
CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Substâncias como o âmbar e a borracha natural são exemplos de polímeros que ocorrem naturalmente no meio ambiente, e que são utilizados pelo homem há milhares de anos. As primeiras civilizações mesoamericanas, particularmente os Olmecas e os Maias, foram talvez os verdadeiros pioneiros da química de polímeros, tendo descoberto métodos de tratamento e manipulação da borracha natural, os quais só viriam a ser reproduzidos milhares de anos mais tarde [Ronan, 1984; PolyScience, 2007].

No entanto, mesmo a milhares de anos de distância e apesar dos crescentes apelos ambientalistas, a nossa vida continua repleta e muito dependente destes materiais, sendo praticamente impossível imaginarmos o nosso dia-a-dia sem estes gigantes moleculares. Este facto é de tal forma evidente que, as palavras expressas por *Giulio Natta*¹, aquando da recepção do Prémio Nobel da Química em 1963, "...se a nossa era fosse denominada pelos materiais que a caracterizam, como o foram as Idades da Pedra e do Bronze do passado, esta seria a Idade dos Plásticos." [Pimentel, 1963], continuam a ser uma realidade. As novas exigências ambientais têm constituído inclusivamente um estímulo para a I&D de novas metodologias de preparação e reciclagem de materiais poliméricos, dando uma nova oportunidade a estes materiais na sua já longa história.

Esta realidade tem constituído um dos maiores desafios da ciência dos materiais, e os seus resultados, um dos pilares de desenvolvimento da Biotecnologia.

Assim, o objectivo que orientou os trabalhos descritos nesta tese foi a preparação, por irradiação gama a partir de uma fonte de Cobalto-60, de um material copolimérico polivalente, polietileno-*grafted*-metacrilato de 2-hidroxietilo (PE-*g*-HEMA), com propriedades adequadas (estruturais e de biocompatibilidade) a aplicações biomédicas e ambientais.

¹ Químico italiano, Prémio Nobel da Química em 1963, juntamente com Karl Ziegler, pelo trabalho desenvolvido com polímeros de elevado peso molecular.

1.1 - A CIÊNCIA DAS GRANDES MOLÉCULAS

Os primeiros trabalhos científicos em química de polímeros datam do século XIX, e envolveram a modificação de polímeros naturais. Os trabalhos conduzidos por *Henry Braconnot* (1832) e *Christian Schönbein* (1846) resultaram na descoberta da nitrocelulose, a qual, quando tratada com cânfora (terpenóide de fórmula $C_{10}H_{16}O$) dava origem ao material celulósido. Na década de 40 do século XIX, *Friedrich Ludersdorf* e *Nathaniel Hayward*, de forma independente descobriram que a adição de enxofre à borracha natural (polisopreno), ajudava a prevenir que esta se tornasse pegajosa. Em 1844 *Charles Goodyear* recebeu uma patente americana para o processo de vulcanização da borracha por adição de enxofre e tratamento térmico. No ano anterior, *Thomas Hancock* tinha conseguido uma patente para o mesmo processo no Reino Unido. O termo “polímero” (do Grego *polys* – muitos, e *meros* – partes, *i.e.*, formado por muitas partes), foi proposto por *Berzelius* em 1833 [Aubinault et Audebert, 1974].

Até ao princípio do século XX, este ramo emergente da ciência de materiais foi dando progressivamente os seus frutos, com a síntese e colocação no mercado de novos materiais, como foram [Polymer Science, 2007]:

- Acetato de celulose (irmãos *Camille* e *Henri Dreyfus*; Suíça, 1865)
- Viscose (início da produção industrial por *Hilairie de Chardonnet*; França, 1884)
- Bakelite, o primeiro polímero preparado somente com componentes sintéticos (*Leo Baekland*; EUA, 1907)
- Celofane (*Jacques E. Brandenberg*; Suíça, 1908),

Em 1922, os trabalhos do químico alemão *Hermann Staudinger* vieram esclarecer a incerteza teórica em que esta área do conhecimento da ciência se desenvolvia. No seu “*Modelo da Natureza Molecular de um Polímero*”, propôs que os polímeros consistiam em longas cadeias de átomos mantidos juntos por ligações covalentes. Para estas estruturas “gigantes” sugeriu o nome de *macromoléculas*. Até então, apesar dos grandes avanços na síntese de polímeros, a natureza da sua estrutura molecular não tinha sido ainda convenientemente entendida. Antes dos trabalhos de *Staudinger*, os polímeros eram analisados à luz da “*Teoria dos Agregados*” (*Thomas Graham*; Escócia, 1861). Segundo este modelo, os polímeros eram constituídos por agregados de pequenas moléculas (colóides), sem peso molecular definido, mantidas juntas por forças desconhecidas [Billmeyer, 1984].

A teoria proposta por *Staudinger* possibilitou finalmente compreender o estado físico de “borrachas”, “plásticos” e “fibras”. O caminho para a compreensão dos principais mecanismos de polimerização estava então traçado. No entanto, o seu trabalho só viria a ser universalmente reconhecido cerca de dez anos depois, tendo sido agraciado com o Prémio Nobel em 1953.

Com a Segunda Guerra Mundial, o fornecimento cada vez mais limitado de materiais naturais como a seda e o látex, forçaram o aumento da produção de substitutos sintéticos como a viscose e o neoprene. O resultado foi o estabelecimento de uma indústria com importância crescente baseada na produção de borrachas sintéticas, plásticos e fibras. Este processo, acompanhado de fortes programas de investigação em colaboração estreita com universidades e institutos de investigação, principalmente americanos e alemães, rapidamente deu resultados, com o desenvolvimento de polímeros avançados como o *Kevlar* e o *Teflon* [Billmeyer, 1984].

O reconhecimento de que os materiais sintéticos podiam apresentar melhores propriedades que os naturais, impeliram a sua expansão para aplicações completamente novas. Este processo foi acompanhado em paralelo por um aumento significativo em número e qualidade das técnicas de análise. A melhor compreensão do binómio estrutura/propriedades, implicou um esforço superiormente direccionado para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, para aplicações ainda mais específicas.

O desenvolvimento das técnicas nucleares que se seguiu após a Segunda Grande Guerra, veio renovar o horizonte de aplicações para os materiais poliméricos. O conhecimento dos processos associados à interacção da radiação com a matéria, permitiram o aperfeiçoamento de novas técnicas de síntese e/ou modificação destes materiais, como via alternativa, e com algumas vantagens acrescidas, à manipulação química tradicional.

O conjunto destes processos tecnológicos tem vindo a incluir aplicações com um interesse industrial e social crescente. Neste conjunto evidenciam-se as aplicações que envolvem a *degradação de cadeias poliméricas* (ajuste de distribuição de pesos moleculares, tratamento de resíduos poliméricos em sistemas de esgotos e lixeiras), *polimerização* (síntese de materiais poliméricos por métodos menos agressivos para o ambiente, com menor consumo de solventes orgânicos e catalisadores), *reticulação* (melhoria das propriedades mecânicas, e.g. efeito memória, resistência à temperatura) e a *copolimerização de enxerto*

(preparação de novos materiais com propriedades melhoradas e/ou polifuncionais) [Chapiro, 1990].

A transformação ou tratamento de polímeros por radiação de elevada energia adquiriu uma importância económica considerável, constituindo provavelmente "... a maior aplicação industrial da radiação" [McLaughlin *et al.*, 1989]. Entre as aplicações economicamente mais importantes salientam-se:

- Produção de pneus e componentes plásticos para automóveis,
- Revestimento de cabos e condutores eléctricos,
- Produção de tubagem plástica (condução de água quente), e outros materiais de construção (compósitos) [Makhlis, 1975],
- Produção de tubos ou mangas termo-retrácteis [Guizhi *et al.*, 1993],
- Modificação de fibras têxteis (impermeabilização, redução das cargas electrostáticas e retardamento de combustão) [Thalacker, 1990], e
- Síntese de novos filmes adsorventes para remoção de gases tóxicos [Okamoto *et al.*, 1990].

Em paralelo foi surgindo outro grupo de aplicações que, devido ao seu elevado potencial tecnológico, rapidamente cativou o interesse de investigadores e industriais. Este grupo é constituído maioritariamente por aplicações biotecnológicas de polímeros preparados por radiação. São exemplos destas aplicações, a consolidação de objectos de arte e de madeiras macias ou pouco densas, por impregnação com monómeros pós-irradiados [Shaudi, 1990; Sheik and Taromi, 1993], a preparação de membranas com capacidade filtrante selectiva para tratamentos de águas residuais [Omichi and Okamoto, 1987; Kim and Saito, 2000; Seko *et al.*, 2005] ou de membranas com elevada capacidade de retenção de líquidos para uso em produtos de higiene e beleza [Kiatkamjornwong *et al.*, 2000] e na agricultura [Chen *et al.*, 2004], e ainda a preparação de polímeros com hidrofiliçidade controlada para aplicações biomédicas [Kaetsu, 1993; 1996; Benson, 2002].

Relativamente à preparação de materiais poliméricos com hidrofiliçidade controlada, a técnica de *copolimerização de enxerto induzida por radiação* tem permitido obter excelentes resultados, constituindo a mais vasta e promissora área de I&D deste ramo da ciência dos materiais [Chapiro, 2002]. Esta técnica permite, por enxerto de cadeias apropriadas numa determinada base polimérica, modificar as propriedades físicas e químicas do polímero base,

adequando o conjunto a aplicações de elevada especificidade. Ao possibilitar a conjugação das propriedades da cadeia base (suporte mecânico do novo material) com as das cadeias enxertadas, pode ser considerada como uma técnica de preparação “sob medida” de novos materiais poliméricos. Como principais vantagens desta técnica salientam-se:

- i) A disponibilidade de diferentes fontes de radiação e o controlo do fluxo de energia de irradiação (fonte energética iniciadora das reacções) possibilitam o ajuste de parâmetros reaccionais como, a velocidade de iniciação e de propagação, assim como a extensão em profundidade da modificação pretendida;
- ii) Processo normalmente realizado à temperatura ambiente e que prescinde da utilização de catalisadores e, quase completamente, de solventes poluentes e/ou com elevado grau de toxicidade;
- iii) Elevados rendimentos reaccionais associados a operações de isolamento mais simples e eficazes;
- iv) Elevado grau de pureza e homogeneidade de propriedades do produto final;
- v) A obtenção de um produto final com melhores propriedades obtido por uma via menos poluente e com consideráveis economias de energia e de recursos.

Este conjunto de características, associadas à sustentabilidade já demonstrada pelas técnicas de radiação, permitem enquadrar a *copolimerização de enxerto induzida por radiação*, nas técnicas de *Química Verde* [Tundo and Anastas, 2000].

Alguns dos resultados mais significativos obtidos através desta técnica incluem uma nova geração de polímeros com óptimas prestações funcionais em sistemas de imobilização enzimática [Gil, 1983; Docters *et al.*, 1990; Rocha, 1996; Ferreira, 1998], libertação controlada de fármacos [Kaetsu, 1993], preparação de biosensores para uso clínico [Docters *et al.*, 1990; Brett *et al.*, 1992], e produção de materiais para aplicações biomédicas [Saraydin *et al.*, 2004].

O plano de trabalho desenvolvido no âmbito desta tese teve como objectivo a preparação de um novo material copolimérico de base polietileno, através da técnica de *copolimerização de enxerto induzida por radiação gama*. O novo material preparado, polietileno-*g*-metacrilato de 2-hidroxiétilo (PE-*g*-HEMA), pretendeu associar as propriedades físico-químicas e mecânicas do polietileno (PE), às propriedades hidrófilas e de biocompatibilidade do metacrilato de 2-hidroxiétilo (HEMA), de forma a obter um material com propriedades adequadas a bioaplicações.

Dada a natureza do trabalho apresentado, justifica-se assim a descrição, ainda que de uma forma sintética, da natureza, propriedades e medição da radiação ionizante, em especial da radiação gama, assim como dos mecanismos associados à sua interacção com a matéria, particularmente com os polímeros.

1.2 - RADIAÇÃO IONIZANTE: FONTES E PROPRIEDADES

O termo *radiação ionizante* ou *radiação de elevada energia* é utilizado, de uma forma geral, para designar a radiação electromagnética ou feixes de partículas acelerados (electrões, núcleos atómicos), os quais transportam energia suficiente para ionizar os átomos. A radiação ionizante inclui essencialmente as partículas α e β , feixes de electrões e a radiação X e γ [Chapiro, 1962; Makhlis, 1975].

O poder de penetração da radiação depende da sua natureza e da respectiva energia inicial, sendo o seu alcance, por ordem crescente: 1) partículas α ; 2) partículas β ; 3) radiação X e, 4) radiação γ . Outro factor condicionante do alcance de penetração da radiação é o tipo de material com o qual interacciona na sua trajectória, pelo que, mesmo que possuam a mesma energia, os diferentes tipos de radiação ionizante penetram a matéria com alcances diferentes [Bovey, 1958; McLaughlin *et al.*, 1989].

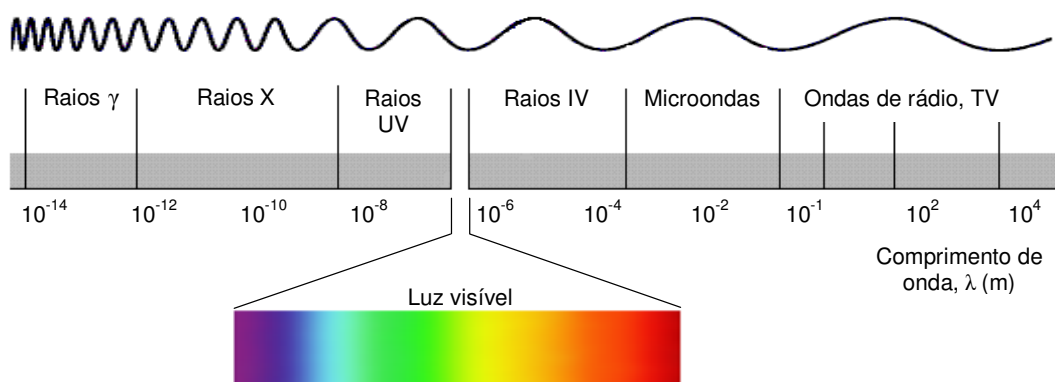


Figura 1.1: Espectro electromagnético (adaptado de [Bovey, 1958]).

A maioria dos estudos sobre a interacção da radiação ionizante com polímeros, com objectivos de preparação de novos materiais ou modificação das suas propriedades, tem sido realizada com feixes de electrões e com radiação γ .

A radiação proveniente de feixes de electrões é caracterizada genericamente pela sua pequena capacidade de penetração e por elevados débitos de dose. O feixe de irradiação, com energias tipicamente entre 0,2 e 12 MeV, consiste num fluxo de electrões de elevada energia, gerado em aceleradores de partículas (aceleradores de electrões). Devido ao seu baixo poder de penetração na matéria, a sua aplicação no campo da ciência dos materiais (modificação de propriedades) está praticamente confinada a tratamentos de superfície e à modificação de materiais de baixa densidade. A principal aplicação industrial dos feixes de electrões tem sido em processos de descontaminação e radioesterilização de dispositivos fabricados com materiais de pequena dimensão e espessura [McLaughlin *et al.*, 1989].

Embora, por razões históricas, o termo *radiação γ* seja usado para a radiação electromagnética emitida pelo núcleo (transições nucleares entre estados de diferente energia), e o termo *raios X* para a radiação emitida em transições electrónicas dos átomos (transições entre estados excitados e não excitados com uma diferença de energia da ordem do keV), não existem diferenças nas propriedades e tipos de interacção destas radiações com a matéria. Os raios gama são ondas electromagnéticas similares à luz, mas em que a energia do fóton é muito maior e, conseqüentemente, o comprimento de onda é muito menor [McLaughlin *et al.*, 1989].

As fontes de raios γ mais comuns são os isótopos radioactivos cobalto-60 e céσιο-137. O cobalto-60 é produzido artificialmente a partir do isótopo estável cobalto-59, em reactores nucleares, por captura neutrónica. Com uma semi-vida de 5,27 anos, o ^{60}Co é o radioisótopo industrialmente mais utilizado. Este facto deve-se à maior intensidade energética das suas emissões gama (maior poder de penetração da radiação) relativamente ao ^{137}Cs , e à sua menor reactividade química (insolúvel em água) e conseqüente maior segurança radiológica em termos de armazenamento [Makhlis, 1975; McLaughlin *et al.*, 1989].

O céσιο-137, com uma semi-vida de 30 anos, é utilizado hoje em dia sobretudo em aplicações metrológicas (*p.e.*, calibração de dosímetros), em que a actividade da fonte requerida para a aplicação não ultrapasse os 5000 Ci ($1,85 \times 10^{15}$ Bq). A utilização do ^{137}Cs em fontes de maior actividade torna-se complexa, dispendiosa e potencialmente perigosa, uma vez que, ao ser obtido a partir da separação dos produtos de cisão do urânio-235, em instalações nucleares, torna as respectivas operações de concentração complicadas. Por outro lado, dada a sua natureza química (metal alcalino), o seu armazenamento é substancialmente mais complexo e exigente, atendendo à sua elevada reactividade [McLaughlin *et al.*, 1989].

A técnica de preparação do copolímero PE-g-HEMA desenvolvida e otimizada no âmbito desta tese utilizou, como fonte energética iniciadora do processo de enxerto, radiação γ proveniente do decaimento radioactivo do ^{60}Co (radioisótopo que constitui o irradiador da Unidade de Tecnologias de Radiação (UTR) do ITN).

O decaimento radioactivo do ^{60}Co , esquematicamente representado na Figura 1.2, ocorre por emissão de partículas β , originando o isótopo ^{60}Ni . Este, por sua vez, decai para o estado fundamental, essencialmente por emissão de dois fotões com energias de 1,17 MeV e 1,33 MeV, respectivamente. A emissão de dois fotões gama por desintegração fornece uma energia total de 2,5 MeV [McLaughlin *et al.*, 1989].

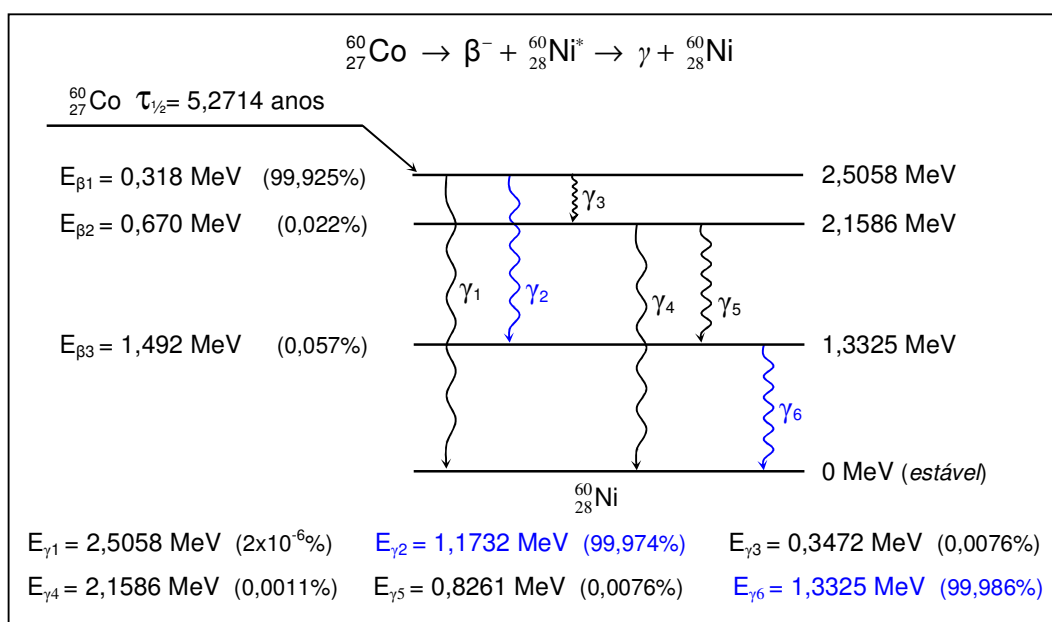


Figura 1.2: Esquema do decaimento radioactivo do ^{60}Co (adaptado de [Leaderer and Shirley, 1978; Firestone and Shirley, 1996]).

1.2.1 - Unidades e Dosimetria

Qualquer aplicação que utilize a radiação ionizante, de forma a conseguir efeitos biológicos, químicos ou físicos específicos é classificado, de uma forma geral, como *Processo Radiológico* [McLaughlin *et al.*, 1989].

A medida da dose de radiação é feita através da detecção de alterações físicas ou químicas específicas, em materiais exaustivamente estudados para o efeito, por aplicação de

protocolos analíticos padrão definidos especificamente com objetivos dosimétricos. As alterações físico-químicas tomadas como referência nas medidas da dose devem ser independentes dos efeitos produzidos pela radiação nos respectivos processos que monitorizam. A realização de medidas precisas e rastreáveis da dose permitem a verificação quantitativa (independente) da eficiência do processo dosimétrico utilizado.

Para efeito de dosimetria dos processos radiológicos, a quantidade mais importante é a *Dose Absorvida* (D ou D_{abs}), grandeza que exprime a radiação recebida por uma determinada substância (energia absorvida por unidade de massa) num campo de radiação. A unidade SI de dose absorvida é o $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$, designado por *gray* (Gy). A unidade de dose absorvida anteriormente utilizada, o *rad*, embora ainda se encontre amiúde em algumas publicações, é definida como $100 \text{ erg}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $10^{-2} \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, pelo que $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$. Pelo exposto no parágrafo anterior, a dose absorvida é sempre expressa relativamente a um determinado material (dosímetro) [McLaughlin *et al.*, 1989].

A determinação do valor da dose absorvida por um material também pode ser feita através da medição dos efeitos promovidos pela radiação no próprio material em tratamento, desde que o seu *valor* G (G_{value}) seja conhecido. O G_{value} é definido como o número de alterações químicas de um determinado tipo, produzidas por 100 eV de energia absorvida. Assim, a partir do conhecimento do G_{value} , a dose de radiação absorvida pode ser calculada através da determinação da quantidade de alterações químicas ocorridas no intervalo de tempo de exposição à radiação [Makhlis, 1975].

A dose absorvida por unidade de tempo é expressa como a *taxa de dose absorvida*, ou *débito de dose* (DD), e a sua unidade SI é o $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, *i.e.*, $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$. Devido à relativamente pequena dimensão energética da grandeza $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ é mais comum expressar os débitos de dose de irradiação em $\text{kGy}\cdot\text{s}^{-1}$, ou $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$,

A *uniformidade de dose* (U) é outro dos parâmetros a ter em consideração num processo radiológico. Traduzida como a razão entre os valores máximo e mínimo de dose absorvida (D_{max} , D_{min}), medidos na irradiação de um determinado item, dá uma medida (adimensional) da eficiência de distribuição de dose do processo de irradiação.

$$\text{Uniformidade de dose } (U) = \frac{D_{\max}}{D_{\min}} \quad (1.1)$$

Num sistema de irradiação ideal, a uniformidade de dose terá o valor 1, o que significa que o material irradiado absorve a mesma energia em toda a sua extensão. Em sistemas reais observa-se sempre uma diferença entre os valores de D_{\max} e D_{\min} , o qual acentua para itens de grandes dimensões e/ou de densidade elevada. Valores de $U \gg 1$ podem ser críticos no processamento de materiais com limites de dose muito apertados.

As grandezas D_{abs} , DD e U estão sempre associadas especificamente a uma geometria de irradiação num determinado campo de radiação.

A determinação da dose absorvida através de métodos físicos absolutos é feita por calorimetria ou utilizando câmaras de ionização. Estas técnicas, embora constituindo métodos primários (Dosimetria Padrão), são dispendiosas, muito sensíveis e apresentam algumas limitações experimentais, sobretudo na caracterização de pequenas geometrias de irradiação. Para este efeito são utilizados principalmente os métodos baseados nas alterações químicas induzidas pela radiação em materiais específicos. Este grupo compreende fundamentalmente os dosímetros secundários e os dosímetros de rotina, cuja classificação é feita em função da estabilidade e do erro associado às respectivas determinações.

São exemplos de dosímetros químicos secundários a oxidação do sulfato de ferro (II) a sulfato de ferro (III) (Dosímetro de *Fricke*) e, a redução de soluções aquosas de sulfato de cério (IV) a sulfato de cério (III) (Dosímetro cérico/ceroso). Estes dosímetros apresentam um erro típico de $\pm 1-2\%$ [McLaughlin *et al.*, 1989].

Os dosímetros de rotina, com um erro de $\pm 2-5\%$ são, como a própria designação indica, utilizados sobretudo em processos industriais. Este tipo de dosímetros, calibrado contra os dosímetros de referência, caracteriza-se essencialmente pela sua facilidade de manipulação, boa estabilidade e baixo preço. No entanto, a sua calibração é específica de um determinado ambiente de irradiação uma vez que a resposta dos dosímetros normalmente depende de factores ambientais de irradiação (temperatura, humidade, débito de dose) [Miller *et al.*, 2000; ASTM, 2005].

Os dosímetros do tipo polimetilmetacrilato (PMMA), constituem um dos tipos de dosímetros de rotina mais utilizados em unidades de processamento por radiação gama e

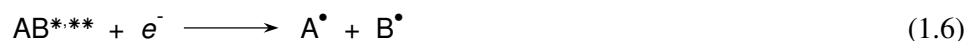
foram os dosímetros utilizados na caracterização das geometrias de irradiação definidas para a realização deste trabalho.

1.2.2 - Interação da Radiação Ionizante com a Matéria: Efeitos Gerais sobre os Materiais Poliméricos

O principal efeito da passagem da radiação de elevada energia através de um meio material é a ionização dos seus átomos, isto é, a libertação de electrões e a formação de iões positivos. No entanto, a transferência de energia para o meio pode não ter um efeito ionizante directo. A energia cedida pela radiação ao electrão atómico do substrato pode não ser suficiente para o arrancar do átomo, originando unicamente o aparecimento de espécies atómicas electronicamente excitadas¹.

Estes processos, independentes da temperatura e da estrutura molecular do material, ocorrem de forma aleatória e têm como resultado a formação de uma primeira geração de partículas, electrões livres, iões positivos e moléculas excitadas. A partir da reacção destes produtos primários com o meio surge uma segunda geração de partículas intermediárias activas, constituída por moléculas excitadas, iões positivos e negativos, e radicais livres. O conjunto destas novas espécies químicas asseguram uma activação bastante uniforme do substrato e a continuidade das reacções subsequentes [Makhlis, 1975].

Esquemáticamente, tomando como referência uma molécula hipotética AB, as reacções referidas podem ser traduzidas pelas equações seguintes:



¹ A desexcitação pode então ocorrer por emissão de um fotão característico do átomo.

Os expoentes “•”, “*” e “**” representam os radicais livres, estados electrónicos excitados e super-excitados, respectivamente.

A quantidade relativa de iões e radicais resultantes destas reacções depende da intensidade dos processos que lhe dão origem, os quais são competitivos entre si. Há a considerar o facto de que as espécies excitadas só retêm a sua energia durante um período de cerca de 10^{-8} segundos, não persistindo após a irradiação. No entanto, os seus efeitos podem perdurar mesmo algumas horas após a irradiação, em resultado da formação de radicais livres e da sua participação em reacções em cadeia [Bovey, 1958; Makhlis, 1975].

Pelo exposto, atendendo a que a interacção da radiação com a matéria resulta principalmente na produção de iões e radicais livres, é previsível que a irradiação de sistemas poliméricos (monómeros ou polímeros+monómeros) conduza a processos de polimerização iónica ou por radicais livres. Contudo, a maioria dos monómeros ou polímeros com grupos vinil, como acontece com o polietileno, dá origem a processos de polimerização radicalar [Gil, 1983]. A predominância dos processos radicalares justifica o motivo pelo qual, a maior parte da bibliografia sobre copolimerização de enxerto induzida por radiação aborda maioritariamente os processos com origem nos radicais livres.

O facto de o polietileno ter sido o polímero base utilizado neste trabalho, para a preparação dos copolímeros PE-g-HEMA, justifica uma descrição mais pormenorizada de alguns aspectos fundamentais da sua irradiação gama. Este assunto encontra-se no subcapítulo *1.4 - Irradiação de Polietileno*.

O conjunto de transformações químicas resultantes da irradiação de um substrato denomina-se de *radiólise*, sendo os produtos daí resultantes designados por *produtos radiolíticos*. Os mecanismos de interacção da radiação com a matéria, responsáveis pela radiólise, são dependentes do tipo de radiação e da respectiva energia inicial. No caso da radiação γ , cada fóton participa numa série de sucessivas interacções, estatisticamente independentes, com os electrões e os átomos do meio, durante os quais parte da sua energia é transmitida para a substância. No intervalo de energia útil de irradiação γ (0,1 – 10 MeV) há a considerar três mecanismos de interacção: o *efeito fotoeléctrico*, o *efeito Compton* e a *produção de pares*. De uma forma geral, para níveis energéticos baixos (\approx 0,1 – 0,4 MeV), o efeito fotoeléctrico é a principal contribuição para a absorção da radiação γ . À medida que a energia aumenta (\approx 0,4 – 2 MeV), o efeito de *Compton* substitui gradualmente o efeito

fotoeléctrico. A produção de pares torna-se o mecanismo predominante a energias mais elevadas ($\approx 2 - 10$ MeV). A predominância de um mecanismo de interacção sobre os demais é ainda função do número atómico dos elementos com que ocorre a interacção, pelo que, estes intervalos deverão ser considerados apenas como referências genéricas [Makhlis, 1975; Hubbell, 1992].

Efeito fotoeléctrico

No efeito fotoeléctrico a radiação (fotão) interactua com cada átomo da matéria como um todo. A energia absorvida pelo átomo conduz à emissão de um electrão com energia cinética igual à diferença entre a energia do fotão incidente e a sua energia de ligação. O ião resultante deste processo acaba por capturar um electrão livre, reconstituindo-se o átomo original. Este regressa ao seu estado fundamental, emitindo raios X característicos do elemento, os quais serão responsáveis pela ionização e excitação de outros átomos na vizinhança. Neste tipo de interacção, toda a energia do fotão incidente é cedida ao meio e a sua absorção ocorre predominantemente nas imediações da primeira interacção.

Efeito Compton

O efeito ou dispersão *Compton* traduz-se pela dispersão de um fotão por um electrão livre do material irradiado. Este processo origina um fotão de energia inferior e a aceleração do electrão livre. O fotão de menor energia gerado neste processo irá interagir com a matéria num ponto mais afastado da primeira interacção, enquanto o electrão acelerado tem tendência a perder a sua energia por colisão com a matéria na sua vizinhança. Desta forma, a energia transferida para o material é absorvida em diferentes partes da matéria.

Produção de pares

Para fotões de elevada energia, pode ocorrer uma transformação directa de energia em matéria. Quando a energia do fotão é suficientemente elevada (> 1 MeV), este pode ser totalmente absorvido pelo átomo, criando-se um par electrão-positrão¹. O positrão, após transmitir, por colisões, a sua energia cinética aos átomos do meio, volta a combinar-se com um electrão, originando dois fotões (ambos com energias de 511 keV). Estes fotões interagem com

¹ O positrão é uma partícula idêntica ao electrão, mas com carga eléctrica positiva.

a matéria por efeito fotoelétrico ou por efeito *Compton*. Este mecanismo de interação, especialmente importante para elementos químicos de grande número atômico, proporciona a absorção da energia incidente em diferentes partes da matéria [Makhlis, 1975; McLaughlin *et al.*, 1989; Salgado, 1996].

As maiores alteração nas propriedades dos materiais poliméricos por exposição à radiação ionizante resultam basicamente de duas reacções principais que ocorrem na molécula do polímero: a cisão das ligações principais das cadeias (*degradação*) e a reticulação. Embora estes dois processos possam ocorrer simultaneamente em todos os polímeros, a predominância de um ou outro efeito depende sobretudo da estrutura química de cada polímero, assim como das condições de irradiação (ambiente de irradiação, dose absorvida e débito de dose) [Makhlis, 1975].

Face à radiação ionizante, os polímeros podem ser classificados basicamente em dois grandes grupos: *i*) Tipo reticulativo e *ii*) Tipo degradativo. Um bom indício do comportamento do polímero reside na sua estrutura química. Quando um polímero com grupos vinil possui cada átomo de carbono da cadeia principal ligado a pelo menos um átomo de hidrogénio, irá apresentar preferencialmente um comportamento do tipo reticulativo. Contudo, se o polímero apresentar carbonos quaternários (tetra-substituídos), a sua tendência prioritária será para a degradação (*vd.* Figura 1.3), [Chapiro, 1962; Davenas *et al.*, 2002].

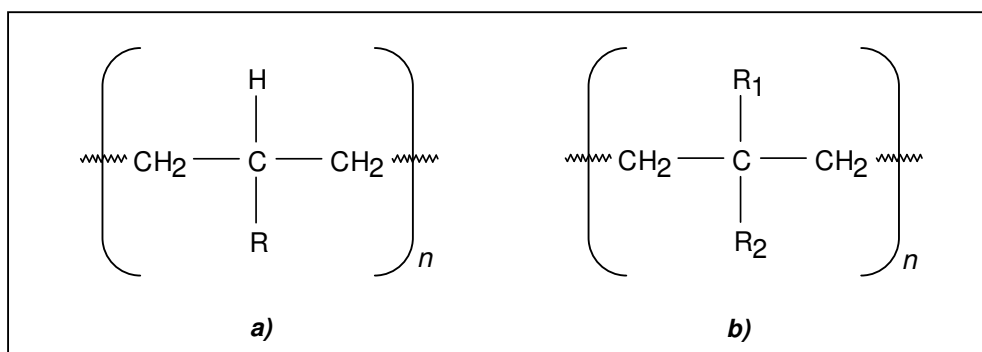
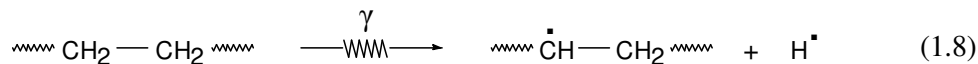


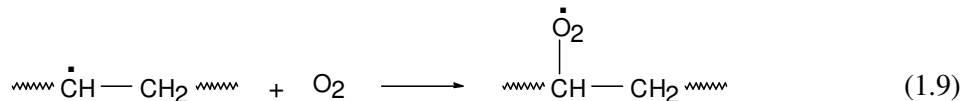
Figura 1.3: Estrutura química típica da unidade repetitiva em polímeros de **a)** tipo reticulativo e de **b)** tipo degradativo.

Relativamente ao ambiente de irradiação, quando esta decorre na presença de oxigénio, até os polímeros com tendência para a reticulação (*p.e.*, polietileno), podem sofrer alguma

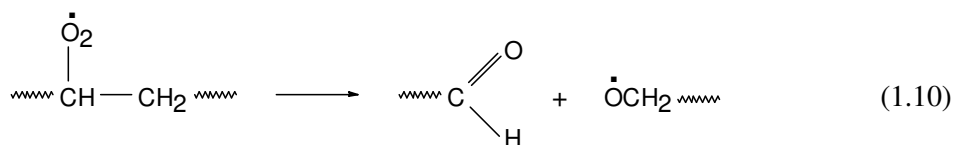
degradação. Nesta alteração do comportamento do polímero face à radiação ionizante, o acontecimento mais comum é a formação de grupos carbonilo. Este tipo de reacção pode ser traduzido genericamente pelo seguinte esquema mecanístico:



O radical polimérico pode então reagir com o oxigénio,

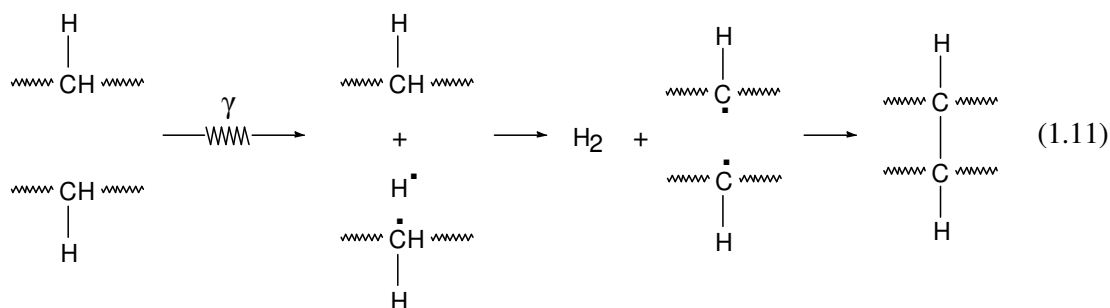


degradando-se de acordo com a equação 1.10:



Quando a degradação do polímero é o processo dominante (*p.e.*, PVC – policloreto de vinilo, ou PTFE - Politetrafluoretileno), a sua massa molecular diminui com a dose de radiação absorvida, e a sua coesão estrutural começa igualmente a diminuir.

Em ambientes preservados de oxigénio, onde prevaleça o processo de reticulação, esta inicia-se, normalmente, com a rotura de uma ligação C-H numa das cadeias do polímero (Equação 1.11). Esta cisão fornece um átomo de hidrogénio e um radical polimérico altamente reactivos. Seguidamente, uma das vias possíveis de progressão da reacção é através do “furto” de um outro átomo de hidrogénio de uma cadeia próxima, originando a formação de um segundo radical polimérico. Os dois radicais poliméricos adjacentes, podem então reagir formando a ligação covalente característica da reticulação, *i.e.*:



A predominância do processo de reticulação traduz-se no aumento da coesão estrutural do polímero, na acentuada diminuição da solubilidade nos seus solventes típicos e na alteração das suas propriedades térmicas (aumento da temperatura e entalpia de fusão) [Aubineau et Audebert, 1974; Gil, 1983; Billmeyer, 1984].

Os efeitos da radiação ionizante sobre polímeros em solução podem ser ligeiramente diferentes dos que ocorrem nos polímeros no estado sólido. Este facto deve-se a que, em solução, a densidade electrónica das moléculas poliméricas corresponde unicamente a uma pequena fracção da densidade electrónica total, e como tal, o nível de excitação das moléculas diminui (para a mesma composição química, a dose de radiação absorvida é proporcional à densidade dos materiais). Por outro lado, a maioria dos primeiros produtos resultantes da radiólise provém do solvente e de outras espécies que possam estar presentes no meio, os quais, ao interferirem com o polímero, podem induzir a sua desactivação prematura. Este processo pode acontecer através da ligação de pequenos fragmentos ou grupos funcionais aos centros activos do polímero.

Esta acção indirecta da radiação produz frequentemente algumas reorganizações estruturais, as quais não são consequência directa dos processos de cisão ou reticulação, como sucede com os polímeros irradiados no estado sólido.

De uma forma genérica como resumo, pode dizer-se que, os principais efeitos da radiação ionizante nos polímeros conduzem à: *i*) formação de produtos gasosos (monóxido e dióxido de carbono, metano e outras moléculas pequenas) como resultado da fragmentação; *ii*) redução de grupos insaturados existentes e a produção de novas insaturações por desidrogenação (o hidrogénio é o principal produto gasoso resultante da irradiação de poliolefinas). Estas reacções acompanham os processos de degradação ou reticulação das cadeias e podem ocorrer a velocidades e com rendimentos muito variáveis. Débitos de dose muito elevados tendem a aumentar e acelerar a fragmentação das longas cadeias poliméricas. A dose de radiação mais eficaz para um determinado processo depende do débito de dose e do ambiente de irradiação [Bovey, 1958; Güven, 1990].

1.3 - MODIFICAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO IONIZANTE

A radiação ionizante constitui uma poderosa ferramenta para a modificação das propriedades dos materiais poliméricos. A sua elevada energia e capacidade de penetração na matéria originam uma grande variedade de estados excitados e iões, os quais podem dar seqüência a reacções químicas específicas (polimerização, reticulação, enxerto, degradação). O controlo destas reacções através da selecção adequada das espécies reagentes e das condições de irradiação, constituem um conjunto de técnicas que permitem quer adequar as propriedades dos polímeros a aplicações específicas, quer a síntese de novos materiais.

A copolimerização de enxerto induzida por radiação γ é uma destas técnicas e, na essência, permite a síntese directa de novos materiais poliméricos, com propriedades previamente definidas. Esta técnica, descrita de forma mais detalhada no subcapítulo seguinte, foi utilizada no âmbito dos trabalhos apresentados nesta tese, para a preparação do copolímero de enxerto PE-g-HEMA.

1.3.1 - Copolimerização de Enxerto Induzida por Radiação Gama

Um copolímero de enxerto consiste numa cadeia polimérica base (esqueleto polimérico ou matriz), com cadeias laterais de composição química diferente, ligadas covalentemente. Quer o esqueleto polimérico quer as cadeias laterais enxertadas podem ser homo ou copoliméricas [Burlant and Hoffman, 1960; Gil 1983].

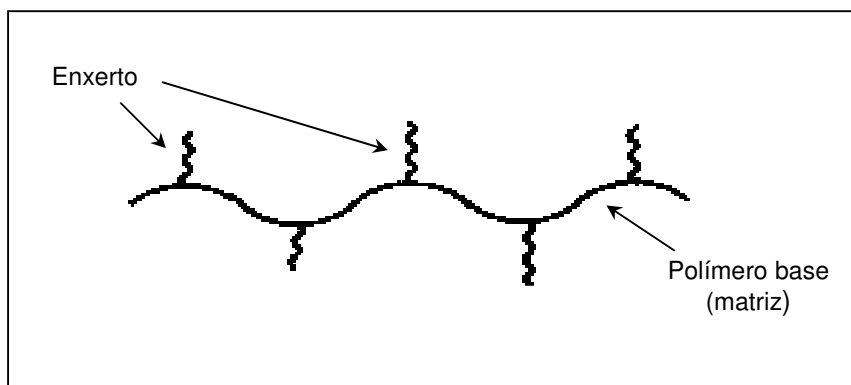
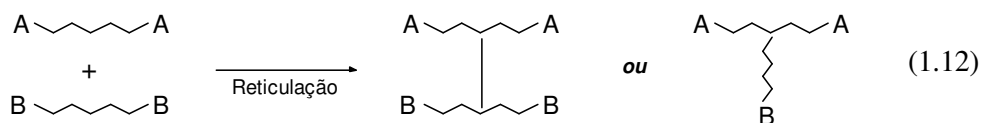


Figura 1.4: Esquema genérico de um copolímero de enxerto.

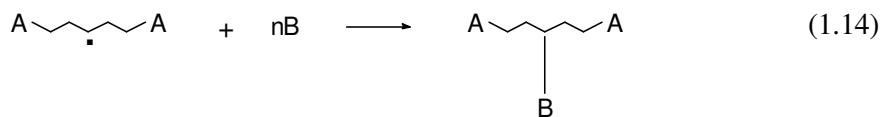
A copolimerização de enxerto permite, de uma forma geral, modificar as propriedades físicas e químicas dos materiais. A via normalmente seguida para a síntese de um copolímero consiste na criação de um ou mais centros activos na cadeia principal do polímero base (suporte ou matriz), e a adição de monómeros ou outro polímero, os quais se podem propagar formando cadeias laterais enxertadas, com estrutura diferente [Burlant and Hoffman, 1960; Stannet, 1990].

De acordo com Bovey [Bovey, 1958], podem ser considerados dois métodos principais para a síntese de copolímeros de enxerto:

- i) *Processo de reticulação*: duas cadeias poliméricas de tipo diferente podem ligar-se directamente formando uma malha reticulada,



- ii) *Processo de activação*: uma cadeia polimérica base que possua centros activos (radicalares ou iónicos) pode, por contacto com um monómero, ou uma mistura de monómeros, originar uma cadeia ramificada de crescimento,

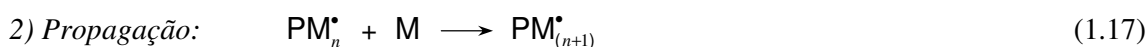


onde $\text{A} \sim \sim \sim \sim \sim \text{A}$ pode ser um radical polimérico ou um ião, e B um monómero ou uma mistura de monómeros.

A reacção de copolimerização requer, em ambos os processos, a activação da molécula polimérica. Esta activação pode ser conseguida por utilização de uma variedade de métodos químicos, ditos clássicos (por recurso ao uso de aditivos que produzam radicais por acção do calor ou de reacção de oxidação-redução), ou utilizando a radiação ionizante [Burlant and Hoffman, 1960].

Quando a iniciação do processo de copolimerização de enxerto é feita por exposição à radiação gama, a energia cedida ao meio por esta, assegura, através das espécies químicas altamente reactivas que origina, a activação uniforme do meio e a continuidade das reacções subsequentes, com resultados finais bastante homogéneos. Este processo ocorre basicamente em três etapas: *i) Iniciação* (activação do sistema reaccional), *ii) Propagação* (crescimento das cadeias monoméricas lateralmente enxertadas), e *iii) Terminação* (paragem do crescimento das cadeias, por estabilização energética) [Aubineau et Audebert, 1974].

Tomando como referências genéricas, o polímero P e o monómero M, as três etapas da reacção de copolimerização de enxerto podem ser traduzidas pelas seguintes equações:



No entanto, esta activação uniforme não conduz apenas ao enxerto das cadeias monoméricas sobre o polímero base. Paralelamente ocorre sempre, em maior ou menor grau, uma reacção secundária, que se pretende mínima, que leva ao consumo das entidades monoméricas por ligação entre si: a *homopolimerização*. Assim, para garantir a boa eficiência do processo devem ser tomadas algumas precauções, nomeadamente com a escolha do sistema reaccional (par polímero/monómero), condições e método de irradiação.

Por exemplo, relativamente à escolha do par polímero/monómero, este deve ser tal que, o número de radicais produzidos no polímero, $G_{value}(\text{radical})_P^1$, deve ser maior que o número de radicais produzidos no monómero, $G_{value}(\text{radical})_M$, de forma a reduzir a homopolimerização e aumentar o nível de enxerto [Burlant and Hoffman, 1960; Gil, 1983; Ferreira, 1994].

As vantagens da técnica de copolimerização de enxerto induzida por radiação gama, já anteriormente descritas, face à síntese química deste tipo de materiais, e o crescente número

¹ O *G value* (ou G_{value}) é definido como o número de radicais produzidos num substrato por cada 100 eV de energia radiante absorvida.

de instalações de irradiação disponíveis, permitiram uma profícua investigação no ramo da ciência dos materiais, revelando em simultâneo a versatilidade e potencialidade da técnica.

Este facto é atestado pelo grande número de publicações na área, como são exemplo os trabalhos de Gupta e colaboradores, na optimização do enxerto de metacrilato de 2-hidroxietilo sobre polipropileno, com o objectivo de obter um hidrogel biocompatível adequado para uso biomédico em suturas [Gupta *et al.*, 1990].

Dessouki *et al.*, desenvolveram um novo tipo de filtros com elevada selectividade e eficiência para elementos pesados, a partir do enxerto de acrilonitrilo sobre uma matriz celulósica industrial [Dessouki *et al.*, 1999].

Na Tailândia têm vindo a ser desenvolvidos estudos intensivos na preparação de polímeros hidrófilos super-absorventes (SAPs)¹, a partir de produtos naturais abundantes no país, para aplicações tão diversas como por exemplo, em produtos de higiene pessoal (fraldas, toalhetes) e na agricultura. Kiatkamjornwong e colaboradores conseguiram preparar um super-absorvente polimérico a partir de amido de mandioca enxertado com ácido acrílico e/ou acrilamida, capaz de atingir níveis de hidratação da ordem de 1100% [Kiatkamjornwong, 2000].

As membranas copoliméricas preparadas por enxerto de metacrilato de 2-hidroxietilo sobre quitosano, desenvolvida por Casimiro *et al.*, mostram óptimas propriedades como suportes para imobilização e libertação contínua de fármacos (antibióticos), associados a bons níveis de hemocompatibilidade [Casimiro *et al.*, 2007].

A maioria dos estudos de enxerto por radiação ionizante têm sido realizados em meio heterogéneo, com o polímero base na fase sólida (granulado, filme ou fibra polimérica), e o monómero a enxertar na fase líquida ou sob a forma de vapor. As reacções de enxerto também podem ser realizadas com o polímero base e o monómero ambos em meio líquido mas, neste caso, os processos são menos eficientes (menor rendimento de enxerto) e experimentalmente mais dispendiosos.

O processo heterogéneo apresenta grandes vantagens práticas, como resultado de o copolímero ser formado no próprio suporte polimérico. Nestas condições, a reacção de copolimerização é maioritariamente controlada pela difusão do monómero através do polímero suporte. Um coeficiente de difusão baixo permite restringir o enxerto à superfície do polímero, enquanto que, um coeficiente de difusão mais alto dá possibilidade de conseguir um enxerto mais uniforme. Sob condições muito especiais, o enxerto pode mesmo ser quase

¹ SAPs – *Superabsorbent Polymers*.

completamente excluído da superfície do polímero. Estas condições especiais envolvem a utilização de solventes adequados ao necessário aumento da mobilidade do monómero em solução que, em conjunto com “espaçadores internos” do polímero (agentes de dilatação), permitem o acesso rápido do monómero aos centros activos nas cadeias mais internas do suporte. Este pormenor pode ter grande interesse quando só as propriedades internas do polímero precisam ser modificadas [Bovey, 1958; Stannet, 1990; Ferreira, 1994].

Outra das vantagens práticas do processo heterogéneo é a obtenção do produto final no estado sólido. O seu isolamento do meio reaccional é facilitado, bem como as operações posteriores de purificação que forem necessárias.

As diferentes amostras do copolímero PE-g-HEMA preparadas no âmbito desta tese foram obtidas por irradiação gama de misturas heterogéneas, em que o polímero suporte, polietileno, se encontrava no estado sólido, sob a forma de grânulos ($300 \mu\text{m} < \Phi < 500 \mu\text{m}$) e em filme ($e = 15 \mu\text{m}$), e o monómero, metacrilato de 2-hidroxietilo, no estado líquido (diluído em metanol).

1.3.2 - Métodos de Irradiação

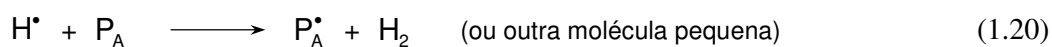
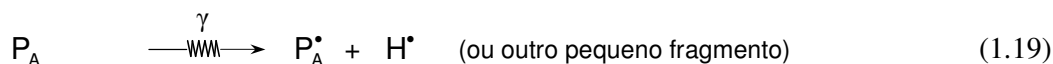
De acordo com Stannet, o enxerto induzido por radiação pode ser conseguido basicamente por três métodos distintos: *Método de pré-irradiação*, *Método do peróxido* e *Método mútuo ou simultâneo* [Stannet, 1990]. Para além de todas as variantes possíveis, estes métodos constituem a base experimental da técnica de copolimerização de enxerto por efeito da radiação ionizante.

i) Método de pré-irradiação

Neste método, o polímero base, P_A , é irradiado sob vácuo ou em meio líquido ou gasoso apropriado, antes de entrar em contacto com o monómero, M_B , o qual pode estar no estado líquido ou sob a forma de vapor. Os radicais livres formados pela radiação ficam presos no polímero e reagem então com o monómero formando o copolímero de enxerto.

Como não há activação do monómero pela radiação, a formação de homopolímero é minimizada. No entanto, como o substrato polimérico não é protegido pelo monómero, pode ocorrer alguma degradação ou reticulação no polímero [Gil, 1983; Ferreira, 1994].

As reacções típicas que ocorrem neste método podem ser traduzidas por [Ferreira, 1994]:

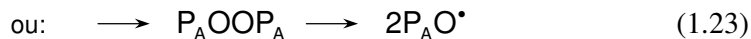


Na prática, este método limita-se basicamente a polímeros semicristalinos ou, a polímeros que se encontrem a uma temperatura abaixo da sua temperatura de transição vítrea (T_g). Esta restrição resulta do facto dos radicais formados em polímeros amorfos não permanecerem activos e disponíveis o tempo suficiente para iniciarem a reacção de enxerto. Após a irradiação, só uma pequena quantidade dos radicais formados permanece no polímero base, sofrendo os restantes reacções de terminação rápidas. A eficiência dos radicais retidos no substrato polimérico pode ser melhorada, se este for posto em contacto com o monómero imediatamente após a sua irradiação ou, se for armazenado a baixa temperatura até à sua utilização [Gil, 1983; Stannet, 1990].

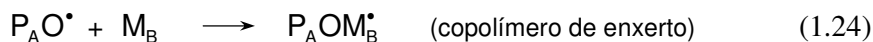
ii) Método do peróxido

Este método tem por base a criação de uma espécie peroxidada, com a função de agente intermediário na reacção de enxerto. O agente intermediário não é mais que o polímero base peroxidado, por irradiação na presença de oxigénio (ar). Os polímeros peroxidados, quase sempre muito estáveis, têm a vantagem de poderem ser armazenados à temperatura ambiente até à sua utilização com um monómero, para formação dos copolímeros de enxerto pretendidos [Gil, 1983, Stannet, 1975].

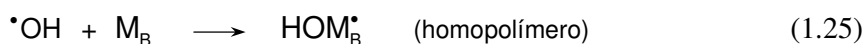
As reacções genéricas tipicamente envolvidas neste processo podem ser ilustradas pelos seguintes equações:



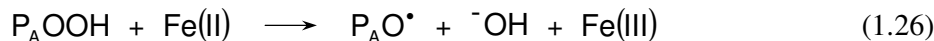
Se a fase final do processo decorrer na presença de um monómero, M_B , e na ausência de oxigénio, pode ocorrer a copolimerização,



A adição de catalisadores para acelerar a formação de radicais livres, por decomposição do polímero peroxidado, pode resultar no aumento do rendimento de enxerto. Porém, se os radicais $^\bullet OH$ estiverem presentes, pode ocorrer a formação de homopolímero, uma vez que estes radicais podem iniciar a homopolimerização,



A formação de homopolímero pode ser contudo reduzida por adição de um agente redutor, como por exemplo o Fe(II),



A formação de homopolímero pode ainda ocorrer durante o próprio processo de enxerto, por dissociação dos peróxidos de baixo peso molecular (ROOR, ROOH ou H_2O_2), os quais podem estar presentes no polímero irradiado. Uma forma de prevenir a homopolimerização é por extracção dos peróxidos de baixo peso molecular, com um solvente adequado, antes da operação de enxerto [Stannet, 1975; Gil 1983].

iii) Método mútuo ou simultâneo

Neste método, o polímero suporte, P_A , é irradiado na presença do monómero, M_B , o qual pode estar presente sob a forma de vapor, líquido ou em solução (diluído). A irradiação pode decorrer em atmosfera normal (ao ar) ou, de preferência, inerte, e origina a formação imediata de espécies activas (principalmente radicais livres) no polímero e no monómero, as quais são responsáveis pelas reacções de copolimerização de enxerto e de homopolimerização.

O método mútuo de irradiação foi a técnica utilizada para a preparação do copolímero PE-g-HEMA que se reporta nesta tese, facto que justifica a sua descrição de forma mais detalhada.

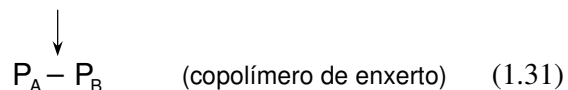
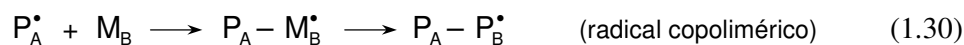
O processo pode ser traduzido pelas seguintes equações [Gil, 1983; Ferreira, 1994]:



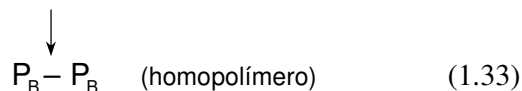
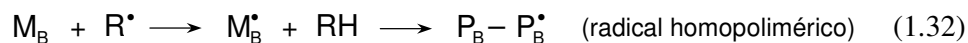
onde: P_A^\bullet - radical polimérico (macro radical); R^\bullet - radical do tipo H^\bullet , CH_3^\bullet , etc;

M_B^\bullet - radical monomérico; R_1^\bullet - radical fragmento

O radical R^\bullet pode capturar um átomo de hidrogénio do polímero P_A e originar um centro activo disponível para enxerto e um fragmento volátil (*p.e.*, o hidrogénio).



Como processo alternativo, R^\bullet pode iniciar a polimerização do monómero M_B dando origem ao homopolímero $P_B - P_B$,



A par da sua versatilidade, este método de preparação de copolímeros de enxerto, apresenta uma boa eficiência, devido ao facto de os radicais da cadeia polimérica principal poderem reagir tão rapidamente quanto são produzidos. Outra das vantagens reside no efeito protector que os monómeros presentes no meio exercem sobre a matriz polimérica onde são enxertados, reduzindo os efeitos indesejados de degradação e/ou reticulação provocados pela radiação. A reacção de enxerto só será no entanto favorável, para pares polímero/monómero em que o número de radicais formados por irradiação do polímero seja superior ao obtido por irradiação do monómero, *i.e.*, $G_{value}(\text{radicais})_{polímero} \gg G_{value}(\text{radicais})_{monómero}$. No caso contrário, o produto principal da reacção será o homopolímero, enquanto o substrato polimérico permanecerá praticamente inalterado [Gil, 1983].

A formação de homopolímero pode causar problemas na caracterização posterior da estrutura e da composição química do copolímero de enxerto. O aprisionamento de moléculas de homopolímero na malha do copolímero pode induzir erros de avaliação do rendimento de enxerto efectivamente obtido, assim como do tratamento conseguido. Torna-se assim necessário reduzir ao mínimo a produção de homopolímero e/ou, no final da reacção de copolimerização de enxerto proceder à remoção do homopolímero formado. A operação de remoção do homopolímero é normalmente feita por extracção exaustiva com um solvente adequado. O processo de extracção descontínua em *soxhlet*, com um bom solvente do homopolímero, tem mostrado muito bons resultados [Ferreira, 2005].

Para o controlo da reacção de homopolimerização têm sido propostos diversos procedimentos. Uma boa revisão sobre este assunto pode ser encontrada em “*Immobilization of Proteins, Enzymes and Cells onto Graft copolymeric Substrates*” [Gil, 1983]. No entanto, de entre os procedimentos mais eficazes e que mais aceitação obtiveram, referem-se como exemplo os mencionados por Stannett, e que envolvem a adição de um inibidor da polimerização (*p.e.*, hidroquinona) à solução de monómero, no caso de sistemas polímero/monómero com relações de $G_{value}(\text{radicais})$ menos favoráveis. No entanto, se a adição do agente inibidor exigir o uso de um outro solvente, a sua escolha deve ser feita muito cuidadosamente, pois incorre-se no risco dos radicais do novo solvente se tornarem nas espécies dominantes, o que resultará mais uma vez numa produção excessiva de homopolímero. Outra forma eficiente de prevenir a formação de homopolímero, igualmente sugerida por Stannett, é a que consiste na adição do monómero sob a forma de vapor. Uma vez que a dose de radiação é absorvida de acordo com a densidade, com o monómero sob a forma de vapor, o número de radicais livres formados é muito menor e quase não existe homopolimerização. [Stannett, 1975; 1981].

O débito de dose de irradiação é outro dos parâmetros que, segundo Makhlis e Odian, pode condicionar a produção de homopolímero. Se o seu valor for muito elevado, as cadeias de crescimento terminam rapidamente e o rendimento de enxerto será consequentemente baixo e a homopolimerização elevada [Makhlis, 1975; Odian, 2004].

Estudos realizados por Ferreira *et al.* demonstraram contudo que é possível diminuir a extensão da reacção secundária de homopolimerização, e aumentar a eficiência do método, se as amostras forem irradiadas sob vácuo ou sujeitas a desarejamento prévio, pois a presença de oxigénio pode dar origem à competição dos radicais monoméricos com o oxigénio, relativamente ao acesso aos centros activos criados na cadeia polimérica base. Os radicais

oxigénio, altamente reactivos e com grande mobilidade, não só podem formar rapidamente peróxidos com o polímero base, como ainda são óptimos iniciadores da reacção de homopolimerização [Ferreira, 2005; 2006].

Outro factor importante na prevenção da formação de homopolímero é a escolha do solvente do monómero. Este deve ser não só um bom solvente do monómero, como também do homopolímero que possa vir a formar-se durante o período de irradiação. A pouca solubilidade do homopolímero no solvente conduz ao aumento da viscosidade do meio reaccional, cuja consequência imediata é a diminuição da mobilidade das espécies activas (radicais), com a terminação rápida das cadeias de crescimento. Este processo, conhecido por *Efeito de Trommsdorff-Norirish*¹, no caso da copolimerização de enxerto, resulta normalmente na formação de grandes quantidades de homopolímero e na obtenção de elevados rendimentos de enxerto. No entanto, este elevado rendimento de enxerto não resulta directamente do preenchimento dos centros activos criados na cadeia do polímero base, mas sim do enxerto de longos radicais homopoliméricos sobre alguns dos centros activos disponíveis mais acessíveis [Dessouki, 1999; Odian, 2004; Ferreira, 2006].

As diferentes amostras do copolímero PE-g-HEMA foram obtidas pelo método mútuo de irradiação gama do sistema reaccional heterogéneo PE/HEMA. As irradiações decorreram numa unidade de Cobalto-60, com débitos de dose baixos (0,5 e 0,3 kGy·h⁻¹) e em dois ambientes de acondicionamento diferentes (na presença e na ausência de ar).

¹ Muitas designado simplesmente por *Efeito de Trommsdorff*.

1.4 - IRRADIAÇÃO DE POLIETILENO

O polietileno é a poliolefina mais utilizada como plástico (termoplástico). Desde a sua síntese, acidental, em 1933, pelos químicos ingleses *E. W. Fawcett* e *R. O. Gibson* (ICI), até aos dias de hoje, o polietileno tem visto o seu campo de aplicações expandido a inúmeras áreas, constituindo provavelmente o material sintético com maior uso no quotidiano humano [Billmeyer, 1984; Mark, 1999]. Da multiplicidade da sua estrutura molecular resultam diversos tipos de polietileno, com propriedades diferentes mas que, mantêm no geral, uma excelente resistência química, elevada resistência ao impacto e alguma permeabilidade gasosa. A sua facilidade de manipulação e de combinação com outros polímeros e/ou monómeros conferem ao polietileno uma mais-valia comercial importante. O polietileno é inclusivé o material de base para a preparação de outros termoplásticos com grande valor comercial (*p.e.*, PET – Polietileno tereftalato).

Estas propriedades, associadas à estabilidade estrutural, polivalência e baixo preço do polietileno, constituem alguns dos principais motivos pelos quais este material polimérico tem sido objecto de numerosos estudos sobre o uso da radiação ionizante, para melhoria ou adequação das suas propriedades naturais a fins específicos.

As alterações promovidas na estrutura molecular do polímero por exposição à radiação ionizante, ainda que pequenas, podem afectar profundamente o material, provocando alterações nas suas propriedades físicas e químicas. A melhoria das propriedades mecânicas (resistência ao impacto e/ou ao desgaste) em dispositivos ortopédicos e industriais [Benson, 2002; Cota *et al.*, 2007], térmicas (mangas termoretrácteis para isolamento eléctrico) [Guizhi *et al.*, 1993] e aumento da resistência a solventes potencialmente perigosos (contentores de líquidos perigosos) [Singh, 1999], através do tratamento por radiação ionizante do polietileno são algumas das aplicações bem sucedidas e já realizadas a nível comercial.

A copolimerização de enxerto induzido por radiação ionizante é outra das áreas de estudo, em que o polietileno tem sido amplamente utilizado como suporte para o enxerto de diferentes monómeros. As propriedades do polietileno tornam-no um material de eleição para um conjunto de aplicações biotecnológicas (imobilização enzimática, sistemas de libertação de fármacos, dispositivos médicos, implantes flexíveis, etc.), no entanto, a sua hidrofobicidade limita o seu uso como biomaterial. Esta técnica pode proporcionar uma via de

adequação do polietileno a um conjunto de aplicações biomédicas específicas com elevado potencial.

Contudo, como já referido, dependendo da estrutura do polietileno, as suas propriedades podem variar, afectando alguns dos aspectos característicos da sua irradiação. O tipo de estrutura do polietileno, associado às condições de irradiação (ambiente, débito de dose, método de irradiação e dose absorvida) condicionam a estrutura e propriedades finais do copolímero de enxerto. Estes factores poderão, inclusivé, funcionar como modeladores do material final.

Embora exista muita bibliografia disponível sobre o assunto [Bovey, 1958; Chapiro, 1962; Makhlis, 1975; Billmeyer, 1984], torna-se assim oportuno fazer uma descrição mais detalhada de alguns pormenores da estrutura do polietileno, os quais estão na origem das suas propriedades e comportamento face à radiação ionizante.

1.4.1 - Estrutura e Propriedades do Polietileno

O polietileno é o polímero químicamente mais simples. A sua estrutura consiste essencialmente numa longa cadeia polihidrocarbonada alifática, formada por repetição (monómero) da molécula de etileno¹ (C₂H₄) (vd. Figura 1.5).

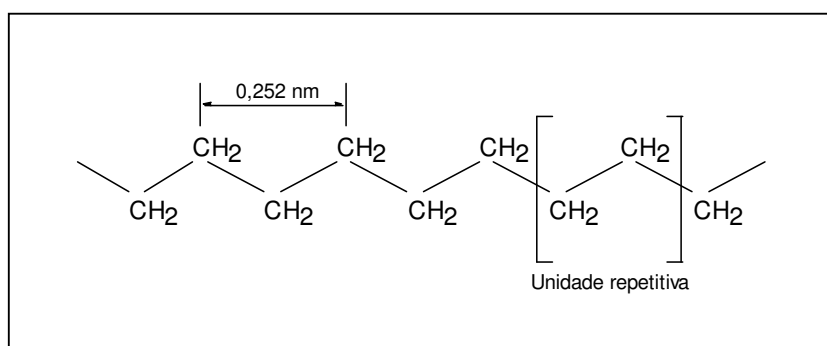


Figura 1.5: Diagrama esquemático da estrutura de uma molécula de polietileno [Osswald *et al.*, 2006].

O polietileno é classificado em diversas categorias (ou tipos) diferentes, com base principalmente na sua densidade, número e tipo de ramificações, características de que

¹ Ou: eteno (classificação IUPAC).

dependem em grande medida as suas propriedades mecânicas. Assim, os diferentes “polietilenos” podem ser agrupados em dois grandes grupos: os *polietilenos de baixa densidade* (de *alta pressão* ou *ramificados*), e os *polietilenos de alta densidade* (ou *lineares*). Cada uma destas categorias inclui ainda diferentes tipos de polietileno, cujas designações dependem da variação das suas características estruturais dentro de cada grupo [Billmeyer, 1983].

Os “polietilenos” com maior expressão comercial e com maior importância nas técnicas de irradiação são precisamente os tipos de polietileno que dão nome aos dois grandes grupos, *i.e.*, o *Polietileno de Baixa Densidade*, PEBD (ou LDPE, do inglês *Low Density Polyethylene*), e o *Polietileno de Alta Densidade*, PEAD (ou HDPE, do inglês *High Density Polyethylene*) [Chapiro, 1990; 2002].

Polietileno de Baixa Densidade

O polietileno de baixa densidade apresenta uma estrutura com cadeias laterais ramificadas. Estas cadeias podem ser de dois tipos distintos, e a sua introdução na cadeia principal ocorre, durante a fase de crescimento das cadeias do polímero, por mecanismos de transferência inter e intramolecular [Billmeyer, 1983].

As cadeias laterais com origem nas reacções de transferência intermolecular (transferência intermolecular de hidrogénio) são, em média, tão longas quanto a cadeia principal, enquanto que as ramificações com origem nos mecanismos de transferência intramolecular (*backbiting*) consistem essencialmente em grupos etilo e butilo (pequenas ramificações).

Uma molécula típica de LDPE pode possuir em média, de 1 a 8 pequenas ramificações por cada 100 átomos de carbono da cadeia principal (razão entre grupos etilo e butilo de $\approx 2:1$) e uma cadeia ramificada longa de 300 em 300 átomos de carbono. Um polietileno com esta estrutura apresentará um peso molecular médio de 30000 - 50000, um grau de cristalinidade entre 50-70%, uma densidade que pode variar entre 0,90 e 0,94, com uma temperatura de fusão de cerca de 115 °C. Contudo, o limite de temperatura para aplicação mecânica do LDPE deverá ser 110 °C, uma vez que acima desta temperatura não restam praticamente quaisquer regiões cristalinas no material [Billmeyer, 1983].

As pequenas ramificações têm um efeito predominante sobre o grau de cristalinidade do polímero e conseqüentemente na sua densidade. Desta forma, as propriedades dependentes da cristalinidade, como a rigidez, dureza, resistência química e temperatura de suavização (amolecimento) aumentam com o aumento da densidade (*i.e.*, com o aumento da cristalinidade), ou diminuem na proporção do decréscimo do número de pequenas cadeias laterais. A permeabilidade a líquidos e gases, tenacidade e flexibilidade variam inversamente com o grau de cristalinidade do polietileno [Bovey, 1958; Billmeyer, 1983].

As cadeias laterais longas influenciam principalmente, de forma directa, o peso molecular do polímero (e a sua distribuição). O aumento do peso molecular contraria o efeito das pequenas ramificações, reflectindo-se numa maior força de tensão, tenacidade, temperatura de suavização e resistência à degradação por *stress* ambiental, do polietileno.

O LDPE pode ainda possuir uma pequena quantidade de unidades insaturadas ($\sim\text{C}=\text{CH}_2$). No entanto, a insaturação total não excede os 0,1 - 0,2% das unidades monoméricas e tende a diminuir com o aumento do peso molecular do material [Bovey, 1958].

As propriedades mecânicas do LDPE estão entre as dos materiais poliméricos rígidos, (*p.e.*, poliestireno), e as dos polímeros maleáveis/brandos (*p.e.*, polímeros vinílicos), com uma boa tenacidade à temperatura ambiente.

Relativamente ao seu comportamento eléctrico, apresenta excepcionais propriedades isolantes.

Em termos químicos, o LDPE é muito inerte. À temperatura ambiente não se dissolve em nenhum solvente, contudo incha ligeiramente por efeito de líquidos como o benzeno e o tetracloreto de carbono, os quais são seus solventes a temperaturas superiores a 70 °C. À excepção do ácido nítrico concentrado, tem boa resistência a ácidos e bases fortes, e mesmo a uma temperatura de 100 °C não é afectado, por um período de 24 horas, pelo ácido sulfúrico ou clorídrico. No entanto, o LDPE sofre alguma degradação por exposição à luz e ao oxigénio [Billmeyer, 1983].

O polietileno de baixa densidade foi o material polimérico de base utilizado para enxerto do metacrilato de 2-hidroxietilo. Foi utilizado LDPE em duas formas de apresentação: sob a forma de grânulos (granulado industrial com $\Phi \approx 4$ mm) e sob a forma de filme ($e = 15$ μm).

Polietileno de Alta Densidade

O polietileno linear ou de alta densidade difere do LDPE no número, consideravelmente menor, de pequenas e grandes cadeias laterais que possui ligadas à cadeia principal. Com menos de uma cadeia lateral por cada 200 átomos de carbono da cadeia principal, o HDPE apresenta um elevado peso molecular ([100000, 200000]), elevado grau de cristalinidade (85 - 95%), características que se reflectem de forma muito evidente na sua maior dureza e elevada temperatura de suavização, relativamente ao LDPE. Com uma densidade entre 0,94-0,97 e uma temperatura de fusão acima dos 127 °C, o HDPE mantém todas as propriedades do LDPE reforçadas. Em virtude da sua estrutura predominantemente linear e maior densidade, a permeabilidade gasosa sofre no entanto uma redução acentuada [Makhlis, 1975; Billmeyer, 1983].

1.4.2 - Influência do Ambiente de Irradiação nas Propriedades do Polietileno

O polietileno, sob efeito da radiação ionizante, apresenta um comportamento predominantemente reticulativo, devido à predominância de carbonos primários na sua longa cadeia polihidrocarbonada [Chapiro, 1962]. Por exposição à radiação ionizante, o polietileno sofre um conjunto de alterações físicas e químicas, as quais podem, no entanto, diferir de acordo com a atmosfera em que decorre a sua irradiação.

De algumas destas alterações vai depender o sucesso das modificações pretendidas no material, inclusivé, no caso da sua utilização como suporte para enxerto, da eficiência do processo de copolimerização e propriedades finais do copolímero.

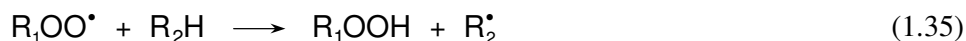
As duas situações mais comuns correspondem à irradiação do polietileno na presença de oxigénio (atmosfera normal) e na ausência de oxigénio (acondicionado sob vácuo ou em atmosfera rarefeita).

Irradiação de Polietileno na Presença de Oxigénio

A tendência para a degradação do polietileno aumenta quando é irradiado na presença de oxigénio. A reticulação diminui para níveis muito baixos e observa-se uma diminuição do seu peso molecular. Este efeito resulta fundamentalmente da oxidação parcial do polietileno,

com a formação de radicais peróxido (ROO^\bullet), originados a partir da reacção do oxigénio com os radicais R^\bullet formados no polietileno durante a irradiação (*vd.* Equação 1.34).

Os radicais peróxido podem então estabilizar por reacções de transferência de hidrogénio, dando lugar ao aparecimento de radicais fragmento simples (*vd.* Equação 1.35) [Singh, 1999; Davenas, 2002].



A velocidade de formação dos radicais peróxido depende da capacidade de difusão do oxigénio através do polímero, sendo maior nas regiões mais desordenadas do material. Consequentemente, a formação destes radicais ocorre preferencialmente e em maior extensão nas regiões mais desordenadas do polietileno [Bovey, 1958].

Da irradiação do polietileno resulta também a formação de radicais H^\bullet , em quantidade sensivelmente igual à dos radicais R^\bullet . Os radicais hidrogénio, com elevada mobilidade e reactividade, peroxidam rapidamente formando radicais do tipo HOO^\bullet , os quais podem competir com o oxigénio no ataque aos radicais formados no polietileno.

A irradiação de polietileno na presença de oxigénio também proporciona o aparecimento de grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) e carboxilo ($-\text{COOH}$), cujas concentrações aumentam com a dose de radiação absorvida [Gil, 1983; Davenas, 2002].

Irradiação de Polietileno na Ausência de Oxigénio

A irradiação do polietileno em atmosfera preservada de oxigénio afecta as suas propriedades físicas e químicas.

As propriedades físicas do polietileno que são principalmente afectadas, como resultado dos processos químicos que ocorrem no material, são a cristalinidade, o comportamento a altas temperaturas (temperaturas de amaciamento e de fusão) e os módulos elásticos [Makhliis, 1975].

As principais alterações químicas consistem na reticulação, evolução do hidrogénio, formação de insaturações na cadeia principal ($-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) e a destruição

de grupos vinil (-CH=CH-). A destruição dos grupos vinil pode provocar algumas cisões na cadeia principal do polímero. No entanto, a reticulação é o processo dominante e o principal responsável pela alteração das propriedades que o polietileno sofre, por irradiação na ausência de oxigénio. A perda de cristalinidade, flexibilidade e aumento da resistência térmica são as principais consequências do elevado nível de reticulação que pode ocorrer no polietileno [Bovey, 1958; Billmeyer, 1983].

A reticulação do polietileno ocorre preferencialmente na zona terminal das cadeias, nas regiões mais desordenadas do polímero. Nas regiões mais ordenadas, o processo dominante é a formação de insaturações, por reacção de radicais hidrogénio com os grupos metileno da cadeia principal do polímero, com a consequente libertação de hidrogénio. Contudo, esta reacção não é exclusiva das regiões mais ordenadas, podendo também ocorrer nas regiões mais desordenadas do polietileno, simultaneamente com a reacção de reticulação [Burlant and Hoffman, 1960; Makhlis, 1975; Singh, 1999].

Durante o processo de irradiação do polietileno na ausência de oxigénio ocorre a libertação de gases, representando o hidrogénio cerca de 98% das emissões. A libertação de outros gases como o metano, etano, propano e butano, resulta principalmente da fragmentação das cadeias laterais do polietileno e evolui com a dose de radiação absorvida [Gil, 1983; McLaughlin *et al.*, 1989].

1.4.3 - Enxerto sobre Polietileno Induzido por Radiação Gama

Devido às suas propriedades, o polietileno é um dos polímeros que mais tem sido utilizado como cadeia suporte para o enxerto de diferentes monómeros, através dos diferentes métodos de irradiação.

A maioria dos estudos de copolimerização de enxerto sobre polietileno tem sido realizada com os monómeros estireno, ácido acrílico, metacrilato de metil, acetato de vinil e *n*-vinilpirrolidona. Os factores determinantes para a eficiência do processo de enxerto sobre este polímero envolvem a cristalinidade do polímero, o tipo de monómero, solvente e concentração da solução monomérica, o método e condições de irradiação (ambiente, débito de dose e dose absorvida) [Stannet, 1990; Chapiro, 2002].

Gil fez uma revisão exaustiva, e ainda actual, sobre a influência destes factores na reacção de copolimerização de enxerto induzida por radiação gama, com especial atenção para o enxerto em polietileno [Gil, 1983]. Stannet e Chapiro têm feito com alguma periodicidade uma avaliação do “*estado-da-arte*” da irradiação de polímeros, com algum destaque para esta técnica [Stannet, 1981; 1990; Chapiro, 1990; 2002].

A partir dos trabalhos destes autores, pode-se dizer, em síntese, que a maior cristalinidade do polietileno favorece a obtenção de maiores rendimentos de enxerto. Um polietileno menos cristalino pode sofrer, por influência do solvente do monómero, algum inchamento que conduz à diminuição da sua viscosidade. Desta forma, os radicais irão ter uma maior mobilidade e, em consequência, a terminação das cadeias de crescimento será mais rápida, e o rendimento de enxerto menor. No entanto, o inchamento da matriz, ainda que em pequeno grau, também assegura algum enxerto em profundidade. Um monómero muito reactivo e com grande mobilidade no meio reaccional também terá uma tendência maior para homopolimerizar, face ao acesso aos centros activos criados na cadeia principal do suporte.

Contudo, o problema da grande mobilidade das espécies monoméricas e/ou radicais iniciadores, pode ser parcial ou totalmente resolvido, através da utilização de soluções de monómeros mais concentradas e cujo solvente não interfira com o polietileno.

A irradiação do polietileno com débitos de dose elevados provoca a sua reticulação rápida, dificultando a difusão em profundidade dos monómeros. Assim, a extensão de enxerto é menor e ficará praticamente limitada à superfície. Este enxerto superficial vai funcionar como uma barreira na evolução do monómero através do suporte. O processo passa então a ser controlado por mecanismos de difusão, independentemente da adequação do solvente, acentuando-se a reacção de homopolimerização.

A forma como a copolimerização de enxerto sobre polietileno evolui, na presença ou na ausência de oxigénio, depende sobretudo do monómero enxertante. Embora a irradiação do polietileno na presença de oxigénio aumente a sua tendência degradativa, os peróxidos assim gerados podem funcionar como iniciadores da reacção de enxerto, sobretudo com débitos de dose de irradiação baixos (*p.e.*, enxerto de ácido acrílico em polietileno em atmosfera normal com $DD < 1 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$).

O método de irradiação que melhores resultados tem permitido obter no enxerto sobre polietileno tem sido o método mútuo, embora não seja o método maioritariamente utilizado.

Pelo exposto depreende-se que a eficiência da reacção de copolimerização de enxerto induzida por radiação ionizante, depende da conjugação sinérgica, nem sempre fácil, de um conjunto de parâmetros experimentais.

Enxerto de HEMA sobre Polietileno

O metacrilato de 2-hidroxiétilo (HEMA) é um monómero acrílico, de fórmula molecular $C_6H_{10}O_3$, cuja estrutura molecular apresenta um grupo hidroxilo terminal e o grupo vinil ligado a um grupo carbonilo (vd. Figura 1.6).

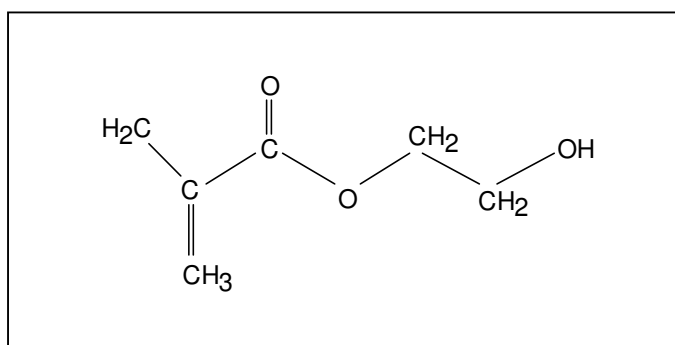


Figura 1.6: Estrutura molecular do metacrilato de 2-hidroxiétilo.

A partir deste monómero obtém-se o poli(metacrilato de 2-hidroxiétilo), polímero hidrófilo (hidrogel) que, dependendo da sua estrutura, é capaz de absorver até cerca de 600% do seu peso seco, em água [Polymer Science, 2007].

Os primeiros dados sobre a biocompatibilidade natural do HEMA surgiram durante a II Guerra Mundial, por observação da ausência de inflamação e de sintomas de rejeição, em pilotos ingleses com ferimentos oculares provocados por fragmentos de polimetilmetacrilato (PMMA), provenientes dos *cockpits* alvejados durante os combates aéreos [Ronan, 1984; Sherwood, 1990]. Este foi o primeiro passo para o desenvolvimento das actuais lentes de contacto moles (flexíveis ou hidrófilas), processo que utiliza o HEMA como matéria-prima principal.

Assim, o HEMA foi objecto de numerosos estudos de conjugação com outros materiais, com o objectivo principal de melhorar a sua hidrofiliçidade e biocompatibilidade.

As técnicas de irradiação de polímeros, nomeadamente a copolimerização de enxerto, forneceram outro meio de modificação das propriedades deste tipo de materiais. Embora

possuindo todo um conjunto de propriedades adequadas para aplicações biotecnológicas, a maioria dos polímeros é hidrófoba. Porém, os diversos estudos realizados demonstraram que o enxerto de HEMA sobre uma variedade de substratos poliméricos resulta num aumento da hidrofiliabilidade e biocompatibilidade dos materiais.

No entanto, os trabalhos científicos com este monómero não atingiram ainda o nível que as suas potencialidades como material sugerem. Até aos anos 90 do século XX, houve alguns trabalhos fundamentais sobre o enxerto deste monómero em diversos substratos poliméricos. Relativamente ao enxerto de HEMA sobre polietileno, alguns dos trabalhos pioneiros surgiram na tentativa de encontrar um suporte polimérico (PE-g-HEMA) adequado para imobilização enzimática e devem-se a M.H. Gil, M.A. da Silva e J.T. Guthrie [Gil, 1983; Silva *et al.*, 1990].

A grande reactividade do HEMA, a sua tendência para a degradação por efeito da radiação ionizante uma vez polimerizado [Davenas *et al.*, 2002] e, a necessidade de utilização de débitos de dose de baixos, de forma a garantir uma boa eficiência de enxerto, são factores que implicam condições experimentais mais exigentes e que, de alguma forma parecem condicionar os estudos de copolimerização de enxerto com este monómero.

Por outro lado, o desenvolvimento de aplicações biotecnológicas, com perspectivas de comercialização rápida é cada vez mais um imperativo. Assim, numa primeira abordagem, a produção de novos materiais por técnicas de irradiação que exijam débitos de dose muito baixos, *i.e.*, longos tempos de preparação, poderão parecer industrialmente pouco viáveis.

No contexto desta tese, a optimização do processo de enxerto do HEMA sobre polietileno surge assim, na tentativa de associar as excelentes e reconhecidas propriedades hidrófilas e de biocompatibilidade do hidrogel formado pelo HEMA, sobre um suporte inerte (LDPE) que, embora com óptimas propriedades mecânicas para aplicações biotecnológicas, é hidrófobo.

1.5 - BIBLIOGRAFIA

ASTM E170-05 Standard Terminology Relating to Radiation Measurements and Dosimetry.

Aubineau, C. et Audebert, R., “Les Polymères Organiques”, Presses Universitaires de France, Vendôme, 1974.

Benson, R., Use of radiation in biomaterials science, *Nucl. Instr. Meth. B*, **191** (1-4), 752-757, 2002.

Billmeyer, F.W., Textbook of Polymer Science, 3rd 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.

Brett, A.M, Gil, M.H. and Piedade, A.P., A cholesterol biosensor, *Biotec. Bioeng.*, **28**, 105-115, 1992.

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

Casimiro, M.H., Gil, M.H., Leal, J.P., Drug release assays from new chitosan/pHEMA membranes obtained by gamma irradiation, *Nucl. Instr. Meth. B*, **265** (1), 406-409, 2007.

Chapiro, A., “Radiation Chemistry of Polymeric Systems”, High Polymer Series, Vol. XV, Interscience, New York, 1962.

Chapiro, A., Future of radiation processing of polymers – Panel discussion, *Radiat. Phys. Chem.*, **35** (1-3), 15-17, 1990.

Chapiro, A., Polymer irradiation: past-present and future, *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 207-209, 2002.

Chen, P., Zang, W., Luo, W. and Fang, Y., Synthesis of superabsorbent polymers by irradiation and their applications in agriculture, *Published on line in Wiley Interscience*, 1748-1755, 2004. Acedido em 22 de Maio de 2007, em: <http://www.interscience.wiley.com>.

Cota, S., Vasconcelos, V., Senne Jr., M., Carvalho, L.L., Rezende, D.B., Correa, R.F., Changes in mechanical properties due to gamma irradiation of high-density polyethylene (HDPE), *Braz. J. Chem. Eng.*, **24** (2), 259-265, 2007.

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.

Dessouki, A.M., El-Tahawy, M., El-Boohy, H., El-Mongy, S.A., Badawy, S.M., Chemical reactive paper prepared by radiation-induced graft polymerization – I, *Radiat. Phys. Chem.*, **54**, 627-635, 1999.

Docters, E.H., Smolko, E.E. and Suarez, C.E., Gamma radiation grafted polymers for immobilization of *Brucella* antigen in diagnostic test studies, *Radiat. Phys. Chem.*, **35** (1-3), 102-106, 1990.

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., *Preparação de Suportes Poliméricos com Aplicação Prática na Indústria, Utilizando a Técnica de Copolimerização de Enxerto por Radiação Gama*, Tese de Licenciatura em Química Tecnológica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 1994.

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.

-
- Firestone, R.B. and Shirley, V.S., "Table of Isotopes", 8th edition, Volume 1, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
- 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, Leeds, 1983.
- Guizhi, W., Zongtiao, L., Zhengwen, W., ⁶⁰Co Radiation crosslinked polyethylene heat-shrinkable material, *Radiat. Phys. Chem.*, **42** (1-3), 107-108, 1993.
- Gupta, B.D., Tyagi, P.K, Ray, A.R. and Singh, H., Radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polypropylene for biomedical applications. I- Effect of Synthesis conditions, *J. Macromol. Sci. – Chem.*, **A27** (7) 831-834, 1990.
- Güven, O., "Crosslinking and Scission in Polymers", NATO ASI Series – Series C – Vol. 292, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- Hegazy, E.A., Abd El-Reim, H.A. and Shawky, H.A., Investigations and characterization of radiation grafted copolymers for possible practical use in waste water treatment, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 85-95, 2000.
- Hubbell, J.H., Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 1269-1290, 1992.
- Kaetsu, I., Biomedical Applications, Advisory Group Meeting on New Trends and Developments in Radiation Technology, AIEA, Jerusalem, 1993.
- Kaetsu, I., Biomedical materials, devices and drug delivery systems by radiation techniques, *Radiat. Phys. Chem.*, **47** (3), 419-424, 1996.
- Kiatkamjornwong, S., Chomsaksakul, W. and Sonsuk, M., Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide, *Rad. Phys. Chem.*, **59**, 413-427, 2000.

Kim, M., Saito, K., Radiation-induced graft polymerization and sulfonation of glycidyl methacrylate on to porous hollow-fiber membranes with different pore sizes, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 167-172, 2000.

Lederer, C.M. and Shirley, V.S., “Table of Isotopes”, 7th edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1978.

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.

McLaughlin, W.L., Boyd, A.W., Chadwick, K.H., McDonald, J.C. and Miller, A., “Dosimetry for Radiation Processing”, Taylor and Francis, London, 1989.

Miller, A., Sharpe, P. and Chu, R., Dosimetry for industrial radiation processing, in *ICRU News*, Maryland, 2000.

Odian, G., “Principles of Polymerization”, John Wiley & Sons, New York, 2004.

Okamoto, J., Sugo, T., Fujiwara, K. and Sekiguchi, H., The synthesis of a new type adsorbent for the removal of toxic gas by radiation-induced graft polymerization, *Radiat. Phys. Chem.*, **35** (1-3), 113-116, 1990.

Omichi, H. and Okamoto, J., Synthesis of complexing copolymers by the radiation-induced grafting method, *Radiat. Phys. Chem.*, **30** (3), 151-156, 1987.

Osswald, T.A., Ortiz, J.P.H., “Polymer Processing: Modelling and Simulation”, Hanser Publishers, Munich, 2006.

Pimentel, G.C., “Química uma Ciência Experimental”, 4^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1963.

Polymer Science: Internet Resources. Acedido em 17 de Maio de 2007, em:

http://www.polysep.ucla.edu/che212/Notes/polymer_Science_InternetResource.htm.

Rocha, J.M.S., Imobilização de lipase em suporte polimérico para biocatálise em meio orgânico, Tese de Doutoramento em Engenharia Química, especialidade de Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 1996.

Ronan, C.A., “The Cambridge Illustrated History of the World’s Science”, 2nd imp., (chapter one: The Origins of Science), Cambridge University Press, Newnes Books, London, 1984.

Salgado, J., “Radiações”, Comissão de Higiene e Segurança no Trabalho do ITN, Sacavém, 1996.

Saraydin, D., Ünver-Saraydin, S., Karadağ, E., Koptagel, E. and Güven, O., In vivo biocompatibility of radiation crosslinked acrylamide copolymers, *Nucl. Inst. Meth. B*, **217**, 281-292, 2004.

Seko, N., Tamada, M. and Yoshii, F., Current status of adsorbent for metal ions with radiation grafting and crosslinking techniques, *Nucl. Inst. Meth. B*, **236**, 21-29, 2005.

Shaudy, R., Radiation-curable impregnants for the consolidation of wooden finds and art objects, *Radiat. Phys. Chem.*, **35** (1-3), 82-87, 1990.

Sheikh, N. and Taromi, F.A., Radiation induced polymerization of vinyl monomers and their application for preparation of wood-polymer composites, *Radiat. Phys. Chem.*, **42** (1-3), 179-182, 1993.

Sherwood, M. “Enciclopédia do Conhecimento – Ciência e Tecnologia – A Química”, Resomnia Editores, Lisboa, 1990.

Silva, M.A., Gil, M.H., Ramos, M.C., Guthrie, J.T. and Beddows, C.G., The preparation of polyethylene-g.co-hydroxyethyl methacrylate. Characteristics of copolymer-enzyme immobilised composite, Proceedings of International Meeting on Grafting Processes onto Polymeric Fibres and Surfaces, 217-225, Milano, 1990.

Singh, A., Irradiation of Polyethylene: Some aspects of cross-linking and oxidative degradation, *Radiat. Phys. Chem.*, **56**, 375-380, 1999.

Stannet, V.T., Grafting, *Radiat. Phys. Chem.*, **18** (1-2), 215-222, 1981.

Stannet, V.T., Radiation Grafting – State-of-the-art, *Radiat. Phys. Chem.*, **35** (1-3), 82-87, 1990.

Thalacker, V.P., Radiation processing of coatings and adhesives – An overview, *Radiat. Phys. Chem.*, **35** (1-3), 18-29, 1990.

Tundo, P., Anastas, P., “Green Chemistry: Challenging perspectives”, Oxford University Press Inc., New York, 2000.