UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

JOSÉ MARQUES PÓVOA

INFLUÊNCIA DA ÁGUA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COLÁGENO

Dissertação apresentada ao IFQSC, para obtenção do
título de Mestre em Física Aplicada e Ciências dos
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Robert Lee Zimmerman

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos, agosto, 1978

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

JOSÉ MARQUES PÓVOA

INFLUÊNCIA DA ÁGUA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COLÁGENO

Dissertação apresentada ao IFQSC,
para obtenção do título de Mestre
em Física Aplicada e Ciências dos
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Robert Lee Zimmerman

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos, agosto, 1978

A

meus pais

e avós

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP, CNPq, CNPq-NSF, FUFSCAR-CNPq, BNDE e BID.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao Prof. Robert Lee Zimmerman pela orientação e estímulo para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Sergio Mascarenhas pelas idéias, discussões e colaboração prestada.

Aos Professores B. Gross, Guilherme F. L. Ferreira e René Moreno pelos auxílios e críticas no transcorrer deste trabalho.

Ao Sanches pela amizade e pelo apoio técnico.

Aos amigos, Sylvio e Bedê, colegas de todas as horas, pelo estímulo e amizade.

Aos colegas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos pela amizade, colaboração e compreensão.

À Srta. Maria Teresa Franco de Camargo, pelo trabalho de datilografia.

Aos colegas do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, técnicos, funcionários e Professores, com os quais encontrei amizade e apoio desde os primeiros dias de São Carlos.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Robert Lee Zimmerman (Orientador) - DFCM/IFQSC/USP

Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento - DFCM/IFQSC/USP

Prof. Dr. Thomaz Ghilardi Neto - FFCL/RP/USP

ÍNDICE

Resumo	I
Abstract	II
Prefácio	III
Capítulo I: Introdução	
I.1 - O Colágeno	1
I.2 - Água	3
I.3 - Propriedades Elétricas do Colágeno	4
Capítulo II: Teoria	
II.1 - Relaxação Dielétrica	6
II.2 - Princípio de Superposição	9
II.3 - Condutividade	14
Capítulo III: Parte Experimental	
III.1 - Preparação de amostras	18
III.2 - Sistema de Medida	19
Capítulo IV: Apresentação dos Resultados	
IV.1 - Medidas com Corrente Contínua	21
IV.2 - Medidas com Corrente Alternada	22
IV.3 - Cálculo da Constante e Perda Dielétrica (ϵ' e ϵ'') em <u>U</u> tra-baixa Frequência	23

Capítulo V: Discussão e Conclusões 25

Conclusões Finais 29

Sugestões 30

Figuras 31

Bibliografia 54

RESUMO

Utilizando de técnicas de decaimento isotérmico e medidas de constante dielétrica complexa, analisou-se as propriedades elétricas do colágeno (tendão de boi) sob a influência da água adsorvida. Um comportamento não linear com respeito a voltagem aplicada foi observado quando a amostra estava hidratada.

O efeito da água na constante dielétrica complexa a baixa frequência ($10^2 - 10^4$ Hz) foi observado. A constante dielétrica e perda dielétrica de colágeno seco praticamente independe da frequência, quando água é adicionada a constante e perda dielétrica aumentam abruptamente.

A baixas frequências a condutividade é praticamente devido a fenômenos de transporte.

Sob condições de baixa voltagem tomando as curvas de decaimento isotérmico foi feita uma transformação do domínio do tempo para o domínio de frequência, encontrando a constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência. Em ultra-baixas frequências, ajustamos estes valores com os obtidos com a ponte obtendo a constante e perda dielétrica num intervalo de frequência de 10^{-4} a 10^4 Hz para três diferentes tipos de amostras com três diferentes hidratações, entre 0% e 32%.

ABSTRACT

The complex dielectric properties of collagen (bovine tendon) have been investigated using an isothermal current decay technique as well as a conventional capacitance bridge. A non-linear dielectric behavior with applied voltage was observed in hydrated samples.

The effect of water on the dielectric constant was observed at low frequencies ($10^2 - 10^4$ Hz). The dielectric constant and the dielectric loss of dry collagen is practically independent of the frequency in this range, while both the dielectric constant and the loss tend to increase abruptly with frequency for hydrated collagen.

The isothermal current decay curves were observed for low applied voltage (less than V_c). By analyzing the results in the frequency domain, values of the dielectric constant and loss were obtained.

The dielectric properties for frequencies from 10^{-4} to 10^4 Hz are presented for collagen samples hydrated from 0% to 32%.

PREFÁCIO

Até pouco mais de meio século, a biologia vivia praticamente independente da física. Os biólogos, até então, preocupavam-se basicamente com os sêres vivos como um todo. Nas últimas duas ou três décadas os físicos começaram a se interessar pelos problemas da biologia e da medicina, também a biologia começou a exigir técnicas de física para o prosseguimento de suas pesquisas.

Este interesse pela biologia surgiu também no Instituto de Física e Química de São Carlos. Já no início dessa década Sergio Mascarenhas coordenava um grupo interessado em utilizar técnicas de física para estudar materiais relacionados à vida. Sergio Mascarenhas mostrou que o osso e colágeno tinham a capacidade de armazenar carga elétrica, como acontece nos eletretos cristalinos. Estes efeitos também foram encontrados em vários biopolímeros como: hemoglobina, tripsina, D.N.A., R.N.A. celulose, quitina e vários outros. Em vista deste comportamento geral dos biopolímeros como eletreto, propôs o termo "bioeletreto"¹.

Nessa época o Prof. Robert Lee Zimmerman também começou a se interessar por problemas ligados à biologia. Utilizando do fato de que quase todos materiais biológicos apresentam efeitos piezoelétricos, decidiu desenvolver aqui no Instituto esse campo de pesquisa. Foi construído e depois aperfeiçoado um interferômetro de Fabry-Perot que possibilitou o estudo de piezoelectricidade inversa. Estes fenômenos de piezoelectricidade foram observados em ossos, colágeno e outros materiais biológicos^{2,3,4,5}. O estudo da piezoelectricidade continua em nosso laboratório; M.L.R. Starr está concluindo em seu trabalho de tese estudos de piezoelectricidade em filmes de colágeno.

Propusemo-nos a estudar as propriedades dielétricas do colágeno nativo

(tensão de boi), utilizando para isso técnicas de decaimento isotérmico de polarização, medidas de constante dielétrica e condutividade em função da frequência (com hidratação controlada) e tentar entender a influência da água nestas propriedades.

Como resultado deste estudo é que se conseguiu dados para a conclusão deste trabalho, que é apresentado em cinco capítulos:

O Capítulo I apresenta, como introdução, um breve comentário sobre o colágeno, influência da água e propriedades elétrica do colágeno.

O Capítulo II apresenta a teoria necessária.

O Capítulo III descreve a parte experimental; preparação de amostras e sistema de medida.

O Capítulo IV apresenta os resultados.

O Capítulo V apresenta as conclusões e discussões dos resultados.

Conclusões finais.

Sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - O COLÁGENO:

O colágeno é uma das muitas proteínas existentes no reino animal, é talvez a mais abundante. Aproximadamente um terço do peso do corpo humano é constituído de proteínas e, um terço desta fração é colágeno.

O colágeno é uma macromolécula formada de resíduos moleculares de proteínas organizados em forma de hélice. A cadeia molecular básica está enrolada em forma de hélice voltada para a esquerda e três destas hélices estão enroladas umas às outras formando uma super hélice para a direita, figura I.1. Estas cadeias são mantidas juntas por ligações de hidrogênio entre os grupos amido (N-H) de uma cadeia peptídica e um grupo carbonil (C = O) de outra cadeia. Acredita-se que as ligações de hidrogênio intramolecular são responsáveis pelo efeito piezoelétrico do colágeno^{13, 14}.

Este modelo para a estrutura do colágeno foi proposto pela primeira vez em 1955 por Ramachandran e Karta¹⁵ (ligeiramente modificada em 1965¹⁶) e por Rich e Crick¹⁷. A diferença mais importante entre estes dois modelos é o número de ligações de hidrogênio intramolecular. Pelo modelo de Rich e Crick existe uma ligação de hidrogênio NH-OC para cada três resíduos de uma cadeia, enquanto que pelo modelo de Ramachandran podem existir três ligações de hidrogênio para três resíduos da cadeia: duas NH-OC e uma CH-O. O modelo de Rich-Crick parece ser o mais apropriado¹³.

A subunidade molecular básica do colágeno é o Tropocolágeno (do grego

"que se transforma em colágeno") que é constituído de um filamento rígido com peso molecular de 300.000, comprimento de $2.800\text{\AA}$ e um diâmetro de $15\text{\AA}$.

Existem evidências de que estes filamentos encontram-se agrupados numa estrutura hexagonal^{17, 18, 19}.

Na fibrila do colágeno nativo as moléculas estão alinhadas segundo uma mesma direção e superpostas num quarto de seus comprimentos, figura I.2. Esta superposição cria uma periodicidade de aproximadamente $700\text{\AA}$ a qual foi em princípio pensado como sendo o comprimento da molécula.

O tendão é constituído quase que totalmente por fibras de colágeno arranjadas em paralelo com a função de ligar os músculos aos ossos¹⁷

Fig. I.1 - Conformação do Colágeno - O colágeno é constituído por três fibras de tropocolágeno enroladas umas às outras formando uma super hélice para a direita.

FIBRILA DE COLÁGENO
AUMENTO: 120.000

Fig. I.2 - Superposição das Fibras de Colágeno - Esta superposição cria uma periodicidade de aproximadamente $700\text{\AA}$, formando uma fibrila.

I.2 - ÁGUA:

A água toma parte do meio natural onde se encontra o colágeno (o qual é insolúvel em condições fisiológicas), existe evidências de que ela toma parte na estrutura do colágeno.

Vários métodos experimentais têm sido utilizados para estudar a água no colágeno. Resultados calorimétricos levam a conclusão que a estabilização do colágeno não é explicada adequadamente só com a existência de ligações de hidrogênio entre as cadeias⁸. Com base nas evidências conseguidas com difração de raios - $X^{20,21}$ foi proposta a existência de ligações de moléculas de água em grupos peptídicos através de pontes de hidrogênio.

Ramachandran e Chandrasekharan, com base na estrutura estequiométrica, propuseram a existência de duas moléculas de água, para cada três aminoácidos, ligadas a grupos amino e carbonil, com orientações aproximadamente definidas, fazendo uma ligação entre as cadeias. A existência destas ligações foram comprovadas por espectroscopia infravermelho⁸.

Berendsen⁸ foi o primeiro a estudar a influência da hidratação do colágeno utilizando ressonância nuclear magnética concluindo pela existência de água ligada ao colágeno. Berendsen propôs que as moléculas de água adsorvidas estejam arranjadas em cadeias na forma de zig-zag, com as ligações de hidrogênio ocorrendo nas direções tetragonais, com o átomo de oxigênio no centro, permitindo seis possíveis orientações para cada molécula de água figura 1.3.

Hoeve e Laue¹⁶ também propuseram um modelo para a água adsorvida no colágeno, que se diferencia basicamente do modelo de Berendsen pelo modo de como as moléculas de água estão ligadas. Nesse modelo a água não pode ocupar as seis posições possíveis, mas somente duas (1,3) e (1,4) para uma polaridade ou (2,3) e (2,4) para outra polaridade; o tempo necessário para o rompimento das

ligações neste último modelo é da ordem de 10^{-2} segundos enquanto que pelo modelo de Berendsen as ligações rompem-se instantaneamente.

Fig. I.3 - Moléculas de Água numa Cadeia na Forma de Zig-Zag - Os círculos representam os átomos de oxigênio. As possíveis posições dos prótons de uma molécula de água são indicadas por números.

Grigera e Berendsen⁸ utilizando ressonância nuclear magnética e relaxação dielétrica interpretaram o colágeno hidratado utilizando o modelo de Ramachandran.

I.3 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COLÁGENO:

Recentemente muitos trabalhos têm sido realizados visando entender a natureza das fibras de colágeno. Várias técnicas de estado sólido, dentre as quais estudos das propriedades dielétricas, são utilizadas para o entendimento das propriedades deste biomaterial.

A constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda (ϵ'') em função da hidratação de proteínas (peso de água/peso de proteína seca), foi estudada por Rosen que verificou o aumento de ϵ' e ϵ'' , em baixas frequências ao se aumentar a hidratação figura I-4. A hidratação h_c foi interpretada como sendo a hidratação requerida para ocupar todos os sítios de adsorção primária no volume da proteína.

Vários autores^{5,6,9} estudaram a influência da água no colágeno por

meio de medidas dielétricas num intervalo de freqüência de 10^2Hz até 10^4Hz , e obtiveram um aumento da constante dielétrica para baixas freqüências, quando a amostra estava hidratada. Estudaram também a influência da água na condutividade do colágeno¹⁰, condutividade esta com propriedades semelhantes às dos semicondutores, hipótese já sugerida em 1941 por Szent-Györggi.

Fig. I.4

Nosso problema de pesquisa neste trabalho é essencialmente estudar as propriedades elétricas do colágeno nativo (tendão de boi) em estado sólido, procurando entender a influência da hidratação na capacidade e condutância deste biomaterial.

CAPÍTULO II

TEORIA

II.1 - RELAXAÇÃO DIELÉTRICA:

A aplicação de um campo elétrico em um material dá como resposta uma polarização, a qual não responde instantaneamente a este campo. Este efeito é denominado relaxação dielétrica. Efeitos de relaxação são observados na maioria, se não em todos fenômenos físicos.

No caso estático a polarização está relacionada ao campo elétrico pela relação

$$\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_s(E) = \epsilon \vec{E} = \vec{D} \quad (II.1-1)$$

onde

ϵ_0 = permissividade do vácuo

$\vec{P}_s(E)$ = vetor polarização, que se opõe ao campo elétrico externo e representa a contribuição das moléculas polarizadas ao campo interno do material

$$\vec{P}_s(E) = \chi \vec{E}$$

χ = susceptibilidade do material

ϵ = permissividade do meio

$\vec{D}$ = vetor deslocamento

Se o campo muda com o tempo, a polarização num dado momento difere de $\vec{P}_s(E)$. Podemos assumir uma dependência da polarização com o tempo. A dependên

cia mais simples foi proposta por Debye e é dada por

$$\frac{d P(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (II.1-2)$$

Integrando-se esta equação, considerando-se que para $t > 0$ $\vec{E}$ seja constante e que para $t = 0$ $\vec{P}(t) = 0$, obtêm-se

$$P(t) = P_s (1 - \exp(-t/\tau))$$

ou

$$P(t) = (1 - \exp(-t/\tau)) \chi \vec{E} \quad (II.1-3)$$

Costuma-se representar um dielétrico por circuitos elétricos o que facilita o entendimento de suas propriedades. Podemos supor que um dielétrico seja constituído de uma parte capacitiva geométrica C_∞ (parte que responde instantaneamente), uma parte resistiva ohmica e outra parte cuja resposta depende do tempo (absorção dielétrica) $\phi(t)$.

Esquemáticamente podemos representá-lo pelo circuito abaixo

Fig. II.1

Podemos representar a resposta deste sistema a uma tensão constante, aplicada em $t = 0$ por $I(t)$

$$I(t) = \left[C \delta(t) + \frac{1}{R} + \phi(t) \right] V_0 \quad (II.1-4)$$

onde

$V_0 \cdot 1(t)$ representa um potencial constante e igual a V_0 a partir de $t = 0$ e zero para $t < 0$.

A função $\phi(t)$ deve obedecer às seguintes restrições

- a) $\phi(t) < A$ em $0 < t < \infty$, onde A é uma constante finita. Esta restrição nos garante que a resposta seja finita.
- b) $\int \phi(t) dt < B$ onde B também é uma constante finita. Esta restrição nos garante uma carga finita.
- c) $\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = 0$ sendo $\phi(t)$ a resposta transitória de um circuito passivo não oscilatório, deve desaparecer após um tempo longo.

Aplicando-se uma tensão durante um tempo infinitamente longo, a resposta $I(t)$ a esta tensão pode ser representada como figura abaixo

A forma mais simples para a função de absorção $\phi(t)$ é a função de Debye,

$$\phi(t) = \phi_0 \exp(-t/\tau) \quad (II.1-5)$$

onde

τ = tempo de relaxação

ou uma superposição destas funções

$$\phi(t) = \sum_i \phi_i \exp(-t/\delta_i) \quad (II.1-6)$$

ou ainda

$$\phi(t) = \phi_0(t + t_0)^{-n} \quad (II.1-7)$$

onde t_0 é uma constante. Esta função é conhecida como função de Schmeidler.

Lembramos que $\phi(t)$ é a função resposta a uma tensão unitária devido à parte de absorção.

II.2 - PRINCÍPIO DE SUPERPOSIÇÃO:

Este princípio se aplica a sistemas lineares e exprime o fato de que as soluções de equações diferenciais lineares com coeficientes constantes se superpõem linearmente. A resposta a uma tensão aplicada é independente do tempo em que ela for aplicada e, portanto, independente do estado atual do sistema.

Por exemplo, se for aplicado uma tensão como a representada na figura II.2 sua resposta $I(t)$ será como a representada na figura II.3.

Fig. II.2

Fig. II.3

Não considerando a contribuição da resistência ôhmica e da capacidade geométrica.

$$I(t) = \Delta V_1 \phi(t_1) + \Delta V_2 \phi(t - t_1) + \Delta V_3 \phi(t - t_2) + \dots$$

ou

$$I(t) = \sum \Delta V_i \phi(t - t_i) \quad (II.2-1)$$

No limite quando $(t_{i+1} - t_i)$ tende a zero

$$I(t) = \int_{V_0}^V dV(\tau) \phi(t - \tau)$$

ou fazendo $dV(\tau) = \frac{dV(\tau)}{d\tau} d\tau$

$$I(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dV(\tau)}{d\tau} \phi(t - \tau) d\tau \quad (II.2-2)$$

Como qualquer função pode ser representada por uma soma infinita de função discretas em forma de degrau, a relação (II.2-2) nos dá a resposta $I(t)$ a qualquer função V , inclusive periódica, desde que se conheça a resposta $\phi(t)$ a uma voltagem unitária em todo o tempo.

Se uma voltagem $V(t) = V_0 \exp(i\omega t)$ for aplicada a um sistema, a admi
tância deste sistema pode ser calculada pelo princípio de superposição

$$I(t) = \frac{V}{R} + C_{\infty} \frac{dV}{dt} + \int_{-\infty}^t \frac{dV}{d\tau} \phi(t - \tau) d\tau \quad (II.2-3)$$

se $V = V_0 \exp(i\omega t)$

$$I(t) = \frac{V}{R} + i\omega C_{\infty} V + \int_{-\infty}^t \frac{dV}{d\tau} \phi(t - \tau) d\tau \quad (II.2-4)$$

onde

V/R é a contribuição ohmica para a corrente

$i\omega C_{\infty} V$ é a contribuição devido a capacidade geométrica

Fazendo-se uma transformação de variáveis, $t - \tau = s$ e substituindo em
(II.2-4), obtemos

$$I(t) = \frac{V}{R} + i\omega C_{\infty} V + \int_{-\infty}^0 \frac{dV}{ds} \phi(s) ds \quad (II.2-5)$$

onde

$$V(t - s) = V_0 \exp(i\omega(t - s))$$

$$I(t) = \frac{V}{R} + i\omega C_{\infty} V + i\omega V_0 \exp(i\omega t) \int_0^{\infty} \exp(-i\omega s) \phi(s) ds \quad (II.2-6)$$

Se $\phi(t)$ segue a relação de Debye (equação II.1-5)

$$\phi(t) = \phi_0 \exp(-t/\tau),$$

então

$$A(i\omega) = \frac{I}{V} = \frac{1}{R} + i\omega C_{\infty} + i\omega \frac{\phi_0}{(i\omega + 1/\tau)} \quad (II.2-7)$$

A capacitância complexa $\bar{C}$ é definida através da admitância pela relação

$$\frac{A(i\omega)}{i\omega} \equiv C(i\omega) \equiv C' - iC'' \quad (II.2-8)$$

Para um $\phi(t)$ que segue a relação de Debye a capacidade fica sendo

$$C(i\omega) = \frac{1}{i\omega R} + C_{\infty} + \frac{\phi_0}{(i\omega + 1/\tau)} \quad (II.2-9)$$

$$C(i\omega) = C_{\infty} + \frac{\phi_0}{(1 + (\omega\tau)^2)} - i \left[\frac{1}{R\omega} + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad (II.2-10)$$

A constante dielétrica complexa $\bar{\epsilon}$ é definida a partir da capacitância complexa pela relação

$$C(i\omega) = \epsilon^* C_0 = (\epsilon' - i\epsilon'') C_0 \quad (II.2-11)$$

de onde se obtém que

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \underbrace{\left(\frac{\phi_0}{C_0} \right)}_{\alpha_0} - i \underbrace{\left(\frac{\phi_0}{C_0} \right)}_{\alpha_0} \left(\frac{1}{R\omega} + \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \quad (II.2-12)$$

Não considerando a contribuição da resistência ôhmica, a qual faz a parte imaginária da constante dielétrica divergir quando a frequência tende a zero, obtemos

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\alpha_0 \tau}{1 + (\omega \tau)^2} - i \left(\frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \right) \alpha_0 \quad (II.2-13)$$

Para $\omega = 0$

$$\epsilon^*(\omega=0) \equiv \epsilon_s = \epsilon_{\infty} + \alpha_0 \tau$$

de onde sai

$$\alpha_0 = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{\tau} \quad (II.2-14)$$

Substituindo α_0 nas partes real e imaginária de ϵ equação (II.2-13), obtemos

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (II.2-15)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (II.2-16)$$

Estas equações (II.2-15 e II.2-16) são conhecidas como equações de Debye. Neste caso a parte real e imaginária da constante dielétrica podem ser relacionadas uma a outra através do diagrama de Argand, como mostra a figura abaixo

Os resultados experimentais raramente concordam com estas relações simples obtidas a partir de uma única função exponencial.

Relações empíricas são então propostas para tentar ajustar os resultados experimentais. Dentre as várias existentes existem as de Cole-Cole e Davidson-Cole que são respectivamente

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}} \quad (II.2-17)$$

e

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}} \quad (II.2-18)$$

onde h e β são parâmetros de ajuste

II.3 - CONDUTIVIDADE:

O movimento dos elétrons em um metal sem campo elétrico aplicado é aleatório. Porém quando aplicamos um campo, uma pequena componente deste movimento alinha-se à direção do campo elétrico aplicado, resultando uma condutividade elétrica do material. A velocidade adquirida pelos elétrons na direção do campo é proporcional a este $\vec{v} = \mu \vec{E}$, onde μ é a mobilidade dos portadores. A corrente elétrica por unidade de área também é proporcional ao campo de acordo com a lei de Ohm $j = \sigma E$, onde σ é a condutividade do material. A condutividade está relacionada à mobilidade pela relação $\sigma = n e \mu$, onde n é a densidade de portadores de carga, e é a carga do elétron.

Geralmente, num material existem muitos tipos de portadores, como por exemplo: íons de ambos os sinais, prótons, elétrons e buracos.

Para uma concentração de portadores suficientemente baixa, esses mo vem sem sofrerem a influência dos outros e uma relação linear existe entre a corrente e o campo aplicado.

$$j = \sigma E \quad (II.3-1)$$

onde σ é a condutividade total devido a soma das contribuições individuais de cada tipo de portador

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (II.3-2)$$

onde q_i é a carga de cada portador do tipo i .

A condutividade de um material depende da direção de movimento dos por tadores (se o material for anisotrópico) e da temperatura

$$\sigma(T, X) = \sum_i q_i n_i(T) \mu_i(T, X) \quad (II.3-3)$$

onde q_i , n_i e μ_i são respectivamente: a carga, o número e a mobilidade dos por tadores do tipo i .

A dependência da condutividade com a temperatura é dada por

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/KT) \quad (II.3-4)$$

onde E é a energia de ativação.

A condutividade varia consideravelmente com a hidratação do material. Uma relação empírica foi proposta por Spivey²⁴ para representar a dependência da condutividade com a hidratação, dada por,

$$\sigma = \sigma_D \exp(\alpha m) \quad (11.3-5)$$

onde σ_D é a condutividade da amostra seca; α é uma constante característica do material; m a hidratação do material.

Veith²⁵ propôs que a energia de interação da água, em princípio, pode ser pensada como uma interação Coulombiana, sendo a energia inversamente proporcional à constante dielétrica do meio, isto é,

$$\sigma(T, h) = \sigma_0 \exp(-E/\epsilon(h) \cdot KT) \quad (11.3-6)$$

onde $E/\epsilon(h)$ é uma energia efetiva de ativação, que decresce quando a hidratação aumenta.

Quando o contato é ôhmico (todos os portadores fornecidos pelos eletrodos são transportados) a relação entre a corrente e a voltagem é linear; aumentando-se o campo aplicado esta relação torna-se não linear. Este comportamento é em geral devido a dois efeitos

- 1) Campos elevados produzem uma densidade de corrente muito alta, causando uma grande concentração de portadores de carga entre os eletrodos. Estes portadores constituem uma carga espacial que passa a influir no livre movimento dos outros portadores, análogo ao que acontece em um diodo.
- 2) Outra possibilidade da não linearidade entre corrente e voltagem é a existência de armadilhas, que podem aparecer devido a defeitos, impurezas. Estas armadilhas podem capturar portadores, resultando uma carga espacial fixa no espaço, ao contrário das cargas espaciais causadas pela presença de portadores (como no diodo) que são móveis, onde a corrente depende do quadrado da voltagem, descrita

pela lei de Child.Langmuir.

$$I \cong 10^{-13} \mu V^2 \epsilon/d^3 \text{ amp.cm}^{-2} \quad (II.3-7)$$

onde V é a voltagem aplicada, μ a mobilidade dos portadores, d é a distância entre os eletrodos e ϵ é a permissividade do meio.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS:

As amostras foram obtidas de tendão de boi, cortando-o paralelamente às fibras. Para se obter um maior paralelismo entre as faces estas amostras foram lixadas, após secadas por alguns dias.

Nesse trabalho utilizamos quatro amostras. A amostra número 1 foi utilizada somente com os eletrodos do sistema de medida comprimindo-a. Esta amostra tinha 0,93mm de espessura e sua massa, quando seca, era 103,1mg. A amostra número 2 foi deionizada parcialmente, deionização essa feita deixando a amostra em água destilada por alguns dias, sendo a água trocada com frequência. Esta amostra também foi utilizada em condições análogas à amostra número 1. Sua espessura era de 0,65mm e sua massa, quando seca, era de 65,1mg. A amostra número 3 foi um filme de colágeno* com espessura de 0,09mm e sua massa, quando seca, era de 11,2mg. A amostra número 4 também foi de tendão de boi, com a diferença que aqui foi utilizado tinta de prata como eletrodo; sua espessura era de 0,46mm a área do eletrodo era de 97,6mm² e sua massa quando seca, era 76,8mg.

O estado seco destas amostras foram conseguidos deixando-as num desidrator contendo silicagel e sob vácuo por mais de 20 horas.

As várias hidratações obtidas foram conseguidas deixando-se a amostra hidratar numa atmosfera úmida ou desidratar numa atmosfera seca, até atingir

* Filme obtido com o Prof. E. Fukada, Institute of Physical and Chemical Research - Tokyo - JAPAN.

uma massa desejada, quando então era colocada dentro do sistema de medida a fim de equilibrar com o pequeno ambiente existente.

As amostras eram pesadas antes e depois das medidas e as variações em suas massas foram desprezíveis, o que nos indica que não houve desidratação ou hidratação da amostra durante as medidas.

III.2 - SISTEMA DE MEDIDA:

O sistema de medida consiste de um cilindro de metal, dentro do qual existem dois embolos de teflon, nos quais se encontram os eletrodos (latão banhado a ouro) circulares com diâmetro de 8mm, eletrodos estes isolados do cilindro como mostra a figura III.1. A amostra colocada entre estes eletrodos é comprimida através de um sistema externo também mostrado na figura III.1.

O volume no qual se encontra a amostra com os eletrodos, é praticamente igual ao volume da amostra, diminuindo assim a possibilidade de desidratação (ou hidratação) da amostra durante a medida.

Este cilindro foi colocado dentro de outro cilindro de dupla parede entre as quais circulava água a uma temperatura constante. Com este sistema a amostra foi mantida durante todas as medidas a 23°C, conforme mostra a figura III.2.

As medidas de descarga isotérmica foram realizadas utilizando-se um sistema como o representado na forma de diagrama de blocos, na figura III.3.

A fonte utilizada foi uma HP modelo 6516-a, utilizando quando necessário um divisor de tensão externo. A tensão era medida com um multímetro de 10 M Ω de impedância interna.

A corrente foi medida por um eletrômetro Keithley modelo 610-C, sendo registrada contra o tempo em um registrador E.C.B. modelo RB-101.

A temperatura era medida com um termômetro digital Fluke modelo-2100A.

Um termostato Haake foi utilizado para manter a temperatura do sistema constante.

As medidas de constante dielétrica e condutividade foram realizadas desligando-se a fonte e o eletrômetro do sistema anterior e ligando-o uma ponte de capacitância, General Rádío modelo 1615. As medidas foram feitas num intervalo de frequência de 50Hz a 10KHz.

O diagrama em bloco do sistema é mostrado na figura III.4.

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

IV.1 - MEDIDAS COM CORRENTE CONTÍNUA:

Utilizando o circuito esquematizado na figura III.3, observamos o comportamento da corrente quando uma voltagem constante em forma de degrau era aplicada durante um tempo muito grande. Inicialmente a corrente decresce com o tempo, ficando após algum tempo praticamente constante, a qual será chamada I_{∞} . Colocando a amostra em curto circuito registramos a corrente de descarga.

As figuras IV.1, IV.2 e IV.3 mostram as curvas $I_{\infty} \times V$ para as amostras número 1, 2 e 3 respectivamente, cada uma com três hidratações diferentes (h_1 , h_2 , e h_3). Para as três amostras podemos observar que, quando hidratadas, aumentando-se a voltagem, a corrente (I_{∞}) deixa de variar linearmente com a voltagem, chegando as vezes a uma saturação de I_{∞} . Isto é visto nas figuras IV.1 para hidratações h_2 e h_3 e IV.2 para hidratação h_3 .

Na figura IV.1 (segunda curva, h_2), podemos observar o comportamento de $I_{\infty} \times V$ para um intervalo de voltagem de 50mV a 100V (crescente) e de 100V a 0,1V (decrescente). A curva $I_{\infty} \times V$ apresenta uma histerese.

Todas as medidas foram realizadas aplicando-se a voltagem registrando-se a corrente até esta não mais variar com o tempo, sendo em seguida colocada em curto circuito, registrando-se desta forma a corrente de descarga. A medida da corrente de descarga só era interrompida quando atingia um valor desprezível frente às até então medidas. Somente após isto é que se fazia medidas com outra voltagem superior à empregada anteriormente. Com exceção da medida fei

ta com a amostra número 1 e hidratação h_2 onde foi também medida no caminho inverso, isto é, de uma voltagem maior para uma menor.

A figura IV.4 mostra o comportamento da condutância estática ($1/R$) com a hidratação para as amostras número 1, 2 e 3, condutâncias estas obtidas da parte linear $I_{\infty} \times V$. Podemos observar um comportamento exponencial da condutância com a hidratação. Este fato foi observado no colágeno por Tomasselli e Shamos⁵.

IV.2 - MEDIDAS COM CORRENTE ALTERNADA:

Usando o sistema mostrado na figura III.4 medimos a condutividade e constante dielétrica das amostras número 1, 2, 3 e 4, em função da freqüência mantendo a hidratação como parâmetro.

Para verificarmos se no intervalo de freqüência e voltagem em que trabalhamos existia contribuições não lineares, fizemos medidas da capacidade e condutância com dois potenciais diferentes na amostra (geralmente 20mV e 100V, pico a pico). Não constatamos diferença entre as duas medidas (figuras IV.5, IV.6, IV.7, IV.8, IV.9 e IV.10 onde ϕ representa o potencial menor e Δ representa o potencial maior), no intervalo de freqüência e hidratação utilizado.

Utilizando a amostra número 4, medimos a parte real e imaginária da constante dielétrica (ϵ' e ϵ'') em função da freqüência, para várias hidratações, figuras IV.11 e IV.12, podemos observar que tanto ϵ' , quanto ϵ'' , aumentam quando a hidratação aumenta.

Na figura IV.12 vemos que para altas hidratações ϵ'' é proporcional a f^{-1} .

Para altas hidratações a condutância praticamente independe da freqüência, o que não é observado com a capacidade. No intervalo onde a condutividade

é independente da frequência podemos ver (figura IV.13) que a condutância, assim como no caso estático, tem uma dependência exponencial com a hidratação

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\alpha h)$$

IV.3 - CÁLCULO DA CONSTANTE E PERDA DIELÉTRICA (ϵ' E ϵ'') EM ULTRA-BAIXA FREQUÊNCIA:

Do intervalo onde a corrente I_∞ é diretamente proporcional à voltagem tomamos as curvas $I \times t$ das amostras número 1, 2 e 3 e hidratação h_1 , h_2 e h_3 . A curva da amostra número 1 com hidratação h_3 não foi tomada, porque nessa curva mesmo para a mais baixa voltagem utilizada I_∞ já não era diretamente proporcional à voltagem.

Quando I_∞ é diretamente proporcional à voltagem, as curvas de carga, descontada a corrente estacionária (ohmica) I_∞ , se superpõem às curvas de descarga, o que não acontece fora deste intervalo linear. O comportamento geral destas curvas é mostrado na figura IV.14.

Curvas de carga, quando a voltagem aplicada é maior que uma voltagem crítica V_c , apresentam um comportamento diferente, como é mostrado na figura IV.15. Observamos que estas curvas apresentam um ponto de máximo. O tempo necessário para atingir tal ponto na curva, depende da hidratação da amostra e da voltagem em que está sendo feita a medida.

Ajustamos as curvas $I \times t$ "normais" normalizadas a 1 volt, a uma soma de exponenciais, obtendo com isso uma $\phi(t)$ análoga à citada na equação II-1.6. Usando do princípio de superposição (II.2) obtivemos ϵ' e ϵ'' em função da frequência como uma soma de ϵ' e ϵ'' encontrados por Debye (equações II-2.15 e II-2.16). Os valores conseguidos para ϵ' e ϵ'' encontram-se juntamente com as medidas

feitas com a ponte nas figuras IV.16, IV.17, IV.18, IV.19, IV.20 e IV.21. As curvas foram traçadas de modo a dar o melhor ajuste entre os pontos obtidos experimentalmente com a ponte no intervalo de frequência de 50Hz a 10Kz, e os pontos calculados com o princípio de superposição, nossos dados permite uma melhor precisão nos cálculos de ϵ' e ϵ'' em frequências de ordem de 10^{-3} Hz.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Das curvas $I_{\infty} \times V$ (figuras IV.1, IV.2 e IV.3) podemos observar que existe uma parte onde I_{∞} é proporcional a V , e outra parte onde I_{∞} deixa de ser linear com V^* . Estes efeitos não lineares podem ser devidos a vários fatores

- 1) A presença da água no espaço intermolecular pode causar a solvatação de metais, halogênios, hidroxilas e íons hidrônio presentes na estrutura ou mesmo difundidos na matriz; pode também dissociar aminoácidos ou sais, contribuindo para o aparecimento de uma carga espacial, que influencia na condutividade.
- 2) A água ligada na matriz proteica pode funcionar como armadilha aprisionando portadores de carga dando origem a uma carga espacial fixa.
- 3) Pode ocorrer eletrólise¹¹, que também é um fenômeno não linear.

A segunda curva (h_2) da figura IV.1 nos leva a pensar num efeito de memória do colágeno. Todas as amostras utilizadas apresentaram um efeito semelhante. Permaneciam polarizadas mesmo após terem ficado em curto circuito por mais de 30 horas. O aparecimento deste efeito pode ser devido às mudanças na estrutura conformacional do colágeno ou mudanças na estrutura da fibra como um todo. Vários autores tem se referido a efeitos semelhantes a este em semicondutores orgânicos e inorgânicos como sendo uma memória não volátil.

Estes efeitos de memória também são observados em sistemas constituí

* Efeitos semelhantes também foram observados no D.N.A. por S. Quezado¹² e Brot¹¹.

dos de dois componentes²⁷; partículas condutoras adicionadas a uma matriz não condutora. A adição destas partículas muda consideravelmente a condutividade do sistema.

A condutividade aumenta abruptamente quando a concentração de partículas condutoras aumenta. Uma das explicações possíveis para este aumento foi sugerida por Labes et al²⁸ que propuseram para os semicondutores a formação de filamentos condutores, sendo estes os responsáveis pelo aumento da condutividade.

No colágeno partículas condutoras tais como sais ionizáveis e metais se encontram dissolvidos na matriz proteica, não condutora.

É possível também a formação de canais condutores formados por pontes de hidrogênio³⁵, e, ou por água ligada aos grupamentos C = O e N-H através de ligações de hidrogênio⁵.

Pelas medidas de ϵ'' da amostra número 4, figura IV.12, podemos ver que, para altas hidratações, $\epsilon'' \propto f^{-1}$ ou na figura IV.13 σ independe da frequência, caracterizando uma predominância da condução sob os efeitos da relaxação, esta condução pode ser devido a transporte de material condutor.

Como vimos no Capítulo II, a parte imaginária da capacidade não depende só da perda dielétrica C''_{pol} , mas também da resistência ôhmica do material como mostra a equação abaixo

$$C'' = \frac{1}{R\omega} + C''_{pol} \quad (1.V)$$

Com o transporte de material condutor a resistência diminui e o termo $1/R\omega$ predomina sobre C''_{pol} .

Observando as figuras IV.17 e IV.19, podemos constatar a existência de uma relaxação em aproximadamente 10^{-2} Hz, (as curvas de perda dielétrica (ϵ'') em função da frequência passa por um máximo). Esta relaxação também é encontrada em resinas laminadas contendo água³⁰ e em Poly (L prolina) com água dissolvi

da³¹, e pode ser devida a uma polarização interfacial. Maxwell estudando este tipo de polarização considerou o caso em que os portadores se unem aos eletros exibindo um fenômeno de polarização. A polarização interfacial pode também ocorrer internamente devido a estrutura de duas fases da amostra, os portadores podem unir às partes não condutoras causando uma polarização líquida. Nesse caso, permissividades e perdas elevadas podem ocorrer, geralmente caracterizadas por uma relaxação num intervalo de frequência de 10^{-3} Hz a 10^3 Hz (frequência esta associada à mobilidade dos portadores na fase dispersa). E parece que a mobilidada da água permite uma relaxação em 10^{-2} Hz.

Utilizando de um modelo análogo ao utilizado para o cálculo da constante dielétrica do gelo, Hoeve⁶ calculou a constante dielétrica estática do colágeno puro com 14% de hidratação a uma temperatura de 23° e encontrou $\epsilon' = 1,0 \times 10^5$. Como podemos ver os valores por nós obtidos nas figuras IV.16, IV.18 e IV.20 são maiores que esse valor calculado. O que era de se esperar, pois não trabalhamos com colágeno puro, e sim colágeno nativo, contendo vários tipos de impurezas, o que contribui para o acréscimo da constante dielétrica. Tomando como exemplo a amostra número 3 (filme de colágeno) que mais se aproxima do colágeno puro, para 16,5% de hidratação encontramos $\epsilon' \approx 10^4$ para uma frequência de 10^{-4} Hz, o que concorda razoavelmente com o cálculo acima citado.

Vários autores^{32, 33, 34} utilizando esferas de poliestileno misturadas em líquidos estudaram polarização interfacial mostrando também efeitos de condutividade superficial devido ao campo interno. Estes efeitos são perfeitamente possíveis de ocorrerem no colágeno. No caso mais simples esta polarização pode ser interpretada através das equações de Debye.

A concentração salina também influe consideravelmente tanto na constante dielétrica quanto na condutividade, como podemos ver comparando as curvas da amostra número 1, figuras IV.5 e IV.8 com as da amostra número 2, figuras IV.6

e IV.9. Apesar das medidas terem sido feitas utilizando-se a amostra número 2 com uma hidratação maior que a da amostra número 1, essa última apresenta constante dielétrica e condutividade maior que as encontradas para a amostra número 2. Na amostra número 2 com uma hidratação de 26,8% (mg. água/mg. prot. seca) tanto a constante dielétrica quanto a condutividade é da mesma ordem que as da amostra número 1 contendo 11,2% (mg. água/mg. prot. seca). Também em frequências da ordem de 10^{-4} Hz para as amostras secas a constante dielétrica da amostra número 1 é da ordem de 10^3 vezes maior que a da amostra número 2, o que nos leva a concluir que a contribuição do sal (íons) ocorre em ultra baixas frequências.

No caso da amostra número 1, figura IV.15 não foi possível observar um máximo em ϵ'' em 10^{-2} Hz, provavelmente porque esta amostra, contendo uma maior quantidade de sal, permite outros processos de relaxações, mascarando o processo devido a água.

CONCLUSÕES FINAIS

À baixas frequências efeitos de relaxação dielétrica não é devido a orientação de dipolos, mas sim a migração de portadores, causando uma polarização interfacial.

Quando aumentamos a quantidade de água adsorvida, o aumento da capacidade e condutividade não é devido ao aumento do número de dipolos de água, pois se fosse, um aumento na quantidade de água acarretaria um aumento linear na capacidade, o que não é observado. A contribuição predominante é a dos íons. Água adsorvida tanto pode facilitar o movimento de íons como pode dissociar sais formando-os.

A dissociação de sais pode ser acelerada aumentando a quantidade de água e, ou, o campo aplicado à amostra. Uma grande quantidade de íons dá uma densidade de carga espacial alta, podendo causar efeitos não lineares.

SUGESTÕES

Estudo dos processos de carga e descarga isotérmica controlando a quantidade de sais e água separando a participação de cada um nos efeitos não lineares.

Tentar aplicar a teoria de SCLC para interpretar os efeitos não lineares observados.

Generalizar os resultados com investigação de outras proteínas tomando o cuidado de controlar a água e o sal contido na amostra.

Medir as constantes e perdas dielétricas a U.B.F. (domínio do tempo) tentando obter maior precisão nos tempos curtos para ter um melhor ajuste entre os dados obtidos com a ponte e os obtidos com a transformação do domínio do tempo para o domínio da frequência.

T - teflon

S - sistema de pressionamento da amostra

C - cilindro de metal

E - eletrodos

A - amostra

Fig. III.1 - Sistema de medida. A amostra fica isolada impedida de perder ou ganhar água do ambiente. Com esse sistema a amostra permanece com a mesma hidratação durante a medida.

Fig. III.2 - Sistema para manter a temperatura da amostra constante. Um termos

tato mantém água circulando entre as paredes do cilindro a uma temperatura desejada.

Fig. III.3 - Diagrama em Bloco do sistema utilizado para medidas de decaimento isotérmico de polarização.

Fig. III.4 - Diagrama em Bloco do sistema utilizado para medidas de constante dielétrica e condutividade em função da frequência.

Fig. IV.1 - Log. Corrente estacionária (I_{∞}) versus Log. Voltagem aplicada. Amostra número 1. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 11,2\%$ e $h_3 = 31,7\%$ (peso de água/peso prot. seca) $\times 100$. Quando a amostra esta hidratada, aumento a voltagem a corrente deixa de ser linear com a voltagem.

Fig. IV.2 - Log. Corrente estacionária (I_{∞}) versus Log. da Voltagem aplicada. Amostra número 2. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 4,8\%$ e $h_3 = 26,8\%$ (p. $H_2O/p.$ prot. seca) $\times 100$. Quando a amostra está hidratada aumentando a voltagem a corrente deixa de ser linear com a voltagem.

Fig. IV.3 - Log. Corrente estacionária (I_{∞}) versus Log. da Voltagem aplicada. Amostra número 3. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 16,5\%$ e $h_3 = 32,5\%$ (p. H_2O /p. prot. seca) $\times 100$. Quando a amostra está hidratada aumentando a voltagem a corrente deixa de ser linear com a voltagem.

Fig. IV.4 - Log. da Condutância versus umidade das amostras números 1, 2 e 3.

Condutância essa obtida da parte linear de $I_{\infty} \times V$.

Fig. IV.5 - Log. Constante Dielétrica versus Log. Frequência. Amostra número 1.

Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 11,2\%$ e $h_3 = 31,7\%$ ($\frac{P.H_2O}{P.Prot.seca} \times 100$). As medidas foram feitas utilizando dois campos diferentes (geralmente 20mV/d e 100V/d pico a pico) onde $\circ$ representa medidas feitas com campo menor e Δ representa medidas feitas com campo maior. As diferenças existentes são desprezíveis neste intervalo de campo, hidratação e frequências utilizadas.

Fig. IV.6 - Log. Constante Dielétrica versus Log. Frequência. Amostra número 2.

Hidratação $h_1 = 0\%$, $h_2 = 4,8\%$ e $h_3 = 26,8\%$ $\left(\frac{P.H_2O}{P.Prot.seca} \right) \times 100$, veja fig. IV.5.

Fig. IV.7 - Log. Constante Dielétrica versus Log. Frequência. Amostra número 3.

Hidratação $h_1 = 0\%$, $h_2 = 16,5\%$ e $h_3 = 32,3\%$ $\left(\frac{P.H_2O}{P.Prot.seca} \right) \times 100$, veja fig. IV.5.

Fig. IV.8 - Log. Condutividade versus Log. Frequência. Amostra número 1. H_i
 dratação $h_1 = 0\%$, $h_2 = 11,2\%$ e $h_3 = 31,7\%$ ($\frac{P.H_2O}{P.Prot.seca} \times 100$, veja
 fig. IV.5.

Fig. IV.9 - Log. Condutividade versus Log. Frequência. Amostra número 2. h_1 dratações $h_1 = (\text{não detetável}) = 0\%$, $h_2 = 4,8\%$ e $h_3 = 26,8\%$ (P. H_2O /P. Prot. seca) $\times 100$, veja fig. IV.5.

Fig. IV.10 - Log. Condutividade versus Log. Frequência. Amostra número 3. H_i dratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 16,5\%$ e $h_3 = 32,3\%$ ($\frac{P.H_2O}{P.Prot.seca} \times 100$, veja fig. IV.5.

Fig. IV.11 - Log. Constante Dielétrica versus Log. Frequência. Amostra número 4. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 4\%$, $h_3 = 9\%$, $h_4 = 13\%$, $h_5 = 17\%$ e $h_6 = 24\%$ (peso água/peso port. seca) $\times 100$.

Fig. IV.12 - Log. Perda Dielétrica (ϵ'') versus Log. Frequência. Amostra número 4. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 4\%$, $h_3 = 9\%$, $h_4 = 13\%$, $h_5 = 17\%$ e $h_6 = 24\%$ (peso água/peso prot. seca) $\times 100$.

Fig. IV.13 - Log. Condutância versus Hidratação para diferentes frequências. A mostra número 4. Para grandes hidratações a condutância praticamente independe da frequência.

Fig. IV.14 - Comportamento da corrente no tempo quando I_∞ é diretamente proporcional à Voltagem. Aplicando uma voltagem constante v a corrente observada inicialmente decresce ficando após tempo praticamente constante. Colocando a amostra em curto circuito observa-se a corrente de despolarização. A curva de corrente de carga a menos da parte estacionária (I_∞) se superpõem à curva de descarga.

Fig. IV.15 - Comportamento da corrente no tempo quando a voltagem aplicada não é diretamente proporcional a I_{∞} . Esses fenômenos começam a ocorrer quando a corrente é relativamente alta, geralmente maior que 10^{-6} A, o tempo para a curva passar pelo máximo depende da Voltagem e da hidratação da amostra, no nosso caso para campos da ordem de 30V/mm e uma hidratação da ordem de 20% esse tempo é da ordem de 2 minutos.

Fig. IV.16 - Log. Constante dielétrica (ϵ') versus Log. da frequência. Amostra número 1. Hidratações $h_1 = 0\%$ e $h_2 = 11,2\%$. Curvas obtidas usando o princípio de superposição ajustadas às medidas feitas com a ponte. A curva referente a hidratação h_3 não foi construída porque I_∞ já não era diretamente proporcional à voltagem, mesmo para a menor voltagem utilizada.

Fig. IV.17 - Log. perda dielétrica (ϵ'') versus Log. frequência. Amostra número 1. Hidratações $h_1 = 0\%$ e $h_2 = 11,2\%$, veja fig. IV.16.

Fig. IV.18 - Log. Constante dielétrica (ϵ') versus Log. frequência. Amostra número 2. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 4,8\%$ e $h_3 = 26,8\%$. Curvas obtidas utilizando o princípio de superposição ajustadas a medidas feitas com a ponte.

Fig. IV.19 - Log. perda dielétrica (ϵ'') versus Log. frequência. Amostra número 2. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 4,8\%$ e $h_3 = 26,8\%$, veja fig. IV.18.

Fig. IV.20 - Log. Constante dielétrica (ϵ') versus Log. frequência. Amostra número 3. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 16,5\%$ e $h_3 = 32,3\%$, veja fig. IV.18.

Fig. IV.21 - Log. perda dielétrica (ϵ'') versus Log. frequência. Amostra número 3. Hidratações $h_1 = 0\%$, $h_2 = 16,5\%$ e $h_3 = 32,3\%$, veja fig. IV.18.

BIBLIOGRAFIA

- 1) MASCARENHAS, S. - "Annals of New York Academy of Sciences" 239 (1974)
- 2) GHILARDI NETTO, T. - "Tese de Doutorado" - IFQSC (1973)
- 3) ZIMMERMAN, R.L. - "Tese Livre Docência" - IFQSC (1976)
- 4) GHILARDI NETTO, T. e ZIMMERMAN, R.L. - "Biophysical Journal" 15 (1975)
- 5) LIM, J.J. e SHAMOS, M. - "Biopolymers" 11 648-663 (1971)
- 6) HOEVE, C.A.J. e LUE, P.C. - "Biopolymers" 13 1661-1680 (1974)
- 7) YANNAS, J.V. - "Molecular Structure and Biological Function of Collagen" - July (1972)
- 8) RAUL GRIGERA, J. - "Introducción a la Biofísica del Agua" - Ed. Univ. de Buenos Aires
- 9) TOMASELLI, V.P. e SHAMOS, M.H. - "Biopolymers" 12 353-366 (1973)
- 10) TOMASELLI, V.P. e SHAMOS, M.H. - "Biopolymers" 13 2423-2434 (1974)
- 11) BROTH, C. e LASSIR, B. - "The Journal of Chem. Phys." 43 10 (1965)
- 12) QUEZADO, S. - "Tese de Mestrado" - IFQSC (1978)
- 13) MAXUR, A.J. e SHAMOS, M.H. - "Unpublished Data" - citado em 5
- 14) DE LISI, G. e SHAMOS, M.... - "Manuscript Submitted for Publication" - citado em 5
- 15) RAMACHANDRAN, G.N. e SASISEKHARAN, V. - "Bioch. Biophys. Acta" 109 314 (1965) citado em 5
- 16) RAMACHANDRAN, G.N. e KARTHA, G. - "Nature" (London) 176, 593 (1955) - citado em 5

- 17) RICH, A. e CRICK, F.H.C. - "J. Mol. Biol." 3 483-506 (1961) - citado em 5
- 18) ROUGVIE, M.A. e BEAR, R.S. - "J. Amer. Leather Chem. Ass." 48, 735-751 (1953)
citado em 6
- 19) YONATH, A. e TRAUB, W. - "J. Mol. Biol." 43 461-477 (1969) - citado em 6
- 20) YONATA, A. e BERENDSEN, H.J.C. - "J. Chem. Phys." 59 296-305 (1973) - cita
do em 6
- 21) RAMACHANDRAN, G.N. e CHANDRASEKHARAN, R.S. - "Biopolymers" 6 1649-1659
(1968) - citado em 4
- 22) Notas de aula do curso de Relaxação Dielétrica ministrado no IFQSC-USP no
segundo semestre de 1977 pelo Prof. Bernard Gross
- 23) GUTMAN, F. e LYONS, L.E. - "Organic Semiconductor" - c 1967 - John Wiley e
Sons Inc.
- 24) SPIVEY, D. - "Disc. Faraday Soc." 27 239 (1959) - citado em 23
- 25) VEITH, L. - "Koll-Z" 152 66 (1957) - citado em 23
- 26) KRYSZEWSKI, M. - "J. Pol. Sci. Symposium número 50" (1975)
- 27) NORTH, A.M. - "J. Pol. Sci. Symposium número 50" (1975)
- 28) KEVORKIAN, J.; LABES, M.M.; LARSON, D.C. e Wu, D.C. - "Dis. Faraday Soc."
51 139 (1971)
- 29) HASTED, J.B. - "Aqueous Dielectrics" - Chapman and Hall-London.
- 30) JUX, J.T.; NORTH, A.M. e KAY, R. - "Polymers" 15 December (1974)
- 31) GUILLET, J. et. al. - "J. Pol. Sci." (Pol. Phys. ed.) 14, 211-222 (1976)
- 32) CHESTER, T., O'KONSKI - "J. Phys. Chem." 64 (5): 605-619 May (1960)
- 33) SCHWAN, H.P.; SCHWARZ, G.; MACZUK, J. e PAULY, H. - "J. Phys. Chem." 66(12):
2626-2635 Dec. (1962)

34) SCHWARZ, G. - "J. Phys. Chem. 66 12: 2636-2642 Dec. (1962)

35) WYARD, S.J. - "Solid State Biophysics - McGraw-Hill.