

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE  
IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA NA ANÁLISE DOS  
COPOLÍMEROS DE ENXERTO  
PEBD - g - AA m

Autor : Eng. Liana Rita Marques dos Santos  
Orientador : Prof. Dra. Célia Marina de A. Freire

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-Graduação da  
Faculdade de Engenharia Mecânica, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR LIANA RITA  
SANTOS E APROVADA PELA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM 09/94  
Célia Marina de A. Freire  
ORIENTADOR

CAMPINAS  
AGOSTO DE 1994

Sa59e

28618/BC

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

9615016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de: MESTRADO

Título: ESTUDO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA  
ELETROQUÍMICA NA ANÁLISE DOS COPOLÍMEROS DE ENXERTO PEBD-g-AAm

Autor: Enga. LIANA RITA MARQUES DOS SANTOS

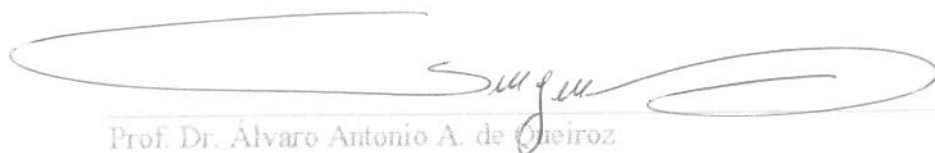
Orientador: PROF. DR. CÉLIA MARINA DE ALVARENGA FREIRE

Aprovado por:



Prof. Dr. Célia Marina de A. Freire

Presidente



Prof. Dr. Alvaro Antonio A. de Oliveira



Prof. Dr. Margarita Ballester Santos

Campinas, 22 de Setembro de 1994.

## AGRADECIMENTOS

à orientadora e companheira de trabalho,

Prof. Dra. Célia Marina,

de seu primeiro “Rebento”

A todos no DEMA que, de alguma forma, contribuíram para que eu pudesse concluir este trabalho. Obrigada pelas explicações gerais e específicas, pela ajuda na preparação de materiais e equipamentos, nos ensaios laboratoriais, desenhos e, principalmente, pelas palavras de incentivo nos momentos de transição.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida.

À Fundação de Apoio ao Ensino e à Pesquisa - FAEP - pela concessão do Auxílio - Ponte.

Ao professor Álvaro A.A. Queiroz

Álvaro:

A jornada só é árdua, quando a realizamos em solidão!

Obrigada !



Ao Vêio,

ao Vô,

ao Fer

por tanto ou mais,

neste breve instante de encontro no caminho....

## Dedicatória

Às minhas famílias Espiritual e Terrena....

## RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS - aplicada na análise de copolímeros obtidos pela enxertia de monômeros de acrilamida sobre matrizes de polietileno de baixa densidade (PEBD - g - AAm). Filmes de PEBD foram utilizados como substrato para enxertia da acrilamida a 5% (cinco), 20% (vinte) e 131% (cento e trinta e um). Os copolímeros de enxerto foram obtidos via radiação ionizante. A relação entre medidas de impedância em corrente alternada e o grau de enxertia foi realizada objetivando-se avaliar a eficiência da técnica EIS na caracterização dos copolímeros. A análise eletroquímica foi realizada em célula especialmente confeccionada para ensaio dos filmes, utilizando-se como eletrólito uma solução salina padrão. Paralelamente foi feita a caracterização dos filmes através das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), análise topográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e caracterização térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os valores de impedância dos copolímeros de PEBD -g- AAm com 20 e 131% diminuíram com o percentual de enxertia, exceto para a amostra de 5% de enxertia, a qual apresentou aumento significativo na impedância.

## ABSTRACT

This work describes the study of the Electrochemical Impedance Spectroscopy technique -(EIS)-, applied to the analysis of copolymers prepared by grafting acrylamide monomers onto low density polyethylene matrices (LDPE -g-AAm). LDPE films were used as substrate for acrylamide grafting at 5, 20, and 131%. The grafting copolymers were obtained by ionizing radiation. Alternating current impedance measurements against the grafting grade was performed for the purpose of analysing the efficiency of the EIS technique in the copolymers characterization. The electrochemical analysis was performed in a electrochemical cell specially made for testing polymeric films and using a saline buffer solution as electrolyte. The films were characterized by Infrared Spectroscopy using a reflection method (FTIR-ATR), topographic analysis by Scanning Electron Microscopy and thermal analysis by Differential Scanning Calorimetry. The impedance of the LDPE-g-AAm films decreased with the acrylamide grafting except for the five percent sample, which showed a significant increasing in the impedance measurements.

## Abreviações utilizadas neste trabalho

|                 |  |
|-----------------|--|
| AAm             | monômero de acrilamida   |
| PEBD            | Polietileno de Baixa Densidade   |
| g               | enxerto  |
| P(AAm)          | Poliacrilamida   |
| PEBD-g-AAm      | Poli(etileno-g-acrilamida)   |
| ca              | corrente alternada   |
| EIS             | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica   |
| DSC             | Calorimetria Exploratória Diferencial  |
| FTIR-ATR        | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e acessório de Reflectância Total Atenuada |
| MEV             | Microscopia Eletrônica de Varredura  |
| PBS             | Solução Tampão Fosfato   |
| $\Delta H(T_m)$ | Entalpia de Fusão  |
| Tg              | Temperatura de Transição Vítrea  |
| Tm              | Temperatura de Fusão   |

## ÍNDICE

### Capítulo 1 - Objetivos e Justificativas

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 1 .1 - Objetivos      | 01 |
| 1 .2 - Justificativas | 02 |

### Capítulo 2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

|  |    |
|--|----|
| 2 .1 - Introdução  | 06 |
| 2 .2 - A Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica | 09 |
| 2 .3 - Aplicações da Técnica EIS                               | 22 |

### Capítulo 3 - Enxertia Induzida por Radiação Ionizante Mecanismo de Condução no PEBD

|  |    |
|--|----|
| 3 .1 - Introdução  | 25 |
| 3 .2 - Copolimerização por Enxertia via Radiação Ionizante       | 28 |
| 3 .3 - Aplicação da EIS na avaliação do Grau de Enxertia no PEBD | 31 |

### Capítulo 4 - Materiais e Métodos

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 4.1 - Materiais                       | 33 |
| 4.2 - Equipamentos Utilizados         | 34 |
| 4.3 - Análise Experimental            | 35 |
| 4.3.1 - Ensaio de EIS                 | 35 |
| 4.3.2 - Caracterização Físico-Química | 39 |

## Capítulo 5 - Resultados e Discussões

|  |    |
|--|----|
| 5.1 - Resultados Obtidos                           | 42 |
| 5.1.1 - Espectroscopia no Infravermelho            | 42 |
| 5.1.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura      | 42 |
| 5.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura        | 43 |
| 5.1.4 - Ensaio Eletroquímico                       | 50 |
| 5.2 - Análise e Discussão dos Resultados           | 57 |
| 5.2.1 - Espectroscopia IR                          | 57 |
| 5.2.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura      | 58 |
| 5.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura        | 59 |
| 5.2.4 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica | 59 |

## Capítulo 6 - Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

|  |    |
|--|----|
| 6.1 - Conclusões                       | 65 |
| 6.2 - Propostas para Trabalhos Futuros | 66 |
| BIBLIOGRAFIA                           | 68 |

# **CAPÍTULO 1**

## **OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS**

### **1.1 - OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a viabilidade de aplicação da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na caracterização de filmes de materiais poliméricos modificados superficialmente através da copolimerização por enxertia via radiação ionizante. O estudo será feito em meio fisiológico simulado, pois os copolímeros assim obtidos após enxerto, serão utilizados como Biomateriais.

Paralelamente, é feito o acompanhamento de todo o processo utilizando-se técnicas convencionais, como a Espectroscopia de Infra-Vermelho, a Microscopia Eletrônica de Varredura e a Calorimetria Diferencial de Varredura, com o intuito de se correlacionar as características obtidas através destas com a caracterização desenvolvida utilizando-se a EIS.



## 1.2 - JUSTIFICATIVAS

Materiais sintéticos, especialmente destinados a aplicações na área médica, seja como dispositivos cirúrgicos auxiliares ou implantes (próteses), são comumente designados de Biomateriais.

Nas últimas três décadas o desenvolvimento dos biomateriais tem crescido amplamente, formando, assim, as bases de uma grande indústria apoiada em considerações não só financeiras, mas, também, humanitárias ( Ratner et al, 1987 ).

Os números inseridos na tabela 1 mostram a magnitude numérica do uso de biomateriais somente no ano de 1981, no Japão e EUA (Mulvihill et al, 1984 apud Ratner et al, 1987).

Corações artificiais, válvulas cardíacas, catéteres, sondas e outros órgãos artificiais constituem a gama de implantes normalmente usados atualmente, os quais são fabricados, em sua maior parte, utilizando Biomateriais Poliméricos (Durrani; Chapman, 1987).

Considerando-se o fato de que um biomaterial é destinado a entrar em contato com tecidos e componentes fisiológicos, torna-se óbvia a necessidade de se estudar detalhadamente suas características e propriedades, de forma a evitar-se possíveis reações adversas entre o corpo humano e o biomaterial (Ratner, 1987).

Assim, a análise estrutural e morfológica das superfícies destes materiais, bem como a caracterização de suas propriedades gerais e específicas é de vital importância para que se possa obtê-los com a performance

necessária, de forma que venham a desempenhar, total ou parcialmente, as funções de um órgão ou tecido danificado.

**Tabela 1 - Aplicações Biomédicas de Materiais Sintéticos**

| OFTALMOLÓGICA           |            |
|-------------------------|------------|
| Lentes Intraoculares    | 500.000    |
| Lentes de Contato       | 2.000.000  |
| Implantes de Retina     | 50.000     |
| Próteses pós Nucleações | 5.000      |
| CARDIOVASCULAR          |            |
| Enxertos Vasculares     | 250.000    |
| Válvulas Cardíacas      | 75.000     |
| Marcapassos             | 100.000    |
| Bolsas de Sangue        | 30.000.000 |
| RECONSTRUTIVAS          |            |
| Próteses de Mamas       | 100.000    |
| Nariz, Queixo           | 10.000     |
| Pênis                   | 5.000      |
| Dentárias               | 20.000     |
| ORTOPÉDICAS             |            |
| Quadris                 | 90.000     |
| Joelhos                 | 65.000     |
| Ombros, Juntas de Dedos | 50.000     |
| OUTRAS APLICAÇÕES       |            |
| Catéteres               | 20.000.000 |
| Oxigenadores            | 500.000    |
| Dialisadores Renais     | 16.000.000 |

A gama de polímeros utilizados como biomateriais tem crescido aceleradamente nas últimas décadas, incentivando a pesquisa neste área.

Pesquisadores de todo o mundo têm se empenhado exaustivamente neste estudo, utilizando como diretrizes de análise as técnicas convencionalmente usadas na caracterização geral de polímeros, como a DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura), o IR (Infra-Vermelho), a GPC (Cromatografia de Permeação a Gel) e a MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), entre outras (Billmeyer, 1971).

A proposta de se utilizar uma técnica eletroquímica de corrente alternada, no caso a de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), na caracterização de filmes de copolímeros de enxerto obtidos via radiação ionizante, baseia-se no fato de que a técnica EIS vem sendo ampla e eficientemente aplicada no estudo de interfaces metal-polímero, sendo um dos objetivos destas investigações avaliar as alterações no revestimento polimérico (Hepburn, 1986).

A técnica de Impedância Eletroquímica, quando aplicada a tais sistemas, pode fornecer vastas informações sobre os mecanismos e a cinética das reações que estiverem ocorrendo durante as medições (EG&G, 1985). Este estudo, grandemente investigado a nível mundial, tem promovido resultados bastante satisfatórios acerca das reações de degradação ocorridas nos revestimentos, os quais nada mais são do que filmes poliméricos finos.

Somando-se a isto, a técnica EIS vem sendo também utilizada como uma poderosa ferramenta para caracterizar materiais através da avaliação de dados de condutividade elétrica relacionados com seus aspectos microestruturais (Macdonald, 1987).

Desta forma e, analogamente, fundamentam-se os objetivos deste trabalho na aplicação acima descrita, considerando-se também a grande rapidez e versatilidade que a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica tem apresentado nas áreas de estudo em que vem sendo utilizada.

## CAPÍTULO 2

### ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

#### CAPÍTULO 2.1 - INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas eletroquímicos, por vezes extremamente complicados em função do grande número de variáveis de processos neles existentes, tem se tornado mais claro e acessível aos pesquisadores, através da utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica no estudo do comportamento eletroquímico destes sistemas.

Métodos que empregam a excitação de uma célula eletroquímica por um sinal senoidal, (E), com a respectiva análise da corrente produzida, foram primeiramente empregadas como um meio de medir as constantes de taxas de reações de rápida transferência de elétrons. Em qualquer medição de reações rápidas, por qualquer técnica, a informação tem de ser obtida em curtos tempos, pois, de outro modo a difusão, mais que a cinética, torna-se o processo determinante. Durante muito tempo, a ponte de corrente alternada foi a única técnica disponível para permitir medições em escala de ms (milisegundos) e abaixo desta. Os fundamentos atuais das técnicas de corrente alternada e os métodos de análise foram elaborados usando uma célula eletroquímica em equilíbrio como o ramo desconhecido da ponte Wheatstone (Southampton Electrochemistry Group, 1985).

Uma série de informações, cinéticas e mecanísticas, podem ser obtidas quando se aplica medidas de impedância em corrente alternada para avaliar sistemas eletroquímicos. Tal constatação tem tornado a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica bastante popular em diversas áreas de estudo de fenômenos eletroquímicos, onde o método de impedância oferece vantagens distintas sobre a técnica de corrente contínua (EG&G, 1985), a saber:

1 - As técnicas de impedância em corrente alternada usam amplitudes de excitação muito pequenas, geralmente na faixa de 5 a 10 mV pico a pico. Amplitudes de excitação desta magnitude causam somente perturbações mínimas no sistema de ensaio eletroquímico, reduzindo, portanto, erros causados pela técnica de medição e mantendo a linearidade do sistema.

2 - Os experimentos de impedância em corrente alternada podem produzir dados sobre a capacitância da dupla camada e a cinética de transferência de cargas, comprovando as valiosas informações que a técnica oferece.

3 - Devido ao método não envolver uma varredura de potencial, as medidas podem ser feitas em soluções de baixa condutividade, onde as técnicas em corrente contínua estão sujeitas a sérios erros de controle de potencial.

A tabela 1 mostra alguns dos principais fenômenos eletroquímicos e áreas correlatas, os quais têm sido estudados usando-se o método de impedância em corrente alternada(EG&G, 1985).

**Tabela 1 - Aplicações para Estudos de Impedância em Corrente Alternada.**

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| SEMICONDUCTORES                    | Células Fotovoltaicas<br>Dopagem   |
| CORROSÃO                           | Determinação de taxas de corrosão<br>Inibidores<br>Revestimentos<br>Camadas Passivas |
| BATERIAS                           | Seleção de Materiais<br>Estudo de Cargas<br>Desenho de Eletrodos                     |
| ELETRODEPOSIÇÃO                    | Formulação de Banhos<br>Mecanismos de Deposição                                      |
| SÍNTESE<br>ELETROORGÂNICA          | Adsorção/Desorção  |
| CARACTERIZAÇÃO DE<br>REVESTIMENTOS | Medidas Dielétricas<br>Proteção à Corrosão<br>Caracterização de filmes               |

O método de impedância em corrente alternada permite ao pesquisador caracterizar o sistema eletroquímico em estudo em termos de seu circuito elétrico equivalente, possibilitando, assim, representar uma célula eletroquímica (e todos seus componentes) através de um modelo puramente elétrico (EG&G, 1985).<sup>1</sup>

## 2.2 - A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Em teoria de corrente alternada (ca) é bastante relevante a análise da resposta de um dado circuito elétrico a uma corrente alternada ou voltagem, como função da frequência. Em circuitos de corrente contínua (onde a frequência é igual a zero), a resistência é determinada pela lei de Ohm: (EG&G, 1985)

$$E = IR$$

---

<sup>1</sup> Este modelo, entretanto, não representa fisicamente os fenômenos eletroquímicos que ocorrem e que podem ser avaliados pela técnica de impedância eletroquímica (Mattos, 1994).



Analogamente, em circuitos **ca**, onde  $f \neq 0$ , temos:

$$E = IZ \quad \text{eq.1}$$

onde:

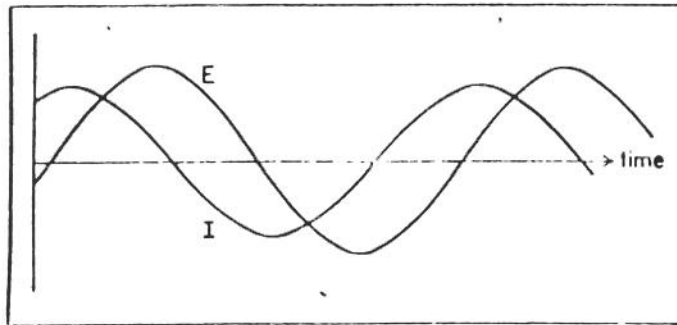
E = Potencial

I = Corrente

Z = Impedância

Os termos resistência e impedância significam ambos uma obstrução à corrente ou fluxo de elétrons. Quando lidamos com corrente contínua, somente os resistores promovem este efeito. Entretanto, para o caso de corrente alternada, elementos de circuito, tais como capacitores e indutores, podem também influenciar o fluxo de elétrons. Estes elementos podem afetar não somente a magnitude de uma corrente alternada em forma de onda, mas também suas características dependentes do tempo ou suas fases (EG&G, 1985).

A figura 2.1 representa curvas típicas de sinal de onda de voltagem (E) aplicado através de um dado circuito e a corrente **ca** em forma de onda resultante (I). As duas curvas diferem não somente em amplitude, mas também em fase. No caso de uma rede puramente resistiva, as duas formas de onda estariam em fase, diferindo somente em amplitude.



**Figura 2.1** - Forma da onda **ca** para um dado potencial e para a resultante de uma corrente.

O sinal de onda de corrente pode ser descrito pela equação:

$$I = A \text{ sen } (\omega t + \theta) \quad \text{eq. 2}$$

onde:

$I$  = corrente instantânea

$\omega$  = frequência, em rad/s

$A$  = amplitude máxima

$\theta$  = desvio de fase, em rad

A análise vetorial promove um método conveniente de caracterizar uma forma de onda **ca**. Ela permite a descrição da onda em termos de sua amplitude e de suas características de fase. O vetor da onda de corrente pode

ser graficamente descrito de vários modos. Por exemplo, as figuras 2.2a, 2.2b e 2.2c mostram análises vetoriais para a onda de corrente resultante da figura 2.1. A figura 2.2a mostra como o ponto final do vetor pode ser dado em termos de um par de coordenadas (x,y). A figura 2.2b ilustra uma descrição equivalente, na qual o vetor é não ambigualmente definido por um ângulo  $\theta$  e uma magnitude  $|I|$ .

Um terceiro caminho, o qual é mais conveniente para análise numérica, está na figura 2.2c. Ali os eixos são definidos como real  $I'$  e imaginário  $I''$ . A convenção matemática para expressar quantidades neste sistema de coordenadas é multiplicar a coordenada  $I''$  por  $\sqrt{-1}$ , simbolizado por "i", ou mais comumente em discussão eletrônica: "j"(EG&G,1985).

Usando esta convenção, qualquer vetor de corrente **ca** pode ser definido como a soma de seus componentes real e imaginário:

$$I_{\text{total}} = I' + I''j, \quad \text{eq.3}$$

$$\text{onde } j = \sqrt{-1}$$

Similarmente, qualquer vetor de voltagem **ca** pode ser expresso como:

$$E_{\text{total}} = E' + E''j \quad \text{eq. 4}$$

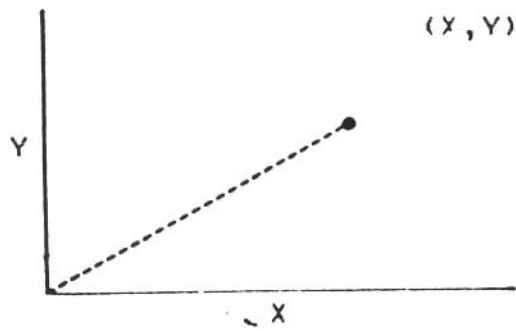


Figura 2.2a - Vetor em termos das coordenadas

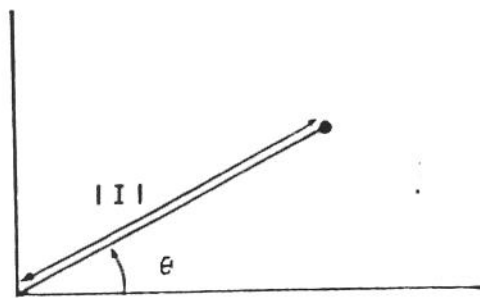


Figura 2.2b - Vetor em termos do ângulo  $\theta$  e da magnitude  $I$ .

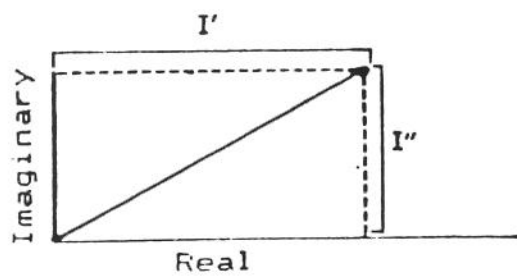


Figura 2.2c - Vetor em termos das coordenadas  $I'$  (real) e  $I''$  (imaginária).

Os componentes real e imaginário de uma onda ca são definidos com respeito a alguma onda de referência. O componente real está em fase com a onda de referência e o imaginário é, exatamente, 90° fora de fase. A onda de referência permite expressar as ondas de corrente e voltagem como vetores, com respeito aos mesmos eixos de coordenadas, o que facilita a manipulação matemática das quantidades de vetores.

Especificamente, isto possibilita aplicar a eq.1 para calcular o vetor impedância como o quociente dos vetores voltagem e corrente:

$$Z_{total} = \frac{E' + E''}{I' + I''} \cdot j \quad \text{eq. 5}$$

A expressão do vetor resultante para a impedância ca,

$$Z_{total} = Z' + Z'' \cdot j \quad \text{eq. 6}$$

é definida em torno dos mesmos eixos de coordenadas como os vetores corrente e voltagem.

Da geometria analítica, a magnitude absoluta do vetor impedância pode ser expressa como:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{eq. 7}$$

e

$$\text{tg } \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{eq. 8}$$

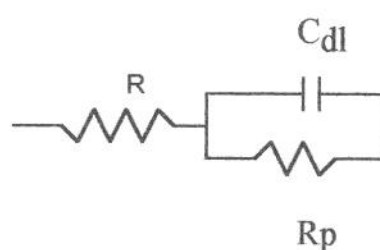
Após esta teoria simples, podemos agora olhar as expressões para impedância **ca** de alguns circuitos elétricos simples.

A tabela 2 mostra que a impedância de um resistor não tem componente imaginário. O desvio de fase é  $0^\circ$ , isto é, a corrente está em fase com a voltagem. A impedância **ca** de um capacitor, por outro lado, não tem componente real e tem componente imaginário, o qual é função da capacitância e da frequência.

Expressões similares podem ser derivadas para outros elementos de circuito e a impedância para qualquer combinação de elementos de circuito pode ser definida por uma combinação linear das expressões elementares. Por

exemplo, a rede resistor-capacitor em paralelo tem uma expressão que contém ambos componentes real e imaginário, como visto na tabela 2.

Sistemas eletroquímicos podem ser examinados com respeito aos seus circuitos elétricos equivalentes. Um sistema simples poderia ser representado pelo circuito mostrado na figura 2.3.





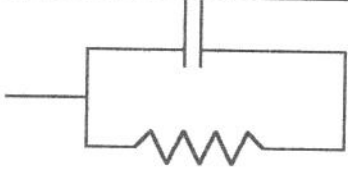
**Figura 2.3** - Circuito elétrico equivalente para uma Célula Eletroquímica Simples.

**R** é a resistência entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

**R<sub>p</sub>** é a resistência de polarização na interface solução/eletrodo. **C<sub>dl</sub>** seria a capacitância da dupla camada nesta interface. O conhecimento de **R<sub>p</sub>** permite o cálculo das taxas de reações eletroquímicas (Malmstadt, 1963 apud EG&G, 1985).

Medidas de capacitância podem promover informação sobre fenômenos de adsorção e desorção, processos de formação de filmes no eletrodo e sobre a integridade dos revestimentos orgânicos (Mansfeld, 1986).

**Tabela 2** - Impedâncias "ca" para os elementos do circuito.

| ELEMENTO DO CIRCUITO   | EXPRESSÃO DA IMPEDÂNCIA <b>ca</b>   |
|--|---|
|   | $Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$  |
|   | $Z = 0 - \frac{j}{\omega c}$ $\omega = 2\pi f$                                    |
|  | $Z = \frac{R}{1 + \omega^2 c^2 R^2} - \frac{j\omega c R^2}{1 + \omega^2 c^2 R^2}$ |

Assim que o experimento é completado, os dados obtidos a cada frequência medida consistem de:

- (1) - Componente real da voltagem ( E' ),
- (2) - Componente imaginária da voltagem ( E" ),
- (3) - Componente real da corrente ( I' ), e
- (4) - Componente imaginária da corrente ( I" ).

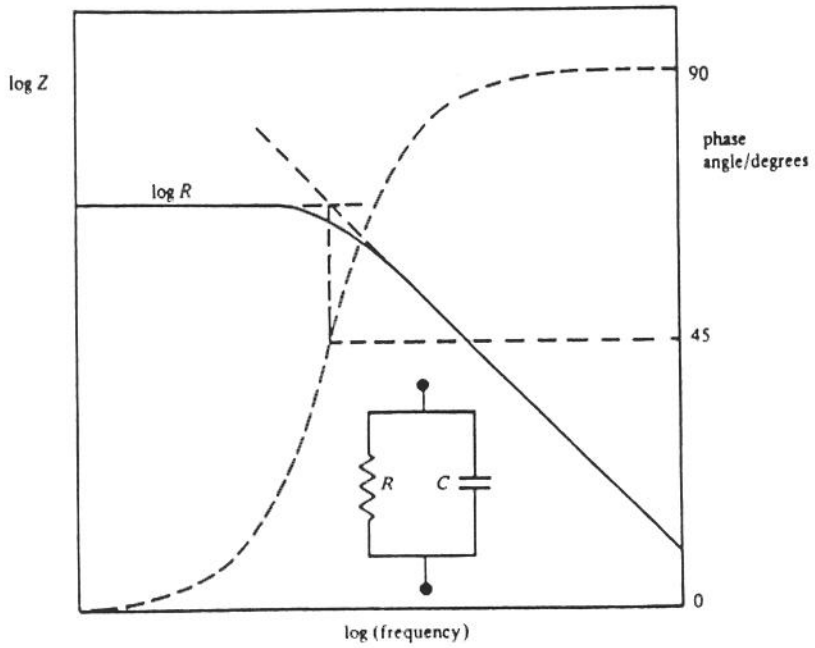


Destes dados é possível computar o ângulo de fase  $\theta$ , a impedância real  $Z'$ , a impedância imaginária  $Z''$ , e o módulo da impedância,  $|Z|$ , para cada frequência aplicada (EG&G, 1985). Com estes dados pode-se plotar distintos formatos de curvas de acordo com as informações desejadas sobre as respostas do sistema medido.

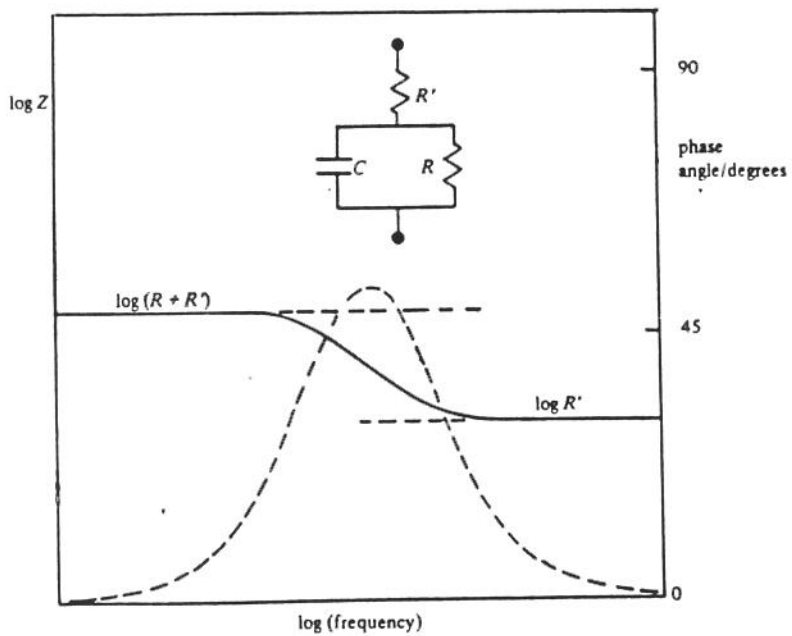
Dentre as curvas mais utilizadas para análise dos dados, pode-se citar os formatos de Nyquist e Bode. Na primeira, o componente imaginário da impedância,  $Z''$ , é plotado versus o componente real da impedância,  $Z'$ , para cada frequência de excitação. Nas curvas de Bode, pode-se plotar a impedância absoluta,  $|Z|$ , ou o ângulo de fase,  $\theta$ , como funções da frequência.

As curvas de Bode constituem um meio bastante claro de se apresentar dados de impedância (Cahan, 1982 apud Southampton Electrochemistry Group, 1985). Na curva  $\theta$  versus  $\log f$ , a resistência pura é representada por uma linha horizontal e uma constante  $\theta$  igual a zero, enquanto a capacitância pura é uma linha reta de inclinação igual a -1 e uma constante  $\theta$  igual a -90.

As curvas de Bode para alguns circuitos equivalentes simples são mostrados nas figuras 2.4 e 2.5.



**Figura 2.4** - Curva de Bode para um circuito RC em paralelo



**Figura 2.5** - Curva de Bode para um circuito série-paralelo

As transições entre valores assintóticos acentuam, é claro, aquelas regiões de frequência onde as reações ôhmica e capacitiva têm valores comparáveis, mas com nenhum completamente dominante, de forma que seu traslado para o plano complexo são curvas de seção semicircular (Southampton Electrochemistry Group, 1985).

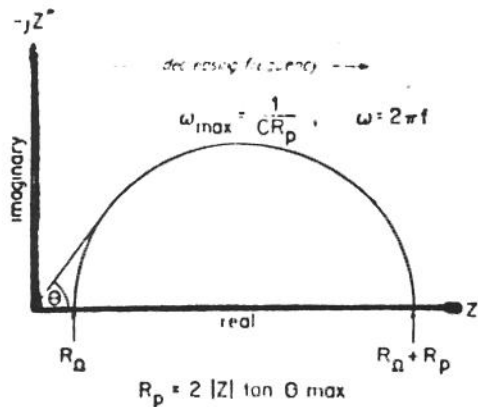
As frequências não são indicadas explicitamente no diagrama plano complexo e seus pontos individuais têm que ser designados com os valores medidos de  $f$ . Isto pode ser difícil de fazer devido ao amontoado de pontos na curva.

Além do mais, uma mudança no valor, por exemplo, da capacitância, ainda mantém o aspecto total de um semicírculo, sendo que a mudança aparece somente na posição diferente de uma dada frequência na curva. No diagrama de Bode, uma curva separada pode ser plotada, a qual é exibida no eixo da frequência. Deve-se observar que, embora o tipo de curva plotada seja, até certo ponto, uma consequência do ensaio, a representação de Bode está mais em conformidade com sistemas que tenham várias constantes de tempo e onde uma ou mais destas constantes está mudando, por exemplo, com o tempo ou com o potencial do eletrodo (Southampton Electrochemistry Group, 1985).

Devido ao plano complexo de impedância ter eixos lineares, mais de um diagrama será normalmente necessário se as constantes de tempo estiverem muito separadas enquanto, por outro lado, partes do diagrama estarão muito próximas.

A figura 2.6 mostra uma curva de Nyquist. Este formato é também conhecido como diagrama plano de impedância complexa. A curva na figura 2.6 ilustra a resposta esperada do circuito na figura 2.3. Como indicado, esta curva pode ser usada para computar os valores  $R_{\Omega}$ ,  $R_p$  e  $C_d$ .

Note-se que, em altas frequências, somente a resistência "não compensada" contribui para a porção real da impedância, enquanto que, em baixas frequências a resistência de polarização também contribui para esta medida. Uma vez que a onda de excitação torna-se muito mais rápida que a taxa de transferência de carga, a impedância eletroquímica ( $R_p$ ) torna-se transparente à técnica. Uma resistência ôhmica ( $R_\Omega$ ), por outro lado, representará uma impedância constante em todas as frequências. Isto é consistente com o fato de que  $R_p$  pode ser também medida por uma técnica de corrente contínua (cc), enquanto  $R_\Omega$  não. A resistência de polarização pode ser usada, por exemplo, para calcular a taxa de corrosão do material do eletrodo (EG&G, 1985).



**Figura 2.6** - Perfil de impedância "ca" para um sistema eletroquímico simples

Outras formas de representação gráfica existem, as quais não serão citadas, por não serem de relevância neste trabalho.

### 2.3 - APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Vários são os campos de aplicação da técnica de impedância, como já destacado anteriormente na tabela 1.

Um deles, estudado por diversos autores, têm sido o que abrange o desgaste de metais recobertos com revestimentos orgânicos utilizando medidas de impedância em corrente alternada.

Hepburn, obteve informações sobre a degradação dos filmes de tintas usados como revestimentos, bem como sobre as reações de corrosão ocorridas no substrato metálico (Hepburn et al, 1986).

Mansfeld, em seu estudo sobre chapas de aço recobertas com revestimentos de base epóxi/poliamida, sugeriu que, as propriedades do revestimento e suas mudanças durante a exposição a eletrólitos podem ser determinadas em frequências relativamente altas, enquanto que as reações de corrosão no substrato metálico podem ser avaliadas a frequências relativamente baixas. Ele observou também haver um aumento na capacitância do revestimento devido à absorção de água (Mansfeld et al, 1986). Em trabalho posterior, o autor confirma a valiosíssima fonte de informações em que a técnica vem se tornando na caracterização de revestimentos poliméricos usados como proteção à corrosão de metais (Mansfeld, 1990).

Belluci e Nicodemo, (1992), utilizaram a técnica para avaliar as mudanças nas propriedades elétricas e o transporte de água ( difusão e equilíbrio de absorção de água ) em membranas de poliimida e de poli (tereftalato de etileno) durante sua exposição em meio aquoso. Tais

membranas são usadas como revestimentos protetores sobre metais. Os autores também realizaram medidas convencionais das propriedades de transporte de água nos filmes utilizando o método de gravimetria, de onde puderam concluir haver uma razoável concordância entre os resultados obtidos através da técnica eletroquímica e aqueles obtidos pelo método convencional. As propriedades dielétricas foram analisadas através da obtenção de dados de capacitância das membranas, os quais foram interpretados por intermédio do circuito análogo equivalente.

Lundstron estudou o fenômeno de adsorção e interação protéica em superfícies sólidas poliméricas através do método de impedância. Ele observou que ocorriam mudanças da capacitância elétrica na interface metal-eletrólito conforme as moléculas de proteínas eram adsorvidas à superfície metálica e verificaram que as alterações de capacitância ocorriam, principalmente, onde havia contato mais íntimo das moléculas de proteína com a superfície do metal (Lundstron et al, 1987).

Outro extenso campo de aplicação da técnica tem sido, comprovadamente, o de caracterização de materiais.

Segundo Macdonald e colaboradores os espectros de impedância contém aspectos que podem ser relacionados diretamente à microestrutura dos materiais, a qual, por sua vez, afeta intensamente as propriedades de transporte através daqueles (Macdonald, 1987). Macdonald cita como exemplo o trabalho pioneiro realizado por Bauerle, o qual teria correlacionado a microestrutura e as propriedades elétricas de eletrólitos cerâmicos de zircônia  $\beta$ -alumina.

Ainda segundo Macdonald e colaboradores, a espectroscopia de impedância tem uma outra importante

área de aplicação no estudo de materiais que não são destinados a aplicações elétricas, como, por exemplo, as cerâmicas estruturais, nas quais as propriedades de transporte são apenas incidentais para muitas aplicações. Eles desenvolveram o estudo do uso combinado da técnica de impedância com a microscopia eletrônica de varredura como uma potente ferramenta para caracterizar materiais através da avaliação de dados de condutividade relacionados com aspectos microestruturais. Diard e colaboradores desenvolveram um método simples para medidas de condutividade utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica como uma forma eficiente de avaliar os fenômenos físicos e químicos ocorrentes em materiais sob condições específicas (Diard et al, 1992).

Embora Macdonald tenha fundamentado a utilização da espectroscopia de impedância eletroquímica na caracterização de materiais, não foi encontrado, em nossa revisão, nenhum trabalho específico sobre a caracterização de copolímeros de enxerto utilizando a EIS. Alguns autores investigaram as propriedades elétricas destes materiais através da aplicação de métodos baseados na utilização de equipamentos convencionais (Dessouki, 1989; Barakat, 1990) A importância e os fundamentos destes trabalhos serão discutidos no próximo capítulo no item referente ao mecanismo de condução em polímeros enxertados.

Desta forma, é possível dizer que a técnica de impedância eletroquímica pode ser uma valiosa ferramenta na caracterização de copolímeros de enxerto, sendo este o principal objetivo deste trabalho.

## **CAPÍTULO 3**

### **ENXERTIA INDUZIDA POR RADIAÇÃO IONIZANTE MECANISMO DE CONDUÇÃO DO PEBD-g-AAm**

#### **3.1 - INTRODUÇÃO**

Biomateriais são assim denominados por serem utilizados no tratamento de seres humanos com distúrbios em funções ou órgãos específicos, estando, portanto, tais materiais em algum momento em contacto com o tecido vivo, de modo que a interação material-tecido torna-se fator de extrema importância no tratamento realizado (Willians 1990).

A existência dos biomateriais remonta a períodos históricos bastante antigos, como consta em registros datados de 4000 A.C., a utilização de suturas e artigos afins. Tempos mais tarde, por volta de 2000 A.C., já era citado o uso de metais em cirurgias de reconstrução óssea. Entretanto data do século XVIII o real uso de metais em cirurgias, sendo que, somente em 1930 apareceram as primeiras aplicações com polímeros (Lyman, 1983).

Assim, biomateriais de um ou outro tipo foram usados durante muitos anos até que se pudesse relacionar quais seriam compatíveis para o uso em contato com o bastante hostil meio fisiológico humano.



A partir dos anos 60, o crescimento dos biomateriais intensificou-se tornando possível a utilização de muitos deles para implantes em seres humanos (Willians, 1981).

O desenvolvimento de polímeros com aplicações específicas na área médica, levando-os a interagirem com os tecidos e demais substâncias de um organismo vivo, promoveu a identificação de três grandes grupos poliméricos, segundo a classificação feita por (Zaikov; Livshits1987), sendo tais:

- Produtos poliméricos dispensáveis; abrangendo a classe de acessórios e /ou auxiliares cirúrgicos, como, por exemplo, as sondas e catéteres intravasculares.

- Próteses de longo termo; representadas pelos implantes definitivos, os quais atuam como substitutos de órgãos ou partes corporais fatalmente lesadas.

- Artigos com funções temporárias; também usados para implantes, sendo estes, porém, não definitivos.

Assim, em função de suas aplicações, estes três grupos de materiais poliméricos pertencem ao reconhecido campo dos Biomateriais.

Como todos materiais sintéticos, um biomaterial possui propriedades de superfície e propriedades de volume. As propriedades de superfície estão relacionadas com as propriedades de volume porque a superfície é a fronteira entre diferentes fases (Park, 1979).

Historicamente, quando se seleciona um material as especificações se baseiam nas propriedades específicas de

volume. Entretanto, para biomateriais já existe o conhecimento de que estes devem exibir um comportamento químico superficial específico em adição às necessárias propriedades de volume, no sentido de minimizar problemas interfaciais com tecidos e fluidos orgânicos (Hench, 1982).

Desta forma, as características estruturais e morfológicas das superfícies de dispositivos implantáveis são de extrema importância, uma vez que os fenômenos ocorrentes na fronteira polímero-tecido são responsáveis pela aceitação ou rejeição de um implante (Queiroz, 1993).

Neste sentido muitos esforços vêm sendo dispendidos no intuito de se melhorar as propriedades de superfície de polímeros a serem utilizados como biomateriais (Andrade et al, 1983 ).

As abordagens experimentais para se preparar as superfícies de polímeros para aplicações médicas diferem largamente, dependendo da finalidade específica à qual o polímero se destina. (Durrani, 1987). Desta finalidade resulta o conhecimento de qual, ou melhor, com quais tipos de tecidos e substâncias orgânicas o material, já na forma de produto, entrará em contato, podendo-se, assim, definir quais as características de superfície ele deverá ter, para estar perfeitamente compatível com a aplicação.

### 3.2 - COPOLIMERIZAÇÃO POR ENXERTIA VIA RADIAÇÃO IONIZANTE

É possível modificar superfícies poliméricas do ponto de vista físico, químico ou biológico.

Por exemplo, em polímeros que entrarão em contato com o sangue (próteses cardiovasculares e afins) é comum realizar-se a heparinização<sup>2</sup> destes através da adsorção iônica ou da ligação covalente de heparina à superfície da prótese (Honsy, 1981); (Noort; Black, 1981).

A deposição física de surfactantes e comonômeros também já está bastante fundamentada (Peer, 1989); (Valint et al 1989).

As modificações químicas são normalmente produzidas através de radiações ionizantes (irradiador gama, acelerador de elétrons, processos fotoquímicos e descarga de plasma) (Cooper<sup>34</sup> apud Queiroz, 1993).

Neste contexto, a enxertia induzida por radiação ionizante vem sendo bastante estudada (Queiroz, 1993), sendo que o copolímero de enxerto, produto polimérico obtido do processo de enxertia, é composto pelo polímero base na cadeia principal onde, ao longo desta, encontram-se ligadas as novas cadeias do polímero enxertado

Revisando-se a literatura concernente à técnica de enxertia induzida por radiação, aplicada à área de polímeros, vamos encontrar inúmeros trabalhos os quais vêm confirmar a eficiência da técnica como um método

---

<sup>2</sup> A heparina é um potente agente anticoagulante, que reage com a antitrombina III, controlando o processo de coagulação sanguínea.

alternativo de modificação de materiais poliméricos (Hoffman, 1979); (Missra, 1983).

Tal modificação pode acontecer tanto a nível superficial quanto afetar todo o volume ("bulk") polimérico, dependendo das propriedades desejadas no polímero a ser modificado.

Uma das grandes vantagens em se utilizar a técnica de enxertia por radiação para modificação e obtenção de polímeros está no fato de que o processo é limpo, ou seja, no final dele não há a presença de resíduos causados pela decomposição de iniciadores ou catalizadores (Saunders, C.B. et al, 1987 apud Queiroz, A., 1993), normalmente presentes nos processos químicos.

Tal vantagem permite a obtenção de polímeros de alta pureza, os quais podem ser utilizados para a fabricação de artigos especiais para aplicação em medicina e biotecnologia (Jansem, 1983). Outro grande exemplo desta aplicação é a enxertia de hidrogéis em uma matriz polimérica hidrofóbica, (Suzuki et al, 1983) técnica esta muito interessante para a síntese de biomateriais poliméricos.

Hidrogéis têm este nome devido à sua afinidade com água e pela incorporação de água em sua estrutura. Possuem propriedades mecânicas inerentemente fracas, de forma que em aplicações que exijam maior resistência mecânica, são frequentemente ligados a outros materiais mais resistentes, através de técnicas de enxertia superficial (Williams, 1981).

A acrilamida é a base de uma das grandes famílias de hidrogéis e o efeito do processo de enxertia por radiação do monômero de acrilamida em uma matriz hidrofóbica de polietileno de baixa densidade sobre as características de impedância eletroquímica do copolímero de enxerto (em

solução) obtido (PEBD-g-AAm) é alvo de estudo deste trabalho, através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, introduzida no capítulo 2.

Pequenas quantidades de acrilamida são usadas para introduzir centros hidrofílicos em polímeros essencialmente hidrofóbicos (Kirk, Othmer, 1978), como é o caso do PEBD, modificando as características superficiais deste.

A acrilamida é um monômero cristalino, solúvel em água.

Estrutura química do monômero:



ou



O grupo amida e a dupla ligação são os centros reativos da acrilamida.

O polímero da acrilamida (Poliacrilamida) possui estrutura amorfa, onde a dupla ligação deficiente em

elétrons promove reações de adição com espécies nucleofílicas favorecendo sua solubidade em água (Thomaz & Wang, 1985).

Assim, o uso comercial dos polímeros da acrilamida tem crescido enormemente, principalmente quando utilizados como solúveis em água, ou seja como hidrogéis.

Também o grupo amida sofre hidrólise facilmente em ácido ou base, formando ácido acrílico e íon acrilato, respectivamente.

### **3.3 - APLICAÇÃO DA EIS NA AVALIAÇÃO DO GRAU DE ENXERTIA NO PEBD-g-AAm**

Geralmente, pode-se obter muito conhecimento sobre a estrutura de copolímeros de enxerto, através de medições de seu comportamento elétrico (Dessouki ; Hegazy, 1985).

E, embora nenhuma literatura específica tenha sido encontrada até o momento sobre a utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para análise do grau de enxertia via radiação, alguns pesquisadores da área investigaram a condutividade elétrica de filmes de copolímeros de enxerto e sua variação em função do grau de enxertia.

Polímeros são considerados como sendo materiais intrinsecamente isolantes, ou seja, sua resistência ao fluxo de corrente elétrica é extremamente alta (Seanor, 1967).

A condutividade "elétrica" de um polímero depende da presença de íons livres não ligados quimicamente com as macromoléculas. Portanto, a condutividade elétrica de

materiais poliméricos depende da presença de impurezas de baixa massa molecular, as quais seriam a origem principal da condutividade (Seanor, 1968); (Baired, 1970)

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino, não polar. É um dos polímeros mais estudados devido à sua importância como isolante elétrico (Ku; Liepins, 1987).

A acrilamida possui natureza neutra e uma pequena polaridade (Dessouki, 1989), donde se espera que o copolímero de enxerto também possua características de baixa polaridade.

Vários trabalhos têm demonstrado que a condutividade elétrica de filmes de polímeros enxertados é maior com relação ao substrato e aumenta conforme aumenta o grau de enxertia.

Em sua pesquisa sobre a enxertia de N-vinyl-2-pyrrolidona sobre filmes de polipropileno, Barakat observou que tanto a constante dielétrica quanto a condutividade elétrica do copolímero de enxerto, aumentaram com a enxertia, tendo ele atribuído este comportamento ao fato de as cadeias enxertadas nos filmes de PP funcionarem como impurezas facilitando a condução (Barakat, 1990).

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 - MATERIAIS

Foram utilizados filmes virgens de PEBD e filmes de copolímeros do PEBD-g-AAm, com três níveis diferentes de enxertia, obtidos pelo processo de enxertia induzida via radiação ionizante com raios gama provenientes de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ . Os níveis de enxertia obtidos foram: 5%, 20% e 131%.

Como substrato para a copolimerização, foram utilizados filmes virgens de polietileno de baixa densidade (PEBD) de  $100\mu\text{m}$  de espessura, os quais foram previamente lavados com detergente e enxaguados com água deionizada em um tanque ultrassônico por alguns minutos. Posteriormente foram lavados com acetona e secos sob vácuo a temperatura ambiente.

A copolimerização foi realizada utilizando-se monômero de acrilamida (AAm), fornecidos pela Sigma Co., os quais foram enxertados sobre a matriz de PEBD. Os demais reagentes químicos utilizados foram de grau analítico.

Para o processo de enxertia, o filme, o monômero e o solvente foram colocados em uma ampola de vidro pyrex provida de uma válvula removível. A ampola, conectada a uma linha de alto vácuo, foi degaseificada até atingir-se um vácuo da ordem de  $10^{-4}$  mmHg, procedendo-se, em seguida,



à irradiação em uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  do tipo panorâmica. Após a irradiação, os filmes foram lavados e mantidos imersos em água destilada por 24 horas. Os homopolímeros e monômeros residuais foram extraídos lavando-se os filmes em um extrator soxhlet com refluxo de água destilada por 24 horas. Em seguida, foram secos sob vácuo até peso constante à temperatura ambiente (25 °C). O percentual de enxertia (g) foi calculado por:

$$g (\%) = \frac{p - p_{\square}}{p_{\square}} \cdot 100$$

onde  $p_{\square}$  representa o peso inicial do filme e  $p$ , o peso do filme após o processo de enxertia (Queiroz, 1993).

## 4.2 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- Potenciostato modelo 273A da EG&G Princeton Applied Research, com amplificador de sinais do tipo lock-in para altas frequências e Transformadas Rápidas de Fourier (FFT) para baixas frequências. Este sistema é acoplado a um microcomputador com o software M388 específico para medidas de impedância, sendo utilizado para caracterização eletroquímica dos filmes de PEBD e dos copolímeros de enxerto PEBD-g-AAm.

- Espectrômetro de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR), modelo 1600 da Perkin-Elmer, com acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal

de KRS5 (TaI/TaBr) e ângulo de incidência de 45°, utilizado para caracterização das cadeias de acrilamida enxertadas sobre o PEBD.

- Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC), modelo 910 da Dupont, acoplado a um computador 9900, para análise térmica das amostras.

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Steroscan S4-10, da Cambridge, para análise topográfica dos filmes.

### **4.3 - ANÁLISE EXPERIMENTAL**

#### **4.3.1 - ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIS**

Foram realizadas medidas de impedância eletroquímica em filmes de PEBD virgens e nos copolímeros de enxerto PEBD-g-AAm, para os níveis de enxertia a 5, 20 e 131%, utilizando-se uma célula eletroquímica de dois eletrodos, especialmente projetada para tais ensaios. Foram usados eletrodos de platina, curto-circuitando-se o eletrodo de trabalho com o de referência

O eletrólito utilizado nas medições foi a Solução Tampão Fosfato (PBS = "phosphate buffered solution"), que é uma solução salina de pH = 7.4, a qual simula o meio fisiológico.

Composição da solução para volume = 1000ml e  
pH = 7,4 :

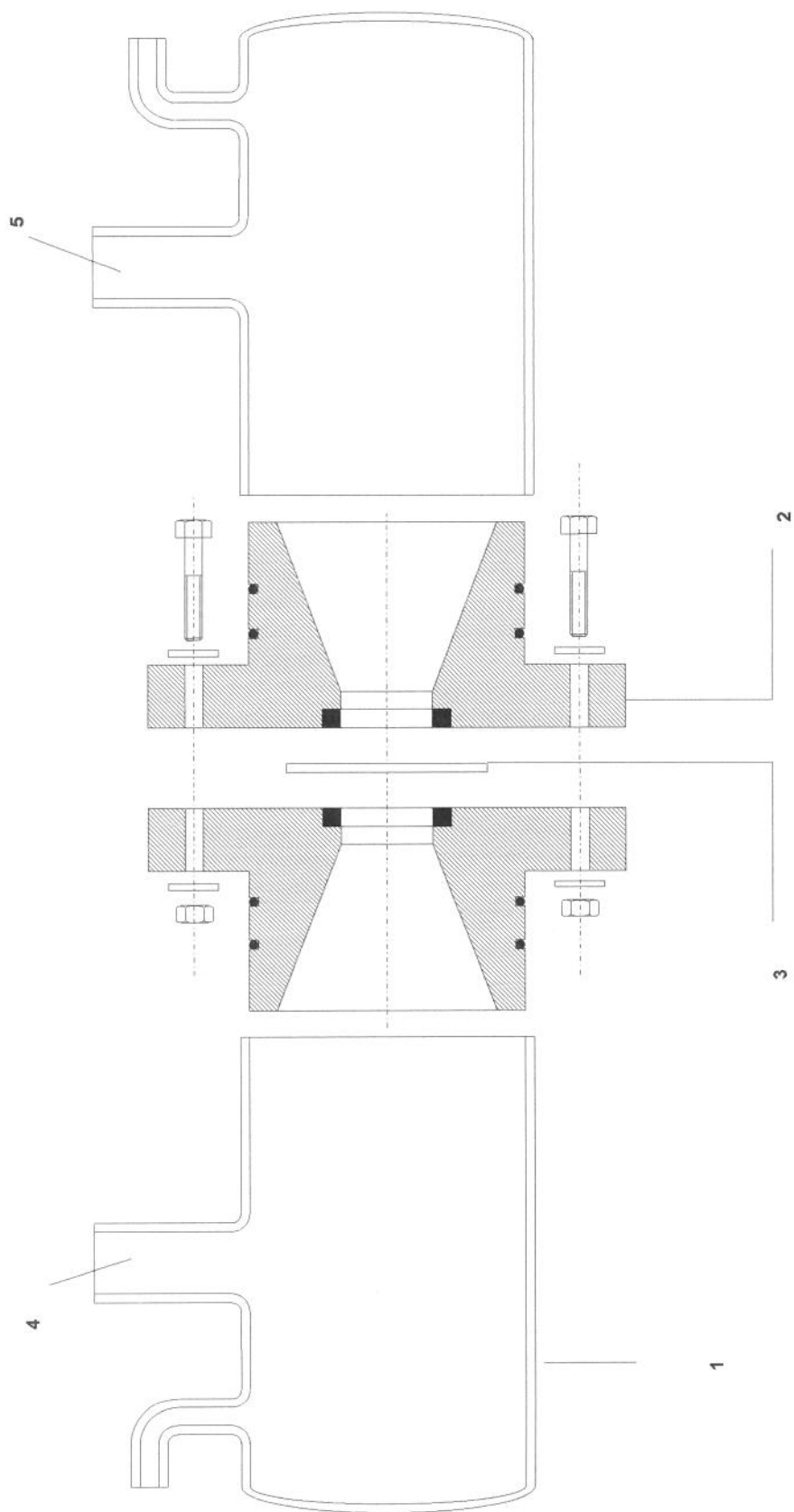
23,60 g de fosfato monoácido  
11,64 g de fosfato diácido  
11,70 g de cloreto de sódio

A célula eletroquímica foi construída em duas partes simétricas, cada uma constituída de um reservatório em vidro pyrex, vazado em uma das extremidades onde se encaixa uma flange de poliamida. A flange, por sua vez, possui um rasgo interno cônico no lado em que se encaixa o vidro, para facilitar o fluxo de corrente através do eletrólito. No lado em que se encaixa com a outra flange ambas possuem uma abertura de diâmetro =  $2\text{cm}^2$ , onde, entre estas, o filme é preso por dois o'rings. As duas flanges são parafusadas uma à outra, fechando a célula, conforme visto na figura 4.1. As aberturas 4,5 permitem a fixação dos eletrodos de platina, mantendo uma distância constante entre estes.

As medidas de impedância foram realizadas baseando-se na técnica atualmente desenvolvida por EG&G Princeton Applied Research Corporation (EG&G, 1985), a qual é atualmente uma combinação de dois métodos:

(1) a técnica de transformada rápida de Fourier (FFT) para medições de  $10^{-5}$  a 10 hertz ; e

(2) a amplificação lock-in fase-sensitiva para medições de  $10^5$  a 5 hertz.



1 = Célula de Vidro

2 = Flange

3 = Amostra (filme polimérico)

4,5 = Aberturas para encaixe dos Eletrodos

**Figura 4.1 - Esquema da Célula Eletroquímica**

Na região de baixas frequências a onda de excitação é gerenciada pelo computador e aplicada ao sistema de teste via potenciostato, o qual também funciona como dispositivo de resposta de medição. No modo FFT, ele transmite os dados de potencial e corrente, em forma digital para o computador para cálculo e plotagem subsequentes. No modo lock-in, ( para altas frequências ) os sinais são dirigidos ao amplificador, onde são resolvidos em seus componentes real e imaginário. O sistema lock-in transmite, então, esta informação ao computador para cálculo e plotagem.

Deste modo, o método foi aplicado para altas e baixas frequências e através do microcomputador com software específico, foi possível juntar os dados do lock-in e as medidas FFT e plotar os dados de impedância sobre uma larga faixa de frequências, para os filmes de PEBD virgem e para os copolímeros PEBD-g-AAm com 5, 20 e 131% de enxertia.

Também foram realizadas as medidas de impedância para o eletrólito isoladamente, com o objetivo de se verificar sua contribuição nos resultados obtidos para os filmes.

Os ensaios EIS tiveram por objetivo identificar as alterações estruturais dos copolímeros de enxerto através da técnica eletroquímica, EIS, comparativamente aos ensaios convencionalmente utilizados, como DSC, MEV e a Espectroscopia IR.

### 4.3.2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Os filmes de copolímeros de enxerto PEBD-g-AAm foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia de infravermelho, topograficamente por microscopia eletrônica de varredura e termicamente por calorimetria exploratória diferencial.

#### - Espectroscopia IR

Na espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), a amostra é submetida à radiação eletromagnética proveniente de uma fonte específica, num intervalo de frequência pré-determinado. A radiação provoca a excitação dos átomos da molécula polimérica quando esta absorve a radiação nas regiões de infravermelho, sendo esta absorção causada por vibrações moleculares de tipos diversos (estiramento, distorção e flexão); o espectrômetro analisa a energia transmitida em relação à energia incidente para uma dada frequência (Dyer, 1965). Um interferômetro coleta os dados ao invés do monocromador usado nos espectrômetros convencionais. O computador coleta e analisa os dados do interferograma obtido, fornecendo os espectros (Green; Reedy, 1978).

A distribuição, homogênea ou não, de cadeias poliméricas enxertadas em uma dada matriz polimérica pode ser determinada pela técnica FTIR.

Assim, os filmes de copolímeros de enxerto foram analisados por espectroscopia FTIR, utilizando-se um

acessório de reflexão com cristal RTA (Reflectância Total Atenuada) e ângulo de incidência a 45°, objetivando-se verificar as alterações estruturais provocadas pela enxertia via radiação ionizante sobre a matriz polimérica.

### **- Calorimetria Exploratória Diferencial**

As análises por DSC foram realizadas como forma de se estudar a variação na cristalinidade das matrizes de PEBD após a enxertia da acrilamida, através da verificação da temperatura de transição vítrea ( $T_g^3$ ) das amostras.

A técnica DSC tem por fundamento medir as diferenças de energia absorvida ou cedida pela amostra analisada em relação a um material de referência, quando ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura. Desta forma, as variações na entalpia ou capacidade calorífica dos sistemas analisados são registrados pelo DSC, como picos endo ou exotérmicos no espectro obtido. Assim, a transição vítrea, manifesta-se no DSC por um salto de capacidade calorífica.

Os filmes de copolímeros do PEBD-g-AAm foram aquecidos a 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até 160°C e resfriados rapidamente até -80°C. Após o equilíbrio térmico, as amostras foram submetidas novamente ao aquecimento até 160°C, sendo os dados então registrados.

---

<sup>3</sup>  $T_g$  = transição vítrea, é a temperatura em que ocorre o congelamento dos movimentos moleculares no polímero. É diretamente afetada pela estrutura química, flexibilidade das cadeias, peso molecular, ligações cruzadas e copolimerização, sendo usada, portanto, na avaliação de tais características.

## Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica consiste na sensibilização da superfície da amostra por um feixe de elétrons (Loretto, 1984). Nesta interação amostra/feixe eletrônico, os elétrons das camadas superficiais da amostra absorvem energia e "escapam" desta, indo se chocar com o detetor com maior ou menor intensidade de energia conforme estiverem, respectivamente, mais próximos da superfície da amostra ou mais aprofundados nesta. Assim, o contorno topográfico é obtido pelo contraste entre os pontos de maior e menor intensidade de energia.

A copolimerização por enxertia promove modificações consideráveis na estrutura do material usado como matriz, as quais compreendem alterações tanto na textura quanto na morfologia intrínseca da superfície, como rugosidade ou distribuição de fases no polímero( Ratner, 1987 apud Queiroz, 1993). Neste contexto, utilizou-se a técnica MEV para verificar alterações na topografia dos copolímeros de enxerto.

Amostras circulares do substrato de PEBD e dos copolímeros de enxerto, com 5 mm de diâmetro cada uma, foram fixadas em um suporte metálico e, após deposição de ouro, foram analisadas por MEV. Tensão aplicada: 10kV.



## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **5.1 - RESULTADOS OBTIDOS**

##### **5.1.1 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

Os espectros de infravermelho para os filmes de PEBD virgem e para os copolímeros de enxerto, foram obtidos utilizando-se a técnica ATR (Reflectância Total Atenuada), a qual tem se mostrado muito eficiente na caracterização de copolímeros de enxerto.

A Figura 5.1 mostra o espectro de reflectância para o filme de PEBD virgem utilizado como matriz para enxertia da acrilamida, representado pela letra "d". As demais curvas de reflectância são:

"a" = para o filme PEBD-g-AAm 5%

"b" = para o filme PEBD-g-AAm 20%

"c" = para o filme PEBD-g-AAm 131%

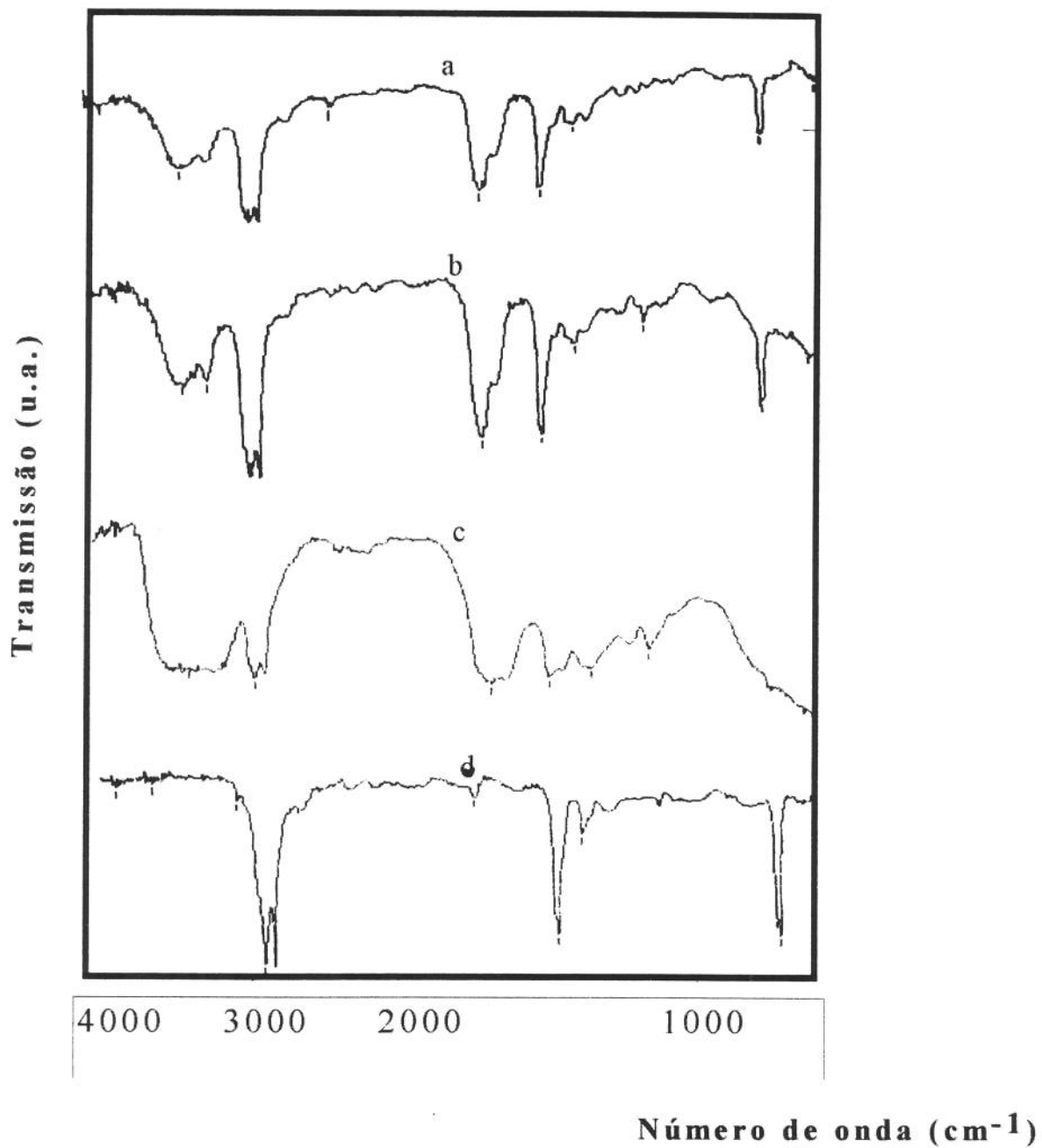
## **5.2 -CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

A análise térmica por DSC forneceu como resultados os gráficos contidos nas figuras 5.2 a 5.4, respectivos aos copolímeros com 5%, 20% e 131% de enxertia, nos quais pode ser verificada a presença de um pico endotérmico de grande intensidade, relativo à temperatura do ponto de fusão da amostra polimérica. Também são verificados os valores de entalpia de fusão [ $\Delta H(T_m)$ ], os quais, corrigidos para as massas das amostras utilizadas no ensaio são: 19,5 kJ, 11,4 kJ e 3,5 kJ respectivamente às amostras com 5, 20 e 131% de enxertia.

Contrário às expectativas, os picos relativos à temperatura de transição vítrea não foram evidenciados na análise por DSC.

### **5.1.3-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

As figuras 5.5a 5.8 mostram as micrografias obtidas na análise das superfícies das amostras feitas por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 5.5** - Espectros de Infra-Vermelho :

- a - PEBD-g-AAm 5%
- b - PEBD-g-AAm 20%
- c - PEBD-g-AAm 131%
- d - PEBD virgem

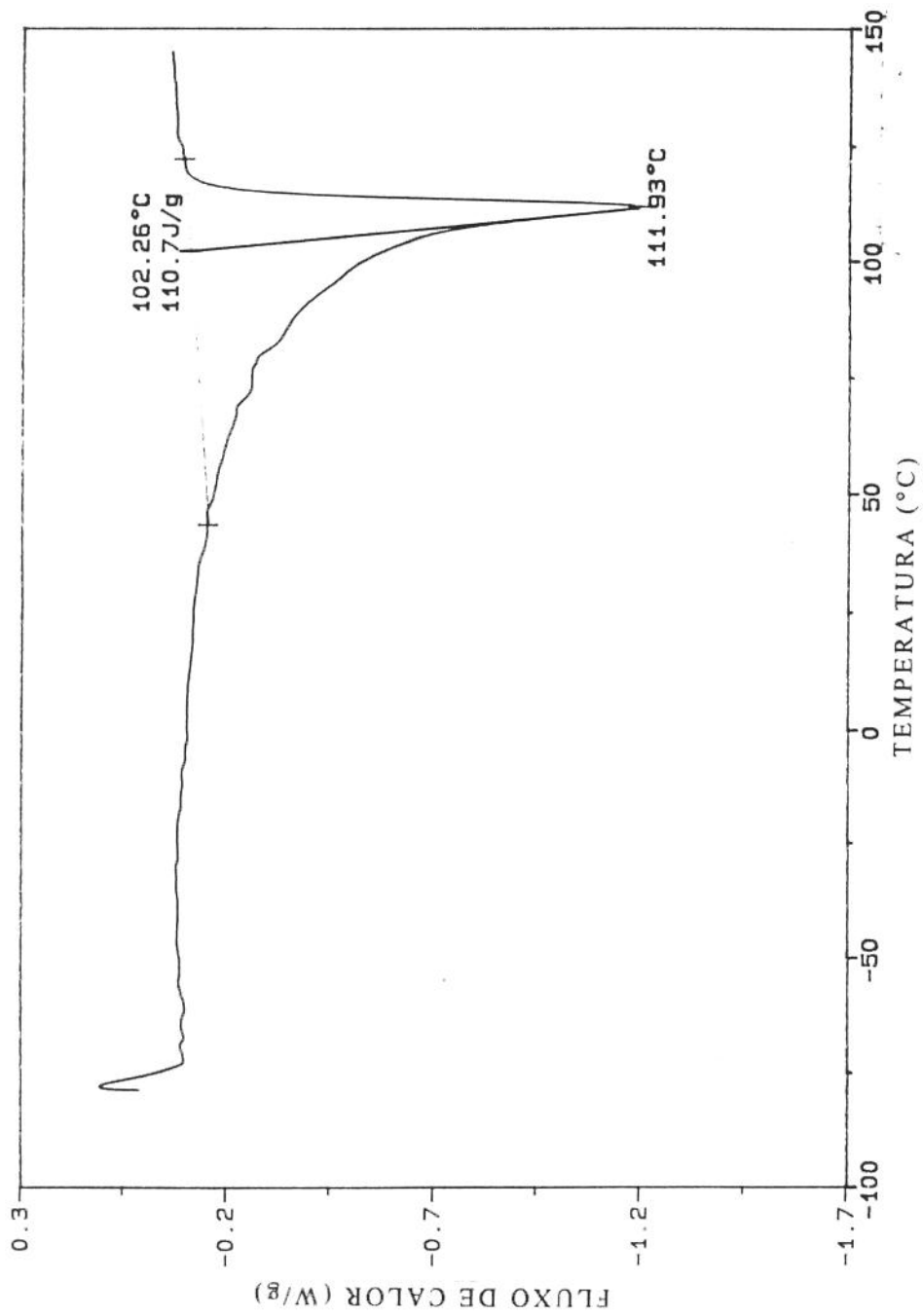


Figura 5.2- Curva DSC para o PEBD-g-AAm 5%

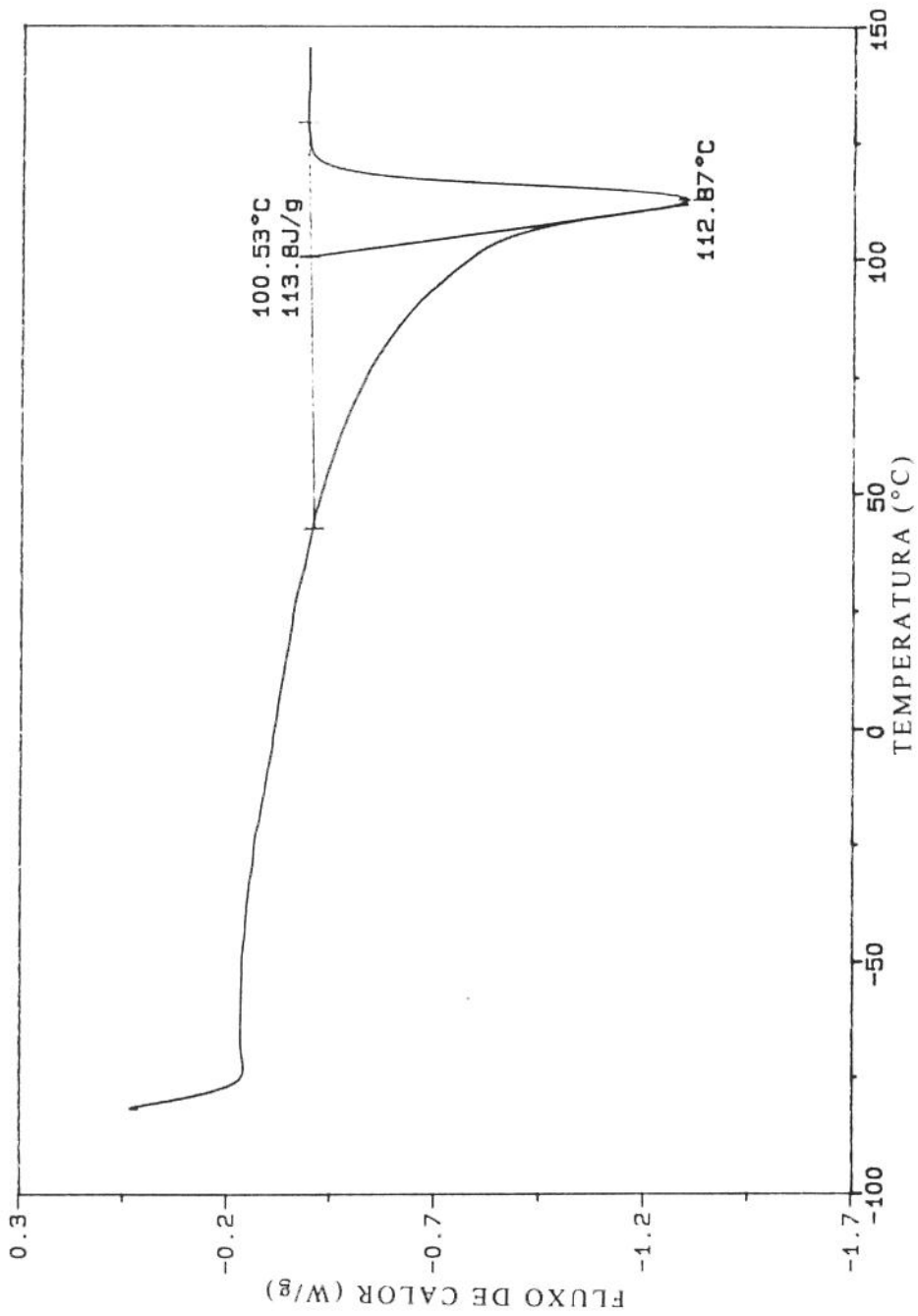


Figura 5.3- Curva DSC para o PEBD-g-AAm 20%

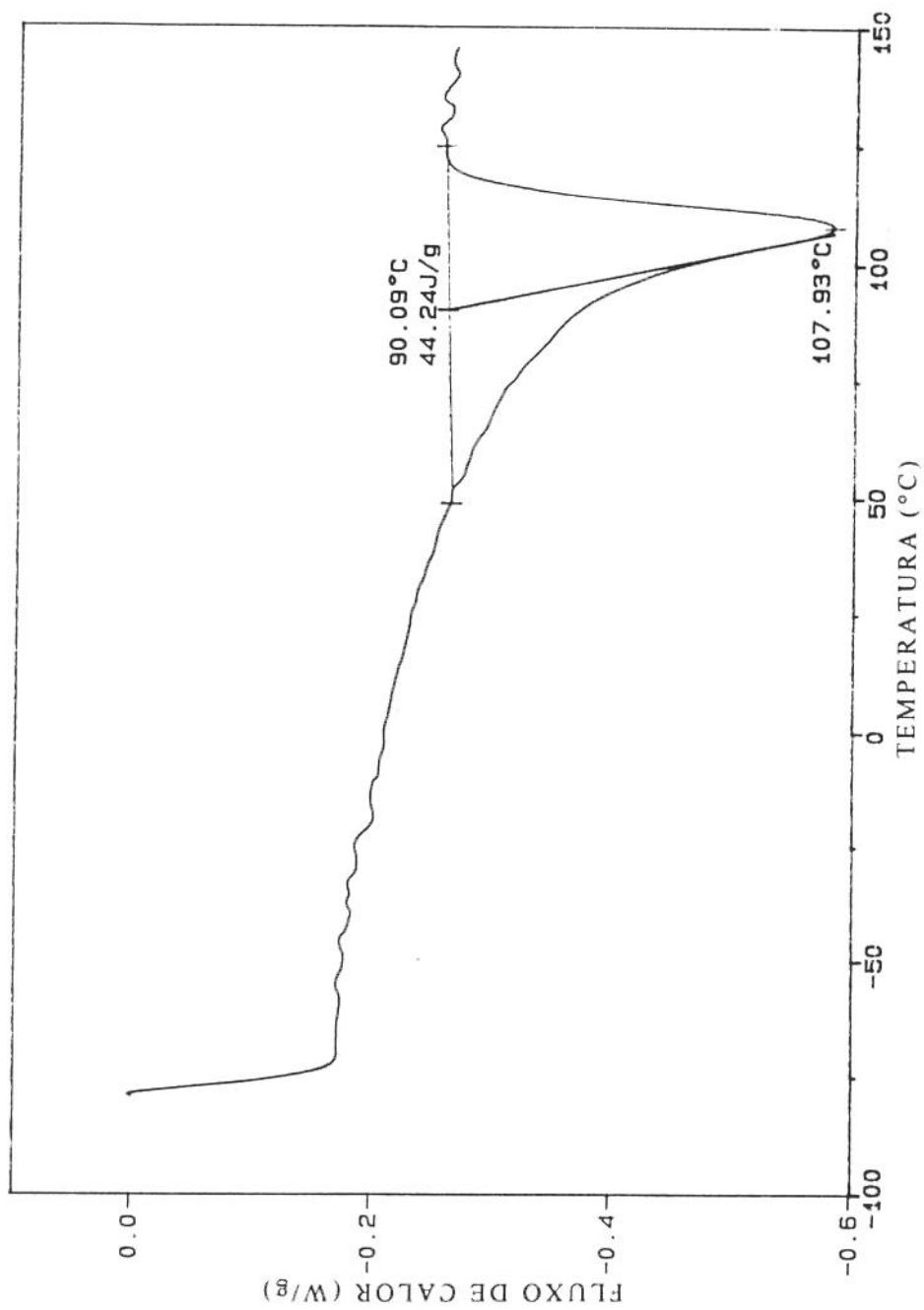
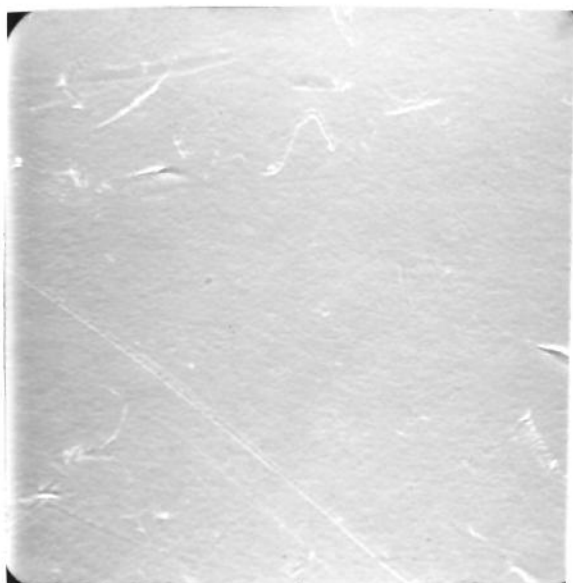


Figura 5.4- Curva DSC para o PEBD-g-AAm 131%



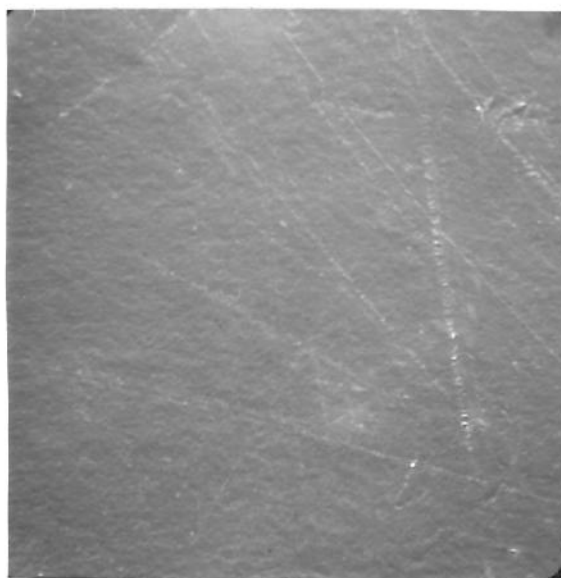
**Figura 5.5** Micrografia do PEBD virgem

Aumento: 1000x



**Figura 5.6** Micrografia do PEBD-g-AAm 5%

Aumento: 1000x



**Figura 5.7-** Micrografia do PEBD 20%  
Aumento: 1000x



**Figura 5.8-** Micrografia do PEBD-g-AAm 131%  
Aumento: 1000x



#### 5.1.4 - ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica forneceram como resultados diretos os gráficos contendo as curvas de Nyquist e Bode vistos nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11.

Nas curvas de Nyquist, tem-se o componente imaginário da impedância,  $Z''$ , versus o componente real da impedância,  $Z'$ .

Nas curvas de Bode, tem-se a impedância absoluta,  $|Z|$ , e o ângulo de fase,  $|\theta|$ , plotados como funções da frequência,  $f$ . O primeiro formato, onde  $\log|Z|$  é função do  $\log f$ , é chamado de curva de Bode - Magnitude. O segundo formato, onde o ângulo de fase,  $\theta$ , é função do  $\log f$ , é chamado de curva de Bode - Fase.

As curvas obtidas para o PEBD virgem e para os três copolímeros PEBD-g-AAm com 5, 20 e 131% de enxertia foram agrupadas de acordo com os formatos Nyquist, Bode-Magnitude e Bode-Fase e representadas da seguinte forma:

PEBD = curva obtida para o filme de polietileno de baixa densidade sem enxertia (virgem).

PEBD-g-AAm 5% = curva obtida para o filme de polietileno de baixa densidade com 5% de enxertia de acrilamida.

PEBD-g-AAm 20% = curva obtida para o filme de polietileno de baixa densidade com 20% de enxertia de acrilamida.

PEBD-g-AAm 131% = curva obtida para o filme de polietileno de baixa densidade com 131% de enxertia de acrilamida.

A figura 5.9 mostra as curvas de Bode-Magnitude, a figura 5.10 mostra as curvas de Bode-Fase e a figura 5.11 mostra as curvas de Nyquist para os filmes.

Do ensaio EIS feito com o eletrólito isoladamente foi obtida a curva de Bode-Magnitude vista na figura 5.12.

Nesta figura pode-se ter uma idéia aproximada a respeito do valor de resistência do eletrólito, sobre a qual, a princípio, desconhece-se a possibilidade de subtraí-la aritmeticamente dos valores encontrados para os filmes

Na figura 5.9, estendendo-se as regiões planas (paralelas a "log f") das curvas de Bode-Magnitude até o ponto correspondente no eixo y ( $\log |Z|$ ), foram calculados os valores relativos à **resistência elétrica** dos filmes. Isto é possível ser feito, pois estes "trechos planos", numa curva de Bode-Magnitude, evidenciam uma região de caráter resistivo no sistema analisado, região esta em que a impedância, por não possuir parte imaginária, é igual à resistência .

Desta forma, foi obtido o gráfico da figura 5.13, o qual mostra a variação da resistência elétrica com o grau de enxertia dos filmes, estando, como foi visto, embutida nestes valores, a resistência do eletrólito.

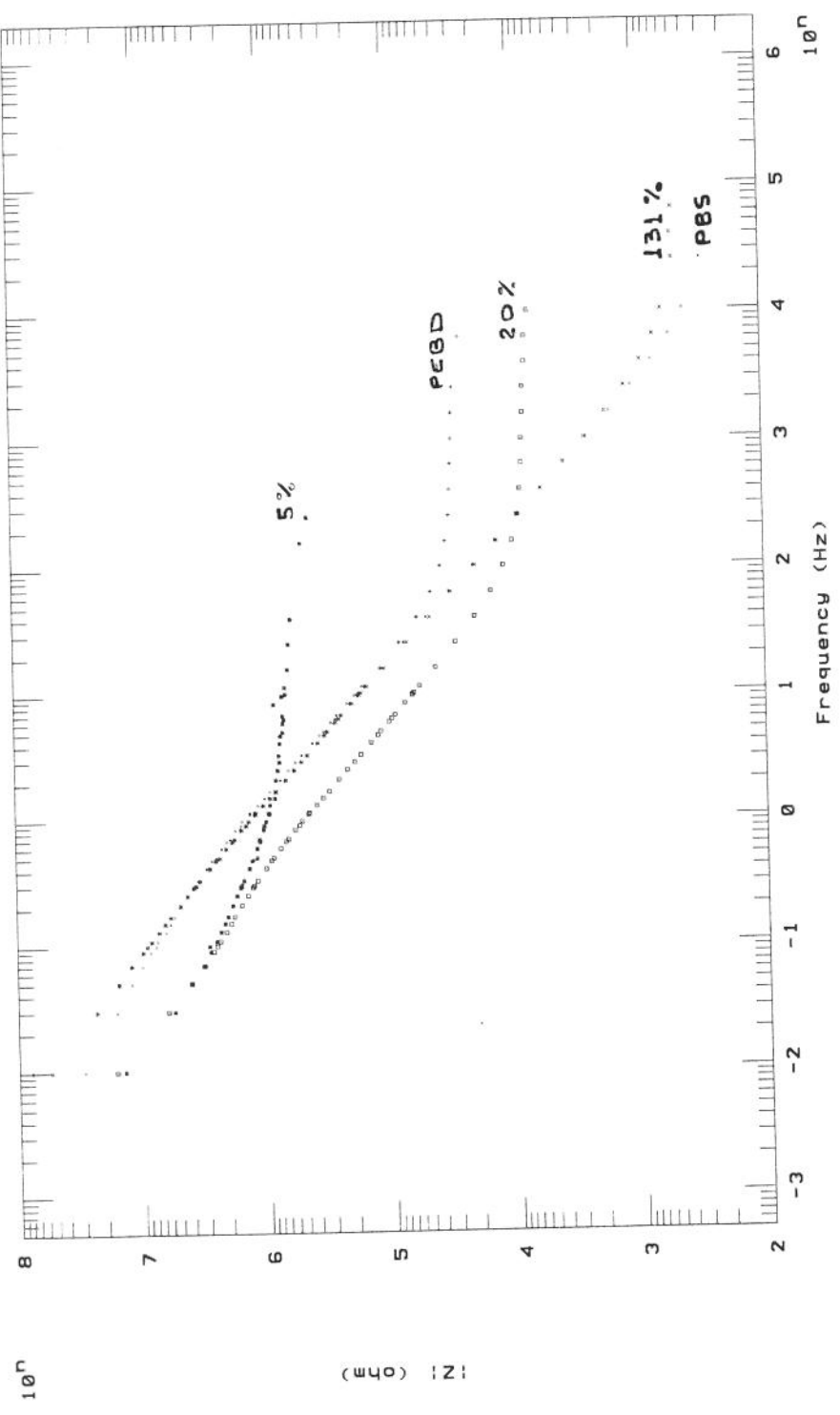
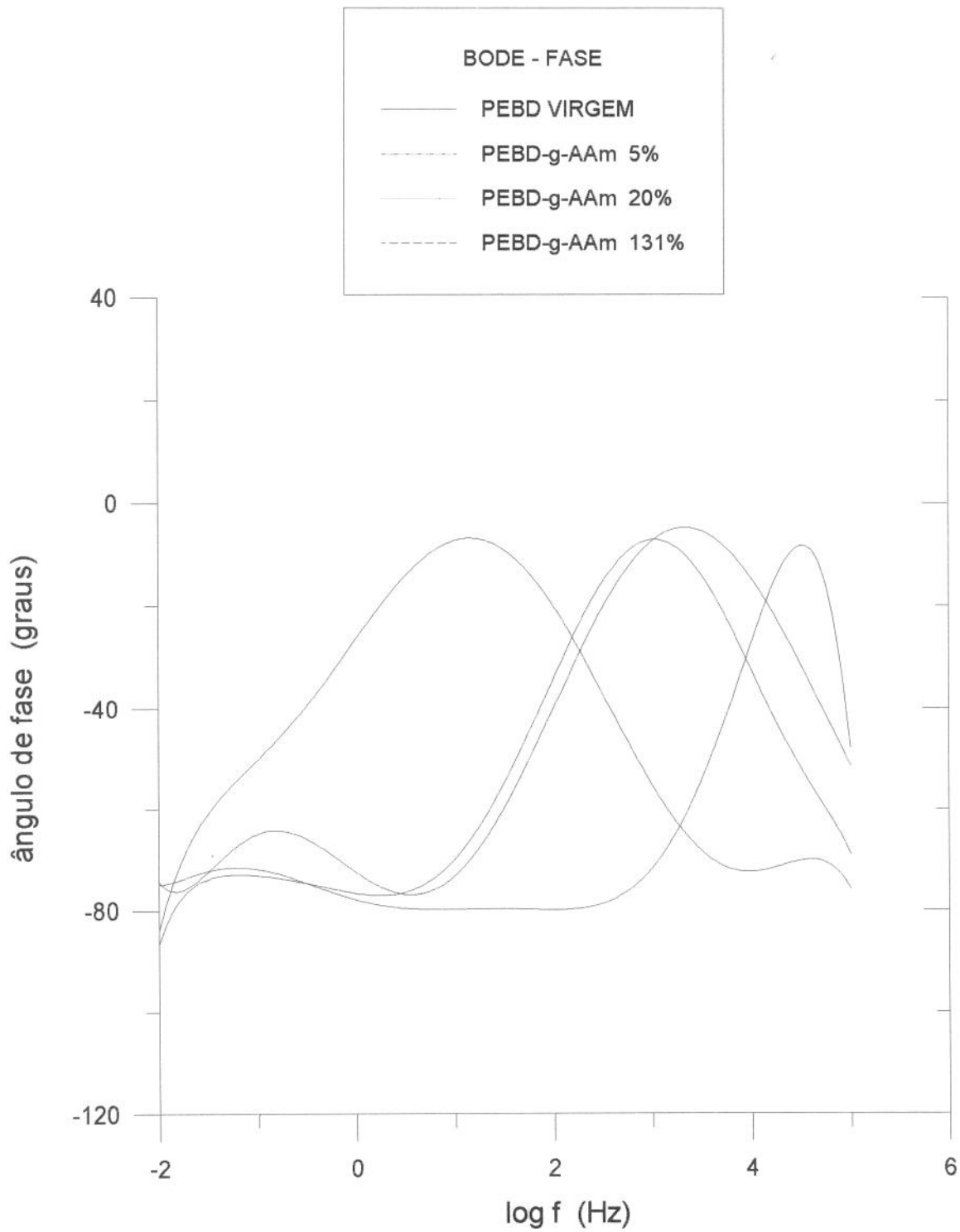
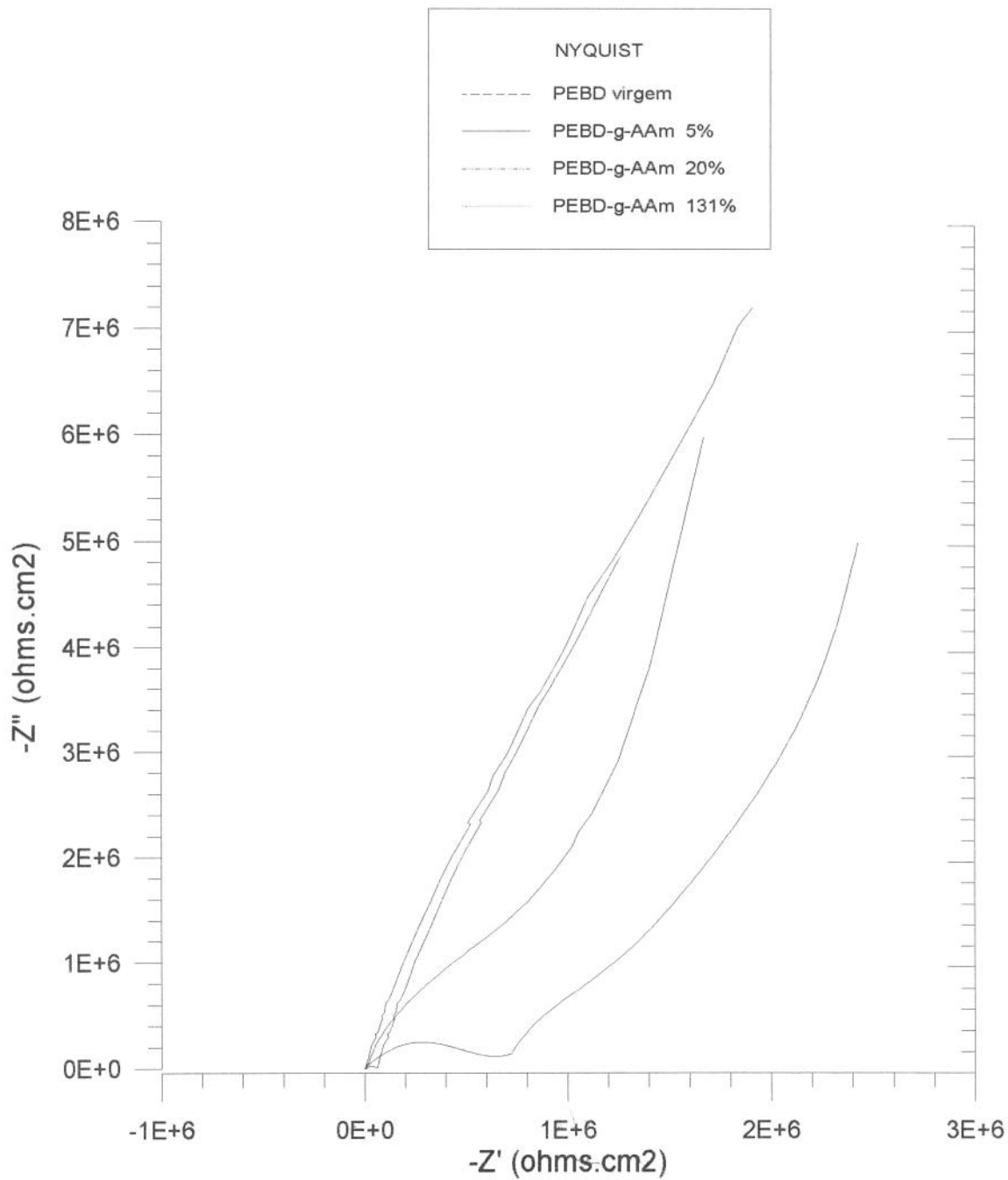


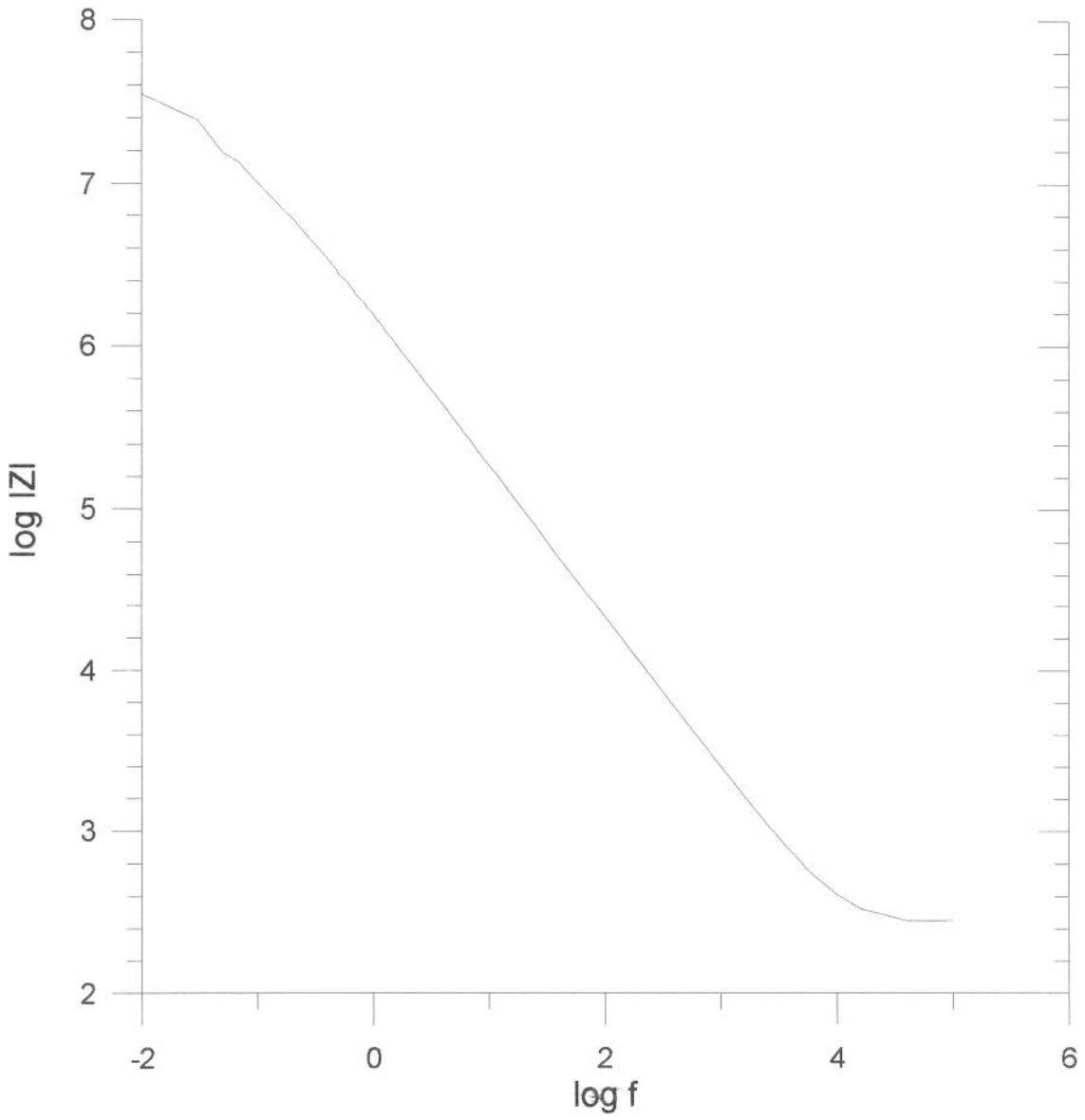
Fig. 5.9 - Curvas de Bode-Magnitude



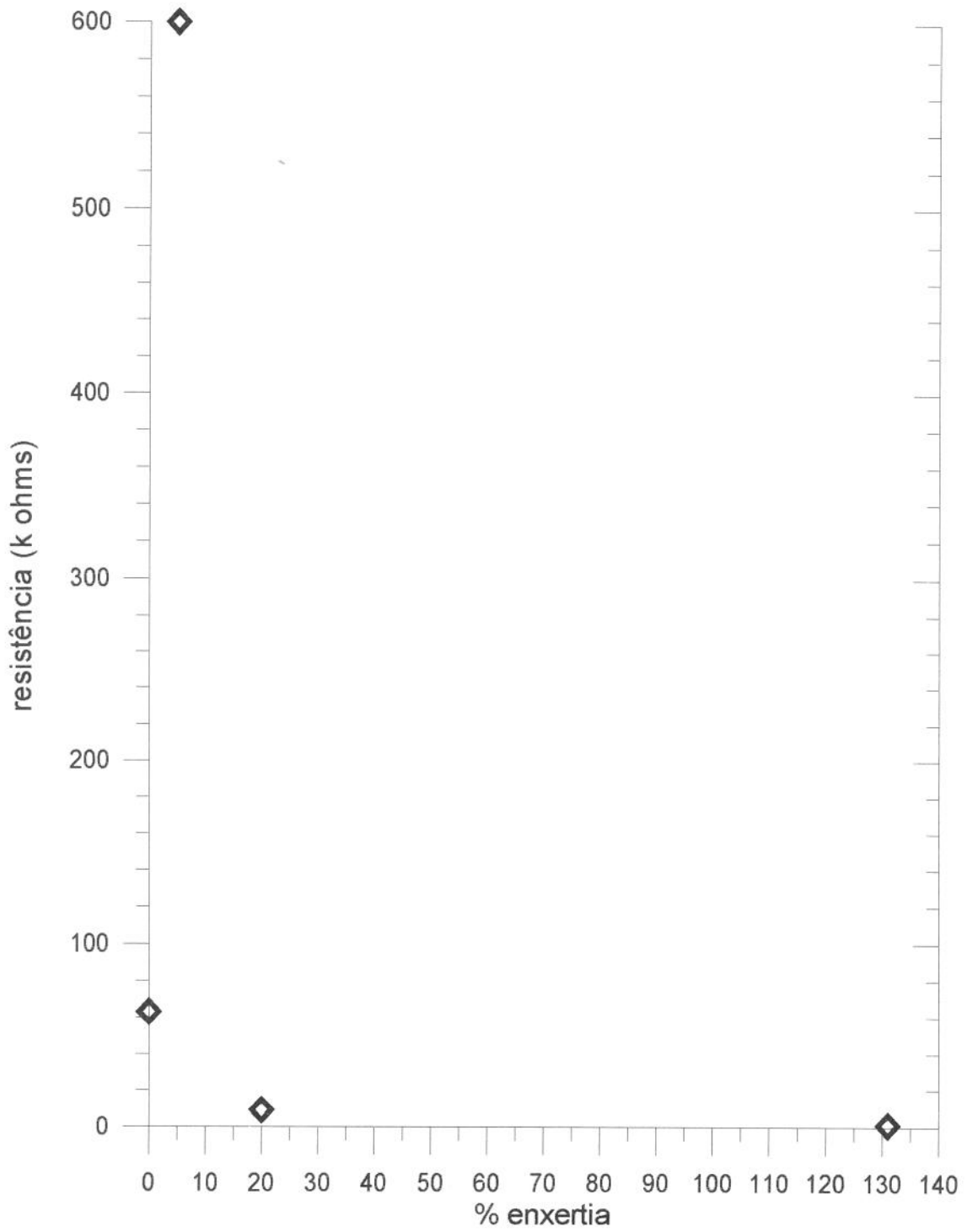
**Figura 5.10 - Curvas de Bode - Fase**



**Figura 5.11 -** Curvas de Nyquist



**Figura 5.12** - Curva Bode-Magnitude para o Eletrólito



**Figura 5.13 -** Variação da Resistência com o percentual de Enxertia

## 5.2 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.2.1 - ESPECTROSCOPIA IR

Na Figura 5.1.d, temos o espectro do PEBD virgem, onde vê-se quatro bandas de absorção características do material. As absorções a  $2848\text{ cm}^{-1}$ ,  $2817\text{ cm}^{-1}$  e  $1463\text{ cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações  $-\text{CH}-$  e  $-\text{CH}_2-$ , características do PE. A absorção entre  $730$  e  $720\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à vibração  $-\text{CH}_2-$  da fase cristalina do PEBD.

Os espectros de reflectância dos filmes de PEBD enxertados com P(AAm), apresentados nas figura 5.1.a a 5.1.c mostram o aparecimento de uma banda de absorção a  $1650\text{ cm}^{-1}$  característica do grupo  $>\text{C}=\text{O}$  da P(AAm) e uma banda de absorção a  $3320\text{ cm}^{-1}$ , característica do grupo  $-\text{NH}_2-$  também da P(AAm) (Avram, M.; Mateescu, Gh, 1972). Nota-se uma diminuição bastante acentuada nas absorções relativas aos grupos  $-\text{CH}_2-$  a  $2817\text{ cm}^{-1}$  da matriz de PEBD. Por outro lado, intensidade da banda referente ao grupamento  $>\text{C}=\text{O}$  aumentou com o aumento da enxertia. Tal fato vem confirmar não só a presença da acrilamida na estrutura analisada, bem com seu aumento proporcional ao aumento de sua enxertia na matriz de PEBD.

Na figura 5.1.c, vemos que o espectro do PEBD-g-AAm com 131% de enxertia mostra a banda de absorção a  $730 - 720\text{ cm}^{-1}$ , relativa à fase cristalina do PEBD com intensidade bastante reduzida. Isto poderia ser considerado como um indício de variação da cristalinidade do PEBD, a qual estaria diminuindo com o aumento da enxertia da poliacrilamida.



### 5.2.2 -CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Os picos endotérmicos vistos nas figuras 5.2 a 5.4, característicos da temperatura de fusão dos copolímeros, a princípio pouco contribuem na avaliação das prováveis alterações estruturais ocorridas nos copolímeros decorrentes do processo de enxertia.

Como visto anteriormente, tais alterações relacionam-se com o grau de cristalinidade do polímero e, conseqüentemente, com sua temperatura de transição vítrea, a qual não foi evidenciada pelos ensaios nas condições em que foram realizados. O fato de não se ter obtido as Tgs dos copolímeros é, provavelmente, explicado pela superposição de fenômenos da fusão do PEBD com fenômenos de relaxação molecular da poliacrilamida na faixa de temperatura relativa à Tg da P(AAm), entre 50 a 100°C. Tal suposição baseia-se em dois outros aspectos observados nas curvas de DSC:

- O primeiro, relacionado com o "deslocamento", em relação ao eixo vertical, da porção linear da curva (anterior ao pico da Tm), porção esta característica do caráter cristalino do PEBD. Tal deslocamento estaria ocorrendo pelo já citado efeito de relaxação da P(AAm).

- O segundo aspecto, com relação aos valores de  $\Delta H(T_m)$  extraídos diretamente das curvas, mostrou haver uma diminuição destes conforme aumenta a enxertia. Considerando-se que o  $\Delta H(T_m)$  é uma medida diretamente proporcional à cristalinidade dos polímeros (Bevington, A., 1985), tal aspecto poderia também ser considerado como indício de uma provável diminuição da cristalinidade dos copolímeros conforme é aumentado o grau de enxertia.

Importante acrescentar que a variação da cristalinidade ocorrida num polímero através do processo de enxertia é uma provável indicação da ocorrência de enxertia no interior da matriz polimérica e não somente na superfície desta.

### **5.2.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

As micrografias não mostraram alterações significativas na topografia dos copolímeros PEBD-g-AAm.

### **5.2.4 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

O potencial que a técnica EIS oferece na avaliação de revestimentos poliméricos sobre superfícies metálicas, já é bastante conhecida (Hepburn, 1986).

As curvas de Bode e Nyquist, entre as demais geradas em ensaios pela técnica EIS, têm se mostrado uma fonte valiosa para a análise das características desejadas acerca do comportamento dos revestimentos orgânicos (EG&G, 1985).

Analisando as curvas de Bode-Magnitude contantes da fig.5.9, podemos observar que, de maneira geral elas apresentam regiões resistivas e capacitivas bem definidas, de onde se pode avaliar o comportamento dos copolímeros de enxerto com relação ao PEBD virgem usado como matriz.

Um primeiro aspecto a ser analisado é o valor dos patamares resistivos os quais são confirmados através das curvas de Bode-Fase, na figura 5.10, onde  $\theta$  tende a zero

nas regiões de mais alta frequência, exceto para a curva PEBD-g-AAm 5%, a qual mostrou comportamento inverso, ou seja,  $\theta$  tende a  $-90^\circ$ . A tabela 5.1 mostra estes valores extraídos das curvas de Bode-Magnitude na fig.5.9.

**Tabela 5.1** - Valores de Resistência Elétrica para os Filmes de PEBD e Copolímeros de Enxerto

| AMOSTRA     | ENXERTIA<br>% | RESISTÊNCIA<br>(k $\Omega$ ) |
|-------------|---------------|------------------------------|
| PEBD Virgem | 0             | 63                           |
| PEBD-g-AAm  | 5             | 600                          |
| PEBD-g-AAm  | 20            | 9                            |
| PEBD-g-AAm  | 131           | 1                            |

Os valores de resistência na tabela acima não são absolutos para os filmes pois, assim como visto nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11, estão embutidos neles os valores de resistência do eletrólito.

Pode-se observar, pela tabela 5.1 que, para os copolímeros com 20 e 131% de enxertia houve uma clara diminuição da resistência com relação ao PEBD virgem, o que também é confirmado pela figura 5.13.

Tal comportamento mostrou-se coerente com o encontrado na literatura onde diversos autores verificaram ocorrer aumento da condutividade elétrica em copolímeros

de enxerto, para níveis de enxertia acima de 20% ( Dessouki,1984 ; Barakat, 1990 ).

As teorias que fundamentam este comportamento baseiam-se, principalmente, em estudos que relacionam os fenômenos de condução em polímeros com a existência de impurezas nas cadeias macromoleculares.

A condução em polímeros pode ser frequentemente ocasionada por impurezas que produzem uma certa concentração de transportadores de cargas na forma de elétrons ou íons. Sob o efeito de estímulos elétricos ocorre a redistribuição das cargas e, sendo elas suficientemente móveis para responder na escala de tempo do estímulo aplicado, ocorrerá a condução (Ku; Liepins, 1987).

Assim, a condutividade de um polímero depende da presença de íons livres não quimicamente ligados com as macromoléculas (Baired, 1970). Portanto, ela depende da existência de impurezas de baixa massa molecular, as quais são a fonte principal de condutividade (Seanor,1982).

O polietileno é um material essencialmente isolante (Ku;Liepins, 1987 ), o que foi verificado experimentalmente pelo alto valor de resistência obtido para as amostras de PEBD virgem. Entretanto, sua resistência mostrou-se diminuir na presença das cadeias enxertadas de poliácridamida. Desta forma, baseando-se na teoria acima descrita, podemos considerar que as cadeias enxertadas de poliácridamida estão,de alguma forma, favorecendo o transporte de cargas.

Um aspecto bastante importante a ser considerado são as características hidrofílicas do monômero de acrilamida e a polaridade, ainda que pequena, apresentada por este. Decorrente destes fatores, os filmes com altos níveis de enxertia (acima de 20%) tornam-se muito hidrofílicos e incham bastante em soluções aquosas (Dessouki, 1990).

Medidas do ângulo de contato entre a água e os copolímeros PEBD-g-AAm com 20 e 131% de enxertia mostraram que o ângulo de contato diminui com o aumento da enxertia. Isto poderia significar que a enxertia do monômero AAam sobre o PEBD virgem acarretou no aparecimento de uma dada polarização na superfície do PEBD virgem (Santos, L; Queiroz, A, 1994) ou que, por outro lado, a distribuição de cadeias de poliacrilamida enxertada é homogênea, de forma que sua característica de absorção de água não é afetada pela natureza hidrofóbica de PEBD (Hoffman, A.; Ratner, D., 1979).

Baseando-se nestes fatos é possível considerar a ocorrência de alguns fenômenos, os quais poderiam explicar o mecanismo de condução nos copolímeros com 20% e 131%, nas condições de ensaio realizadas:

Primeiramente, considerando as cadeias de poliacrilamida como impurezas as quais facilitam, portanto, o transporte de cargas e promovem o fenômeno de condução, evidenciado pela diminuição dos valores de resistência obtidos experimentalmente.

Em segundo lugar, onde o possível aumento da polaridade na superfície do PEBD virgem provocada pela poliacrilamida enxertada, pode estar associado com fenômenos de ionização molecular (Ku; Liepins, 1987) da P(AAm) interferindo nas respostas dos filmes ao estímulo elétrico gerado no ensaio EIS, favorecendo o processo de condução.

Outro aspecto importante, bastante coerente com a literatura, surge quando se analisa o diminuído valor da resistência do copolímero PEBD-g-AAm 131% com relação ao PEBD-g-AAm 20%, resultado este que aponta para uma provável relação entre a estrutura e as propriedades elétricas dos copolímeros. A alta condutividade observada em copolímeros com altíssimo nível de enxertia, como no

caso do PEBD-g-AAm 131%, pode sugerir que a enxertia ocorre a partir da superfície do filme em direção ao centro deste, originando uma distribuição homogênea das cadeias enxertadas de P(AAm) em toda a matriz do PEBD virgem. Tal suposição encontra-se fundamentada nos resultados obtidos nos ensaios de FTIR-ATR e, principalmente, nos aspectos das curvas DSC anteriormente analisados, os quais direcionam-se para uma possível enxertia dentro da matriz do PEBD virgem. Isto viria confirmar a utilização da EIS como uma ferramenta eficiente para a caracterização estrutural destes materiais.

Analisando-se o comportamento altamente resistivo do filme PEBD-g-AAm com 5% de enxertia e, totalmente oposto ao dos filmes com 20 e 131%, podemos confirmar, pela figura 5.11, a característica fortemente capacitiva apresentada pelo filme em questão, a qual é confirmada pelo ângulo de fase  $\theta$  tendendo a  $90^\circ$  nas regiões de baixa frequência, conforme visto na figura 5.10.

Numa primeira análise, o fenômeno de transporte de cargas por impurezas não ocorreria neste filme devido a um não alinhamento da P(AAm) o qual é favorecido apenas em altos níveis de enxertia, pela formação de cadeias de poliacrilamida de alto peso molecular.

Considerando-se ainda, o pequeno nível de enxertia da acrilamida sobre o PEBD neste filme, é possível supor-se que o fenômeno de alta resistividade observado esteja ocorrendo devido a fenômenos de adsorção localizados nos pontos onde a acrilamida foi enxertada sobre a matriz de PEBD. A curva Nyquist PEBD-g-AAm 5% mostra um comportamento típico e bastante próximo ao de um capacitor ideal o que viria a confirmar a ocorrência destes fenômenos. Na verdade, não se teria uma capacitância do filme em si, mas sim a soma das capacitâncias localizadas

nos pontos de enxertia da acrilamida, resultando numa capacitância efetiva somatória de cada contribuição.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES E**

### **PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

#### **6.1 - CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos neste trabalho nos permitiram chegar às seguintes conclusões:

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou-se eficiente na caracterização dos copolímeros do PEBD-g-AAm com 5%, 20% e 131% de enxertia.

O mecanismo de condução elétrica nos copolímeros com 20% e 131% de enxertia mostrou-se dependente da presença das cadeias enxertadas, ocorrendo o aumento de condutividade conforme aumentou-se o nível de enxertia.

O comportamento observado para o sistema PEBD-g-AAm com 5% de enxertia, ou seja, o aumento de impedância apresentado (acima, inclusive, dos valores do polímero matriz- PEBD), está possivelmente associado a um mecanismo de adsorção do eletrólito na superfície do filme,



com formação de dupla camada elétrica, aproximando-se do comportamento de um capacitor ideal.

A calorimetria exploratória foi auxiliar na caracterização estrutural dos copolímeros, quanto à variação na cristalinidade.

As superfícies não mostraram alterações visíveis ao MEV.

## **6.2 - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

1 - Análise das Curvas EIS com circuito equivalente ou função de transferência.

2 - Estudo da EIS para outros níveis de enxertia no sistema PEBD-g-AAm, visando-se a padronização da técnica.

3 - Aplicação da EIS ao estudo dos filmes do sistema PEBD-g-AAm após sua exposição por longo tempo em Solução Salina Padrão, para verificar processos de hidrólise.

4 - Estudo detalhado do do mecanismo que gerou o elevado aumento de resistência encontrado para o sistema PEBD-g-AAm com 5% de enxertia.

5 - Aplicação da técnica EIS para outros sistemas de copolímeros de enxerto.

6 - Aplicação da técnica EIS em fenômenos de adsorção proteica, visto que muitos destes copolímeros são utilizados como Biomateriais.

## BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, J.D.; GREGONIS, D.E.; SMITH, L.M. Polymer-Water Interface Dynamics, in Physicochemical Aspects of Polymer surfaces, V.2, Plenum Press, NY, 1983.
- AVRAM, M.; MATEESCU, Gh. Infrared Spectroscopy-Applications in Organic Chemistry, John Wiley&Sons, 1972.
- BAIRED, M.E. J. Polym. Sci., 2: 739, 1970.
- BARAKAT, A.M.K.; EL-SAWY, N.M.; KHALIFA, N.A. Radiation Induction Graft Polymerization of N-Vynil -2-pyrrolidone onto PP Films, Arab.J.Nucl.Sci.Appl., 1990.
- BARD, A.J.; FAULKNER, L.R., Electrochemical Methods - Fund. and Applic., Wyley & Sons Inc., cap.9, 1980.
- BEVINGTON, A. Compreensive Polymer Science-Polymer Characterization, John Wyley&Sons, 1985.
- BIKALES, N.M. Preparation of Acrylamide Polymers in N.M.Bikales, Water-Soluble Polymers, 2:213-225, Plenum Press, 1983.

- BILLMEYER, F.W. Textbook of Polymer Science, Wiley & Sons Inc., 1971.
- CAHAN, B.D.; CHEN, C.T. J. Electroch.Soc., **129**: 700, 1982.
- BEVINGTON, A. Comprehensive Polymer Science - Polymer Characterization, vol 1,
- DESSOUKI, A.M.; HEGAZY, S.A.; DESSOUKI, M.M.; SAWY, N.M. Anionic Membranes obtained by Radiation Grafting of 4-Vinylpyridine onto Poly(Vinylchloride) Radiat. Phys.Chem., **26, 2**: 157-163, 1985.
- DESSOUKI, A.M.; TAHER, N.H.; BOOHY, H.A. Radiation-Induced Graft Copolymerization of Acrylamide onto Poly (Tetrafluoroethylene/Hexafluoropropylene/Vinylidene Fluoride) TBF Films. Radiat. Phys. Chem., **36,3**: 371-375, 1990.
- DIARD, J.P.; LANDAUD, P.; GORREC, B.; MONTELLA, C. Automatic Measurement of the Conductivity of An Electrolyte Solution by FFT Electrochemical Impedance Spectroscopy. J.Appl.Electroch., **22**: 1180-1184, 1990.
- DURRANI, A.A.; CHAPMAN, D. Modification of Polymer Surface for Biomedical Applications. Polymer Surfaces and Interfaces. pp189-200, 1987.
- DYER, J.R. Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos, Edgard Blücher Ltda., 1969.

- EG&G PARC Application Note CORR-1, Basis of Corrosion Measurements, 1985.
- ELLINGHORST, G.; NIEMOLLER, A.; VIERKOTTEN, D. Radiation Initiated Grafting of Polymer Films - An Alternative Technique To Prepare Membranes for Various Separation Problems. *Radiat. Phys. Chem.*, **22,3**: 635-642, 1983
- GREEN, D.W.; REEDY, G.T. Matrix-Isolation Studies with Fourier Transform Infrared, in FERRARO, J.R.; BASILE, L.J. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Applications to Chemical Systems*, vol, Academic Press, NY, 1978.
- HENCH, L.L.; ETHRIDGE, E.C. *Biomaterials - An Intefacial Approach*. Academic Press, 1982.
- HEPBURN, B.J.; GOWERS, K.R.; SCATLENBURY, J.D. Interpretation of Low Frequency AC Impedance Data for Organic Coatings on Mild Steel. *Br. Corros. J.*, **21,2**: 105-108, 1986.
- HOFFMAN, A.S.; RATNER, B.D. The radiation grafting of acrylamide to polymer substrates in the presence of cupric ion - I. A preliminary study. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**: 831-840, Pergamon Press, 1979.
- HONSY, C.A. Biocompatibility of Perfluorinated Polymers and Composites of these Polymers, in *Biocompatibility of Clinical Implants*, **II**: 68, CRC Press, NY, 1981.

- JANSEN, B. Radiation Induced Modification of Polyetherurethane Tubes with HEMA and Acrylamide, in *Polymers in Medicine*, Plenum Press, NY, 1983.
- KU, C.C.; LIEPINS, R. *Electrical Properties of Polymers-Chemical Principles*, Hanser Publishers, 1987.
- KIRK, R.; OTHMER, D. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.1, John Wiley Inc., 1978.
- LYMAN, J.D. *Polymers in Medicine - An Overview*, in *Polymers in Medicine*, Plenum Press, NY, 1983.
- LORETTO, M.H. *Electron Beam Analysis of Materials*, Chapman and Hall Ltd, London, 1984.
- LUNDSTRON, I.; IVARSSON, B.; JONSSON, U.; ELWING, H. Protein Adsorption and Interaction at Solid Surfaces. *Polymer Surfaces and Interfaces*. pp201-230, 1987.
- MACDONALD, J.R. *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Canada, 1987.
- MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S.L.; KENDIG, M.W. An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of reactions at the Metal\Coating Interface. *Corrosion Science*, **26,9**: 735-742, 1986.

- MISSRA, B.N.; SOOD, D.S. Graft Copolymerization of Vinyl Monomers onto Wool by use of (TBHP-FAS) System as Redox Initiator, in *Physicochemical Aspects of Polymer surfaces*, V.2, Plenum Press, NY, 1983.
- NOORT, R.; BLACK, M.M. Silicone Rubbers for Medical applications, in *Biocompatibility of Clinical Implants, II*: 86 , CRC Press, NY, 1981.
- PARK, J.B. *Biomaterials - An Introduction*. Plenum press, NY, 1979.
- PEER, W.J. Polimerization of Hydrofobically Modified Polyacrylamide: Effects of Surfactants and Comonomers, in *Polymers in Aqueous Media*, p. 381, American Chemical Society, 1989.
- QUEIROZ, A.A.A. Obtenção de Copolímeros de Enxerto via Radiação Ionizante, Caracterização e Estudo de suas propriedades Hemocompatíveis. São Paulo, 1993. (Tese de Doutorado, Instituto de pesquisas energéticas e Nucleares).
- RATNER, B.D. Biomedical Applications of Hidrogels: Review and Critical Appraisal, in: Williams, D.F. *Biocompatibility of Clinical Implants*, V.II, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1981.
- RATNER, B.D.; YOON, S.C.; MATEO, N.B. Surface Studies by ESCA of Polymers for Biomedical Applications - *Polymer Surfaces and Interfaces*. pp 231-251, 1987.

- SANTOS, L.; QUEIROZ, A. Study of the Electrical Properties of the LDPE-g-AAm by Impedance Spectroscopy, a ser apresentado no " 6° Colóquio Internacional Macromolecular", Gramado-RS, 4-8/Set/1984.
- SEANOR, D.A. Electrical Properties of Polymers, Academic Press Inc., Florida, 1982.
- SOUTHAMPTON ELETROCHEMISTRY GROUP, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Limited, 1985.
- SUZUKI, M.; TAMADA, Y.; IWATA, H.; IKADA, Y. Polymer Surface Modification to Attain Blood Compatibility of Hydrofobic Polymer, in Physicochemical Aspects of Polymer surfaces, V.2, Plenum Press, NY, 1983.
- THOMAZ, W.M.; WANG, D.W. Acrylamide Polymers, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.1 pp. 169-211, John Wiley & Sons, 1985.
- VALINT, P.L.; BOCK, J.; SCHULZ, D.N. Synthesis and Characterization of Hydrofobically Associating Polymers, in in Polymers in Aqueous Media, p. 399, American Chemical Society, 1989.
- WILLIAMS, D.F. Biocompatibility of Clinical Implants, II: (preface) CRC Press, NY, 1981.



WILLIAMS, D.F. Biomaterials and biocompatibility: An Introduction. in: Williams, D.F. Fundamental aspects of biocompatibility. Florida, CRC Press, 1:2, 1990..

ZAIKOV, G.E.; LIVSHITS, V.S. Biodegradable Polymers, in Polymer Yearbook, Harwood Academic Publishers, 4:177-201, 1987.