com a dose absorvida, até um determinado nível de enxerto. Durante esta fase da reacção é muito provável que a aglomeração de material enxertado ocorra preferencialmente sobre protuberâncias que comecem a surgir sobre a superfície da matriz de LDPE, por efeito da radiação gama. Com o aumento da dose absorvida a cisão das cadeias de poli(HEMA) toma a primazia dos processos induzidos pela irradiação, provocando o desgaste da superfície e a diminuição da rugosidade.

No entanto, a maior densidade de picos observada no filme copolimérico com maior dose absorvida (12,0 kGy), num primeiro olhar poderia sugerir que a libertação de gases continuaria a decorrer em simultâneo com o processo de “abrasão”. Porém, a perda de cristalinidade observada nos filmes PE-g-HEMA relativamente à matriz de LDPE, não é indicadora de um elevado índice de degradação no material por efeito radiolítico, o qual poderia justificar a libertação de um volume de gases maior, facto que estaria na origem do aparecimento de tão grande número de picos no filme com maior dose absorvida.

Portanto, a redução da espessura da camada enxertada e respectiva rugosidade, sem alteração substancial do perfil de estabilidade termodinâmico dos novos filmes, em função da dose absorvida, validam a sugestão feita sobre o papel protector das cadeias de poli(HEMA) enxertadas sobre a matriz do copolímero. Ao actuarem como um escudo protector do esqueleto de LDPE, previnem danos mais severos na estrutura central do novo material, os quais poderiam sobrevir com o aumento da dose total de radiação absorvida. Esta protecção da identidade estrutural do polietileno é conseguida à custa do desgaste da camada enxertada e conseqüente redução da sua rugosidade<sup>1</sup>.

A rugosidade observada nos filmes copoliméricos torna-os muito interessantes e promissores para bioaplicações. Picos e vales definem o que se considera uma superfície adequada para bio-interacção de adesão e/ou proliferação celular, e para imobilização física ou química de biomoléculas activas (enzimas, fármacos, agentes tromboresistentes, etc.) [Burg *et al.*, 2000; Benson, 2002].

Amostras granulares deste copolímero, com rendimentos de enxerto entre 90% e 120%, preparadas nos estudos preliminares com o par reaccional LDPE/HEMA, foram utilizados com êxito como suportes para imobilização de lipase fúngica de *Mucor miehei*. A preparação lipolítica resultante foi testada como biocatalisador de reacções de hidrólise de gorduras e de síntese de ésteres de ácidos carboxílicos e na interesterificação de triglecéridos [Rocha, 1996]. No caso da síntese directa do oleato de n-octilo a partir de ácido oleico e octanol, na ausência de solventes orgânicos adicionais, reacção usada como modelo, obtiveram-se rendimentos de síntese entre 75% e 84%, dependendo do grau de enxerto do suporte, para tempos de reacção de 10 horas [Ferreira *et al.*, 1998]. Os resultados então obtidos foram extremamente promissores quanto ao uso deste copolímero para ligação covalente de lipases.

### ***Microscopia electrónica de varrimento***

A capacidade da microscopia electrónica de varrimento (SEM) produzir imagens de alta resolução com boa profundidade de campo, conferindo-lhe uma aparência tridimensional com

---

<sup>1</sup> Estes resultados e respectiva análise foram oportunamente discutidos com sucesso com dois peritos nesta área, Prof. Olgun Güven (Depto. Química da Universidade de Hacettepe, Ankara, Turquia) e Prof. Roberto Benson (Depto. Ciência de Materiais e Engenharia da Universidade de Tennessee, Tennessee, EUA), e reportados em publicações em revistas internacionais com arbitragem científica [Ferreira *et al.*, 2005; 2006; 2007].

elevada resolução espacial, torna-a uma técnica poderosa para análise e caracterização morfológica da microestrutura superficial dos materiais.

Na Figura 5.51 apresentam-se algumas das micrografias obtidas por SEM da superfície dos filmes analisados. As micrografias electrónicas obtidas confirmam os resultados obtidos por AFM: a planura da superfície do filme de LDPE e a estrutura porosa resultante do processo de enxerto nos filmes copoliméricos.

Nas imagens dos filmes copoliméricos observa-se a existência, a diferentes níveis de profundidade, de blocos (agregados) de material enxertado com uma forma arredondada, ligados por filamentos de diferente espessura, formando uma rede porosa tridimensional. A espessura dos filamentos ligantes mostra-se dependente da dose de radiação de preparação (ou do grau de enxerto), e acompanha a evolução cinética já anteriormente discutida: aumenta até um determinado valor de dose, a partir do qual diminuiu com o aumento da dose total absorvida.

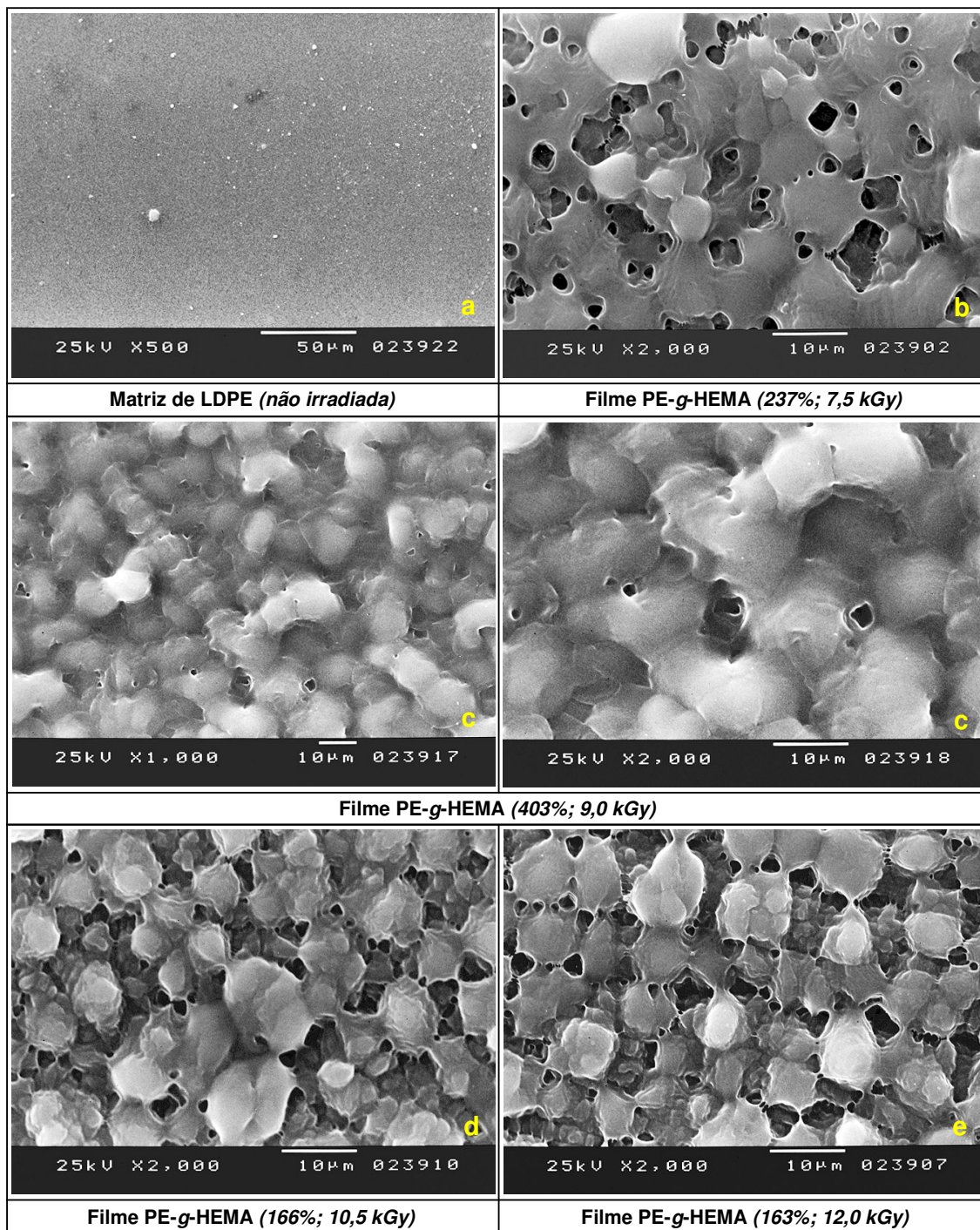
Enquanto os filmes com menor rendimento de enxerto apresentam à superfície poros grandes, os quais permitem um bom acesso ao interior da camada enxertada, o filme com maior grau de enxerto exhibe uma superfície com poros de menores dimensões e parcialmente obstruídos pelos densos agregados poliméricos.

As imagens relativas ao filme com 403% de enxerto ( $D_{\text{abs}} = 9,0$  kGy) sugerem que este sofreu um processo de aglutinação dos poros como resultado do elevado rendimento de enxerto. Este processo conduz ao bloqueamento parcial da estrutura porosa superficial, com a consequente redução da capacidade de hidratação do filme. De facto, os estudos de hidratação mostraram que a capacidade de hidratação máxima ( $\approx 95\%$ ) não estava associada aos filmes com maior rendimento de enxerto, mas sim a filmes com um grau de enxerto de  $\approx 230\text{-}250\%$  ( $D_{\text{abs}} = 6,0\text{-}7,5$  kGy)<sup>1</sup>. O filme com 403% de enxerto só atinge um nível de hidratação de 45%. Enquanto os filmes com 166% e 163% de enxerto, a que correspondem doses absorvidas de 10,5 kGy e 12,0 kGy, respectivamente, revelaram capacidades de hidratação de 25% e 20% respectivamente.

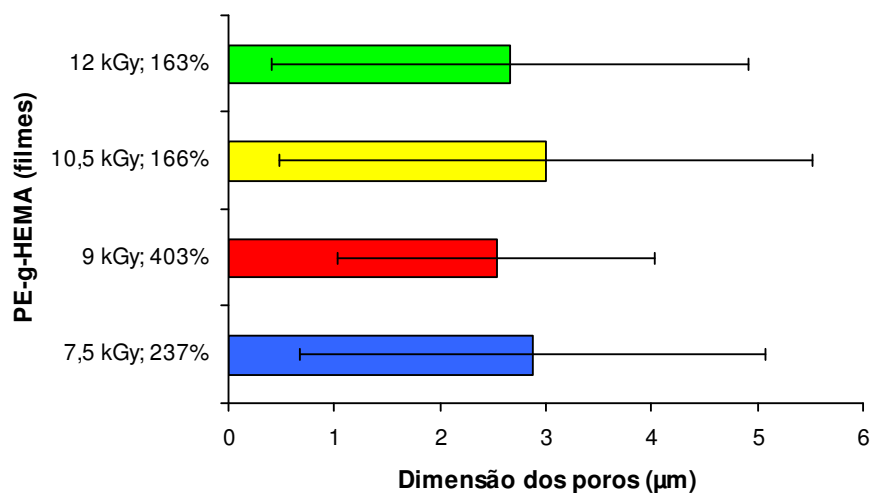
A distribuição da dimensão dos poros e respectivo valor médio encontrados nos filmes analisados (*vd.* Figura 5.52), é concordante com o comportamento hidrófilo observado experimentalmente e acima descrito. Verifica-se que o filme com maior rendimento de enxerto apresenta os valores de porosidade mais baixos.

---

<sup>1</sup> Filmes copoliméricos obtidos na fase de optimização do respectivo processo de preparação.



**Figura 5.51:** Micrografias obtidas por microscopia electrónica de varrimento da superfície da matriz de LDPE e dos filmes copoliméricos PE-g-HEMA; **a)** espessura da camada enxertada,  $e \approx 0 \mu\text{m}$ ; **b)**  $e \approx 30 \mu\text{m}$ ; **c)**  $e \approx 60 \mu\text{m}$ ; **d)**  $e \approx 20 \mu\text{m}$ ; **e)**  $e \approx 19 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.52:** Distribuição do tamanho médio dos poros nos filmes copoliméricos; (as barras representam o intervalo de dimensões observado em cada amostra).

Os filmes com enxertos de 166% e 163% exibem uma boa porosidade, próxima da do filme com 237% de enxerto ( $D_{\text{abs}} = 7,5$  kGy). Porém são menos espessos, em consequência do efeito destrutivo da irradiação gama, e como tal não têm capacidade estrutural para atingir o nível de hidratação dos filmes copoliméricos preparados com 20-25 horas de irradiação ( $D_{\text{abs}} = 6,0 - 7,5$  kGy).

Em suma, pode-se concluir que os rendimentos de enxerto mais elevados não favorecem as propriedades hidrófilas dos copolímeros PE-g-HEMA. O efeito “abrasivo” da radiação gama, para doses acima do rendimento de enxerto máximo, poderá funcionar de forma efectiva como instrumento modelador da superfície, adequando a sua funcionalidade a aplicações específicas.

## 5.10 - BIOCOMPATIBILIDADE DOS FILMES COPOLIMÉRICOS

A selecção de um material ou dispositivo para uso humano requer um programa de avaliação biológica que garanta o seu funcionamento seguro e como pretendido, durante o período de contacto com o corpo [ISO 10993-1, 2003].

Os principais problemas que sobrevêm da utilização de biomateriais em contacto com o sangue são a coagulação do sangue e a lise das células sanguíneas (hemáceas). A avaliação destes factores é determinante na aprovação de um material para uso biomédico. Por este motivo, os testes de contacto com o sangue constituem os primeiros testes de biocompatibilidade dos materiais/dispositivos num programa estruturado de avaliação biológica.

Os estudos de hemocompatibilidade *in vitro* dos filmes PE-g-HEMA obtidos nas melhores condições cinéticas de preparação, realizados em conformidade com as normas ISO 10993-4 e ASTM F 756-00 [ISO 10993-4, 2002; ASTM F 756-00, 2000], pelo método da cianometahemoglobina [Dobrovolskaia and Neun, 2005], permitiram quantificar o grau de hemólise das células vermelhas do sangue quando em contacto com os filmes copoliméricos.



**Figura 5.53:** Amostras de filmes PE-g-HEMA durante o teste de hemólise: Tubo V: filme com 397% ( $t_{\text{irrad}}= 30$  h); Tubo X: filme com 276% ( $t_{\text{irrad}}= 25$  h); Tubo Y: filme com 165% ( $t_{\text{irrad}}= 40$  h); Tubo Z: filme com 168% ( $t_{\text{irrad}}= 35$  h).

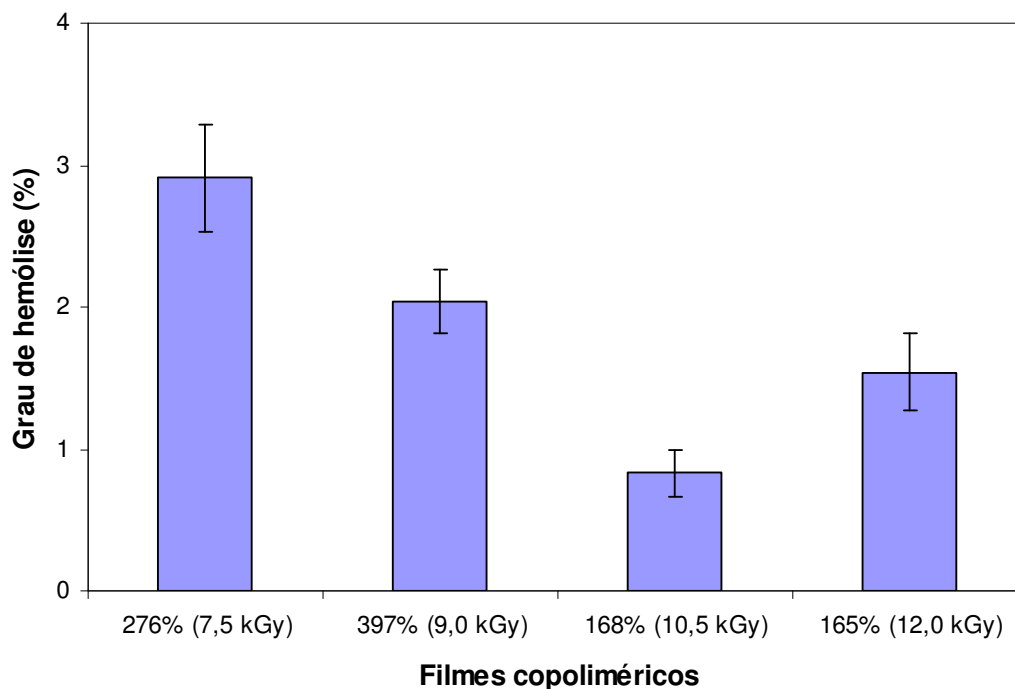
A determinação da concentração de hemoglobina de forma indirecta, através de um método que dá a concentração de cianometahemoglobina, justifica-se pela pouca estabilidade da hemoglobina, contrariamente à molécula de cianometahemoglobina. A cianometahemoglobina é, dos vários pigmentos derivados da hemoglobina, o mais estável (6 anos sem deterioração se

conservado refrigerado), e a sua concentração é proporcional à concentração de todas as formas de hemoglobina (oxihemoglobina, desoxihemoglobina, metahemoglobina e carbohemoglobina) [Assendelft *et al.*, 1996].

O grau, ou índice, de hemólise foi calculado de acordo com a expressão que a seguir se recorda:

$$HI = \% \text{ Hemólise} = \frac{[Hb]_{amostra} - [Hb]_{controle\ negativo}}{[Hb]_{controle\ positivo} - [Hb]_{controle\ negativo}} \times 100 \quad (5.13)$$

onde [Hb] corresponde à concentração de hemoglobina. A Figura 5.54 mostra os resultados obtidos com os filmes testados.



**Figura 5.54:** Grau de hemólise obtido para filmes PE-*g*-HEMA preparados com tempos de irradiação de 25, 30, 35 e 40 horas, nas condições cinéticas mais favoráveis (média  $\pm$  desvio padrão;  $n=3$ ).

De acordo com a norma ASTM F 756-00, os materiais podem ser classificados em função do seu índice hemolítico. Quando o valor deste parâmetro está entre 0 e 2%, o material é classificado como “não hemolítico”. Para valores entre 2 e 5%, o material é considerado como “ligeiramente hemolítico”. Quando um material induz valores de hemólise superiores a

5%, é classificado como “hemolítico”. Muito embora não seja possível definir uma escala universal de quantidade de hemólise “aceitável” ou “não aceitável”, por definição um material compatível com o sangue deve ser “não hemolítico” [ASTM F756-00, 2000].

Os resultados de hemólise obtidos revelaram que os filmes apresentam predominantemente, de acordo com os parâmetros acima referidos, um comportamento não hemolítico ( $HI \leq 2\%$ ). O filme com 276% de enxerto ( $D_{abs} = 7,5$  kGy) constitui a excepção, com um  $HI \approx 3\%$  e, portanto, ligeiramente hemolítico.

O comportamento ligeiramente hemolítico observado no filme com 276% de enxerto, poderá resultar da maior concentração em cálcio ( $159 \pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), detectada no grupo de amostras obtidas com vinte e cinco horas de irradiação ( $D_{abs} = 7,5$  kGy), comparativamente à dos restantes grupos de filmes (que variam entre  $20 \pm 2$  e  $56 \pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ; *vd.* Tabela 5.24). Uma concentração relativamente elevada em cálcio no meio exterior das células, pode induzir um desequilíbrio salino entre os meios intra e extracelular (aumento da pressão osmótica). Este factor constitui um risco acrescido para a manutenção da integridade estrutural e fisiológica das células em sistemas sem possibilidade de drenagem, como sucede nos testes *in vitro*. A continuidade temporal deste desequilíbrio resulta normalmente na destruição da membrana celular das células que, no caso dos glóbulos vermelhos, corresponde à hemólise [Smith *et al.*, 1983].

Outra possível justificação poderá estar relacionada com o nível de hidratação do filme aquando da realização dos testes. Um maior tempo de preparação da amostras pode ser suficiente para aumentar o nível de hidratação do filme por absorção da humidade atmosférica, processo que é potenciado pela presença de um “agente” higroscópico (cálcio), sendo conhecido o efeito hemolítico da água.

De qualquer forma, os bons resultados obtidos permitem-nos considerar que os filmes PE-g-HEMA preparados, constituem um material adequado para contacto directo com o sangue. Este facto, associado às boas propriedades morfológicas, estabilidade química e mecânica observadas nos filmes copoliméricos, acentuam as potencialidades de aplicação biomédica do material PE-g-HEMA.

Relativamente ao efeito trombogénico dos filmes, não se dispôs de resultados finais até à data de elaboração desta tese, motivo pelo qual os respectivos ensaios não foram mencionados nem descritos no Capítulo 4 (*Caracterização dos Materiais*). Contudo, os resultados preliminares, obtidos durante o processo de adequação e optimização do protocolo

experimental ao tipo e apresentação do material em teste [ISO 10993-4, 2002], são bastante promissores, uma vez que não foram observados, à escala macroscópica (“vista desarmada”), a formação de trombos sanguíneos sobre a superfície dos filmes copolímeros testados.

Apesar da citotoxicidade dos filmes copolímeros não ter sido avaliada por aplicação das metodologias conformes à norma ISO 10993-5 [ISO 10993-5, 1999], os resultados de contaminação inorgânica obtidos pelas técnicas de microsonda nuclear são também bastante promissores e, constituem uma referência importante na previsão do risco de toxicidade geral dos filmes. As concentrações elementares contaminantes encontradas, abaixo dos níveis (ppm) de toxicidade humana em todos os elementos detectados, sugerem que o material PE-*g*-HEMA apresenta um nível baixo de citotoxicidade.

---

## 5.11 - BIBLIOGRAFIA

ASTM F 756-00: Standard Practices for Assessment of Haemolytic Properties of Materials, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000.

ASTM F 756-00: Standard Practices for Assessment of Haemolytic Properties of Materials, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000.

Billmeyer, F.W., "Textbook of Polymer Science", 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1984.

Bovey, F.A., "The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers", Interscience Publishers, Inc., New York, 1958.

Braun, D., "Simple Methods for Identification of Plastics", Hanser Publishers, 2<sup>nd</sup> ed., München, 1986.

Breese, M.B.H, Jamieson, D.N. and King P.J.C., "Materials Analysis Using a Nuclear Microprobe", A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1996.

Burg, K.J.L., Porter, S., Kellam, J.F., Biomaterial developments for bone tissue engineering, *Biomaterials*, **21**, 2347-2359, 2000.

Burlant, W.J. and Hoffman, A.S., "Block and Graft Polymers", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.

Casimiro, M.H., Botelho, M.L., Leal, J.P. and Gil, M.H., Study on chemical, UV and gamma radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan, *Radiat. Phys. Chem.*, **72**, 731-735, 2005.

Chapiro, A., "Radiation Chemistry of Polymers Systems", High Polymers Series, Vol. XV, Interscience, New York, 1962.

Davenas, J., Stevenson, I., Celette, N., Cambon, S., Gardette, J.L., Rivaton, A., Vignoud, L., Stability of polymers under ionizing radiation: The many faces of radiation interactions with polymers, *Nucl. Instr. Meth.*, **191**, 653-661, 2002.

Dobrovolskaia, M.A., Neun, B.W., “Analysis of haemolytic properties of nanoparticles: NCL Method ITA-1 (version 1.0)”, Nanotechnology Characterization Laboratory – National Cancer Institute, Frederic, 2005.

Farah, K., Kuntz, F., Kadri, O. and Ghedira, L., Investigation of the effect of some irradiation parameters on the response of various types of dosimeters to electron Irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **71**, 337-341, 2004.

Fernandez, F.A., Brichard, B., Ooms, H. and Bergmans, F., Gamma dosimetry using Red 4034 Harwell dosimeters in mixed gamma-neutron environments, in *Proceedings of RADECS 2003: Radiation and its Effects on Components and Systems*, Noordwijk, 517-521, 2003.

Ferreira, L.M., Falcão, A.N., Gil, M.H., Elemental and topographic characterization of LDPE based copolymeric films obtained by gamma irradiation, *Nucl. Instr. Meth*, **265**, 193-197, 2007.

Ferreira, L.M., Falcão, A.N., Gil, M.H., Modification of LDPE molecular structure by gamma irradiation for bioapplications, *Nucl. Instr. Meth*, **236**, 513-520, 2005.

Ferreira, L.M., Falcão, A.N., Gil, M.H., New copolymeric films with enhanced hydrophilic properties prepared by gamma irradiation, *Mat. Sci. Forum*, **514-516**, 1034-1038, 2006.

Ferreira, L.M., Rocha, J.M.S., Andrade, M.E. and Gil, M.H., Preparation and characterization of polyethylene based graft copolymers. Applications in the immobilization of enzymes, *Radiat. Phys. Chem.*, **52** (1-6), 207-212, 1998.

- 
- Formosinho, S.J., “Fundamentos de Cinética Química”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.
- Fosmire, G.F., Zinc toxicity, *Am. J. Clin. Nutr.*, **51**, 225-227, 1990.
- Geetha, R., Torikai, A., Yoshida, S., Nagaya, S., Shirakawa, H. and Fueki, K., Radiation-induced degradation of polyethylene: Effect of processing and density on the chemical changes and mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability*, **23**, 91-98, 1988.
- Giessibl, F.J., Advances in atomic force microscopy, *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 949-983, 2003.
- Gil, M.H.M., Immobilisation of Proteins, Enzymes and Cells onto Graft Copolymeric Substrates, a thesis submitted in fulfilment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy, University of Leeds, 1983.
- Gil, V.M.S., Geraldês, C.F.G.C., “Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- Gomes, M.E., Reis, R.L., Cunha, A.M., Blitterswijk, C.A., Bruijn, J.D., Cytocompatibility and response of osteoblastic-like cells to starch-based polymers: effect of several additives and processing conditions, *Biomaterials*, **22**, 1911-1917, 2001.
- Grubb, D.T., Keller, A., Groves, G.W., Origin of contrast effects in the electron microscopy of polymers – I, *J. Mat. Sci.*, **7**, 131-134, 1972a.
- Grubb, D.T., Keller, A., Origin of contrast effects in the electron microscopy of polymers – II, *J. Mat. Sci.*, **7**, 822-835, 1972b.
- Güven, O., “Crosslinking and Scission in Polymers”, NATO ASI Series, Vol. 292, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.

Güven, O., Alacakir, A., Tan, E., An atomic force microscopy study of the surfaces of polyethylene and polycarbonate films irradiated with gamma rays, *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 165-170, 1997.

Hatakeyama, T., Quinn, F.X., “Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science”, John Wiley & Sons, Chichester, 1994.

Hodgson, E., “Textbook of Modern Toxicology”, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley Interscience – John Wiley and Sons Publications, New Jersey, 2004.

Hutchens, S.A., Benson, R.S., Evans, B.R., O’Neill, H.M., Rawn, C.J., Biomimetic synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite in a natural hydrogel, *Biomaterials*, **27**, 4661-4670, 2006.

ISO 10993-1 (International Standard): Biological evaluation of medical devices – Part 1: Evaluation and testing, 3<sup>rd</sup> edition, 2003.

ISO 10993-4 (International Standard): Biological evaluation of medical devices – Part 4: Selection of tests for interaction with blood, 2<sup>nd</sup> edition, 2002.

ISO 10993-5 (International Standard): Biological evaluation of medical devices – Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity, 2<sup>nd</sup> edition, 1999.

Klaassen, C.D., Amdur, M.O., Doull, J., “Toxicology – The Basic Science of Poisons”, 3<sup>rd</sup> ed., Macmillan Publishing Company, New York, 1986.

Lauwerys, R.R., Hoet, P., “Industrial Chemical Exposure – Guidelines for Biological Monitoring”, 2<sup>nd</sup> ed., Lewis Publishers, New York, 1993.

Makhlis, F.A., “Radiation Physics and Chemistry of Polymers”, a Halsted Press Book - John Wiley & Sons, Inc., Jerusalem, 1975.

- Mark, E.J., "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, New York, 1999.
- Meyer, E., Hug, H.J., Bennewitz, R., "Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip", Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
- Morrison, R., Boyd, R., "Química Orgânica", 8ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.
- Müller, C.A., Variação da osseointegração com a rugosidade dos implantes odontológicos, in *Proceedings of Simpósio Matéria 2000*, 74-79, Rio de Janeiro, 2000.
- Poly, L.H., Siqueira, A.P.L., Silva, M.G., Vargas, H. Sanches, R., Photothermal characterization of low density polyethylene food packages, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14** (1), 8-12, 2004.
- Rocha, J.M.S., Imobilização de lipase em suporte polimérico para biocatálise em meio orgânico, Tese de Doutorado em Engenharia Química, especialidade de Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 1996.
- Sadtler, "The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers", Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, 1980.
- Schurko, R., "Introductory Solid State NMR Notes", University of Windsor, Ontario, 2007.
- Seiler, H.G., Sigel, A., Sigel, H., "Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- Silverstein, R.M., Bassier, G.C. and Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
- Smith, E.L., Hill, R.L., Lehman, I.R., Lefkowitz, R.J., Handler, P. and White, A., "Principles of Biochemistry: General Aspects", 7<sup>th</sup> edition - International Student Edition, McGraw-Hill International Book Company, Tokyo, 1983.

Veeco, ProScan 1.8 - Image Processing and Data Analysis (*version 2.1.15*), Santa Barbara, 2004b.

Veeco, ProScan di - Data acquisition Software - CP II User guide, Santa Barbara, 2004a.

West, P.E., "Introduction to Atomic Force Microscopy - Theory, Practice, Applications", an AFM University Publication, Pacific Nanotechnology, Santa Clara, 2007.

Wunderlich, B., "Thermal Analysis", Academic Press, New York, 1990.