

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. *W. t.*

INSTITUTO DE QUIMICA

*impl.  
o cat.*

ESTUDO ESPECTROSCOPICO DE CORANTES XANTENICOS

(URANINA, ERITROSINA E ROSA DE BENGALA)

EM MATRIZES POLIMERICAS (PVA, PVAc E PEG. 600) *= 600*

TESE DE MESTRADO

CLAUDIA AMOROSO BORTOLATO *n. t.*

ORIENTADORA: PROFA. DRG. TERESA DIB ZAMBON ATVARS *n. t.*

*20/10/3376*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

CAMPINAS, 1991

UNDADE  
PROO  
DOAOYI PPOO ES  
TIMATIVO  
DATA

Este exemplar corresponde à edição final da tese de mestrado defendida por Cláudia Amoroso Bortolato no dia 04/01/1991 no IQ - UNICAMP e aprovada pela banca composta pelo Prof. Dr. Robert A. M. C. de Groot (IQ- USP - São Carlos), pelo Prof. Dr. Roy E. Bruns (IQ - UNICAMP) e pela Profa. Dra. Teresa D. Z. Atvars (IQ - UNICAMP).

*Teresa Dib Zambon Atvars*  
Prof. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

*Aos meus pais, Mário e Nice,  
aos meus irmãos, Aida e Renato, Fernanda e Romero,  
e ao Paulo.*

*Agradecimento especial*  
*a Profa. Dra. Teresa DiB Zambon Swaro,*  
*pela presença constante como orientadora e amiga.*

Às amigas Claudia Maria Bataglin de Carvalho e Rita de Cássia Chicarelli Marques, pela amizade sincera desde o início da Universidade.

Às amigas Ana Cláudia Polins e Adriana Mendes Aleixo, pelo apoio nos dias difíceis.

À amiga Deborah Dibbern Brunelli, pelas sugestões e discussões.

À amiga Sandra Mara Martins Franchetti, pelo carinho e apoio.

Aos amigos Ana Marta Fernandes Tucci e João Luiz Marcellino da Silva, pela companhia e amizade.

Ao amigo Prof. Pedro Antônio Muniz Vazquez, pela sua ajuda, apoio e estímulo.

Ao amigo Prof. Marcelo Ganzarolli de Oliveira, pelas sugestões e apoio.

Ao amigo Prof. Edvaldo Sabadini, pela amizade e estímulo.

Aos amigos Prof. Dr. Celso A. Bertran e Prof. Dr. Francisco B. T. Pessine pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero, pela utilização do espectrofluorímetro Perkin Elmer.

A todos os funcionários deste instituto, pela contribuição para a realização deste trabalho, especialmente à Helena, Ercília e Cláudia.

À FAPESP (Processo nº 87/1226-6) e à CAPES pelas bolsas de estudo.

À direção do Instituto de Química, ao FINEP e ao FAEP pelo apoio financeiro.

Resumo.....	001
Abstract.....	003
Capítulo 1 - Introdução Teórica.....	005
1.1 - Corantes Xantênicos.....	005
1.2 - Luminescência de Corantes Xantênicos.....	006
1.3 - Agregados - Teoria do Desdobramento Excitônico.....	010
1.4 - Diagramas de Energia para Dímeros Moleculares.....	014
1.4.1 - Dipolos de Transição Paralelos.....	014
1.4.2 - Dipolos de Transição Alinhados.....	015
1.4.3 - Dipolos de Transição Oblíquos.....	016
1.5 - Efeito dos Solventes em Espectros Eletrônicos.....	024
1.5.1 - Introdução.....	024
1.5.2 - Resumo de Teorias de Deslocamentos Espectrais Causados por Solventes.....	025
1.5.3 - Método Empírico para Medida da Polaridade do Solvente..	027
1.6 - Sistemas Poliméricos.....	034
1.6.1 - A Transição Vítreas.....	034
1.7 - Luminescência em Sistemas Poliméricos.....	040
1.7.1 - Processos de Supressão.....	043
i - Transferência de Energia Singlete.....	045
ii - Transferência de Energia Triplete.....	048
1.7.2 - Difusão e Movimento Molecular em Polímeros Amorfos.....	050
1.7.3 - Detecção da Transição Vítreas por Métodos Luminescentes.	053
1.8 - Objetivos do Trabalho.....	055
Capítulo 2 - Parte Experimental.....	057
2.1 - Material Utilizado.....	057
2.2 - Instrumentação.....	058

2.3 - Purificações.....	058
2.3.1 - Purificação dos Solventes.....	058
2.3.2 - Recristalização dos Corantes.....	059
2.3.3 - Purificação dos Polímeros.....	059
2.4 - Preparação das Soluções.....	060
2.4.1 - Corantes.....	060
2.4.2 - Soluções Ácidas dos Corantes.....	060
2.4.3 - Soluções Tamponadas dos Corantes.....	060
2.4.4 - Soluções Básicas dos Corantes.....	060
2.5 - Preparação de Amostras dos Polímeros Contendo os Corantes.....	061
Capítulo 3 - Resultados e Discussão.....	063
3.1 - Efeito do pH sobre o Comportamento Espectral.....	063
3.2 - Efeito da Concentração sobre o Comportamento Espectral...	069
3.3 - Efeito da Mudança de Solvente sobre o Comportamento Espectral.....	095
3.4 - Transferência de Energia.....	107
3.5 - Variação da Temperatura.....	115
3.5.1 - Comportamento Espectral.....	115
3.5.2 - Detecção da T <sub>g</sub> do PEG.600.....	116
Conclusões.....	125
Perspectivas Futuras.....	126
Bibliografia.....	127

## RESUMO

O estudo do comportamento espectral de corantes xantênicos (uranina, eritrosina e rosa de bengala) em matrizes poliméricas (PVA, PVAc, PEG.600), em diversos solventes orgânicos (acetato de etila, acetona, álcool etílico, dioxano e etileno glicol) e soluções aquosas a diferentes valores de pH, foi realizado através de espectroscopia eletrônica de absorção e de emissão UV/Visível.

Com o estudo de espectros eletrônicos de absorção das soluções aquosas dos corantes verificou-se que com a variação do pH destas soluções ocorre um deslocamento do equilíbrio químico de dissociação que permite que se atribua as bandas de absorção observadas às seguintes espécies: uranina três espécies (catiônica, mono e dianiônica), a eritrosina duas espécies (catiônica e dianiônica) e a rosa de bengala apenas uma espécie (dianiônica).

O estudo de espectros eletrônicos de absorção em três concentrações diferentes ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  M para os solventes e 0,5%, 0,05% e 0,005% em massa para as matrizes poliméricas) mostraram que com o aumento da concentração há alargamento da banda de absorção e aparecimento de ombro a comprimento de onda maior que o do  $\lambda_{max}$ , sem que se observe deslocamento espectral significativo. Este resultado é compatível com os modelos de agregação de corantes em soluções concentradas. Comparando-se os espectros eletrônicos de absorção nos diversos solventes, detecta-se um de deslocamento para o vermelho com a diminuição da polaridade do solvente o que também é observado quando os corantes

estão dissolvidos nas matrizes poliméricas.

Nos espectros eletrônicos de emissão da uranina e da eritrosina, também observa-se deslocamento para o vermelho tanto com a diminuição da polaridade da matriz quanto com o aumento da concentração da sonda. Estes resultados são compatíveis com aqueles obtidos para espectroscopia eletrônica de absorção. Observou-se também que a emissão depende da temperatura e que a diminuição desta (de ambiente para 77K) provoca uma diminuição da largura a meia altura e um deslocamento do  $\lambda_{max}$  para o azul. Estes resultados são consistentes com a redução dos processos intermoleculares de transferência de energia, como por exemplo a re-absorção.

Observou-se ainda processos de supressão de energia dos corantes excitados eletronicamente pelas matrizes poliméricas. Estes processos são mais eficientes em presença de polímeros próticos, tais como o PVA, e nos casos em que o corante apresenta átomos pesados.

Através da dependência da intensidade de fluorescência da uranina com a temperatura foi possível detectar a  $T_g$  do PEG.600, resultante da mudança de geometria do dímero com o aumento da temperatura, o que é uma evidência da difusão de moléculas na região amorfa durante a transição vítrea.

## ABSTRACT

Electronic absorption and emission spectroscopies have been used to study spectral properties of dyes (uranin, erythrosin and rose bengal) in different systems such as polymer matrices (PVA, PVAc and PEG.600), organic liquid solvents (ethyl acetate, acetone, ethanol and dioxane) and aqueous solutions at different pH.

Different forms of these dyes have been observed in aqueous solutions depending on the pH of the solution. For instance, in the case of uranin the observed forms are cation (at  $\text{pH} \leq 2.4$ ), monoanion ( $2.4 < \text{pH} \leq 4.4$ ) and dianion ( $\text{pH} \geq 6.4$ ); erythrosin has been observed in the cationic form at  $\text{pH} < 0$  and dianionic at  $\text{pH} \geq 3.2$  and rose bengal is only soluble at  $\text{pH} \geq 3.6$  and is found in dianionic form.

The electronic absorption spectra of these dyes in polymer matrices and liquid solvents are dependent on both the concentration and the polarity of the solvent. A red-shift of the  $\lambda_{\text{max}}$  of absorption has been observed as the solvent polarity decreased. Absorption bands are broadened with increased concentration, a shoulder at the red side of the band may be observed but a shift of the  $\lambda_{\text{max}}$  is not observed. These results are in agreement with the aggregation process of these dyes in concentrated solutions.

Electronic emission spectra of these dyes are red-shifted with the solvent polarity and concentration of the sample. This last result is in agreement with excitonic splitting of the energy levels with the aggregation of dyes as proposed by Kasha.

The emission spectra are also dependent on the temperature. In this case the bands become sharper as the temperature decreases and a signal blue-shift is noted. These effects may be explained by the reduction of the hot bands of the molecule and by the decrease re-absorption efficiency.

Another very important temperature effect on the emission spectra is associated with the relaxation processes of the polymer matrix. In this study we determined  $T_g$  of PEG.600 through determination of the temperature dependence on the fluorescence intensity of uranin.

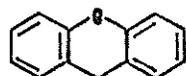
We have also observed quenching processes of electronic excited dyes by the polymer matrices. These processes are most efficient in presence of protic polymers such as PVA and in the case of dyes containing heavy atoms.

CAPÍTULO 1  
INTRODUÇÃO TEÓRICA

Neste trabalho propõe-se estudar a espectroscopia eletrônica de absorção e emissão em condições estacionárias da uranina e seus derivados halogenados em soluções diluídas, em solventes líquidos e em matrizes de polímeros discutindo-se inclusive alguns processos possíveis de transferência de energia.

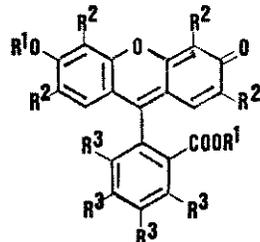
1.1 -CORANTES XANTÊNICOS

Os corantes desse grupo são derivados do xanteno, dibenzo 1,4-pireno (I), usualmente com substituintes  $-NH_2$  ou  $-OH$  na posição *meta* em relação à ponte de oxigênio. As fluoresceínas contêm grupos hidroxila e as rodaminas grupos amino<sup>(4)</sup>.



(I)

Um dos corantes mais usados desse grupo é a fluoresceína (C.I., ácido amarelo 73; C.I.45350,  $R_1 = R_2 = R_3 = H$  em II). Seu uso está relacionado à intensa fluorescência em soluções diluídas.



(II)

O sal de sódio da fluoresceína é denominado uranina e este em solução apresenta uma coloração amarela/esverdeada. Os

derivados halogenados da uranina, a eritrosina ( $R_2 = I, R_3 = HD$ ) e a rosa de bengala ( $R_2 = I, R_3 = Cl$ ) são vermelhos. Tanto a fluoresceína quanto a uranina e seus derivados halogenados encontram largo uso como sensores de muitos tipos diferentes de reações químicas ou biológicas, porém embora muito coloridas não são usadas na indústria têxtil por apresentarem certa perda de cor sob ação da luz. A eritrosina e a rosa de bengala são usadas na indústria alimentícia<sup>(1,2)</sup>. Apenas como curiosidade, é interessante citar que o nome rosa de bengala é devido ao fato de ser este um cosmético usado pelas mulheres de Bengala, na risca do cabelo, para simbolizar casamento<sup>(3)</sup>.

1.2 - LUMINESCÊNCIA DE CORANTES XANTÊNICOS

Estudos teóricos pioneiros de luminescência foram feitos por Lewis e Kasha<sup>(4)</sup> onde apresentam um esquema geral de níveis de energia aplicado à moléculas orgânicas e os principais processos de desativação. Estes processos podem ser resumidos em: O estado excitado  $S'$  (tempo de vida  $10^{-8} - 10^{-9}$  s) decai radiativamente,  $S' \rightarrow S_{(k2)}$  ou não radiativamente  $S' \rightarrow S_{(k3)}$  para o estado fundamental, ou de forma alternativa, decai não radiativamente para o estado tripleto mais baixo  $S' \rightarrow T_{(k4)}$ ; o tempo de vida desse estado é em média mais alto que  $10^{-4}$  s e pode decair para o estado fundamental de forma radiativa  $T \rightarrow S_{(k5)}$  ou não radiativa  $T \rightarrow S_{(k6)}$ .

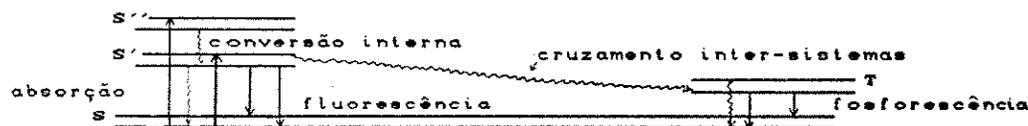


Figura 1.2.1 - Diagrama de energia.

Transições não radiativas entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, são geralmente chamadas de conversões internas; caso haja mudança de multiplicidade, serão chamadas de cruzamento inter-sistemas<sup>(5)</sup>. Sabe-se que o ambiente químico apresenta considerável efeito nesses processos de desativação não radiativos<sup>(6)</sup>. Isto pode ser demonstrado por exemplo com halogênios como substituintes e o aumento por eles causado na eficiência da transição não radiativa  $S' \rightarrow T$ , na seguinte ordem<sup>(7)</sup>.



Kasha mostra que isto deve ser causado pelo aumento do acoplamento spin-órbita que acompanha a substituição por átomos com número atômico (Z) grande<sup>(5)</sup>.

No caso da fluoresceína, dada a complexidade dos equilíbrios químicos de dissociação existentes, a interpretação de dados sobre luminescência só pode ser feita após a identificação da espécie que emite<sup>(5,8,9)</sup>. Esta molécula pode se apresentar em suas formas iônicas ou neutras, sendo que o equilíbrio de dissociação depende da concentração e do tipo de solvente. Além disso podem aparecer equilíbrios envolvendo processos de agregação, com a formação de dímeros, trimeros, oligômeros ou mesmo a presença de produtos de reação fotoquímica. Como mostram vários autores<sup>10-13</sup>, em soluções aquosas diluídas a fluoresceína pode aparecer como cátion (III), moléculas neutras (IV, V e VI), mono ânion (VII) e diânion (VIII) (figura 1.2.2). Esta última espécie pode ser gerada pela ionização da uranina (sal de sódio da fluoresceína) em soluções neutras ou básicas.

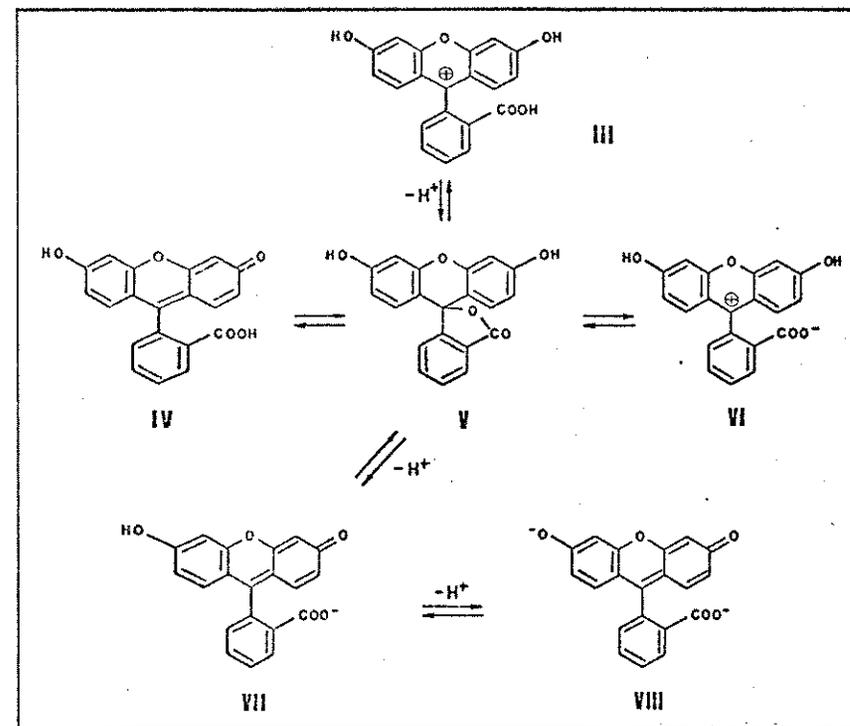


Figura 1.2.2 - Equilíbrios de dissociação da fluoresceína.

Förster e Dudley<sup>(5)</sup> trabalharam com corantes xantênicos derivados da fluoresceína em valores altos de pH, onde o diânion é a espécie predominante; em soluções amoniacais os espectros eletrônicos de absorção e emissão da fluoresceína e seus derivados halogenados apresentam um pequeno deslocamento, bem próximo ao obtido por estes pesquisadores trabalhando com soluções em EPA (mistura de éter, isopentano e etanol na proporção de 2:2:5 em volume). Além disso se observou que a dimerização da fluoresceína começa a ser apreciável quando a concentração (em soluções aquosas) excede  $10^{-3} M$ <sup>(14)</sup>, o que levou os autores a concluir que os dados apresentados na tabela 1.2.1 são para as formas dianiônicas da fluoresceína e seus derivados.

Tabela 1.2.1 - Luminescência do Diânion da Fluoresceína e de seus Derivados Halogenados em EPA<sup>(5)</sup>.

CORANTE	$\lambda_{max}$ fluorescência (nm, 25°C)	$\lambda_{max}$ fosforescência (nm, -183°C)	$\Phi_F a$ (25°C)	$x = \Phi_P / \Phi_F$ (-183°C)	$\tau$ (ms -183°C)	$x/\tau$ ( $\times 10^{-8}$ )
Fl	527	...	0,83	0	...	...
FlBr	535	634	0,60	0,13	50	26
FlBr <sub>2</sub>	540	650	0,29	0,21	44	48
FlBr <sub>4</sub>	549	(690) <sup>b</sup>	0,40	0,082	9,4	86
FlI	531	642	0,15	0,67	15,8	420
FlI <sub>2</sub>	544	667	0,054	1,05	10,4	1000
FlI <sub>3</sub>	549	671	0,061	0,71	5,1	1400
FlI <sub>4</sub>	560	686	0,066	0,40	1,3	3100
FlBr <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	572	(660) <sup>b</sup>	0,56	0,15	5,6	270
FlCl <sub>2</sub>	538	...	0,79	0	...	...

<sup>a</sup>Referente ao diânion da fluoresceína em solução aquosa  $\Phi_F = 0,92$

<sup>b</sup>Banda de fosforescência não muito bem resolvida, de modo que o máximo não pode ser determinado com precisão.

Através desta tabela pode-se verificar que há nos espectros eletrônicos de emissão um deslocamento para o vermelho com a halogenação. Além disso, Förster e Dudley<sup>(5)</sup> agruparam os espectros eletrônicos de emissão em três classes: FlCl<sub>2</sub> e Fl que apresentam fosforescência desprezível; FlBr<sub>4</sub> e FlBr<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> que têm as bandas de fosforescência pouco resolvidas e os demais compostos que apresentam a -183°C bandas de fosforescência bem resolvidas.

Observa-se também que: i - o tempo de vida ( $\tau$ ) diminui progressivamente com a halogenação, tanto na série do bromo como na do iodo. Isto é contrastante com os resultados obtidos para o naftaleno<sup>(15e10)</sup>; ii - o tempo de vida para os compostos bromados é de 4 a 7 vezes maior do que o encontrado para a série do iodo; iii -  $x/\tau$  aumenta regularmente com a halogenação nas duas séries e é de 20 a 40 vezes maior para os derivados com iodo comparados aos com bromo<sup>(5)</sup>.

Paczkowski e outros<sup>(6)</sup> apresentam a tabela 1.2.2 para espectros eletrônicos de absorção à temperatura ambiente de sais de sódio dos derivados halogenados, onde pode-se observar um deslocamento para o vermelho da banda de absorção e uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência com a halogenação.

Tabela 1.2.2 - Absorção da Uranina e alguns de seus Derivados Halogenados, em solução aquosa diluída.

CORANTE	$\lambda_{max}$ (nm)	$\Phi_F$
Fl	491	0,93
FlBr <sub>4</sub>	514	0,63
FlI <sub>4</sub>	525	0,08
FlI <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	548	0,08

### 1.3 - AGREGADOS - TEORIA DO DESDOBRAMENTO EXCITÔNICO

Neste trabalho serão apresentados resultados sobre o comportamento da uranina e seus derivados halogenados em

diferentes concentrações e serão discutidos modelos específicos para a agregação da uranina.

Para a interpretação dos espectros eletrônicos dos corantes em soluções mais concentradas, onde a agregação de corantes é esperada, utiliza-se a teoria do desdobramento excitônico.

A função de onda do estado eletrônico fundamental de um dímero formado por uma molécula u e uma v é dada pela equação (01), onde  $\psi_u$  e  $\psi_v$  são funções reais<sup>(17)</sup>.

$$\psi_G = \psi_u \psi_v \quad (01)$$

O operador hamiltoniano deste dímero pode ser descrito pela equação<sup>(17)</sup>:

$$H = H_u + H_v + V_{uv} \quad (02)$$

onde  $H_u$  e  $H_v$  são os operadores hamiltonianos das funções de onda das moléculas u e v respectivamente.  $V_{uv}$  é a perturbação intermolecular de potencial coulombico.

A energia do estado eletrônico fundamental do dímero é obtida, aplicando a teoria de perturbação, como o autovalor da equação de Schrödinger, isto é<sup>(17)</sup>:

$$E_G = \iint \psi_u \psi_v H \psi_u \psi_v \, d\tau_u \, d\tau_v \quad (03)$$

$$E_G = E_u + E_v + \iint \psi_u \psi_v V_{uv} \psi_u \psi_v \, d\tau_u \, d\tau_v \quad (04)$$

O último termo da equação (04) representa a energia de interação de van der Waals (baixa energia) entre os estados eletrônicos fundamentais das moléculas u e v.  $E_u$  e  $E_v$  são as

energias dos estados fundamentais das moléculas não perturbadas.

Para o estado eletrônico excitado, a função de onda é<sup>(17)</sup>

$$\psi_E = r \psi_u^* \psi_v + s \psi_u \psi_v^* \quad (05)$$

sendo  $\psi_u^*$  e  $\psi_v^*$  as funções de onda do estado excitado para cada estado particular com energias  $E_u^*$  e  $E_v^*$ . Assumindo-se u e v idênticos, r e s são coeficientes a serem determinados.

$$H (r \psi_u^* \psi_v + s \psi_u \psi_v^*) = E_E (r \psi_u^* \psi_v + s \psi_u \psi_v^*) \quad (06)$$

onde H é o hamiltoniano para o estado eletrônico excitado do dímero.

Multiplicando-se (06) por  $\psi_u \psi_v^*$ , integrando-se sobre coordenadas para moléculas u e v e repetindo-se o processo para  $\psi_u^* \psi_v$ , tem-se<sup>(17)</sup>:

$$H_{uu} (= H_{vv}) = \iint \psi_u^* \psi_v H \psi_u \psi_v^* \, d\tau_u \, d\tau_v \quad (07)$$

$$H_{uv} (= H_{vu}) = \iint \psi_u^* \psi_v H \psi_u \psi_v^* \, d\tau_u \, d\tau_v$$

O determinante dos coeficientes r e s para essas equações deve ser nulo para soluções não triviais<sup>(17)</sup>.

$$\begin{vmatrix} H_{uu} - E_E & H_{uv} \\ H_{vu} & H_{vv} - E_E \end{vmatrix} = 0 \quad (08)$$

Pela igualdade dos termos (07) pode-se obter<sup>(17)</sup>:

$$E_E' = H_{uu} + H_{uv} \quad \text{com} \quad \psi_{E'} = 2^{-1/2} (\psi_u^* \psi_v + \psi_u \psi_v^*) \quad (09)$$

$$E_E'' = H_{uu} - H_{uv} \quad \text{com} \quad \psi_{E''} = 2^{-1/2} (\psi_u^* \psi_v - \psi_u \psi_v^*)$$

Seguindo a condição de ortonormalidade das funções de onda de cada molécula, tem-se as equações (10):

$$E'_E = E_u^* + E_v + \iint \psi_u^* \psi_v V_{uv} \psi_u \psi_v d\tau_u d\tau_v + \iint \psi_u^* \psi_v V_{uv} \psi_u \psi_v^* d\tau_u d\tau_v \quad (10)$$

$$E''_E = E_u^* + E_v + \iint \psi_u^* \psi_v V_{uv} \psi_u \psi_v d\tau_u d\tau_v - \iint \psi_u^* \psi_v V_{uv} \psi_u \psi_v^* d\tau_u d\tau_v$$

O último termo nas equações (10) é o termo do desdobramento excitônico  $\xi$ ; este é análogo ao correspondente na equação (04) e a aproximação de dipolo traz<sup>(17)</sup>:

$$\xi = \frac{M_u M_v}{r^3} - \frac{3(M_u r)(M_v r)}{r^5} \quad (11)$$

$\xi$  representa uma energia de interação causada por troca de energia de excitação entre as moléculas u e v;  $M_u$  e  $M_v$  são os momentos de transição das moléculas u e v respectivamente; r é a distância entre as moléculas e r é o vetor posição do dipolo v referente ao dipolo u como origem.

Considerando-se a diferença dos termos de van der Waals das equações (10) e (04) como  $\Delta D$ , obtém-se a energia de transição para o dímero<sup>(17)</sup>:

$$\Delta E_{\text{dímero}} = \Delta E_{\text{monômero}} + \Delta D + \xi \quad (12)$$

Esta é a forma característica da energia de transição, entre estados de um dímero, pela teoria de excitação molecular.

O modelo excitônico descreve um desdobramento dos níveis de energia do dímero no estado excitado, níveis estes que eram não degenerados no monômero. O estado fundamental do dímero, comparado ao do monômero, difere apenas por interações de van der Waals<sup>(17)</sup>. Foi proposto por Kasha que este tipo de modelo de desdobramento

excitônico pode ser aplicado a diversos tipos de moléculas, sendo que a magnitude do desdobramento e a direção em que se dá o deslocamento espectral dependem da orientação relativa dos momentos de transição dos dois monômeros no dímero.

#### 1.4 - DIAGRAMAS DE ENERGIA PARA DÍMEROS MOLECULARES

Pode-se fazer uma representação gráfica da equação (10) para vários casos possíveis de orientação dos momentos de transição. Assim por exemplo, se mostra nos diagramas a seguir o desdobramento  $\Delta D$  tomando-se como referência um estado fundamental fixo em função de um parâmetro geométrico para o dímero<sup>(17)</sup>.

##### 1.4.1 - Dipolos de transição paralelos

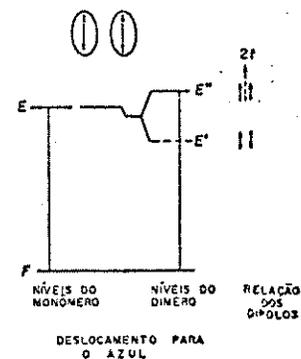


Figura 1.4.1- Diagrama de energia para bandas de excitação do dímero com dipolos de transição paralelos.

As ovas correspondem ao contorno molecular e as duplas setas representam o eixo de polarização para a transição eletrônica considerada (não necessariamente paralelos ao eixo de maior comprimento da molécula).

No caso da figura 1.4.1 o arranjo de dipolo fora de

fase, corresponde eletrostaticamente a um abaixamento da energia ( $\xi$  negativo);  $E'$  permanece mais baixo que estados deslocados das moléculas componentes do dímero; no arranjo em fase a interação é repulsiva,  $\xi$  é positivo e  $E''$  é deslocado para maior energia. O momento de transição é dado pelo vetor soma dos momentos de dipolos de transição individuais da molécula componente. Então, transições do estado fundamental para o estado excitado  $E'$  são proibidas enquanto que para o estado  $E''$  são permitidas. Como já mencionado, Förster<sup>(5)</sup> usa esse tipo de discussão para estados excitados corante-dímero na tentativa de explicar a formação de estado metaestável em moléculas. Uma das consequências deste desdobramento excitônico observada espectroscopicamente é um deslocamento para o azul da ordem de  $1000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ , para a primeira transição eletrônica permitida ( $S_0 \rightarrow S_1$ ).

1.4.2 - Dipolos de transição alinhados.

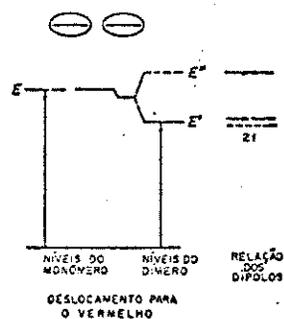


Figura 1.4.2 - Diagrama de energia para bandas de excitação com dipolos de transição alinhados.

Como no caso anterior, o eixo de polarização da transição eletrônica em estudo, nas moléculas que compõe o dímero,

é comparado e neste caso alinhado ao eixo de maior dimensão da molécula representada pelas ovals.

No diagrama (figura 1.4.2)  $E'$  é o estado eletrônico excitado singlete relativo ao arranjo em fase originado pela atração eletrostática entre os dipolos de transição das moléculas formadoras do dímero.  $E''$  é o estado eletrônico excitado singlete do arranjo fora de fase dos momentos de dipolo, no qual a interação é repulsiva. O momento de transição é finito para a transição de dipolo elétrico do estado fundamental ao estado excitado  $E'$  e zero para o estado excitado  $E''$ .

Neste caso, será possível observar um deslocamento espectral para o vermelho, quando comparadas as transições eletrônicas de menor energia do dímero com a do monômero.

1.4.3 - Dipolo de transição oblíquo.

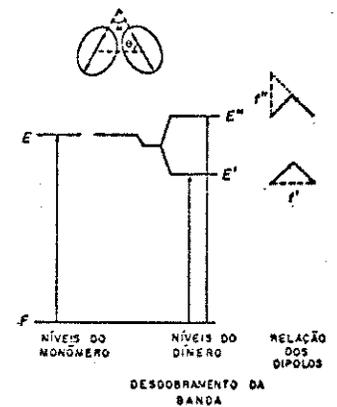


Figura 1.4.3 - Diagrama de energia para bandas de excitação do dímero com dipolos de transição oblíquos.

Neste caso, o arranjo em fase dos dipolos de transição é atrativo e leva a um estado eletrônico excitado de menor energia

E', enquanto que o arranjo fora de fase é repulsivo e leva ao estado E''. As duas transições são permitidas. Com os dipolos oblíquos será observado um desdobramento das bandas.

Para os dipolos de transição oblíquos, a energia do desdobramento excitônico corresponde à separação  $\Delta\epsilon = E' - E''$  e é dada por<sup>(17)</sup>:

$$\Delta\epsilon = \frac{2M^2}{r_{uv}^3} (\cos \alpha + 3 \cos^2 \theta) \quad (13)$$

onde M é o momento de transição para a transição eletrônica entre estados singlete do monômero,  $r_{uv}$  é a distância de separação entre as moléculas u e v,  $\alpha$  é o ângulo entre os eixos polarizados e  $\theta$  é o ângulo formado entre o eixo de polarização e a linha entre os centros das moléculas.

O momento de transição para os estados eletrônicos excitados E' e E'' é dado por:

$$\begin{aligned} M' &= (2M \cos \theta)^{1/2} \\ M'' &= (2M \sin \theta)^{1/2} \end{aligned} \quad (14)$$

os símbolos são os definidos para a equação (13).

A energia do desdobramento excitônico é diretamente proporcional ao quadrado do momento de transição, como visto na equação (13). O quadrado do momento de transição é medido pela força (f) do oscilador para a transição. Pode-se esperar portanto que bandas de absorção intensas do monômero levem a um desdobramento excitônico grande se houver uma orientação apropriada dos momentos de transição. Outra característica do desdobramento excitônico é a sua dependência com o cubo da distância intermolecular ( $r_{uv}$ ) e conseqüentemente com parâmetros

geométricos que definem a estrutura do dímero.

Nestes três casos apresentados, existe a possibilidade de aumento do acoplamento entre os estados singlete e triplete pela maior aproximação dos níveis de energia, com conseqüente possibilidade de aumento da intensidade de fosforescência em relação à intensidade de fluorescência<sup>(17)</sup>.

A teoria excitônica pode ser aplicada ao estudo dos desdobramentos e deslocamentos espectrais observados na agregação de diversos tipos de hidrocarbonetos aromáticos condensados, entre eles os corantes xantênicos como a fluoresceína, seus derivados e as rodaminas<sup>(18,19)</sup>.

Um dos pesquisadores que procuraram obter a geometria de dímeros de corantes xantênicos foi Rohatgi<sup>(18,19)</sup>. Este obtem o espectro eletrônico de absorção do dímero através de simulação a partir de espectros das moléculas isoladas do corante (fluoresceína e rodamina) em solução diluída e a uma certa concentração na qual existam apenas o monômero e o dímero em equilíbrio.

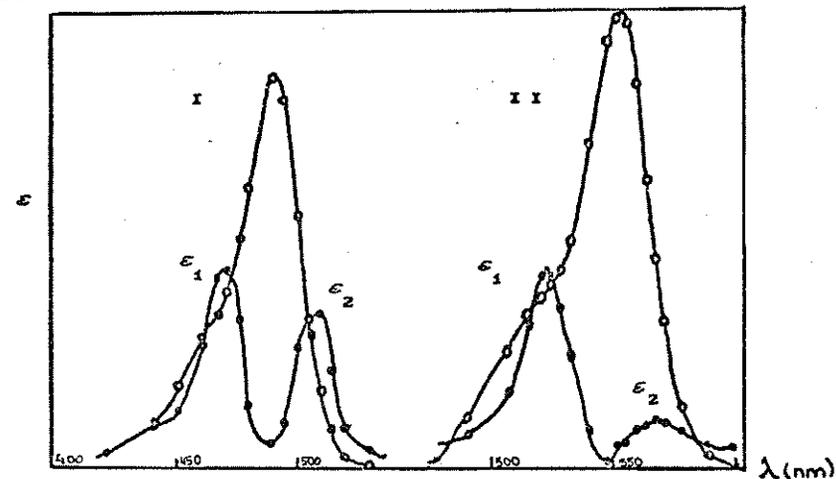


Figura 1.4.4 - Monômero -o-o- e dímero -●-●-. I - diânion da fluoresceína, II - cátion da rodamina - (18).

Observa-se figura 1.4.4 que: i- ocorre o aparecimento de um desdobramento da banda de absorção; ii- a intensidade integrada total em espectros do dímero por molécula que o compõe é muito menor que a do monômero; iii- a razão entre os picos desdobrados ( $I_1/I_2$ ) é 1,35 para o diânion da fluoresceína e 4,17 para o cátion da rodamina.

A partir de espectros eletrônicos de absorção de soluções do diânion da fluoresceína ( $Fl^{2-}$ ) e do cátion da rodamina B ( $RB^+$ ), Rohatgi<sup>(18,19)</sup> chegou a vários parâmetros para estes corantes.

Tabela 1.4.1 -Parâmetros do Diânion da Fluoresceína e do Cátion da Rodamina B.

Corante	Níveis de energia ( $cm^{-1}$ )			$\Delta E$ ( $cm^{-1}$ ) $E_1 - E_2$	$r_{uv}$ (Å)	$\theta$
	monômero	dímero				
	M	$E_1$	$E_2$			
$Fl^{2-}$	20410	21370	19690	1680	7,6	$81^\circ$
$RB^+$	18080	19160	17610	1550	8,3	$52^\circ$

$r_{uv}$  e  $\theta$  definidos na figura 1.4.5 e na equação (13).

A orientação do dipolo molecular dada pelo ângulo  $\theta$ , (figura 1.4.5) refere-se ao ângulo obtido pela rotação das moléculas ao redor de um eixo perpendicular ao plano molecular e passando pelo seu centro de simetria. Este ângulo pode ser calculado através das relações<sup>(18)</sup> abaixo.

$$D_- = D (1 - \cos \theta)$$

$$D_+ = D (1 + \cos \theta)$$

(14)

$D_-$  e  $D_+$  são definidos a partir do dipolo de transição para a energia mais baixa ( $E'$ ) e mais alta ( $E''$ ) nos níveis desdobrados e  $D$  é a energia do monômero.

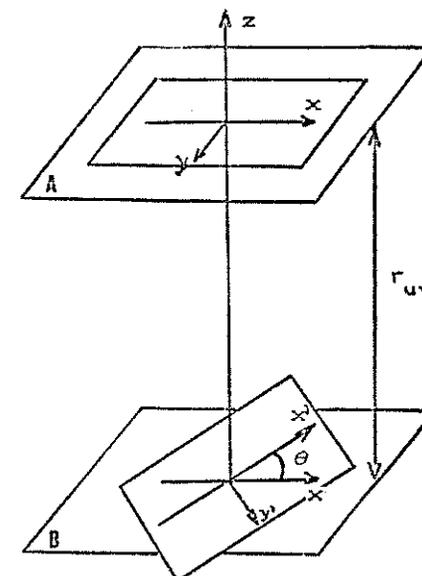


Figura 1.4.5 - Representação esquemática exemplificando o ângulo  $\theta$ . A e B representam os planos moleculares do corante.

É observado<sup>(19)</sup> que o valor de  $\theta$  decresce na série onde aumenta o número de halogênios substituintes,  $Fl > FlCl_2 > FlI_2 > FlBr_2 > FlI_4 > FlCl_4Br_4 > FlCl_4I_4$ .

Destaca-se entretanto que valores de  $r_{uv}$  apresentados no trabalho de Rohatgi não são aceitos universalmente, conforme mostra o trabalho de Arbeloa discutido a seguir.

Arbeloa<sup>(20)</sup> estudou aspectos estruturais de agregados do diânion da fluoresceína através das medidas de absorvidade na região do visível de soluções concentradas da fluoresceína a pH=12; seguida de determinação da constante de formação do dímero

e medidas de espectros eletrônicos de absorção não só do dímero, como também do trímero. Os espectros eletrônicos de absorção foram por ele interpretados seguindo a teoria excitônica e assim determinada a disposição geométrica das moléculas individuais nos agregados.

O espectro eletrônico de absorção do dímero calculado por Arbeloa<sup>(20)</sup> com as medidas de absorptividade está apresentado na figura 1.4.6 sendo composto por duas bandas com seus máximos a energias uma maior e outra menor que o máximo da banda de absorção do monômero.

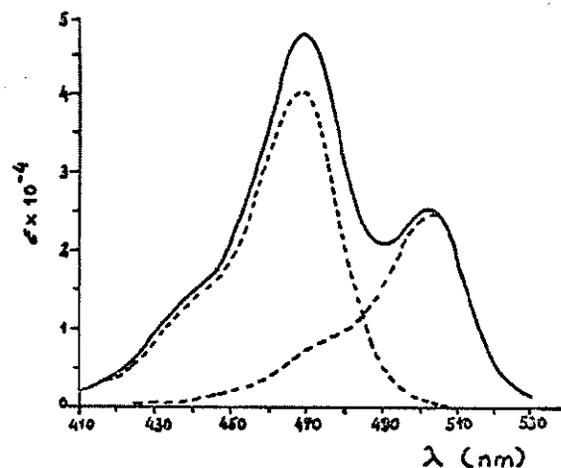


Figura 1.4.6. - Deconvolução do espectro eletrônico de absorção do diânion da fluoresceína - (pH=12, KCl= 0,01 mol/l)

A deconvolução do espectro do dímero, em duas bandas deslocadas em relação ao monômero (figura 1.4.6), indica que o espectro corresponde a uma transição eletrônica com três bandas vibrônicas e não três transições eletrônicas. Neste caso, cada banda vibrônica tem seu próprio desdobramento e a teoria do desdobramento excitônico pode ser utilizada para interpretar esse resultado.

Visando estabelecer uma forma melhor de calcular  $r_{uv}$ , Arbeloa<sup>(20)</sup> expandiu o potencial de interação entre os cromóforos que fazem parte do dímero, de modo que para transições eletrônicas do tipo dipolo elétrico permitidas (é o caso da fluoresceína) o potencial de interação é do tipo dipolo-dipolo e a interação de ressonância (U) é dada por:

$$U = - \frac{M^2}{r_{uv}^3} (\cos \alpha + 3 \cos^2 \theta) \quad (15)$$

A interação de ressonância é igual a metade da diferença energética entre os máximos das bandas do dímero (equações 13 e 15)<sup>(17,20)</sup>.

$$U = - \Delta\epsilon/2 \quad (16)$$

O ângulo  $\alpha$  é dado por<sup>(20)</sup>:

$$\text{tg}^2(\alpha/2) = f_1/f_2 \quad (17)$$

onde  $f_1$  e  $f_2$  são as forças do oscilador de cada uma das bandas do dímero.

A distância entre os monômeros ( $r_{uv}$ ) depende da disposição geométrica do dímero. O espectro eletrônico de absorção permite que se estude modelos com dois tipos de parâmetros geométricos em dímeros contendo dipolos de transição orientados obliquamente que são mostrados na figura 1.4.7<sup>(20)</sup>.

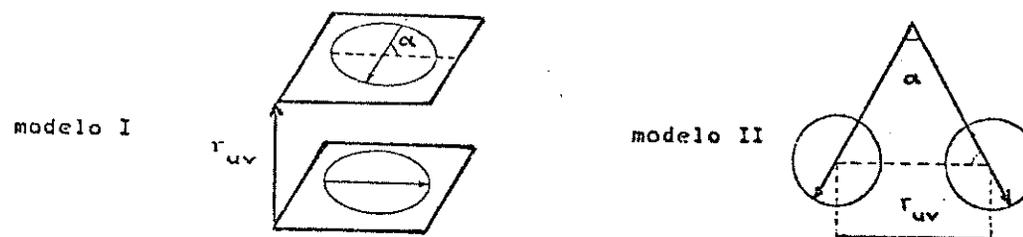


Figura 1.4.7 - Modelos geométricos do dímero com dois parâmetros.

No modelo I os monômeros estão em planos paralelos com um ângulo  $\alpha$  entre os eixos maiores do cromóforo, enquanto que no modelo II eles estão no mesmo plano, formando um ângulo  $\alpha$  entre os eixos polarizados. As interações de ressonância nestes dois casos são<sup>(20)</sup>:

$$U = - \left( \frac{M^2}{r_{uv}^3} \right) \cos \alpha \quad (\text{modelo I})$$

$$U = - \left( \frac{M^2}{r_{uv}^3} \right) [\cos \alpha + 3 \sin^2(\alpha/2)] \quad (\text{modelo II})$$

Na tabela 1.4.2, são dados os valores do momento de transição  $M^2$ , interação de ressonância  $U$ , ângulo entre os momentos de dipolo  $\alpha$  e a distância entre os monômeros nos modelos I e II.

Tabela 1.4.2 - Parâmetros excitônicos para o dímero do diânion da fluoresceína

$M^2$ (esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	$U$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (°)	$r_{uv}$ I (Å)	$r_{uv}$ II (Å)
58,7	717	76	4,6	8,3
± 1	± 40	± 1	± 0,4	± 0,4

O valor de  $r_{uv}$  obtido para a fluoresceína utilizando o modelo I (estrutura *sandwich* com as moléculas em planos paralelos) foi de 4,6 Å, para  $\alpha = 76^\circ$ , o que é consistente com o valor obtido para a fluoresceína no estado cristalino onde as moléculas da cela unitária estão separadas por uma distância entre 3,5 - 4,0 Å.

De modo a conhecer a natureza das ligações químicas entre o monômero e o dímero foram determinadas<sup>(20)</sup> algumas funções termodinâmicas da dimerização, entre elas a entalpia de formação ( $\Delta H_d^\circ$ ) calculada através da equação de van't Hoff e a constante de dimerização à várias temperaturas. Para esses cálculos foram

usados espectros eletrônicos de absorção do monômero e do dímero. Utilizando-se as equações<sup>(20)</sup>:

$$\Delta G_d^\circ = -RT \ln k_d \quad (18)$$

$$\Delta S_d^\circ = (\Delta H_d^\circ - \Delta G_d^\circ)/T \quad (19)$$

foram calculadas as mudanças produzidas pela dimerização nos parâmetros de energia livre e entropia, à 20° C obtendo-se<sup>(20)</sup>:

$$\Delta G_d^\circ = (-3,9 \pm 0,1) \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_d^\circ = (-28 \pm 1) \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta S_d^\circ = (-82 \pm 5) \text{ KJ/mol}$$

Estes valores são de mesma magnitude daqueles esperados para interações do tipo pontes de hidrogênio. Estudos realizados com a fluoresceína e a rodamina mostram isto.

## 1.5 - EFEITO DOS SOLVENTES EM ESPECTROS ELETRÔNICOS

Considerando-se que ocorre deslocamento espectral de bandas de absorção e de emissão em função do solvente, serão discutidos modelos teóricos e empíricos para correlacionar o deslocamento espectral em polímeros.

### 1.5.1 - Introdução:

Espectros eletrônicos de absorção e emissão de moléculas dissolvidas em geral apresentam deslocamento na energia quando comparados aos espectros de moléculas isoladas. Em alguns casos esse deslocamento chega a ser de até 30% da energia de transição

da molécula isolada; entretanto os deslocamentos mais comuns são da ordem de  $10^2$  a  $10^3$   $\text{cm}^{-1}$ . Encontram-se definidas na literatura<sup>(21)</sup> duas categorias de fenômenos de deslocamento: (i) - efeitos químicos específicos do solvente em um ou mais estados eletrônicos do cromóforo; que levam a grandes deslocamentos. Alguns destes são: formação de pontes de hidrogênio; transferência de próton ou carga entre solvente e soluto; e equilíbrio de agregação dependentes do solvente, ionização e isomerização. (ii) - A segunda categoria de deslocamentos é atribuída a interações físicas entre moléculas do solvente e soluto. Para estes efeitos existem teorias gerais que assumem que os níveis de energia do cromóforo isolado (à baixa pressão na fase vapor) e solvatado são os mesmos em uma aproximação de ordem zero e tratam os efeitos do solvente como uma perturbação física dos níveis de energia do cromóforo. Frequentemente, só perturbações causadas por interações intermoleculares atrativas são incluídas na análise<sup>(21)</sup>.

### 1.5.2 - Resumo de teorias de deslocamentos espectrais causados por solvente.

Seria interessante encontrar uma teoria que englobasse relações entre deslocamentos causados por solvente e por forças intermoleculares, no entanto, uma teoria completa não é possível devido ao atual estágio da teoria de fluidos densos. Na tentativa de se resolver o problema, se estabelecem parametrizações sistemáticas e menos gerais dos deslocamentos causados por solventes em termos de suas propriedades macroscópicas (índice de refração, constante dielétrica). Tais parametrizações assumem que

as interações moleculares responsáveis pelos deslocamentos espectrais podem ser expressas em termos dos parâmetros que governam a interação de moléculas isoladas com um campo externo, como polarizabilidades moleculares individuais<sup>(22)</sup>. Para isto, adota-se as relações de Clausius-Mosotti, ou as de Onsager para relacionar polarizabilidade, momento de dipolo, o índice de refração e constante dielétrica<sup>(23)</sup>.

Outra rota possível para a teoria de deslocamentos espectrais parte do princípio de que o meio solvente que rodeia a molécula do soluto é uma fonte de campo elétrico oscilante cuja média, quadrado médio, etc, exercem efeitos observáveis no espectro de uma molécula do soluto. Nesta aproximação, o problema consiste em relacionar estes valores médios às propriedades macroscópicas do meio<sup>(23)</sup>.

Em ambos os casos se assume que a absorção ou a emissão de radiação por um cromóforo é mais rápida que a orientação molecular de um líquido; portanto considera-se que as moléculas do solvente que circundam um dado cromóforo permanecem em posições fixas durante os processos de absorção ou emissão. A configuração apropriada do solvente é a correspondente ao estado inicial do soluto<sup>(24)</sup>.

Todo um tratamento mecânico quântico tem sido feito para estes deslocamentos espectrais<sup>(24)</sup> desenvolvendo os termos para apenas duas moléculas (o cromóforo e uma molécula simples de solvente). Neste caso se define a energia de ordem zero não perturbada para o cromóforo isolado e em seguida se desenvolve os termos de primeira ordem representando a interação pela aproximação dos momentos de dipolo permanentes das moléculas do

solvente e do cromóforo. Estes termos de primeira ordem contribuem para o deslocamento somente no caso em que tanto a molécula do solvente quanto a do soluto são polares; Nicol<sup>(21)</sup> desenvolve também os termos de segunda ordem para: i- a interação do momento de dipolo permanente do cromóforo com o momento de dipolo induzido na molécula do solvente pelo dipolo do soluto; ii- interações do momento de dipolo induzido no cromóforo pelo dipolo do solvente e iii- a interação dos dipolos induzidos mutuamente do cromóforo e do solvente<sup>(21)</sup>.

### 1.5.3 - Método empírico para medida da polaridade do solvente.

Um dos objetivos deste trabalho consiste em se procurar um modelo que possa descrever deslocamentos espectrais, de corantes dissolvidos em polímeros ou outros solventes líquidos, que não podem ser descritos por modelos teóricos como os propostos por Mc Rae e outros. Isto se deve ao fato de que os solutos (corantes) usados neste trabalho apresentam carga e as matrizes (polímeros) podem formar pontes de hidrogênio. Partindo-se daqui, procurou-se uma relação empírica que descrevesse o efeito do solvente observado em espectros.

Um destes modelos empíricos para descrever deslocamentos espectrais se baseia na definição de uma constante dielétrica efetiva do solvente, conforme será descrito a seguir.

Kosower<sup>(24)</sup> fundamentaram seus experimentos sobre o efeito do solvente, tomando como exemplo complexos de iodeto de 1-alkil piridíneo, que são equivalentes eletrostaticamente a pares iônicos. Neste caso a forma 1a é a que mais contribue para o

estado fundamental do complexo 1 e a forma 1b, que envolve transferência de carga, é a de menor importância (figura 1.5.1).

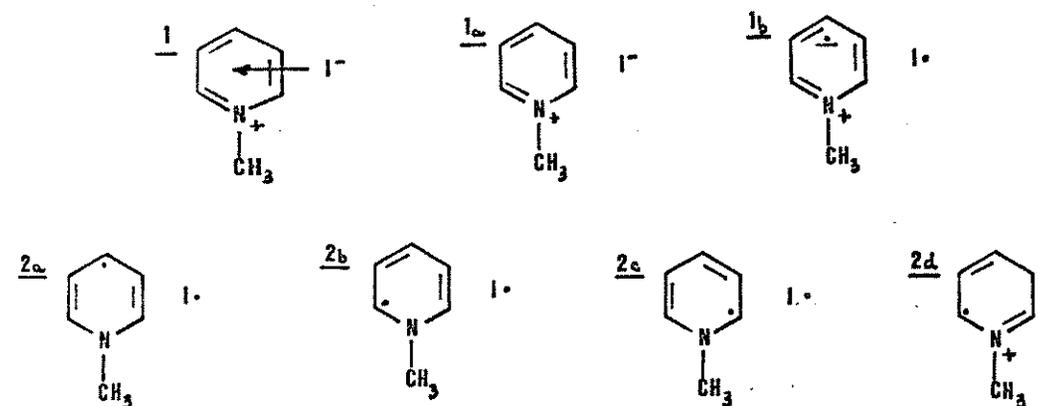
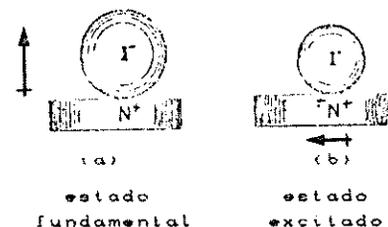


Figura 1.5.1 - Iodeto de 1-alkil piridíneo (estrutura IX)

Por outro lado, no estado excitado, a maior contribuição é da forma 1b, que pode ser considerada uma combinação entre as formas 2a, 2b e 2c. Formas como 2d apresentam uma distribuição de cargas. Estas estruturas podem ser descritas como complexos de transferência de carga (figura 1.5.2).

Um modelo para o estado eletrônico fundamental do complexo é mostrado na figura 1.5.2 que representa um íon iodeto em contato com um íon 1-alkil piridíneo com uma linha perpendicular ao plano do anel unindo os centros de carga.

Figura 1.5.2- Modelos para estados eletrônicos de complexos como o iodeto de 1-alkil piridíneo



O momento de dipolo para o estado eletrônico fundamental foi calculado como 13,9 Debyes, pela relação<sup>(25)</sup>:

$$\mu = e R \quad (20)$$

Um modelo para o estado eletrônico excitado é mostrado na figura 1.5.2-b. Considerando-se a carga negativa no centro do anel da piridina e incluindo-se no cálculo do momento de dipolo total o momento de dipolo do grupo carbometoxi<sup>(25)</sup> pode-se estimar o valor do momento de dipolo para o estado eletrônico excitado como sendo 8,6 D<sup>(24)</sup>, valor este menor do que no estado eletrônico fundamental.

Como indicado anteriormente, o estado eletrônico fundamental do complexo será responsável pela organização do solvente ao seu redor. O momento de dipolo da camada de solvatação será paralelo ou anti-paralelo ao momento do complexo. Após a excitação (absorção de luz) o vetor de dipolo do soluto é menor que o dipolo inicial e sua direção é perpendicular à inicial. Já que o momento de dipolo da camada de solvatação é uma resultante do momento molecular e segundo o princípio de Franck-Condon ela não pode mudar durante a absorção de luz, não deve existir interação eletrostática solvente-soluto no estado excitado no instante de sua formação. A precisão desta afirmação depende da validade do modelo representado na figura 1.5.2, mas em qualquer

caso está claro que a grande diminuição na interação entre o solvente e o soluto é resultado da excitação e além do mais, comentários baseados neste modelo são, por fim, quantitativamente corretos.

Na figura 1.5.3 é apresentado um diagrama aproximado dos níveis de energia construído para a molécula baseando-se nas consequências do modelo proposto para os complexos iodo-piridina.

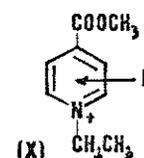
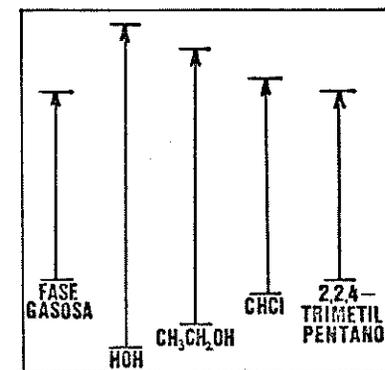


Figura 1.5.3- Transferência de energia relativa para o iodeto de 1-etil, 4-carboximetilpiridíneo em diferentes solventes. (24) (estrutura X)



A transição eletrônica da molécula na fase gasosa mostra-se idêntica a transição em solução de isooctano (2,2,4 trimetil pentano), embora a polarização eletrônica do solvente pelo dipolo do soluto tanto no estado eletrônico fundamental quanto no excitado sejam menores em relação a fase gasosa.

O trabalho de Kosower<sup>(24)</sup> com os complexos de iodeto de 1-alkil piridíneo mostra que com a diminuição da polaridade do solvente há deslocamento para comprimentos de onda maiores nos espectros eletrônicos de absorção<sup>(26,27)</sup>. O iodeto de 1-metil-4-carboxi metil piridíneo (estrutura XI) (figura 1.5.4) foi escolhido para estudos adicionais por ser um sal que apresenta uma coloração laranja profunda em contraste com o iodeto de

1-metil piridíneo (estrutura XII) que é incolor, tornando desta forma a banda de absorção de interesse mais acessível aos instrumentos convencionais.

De fato uma nova banda de absorção apareceu em muitos solventes a energias claramente distintas da absorção do íon piridíneo isolado em solventes nos quais a interação é fraca. A posição desta banda mudou sensivelmente com a natureza do solvente (energia de ionização, por exemplo).

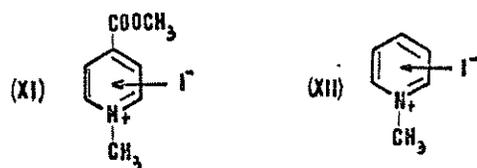


Figura 1.5.4- Estruturas XI e XII, iodetos de 1-álquil piridíneos.

Com o objetivo de investigar como a banda de transferência de carga era dependente da capacidade de ionização do meio, Kosower<sup>(24)</sup> estudou uma série de misturas de água com metanol, etanol e acetona como solventes e o iodeto de 1-metil,4-carboximetil piridíneo como soluto, definiu um parâmetro que é independente da força de ionização do solvente, chamado de valor Y, proposto por Winstein e Grunwald<sup>(28)</sup>.

Após um considerável número de estudos realizados usando iodetos de 1-metil, de 1-etil 4-carboximetil, de 1-metil e de 1-etil 4-ciano piridíneos encontrou-se que o derivado 1-etil apresenta uma maior solubilidade, principalmente em meios não polares, o que tornou mais aceitáveis a proposta do parâmetro Y de Kosower<sup>(24)</sup>.

Para comparar os  $\lambda$  máximos com valores de Y, estes foram convertidos em unidades de energia ( $E=h\nu$ ) e tabelados em kcal/mol utilizando-se a equação (21).

$$E_T \text{ (kcal/mol)} = 2,859 \times 10^{-3} \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (21)$$

A energia de transição em misturas de água com metanol, etanol e acetona, quando graficadas<sup>(24)</sup> em função de Y, resultaram sempre em retas para solvente contendo no máximo 5% de água. As linhas das diferentes misturas binárias (figura 1.5.5) convergem com o aumento da porcentagem de água e levam a energias de transição idênticas, de modo que os valores de Y podem ser determinados independentemente para a água. O valor de energia requerida para excitar o iodeto de 1-etil 4-carboximetil piridíneo em água é  $94,6 \pm 0,1$  kcal/mol, obtido a partir da média dos valores obtidos nas três misturas, a saber: metanol/água - 94,6 kcal/mol, etanol/água - 94,6 kcal/mol, acetona/água - 94,5 kcal/mol.

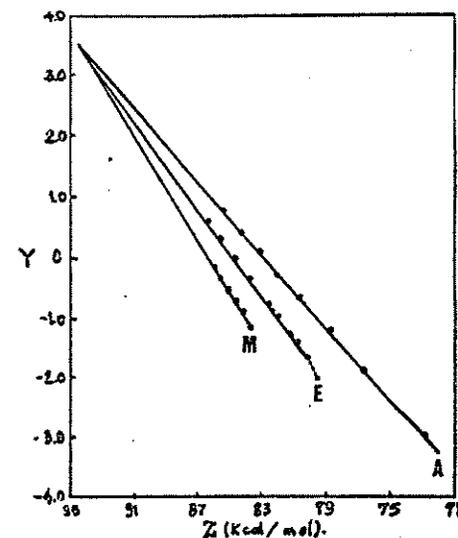
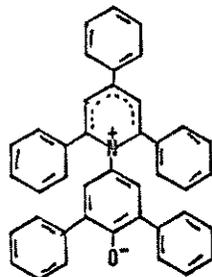


Figura 1.5.5 - Z vs. Y em metanol-água (M); etanol-água (E) e acetona-água (A).

Embora os valores de  $Y$  possam ser medidos com grande precisão, o trabalho rotineiro para um grande número de solventes torna-se extenso e também existe um bom número de solventes para os quais não são encontrados valores de  $Y$ . Como as bandas de transferência de carga para os complexos iodo-piridina podem ser determinadas rapidamente em solução pelo uso de parâmetros secundários, energias de transição podem ser estimadas desde isoctanas até água como solventes. Estas energias de transição constituem uma medida quantitativa empírica da capacidade de ionização de solventes. Com base nisto Kosower<sup>(24)</sup> propôs que as energias de transição fossem chamadas de valores  $Z$  e utilizadas como padrão de polaridade efetiva do solvente.

Dimroth e outros<sup>(25)</sup> tabelaram valores de  $Z$  para o fenóxido 2,6-difenil 4-(2,4,6-trifenil 1-piridíneo), (estrutura XIII) em diferentes solventes e denominaram estes valores de  $E_T(30)$ .



(XIII)

Tendo em vista que:

$$Z = E_T = 2,859 \times 10^{-3} \bar{\nu}$$

onde  $\bar{\nu}$  é o comprimento de onda do máximo de absorção (em  $\text{cm}^{-1}$ ) da

molécula em estudo, definiu-se  $E_T(30)$  como sendo:

$$E_T(30) = 2,859 \times 10^{-3} \bar{\nu}_{30}$$

onde  $\bar{\nu}_{30}$  é o comprimento de onda do máximo de absorção do corante 30 (estrutura XIII).

Tabela 1.5.E - Valores de  $E_T(30)$  para diversos solventes<sup>(24)</sup>.

Solvente	constante dielétrica (25°C)	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	$E_T(30)$	índice de refração
H <sub>2</sub> O	78,54	453		63,1	
CH <sub>3</sub> OH	32,63	515	3510	55,5	1,3288
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	24,30	550	4430	51,9	1,3611
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	17,10	570	4140	50,2	1,3993
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20,70	677	6740	42,2	1,3588
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,08*	695	8460	41,1	1,4242*
Dioxano	2,21	795	12300	36,0	1,4224*

\*Valores a 20°C

O valor do parâmetro de polaridade efetiva do solvente (obtido a partir do  $E_T(30)$ , pode ser usado para o cálculo da sua constante dielétrica efetiva  $\epsilon_{\text{ef}}$  usando o índice de refração do solvente ou polímero através da equação de Lippert<sup>(26)</sup>.

## 1.6 - SISTEMAS POLIMÉRICOS

### 1.6.1- A transição vítrea

Ao se dizer que um material está no estado vítreo, está

se afirmando que este apresenta uma estrutura amorfa como um líquido, mas as suas propriedades mecânicas são similares às de sólidos cristalinos<sup>(31)</sup>. Isto significa que o material está num estado distinto, que não é cristalino nem líquido. Fredrickson<sup>(31)</sup> afirma que um vidro é um líquido de viscosidade muito elevada, tal que não possa passar por rearranjos estruturais ou que não se possa medir seu fluxo em escala de tempo acessível.

Para a formação do estado vítreo, é necessário que haja uma barreira de energia para a cristalização<sup>(32)</sup>. O processo de cristalização ocorre em duas etapas<sup>(33,34,35)</sup>: na primeira é formado o núcleo do cristal e depois este núcleo cresce, dependendo da temperatura e da substância. Estas duas etapas determinam a razão de cristalização espontânea. Entretanto, dois casos de barreira de energia podem estar envolvidos:

(i) - É essencial a existência de uma barreira de energia livre para a formação do núcleo do cristal porque o ponto de fusão de cristais pequenos é menor que o de grandes. Então em qualquer líquido super resfriado, cristais menores que um certo tamanho são instáveis, conseqüentemente para formar núcleos estáveis é necessário que haja um primeiro cristalito com energia livre maior que o resto do sistema<sup>(36)</sup>.

(ii) - A barreira de energia livre para o crescimento de cristais, por outro lado, está relacionada com o movimento na interface líquido-cristal. Para temperaturas suficientemente abaixo do ponto de congelamento, Richards<sup>(37)</sup> mostra que o movimento molecular no crescimento de cristais é essencialmente uma rotação molecular, muito similar à envolvida na orientação de dipolos em um campo elétrico e deste modo a barreira de energia livre para o

crescimento de cristais é muito similar à barreira dada para a relaxação dielétrica em líquidos dipolares<sup>(38)</sup>.

Neste sentido, entra a idéia de meta estabilidade do sistema, que por definição estabelece que existem estados com energia livre mais alta que estados metaestáveis intermediários, formando uma barreira de energia livre que impede a transformação de um estado metaestável para um estado estável. Um líquido super resfriado deve superar estados intermediários com energia livre mais alta que o líquido ou o cristal. A cristalização espontânea é interpretada como resultado de aumento (por flutuação térmica) de energia livre suficiente para o líquido passar por estas barreiras. Inversamente, pode-se dizer que quando existe uma barreira de energia entre dois estados de um sistema, deve-se esperar, pelo menos em princípio, que se possa distinguir os estados metaestáveis desse sistema<sup>(39)</sup>.

A preparação de vidros é tipicamente feita pelo resfriamento rápido de material liquefeito. A razão de resfriamento deve prevenir a cristalização, embora modifique completamente o material. Obviamente estas razões de resfriamento variam de acordo com o material. Assim, por exemplo, vidros metálicos frequentemente têm razões extremamente altas, enquanto que polímeros fundidos podem ser resfriados arbitrariamente, devagar, sem perigo de cristalização. Formam bons vidros substâncias que por assimetria molecular ou desordem química tenham dificuldade de chegar a configuração cristalina seja qual for o processo de resfriamento<sup>(31)</sup>.

Segundo Fredrickson<sup>(31)</sup>, a transição vítrea observada em laboratório por super resfriamento de um líquido é quase que

certamente um fenômeno cinético, como descrito esquematicamente na figura 1.6.1. Neste caso pode-se observar que na região da transição vítrea, medidas de uma propriedade termodinâmica  $P$  (como entalpia ou volume específico) sobre resfriamento contínuo, dependem da razão de resfriamento imposta. Considerando um experimento hipotético no qual um líquido super resfriado tenha sido preparado a partir de uma temperatura  $A$  ( $T_A$ ), a curva cheia (líquido) que contém o ponto  $A$ , descreve a variação da propriedade  $P$  em relação à temperatura para um líquido super resfriado num estado metaestável. Ainda que o líquido super resfriado tenha maior energia que o cristal (se ele existir), o tempo necessário para o sistema encontrar a configuração cristalina pode ser muito grande para vidros bem preparados. Por isso, é razoável pensar no líquido super resfriado como sendo um ponto ao longo da curva do líquido em equilíbrio termodinâmico. Neste experimento hipotético o resfriamento do líquido, a uma razão constante  $\alpha_1$ , parte do ponto  $A$ . Se a razão de resfriamento é suficientemente lenta, o líquido super resfriado irá permanecer no estado metaestável e ao longo da curva  $AB$ . Com a diminuição da temperatura, num certo ponto  $B$ , o comportamento da propriedade  $P$  muda drasticamente de modo que o material não segue mais o programa de resfriamento imposto, e no próximo ponto (continuando-se a abaixar a temperatura) o líquido sai do alinhamento do equilíbrio metaestável e afasta-se da curva do líquido, seguindo o caminho  $BC$ . A variação da propriedade  $P$  ao longo de  $BC$  é similar à dependência de  $P$  com a temperatura para a fase cristalina e resulta primariamente de graus de liberdade locais e não de rearranjos estruturais de larga escala. Ao longo da curva  $BC$  o material ainda apresenta as características amorfas

do líquido, ainda que não apresente mais o mesmo comportamento em relação ao escoamento viscoso, na escala de tempo imposta pelo experimento, chamada  $1/\alpha_1$ . Por isso a substância é chamada de vidro no ponto  $C$  e a temperatura  $T_g(1)$ , relativa ao ponto  $B$ , é chamada transição vítrea. Devido à mudança na inclinação de um gráfico da propriedade  $P$  (por exemplo entalpia) em relação à temperatura na  $T_g$ , experimentos que investigam a derivada de  $P$  com a temperatura (como capacidade calorífica) mostram descontinuidades ao redor da  $T_g(1)$ . Desta forma a transição vítrea um fenômeno de não equilíbrio, não é uma transição de fase, pois estas são de segunda ordem no esquema de Ehrenfest<sup>(34)</sup>.

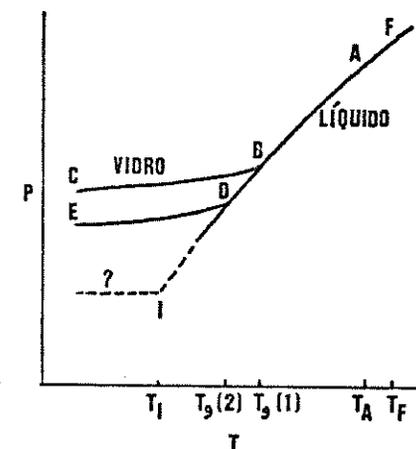


Figura 1.6.1- Variação de uma propriedade termodinâmica  $P$  para um líquido super resfriado típico na região da transição vítrea.

Agora, repetindo-se o experimento anterior, mas com um resfriamento mais lento (a razão  $\alpha_2 < \alpha_1$ ) e partindo do ponto  $A$ , o comportamento da propriedade  $P$  do material pode seguir a curva até temperaturas mais baixas que a  $T_g(1)$  e só depois sair do

equilíbrio. Assim, a curva do líquido segue até nova temperatura  $T_g(2) < T_g(1)$ , onde ocorre a transição vítrea. Seguindo-se o resfriamento, chega-se ao ponto E. Este vidro do ponto E, embora preparado com o mesmo material do vidro do ponto C, apresenta propriedades mecânicas e relaxações diferentes. Realmente, cada ponto ao longo de BC e ao longo de DE representa um vidro distinto, entretanto a estrutura microscópica do material muda muito pouco ao longo destas curvas. Assim frequentemente na literatura<sup>(84)</sup> encontra-se referência a BC ou DE como um único vidro, esquecendo-se das pequenas diferenças encontradas em sua estrutura ao longo da curva e cada um deles é caracterizado apenas por suas temperaturas de transição vítrea  $T_g(1)$  e  $T_g(2)$ .

Entende-se desses experimentos que a transição vítrea observada em laboratório é um fenômeno cinético que reflete uma saída do equilíbrio termodinâmico. Ainda que os mecanismos físicos responsáveis pela lentidão cinética de líquidos próximos de suas transições vítreas sejam pouco estudados e envolvam uma transição de fase inevidente, a restrição para experimentos em escala de tempo finita determina que a transição vítrea em laboratório (TVL) seja um evento de não equilíbrio<sup>(84)</sup>.

O fenômeno descrito na figura 1.6.1 não é restrito a uma classe de material. Polímeros amorfos, materiais fundidos, ligas metálicas e certos líquidos orgânicos podem exibir qualitativamente comportamento semelhante sob resfriamento controlado em laboratório. Em princípio, qualquer material pode ser vitrificado se razões suficientemente altas de resfriamento puderem ser atingidas<sup>(84)</sup>.

Há um outro tipo de transição vítrea que cujo

experimento não pode ser realizado em laboratório, que é chamada por Fredrickson<sup>(84)</sup> de transição vítrea ideal (TVI). Esta transição pode ser explicada seguindo-se a figura 1.6.1 e partindo-se do ponto A, a uma razão de resfriamento  $\alpha_n$ , onde  $\alpha_n < \alpha_{n-1}$ . Este n-ésimo experimento a TVL é observado a uma temperatura  $T_g(n)$ . A existência de uma TVI pode ser proposta da seguinte maneira: se na sequência de resfriamento a razão  $\alpha_n$  é tal que  $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_n = 0$ , a correspondente temperatura limite  $\lim_{n \rightarrow \infty} T_g(n) = T_I$  não é zero. Assim a temperatura  $T_I$  é a temperatura da transição vítrea ideal. Uma TVI deve corresponder a uma transição de fase termodinâmica, por exemplo uma transição de fase de segunda ordem, onde certas ordens de tempo dos parâmetros de relaxação são singulares ou algumas pequenas transições de fase puramente dinâmicas. A existência de uma transição vítrea ideal não tem sido demonstrada em nenhum experimento real de transições vítreas. Entretanto vários modelos teóricos colocam para a transição vítrea ideal transições de fase termodinâmicas ou dinâmicas.

Tendo em vista que a  $T_g$  pode ser entendida como uma etapa de relaxação em polímeros e outros vidros, é possível a sua medida usando-se técnicas de relaxação. Uma destas técnicas consiste na medida dos sinais de emissão em função da temperatura, como mostrado a seguir.

## 1.7 - LUMINESCÊNCIA EM SISTEMAS POLIMÉRICOS

O interesse no uso de medidas de luminescência como técnica para o estudo de sistemas poliméricos vem sendo explorado principalmente por apresentar grandes aplicações na ciência

biológica<sup>(39)</sup>. Tazuke e Winnik<sup>(39)</sup> acreditam que esta técnica era pouco empregada em sistemas poliméricos devido a um equívoco dos pesquisadores que acreditavam que ela trouxesse muitas dificuldades, necessitando de amostras opticamente perfeitas, equipamentos caros e treinamento especializado. Um sinal de que esta técnica analítica é muito útil é que ela vem sendo usada por grupos não especializados em estudar profundamente a sua teoria e tem apresentado grande desenvolvimento em vários campos da biologia e mais recentemente vem sendo aplicada ao estudo de polímeros sintéticos<sup>(39)</sup>.

Pesquisadores na área de ciência de polímeros podem usar medidas fotofísicas para dois propósitos distintos<sup>(40)</sup>.

Há aqueles que apresentam interesse nas propriedades fotofísicas intrínsecas de polímeros que contenham grupos luminescentes ligados quimicamente. Neste caso, as amostras que apresentam muitos cromóforos, frequentemente um por unidade de repetição, e o maior interesse é estudar a interação entre fluoróforos no estado eletrônico excitado<sup>(40)</sup>.

O polímero pode ser estudado através das propriedades luminescentes de moléculas do corante simplesmente dispersas, chamadas sondas, ou ligadas quimicamente à matriz polimérica, chamadas marcadores. Experimentos com sondas luminescentes são mais fáceis de se executar, mas resta ao pesquisador investigar em que parte do sistema a sonda se encontra; já em experimentos com as moléculas do corante ligadas quimicamente à matriz, a dificuldade principal localiza-se na síntese destes. De qualquer forma, a interpretação dos dados é frequentemente fácil, pois o dilema da localização do corante é pouco relevante na maioria dos

casos<sup>(40)</sup>.

Para Tazuke e Winnik<sup>(39)</sup> a espectroscopia de luminescência na ciência de polímeros só depende da habilidade do sensor para investigar respostas para questões de conformação, dinâmicas e de morfologia de sistemas poliméricos. O método apresenta algumas vantagens, como por exemplo alta sensibilidade e versatilidade de informações. Quanto à alta sensibilidade, sabe-se que quantidades micromolares de corantes podem ser estudadas com facilidade, concentrações nanomolares fazem parte do campo de ação do método. Esta alta sensibilidade é essencial para reduzir a quantidade de corante adicionada ao sistemas, já que este é, naturalmente, um contaminante para o sistema e pode interferir em suas propriedades. A versatilidade do método está apoiada em vários fatores, já que diferentes corantes são capazes de identificar diferentes propriedades nos sistemas aos quais são adicionados<sup>(39)</sup>.

Neste trabalho, a ênfase será em uma segunda aplicação desta técnica na ciência de polímeros, a qual a emprega como ferramenta no estudo de relaxações dos sistemas poliméricos. Nesse caso, um corante luminescente é introduzido passivamente no polímero, como um sensor molecular do ambiente. O corante usado deve ser conhecido ou previamente estudado, no sentido de se conhecer o seu comportamento em vários ambientes químicos, pois é importante poder reconhecer deslocamentos espectrais ocasionados por interação com o solvente ou polímero ou com o próprio corante na formação de agregados. Este último caso ocorre pelo aumento da concentração e as informações sobre a geometria dos agregados é uma etapa importante no entendimento dos processos fotofísicos que

podem ocorrer. Neste trabalho portanto o interesse principal está no estudo de relaxações em polímeros que podem ser investigadas através do uso de sondas luminescentes dispersas no polímero e pela dependência do sinal de luminescência em relação à temperatura.

Para que isto possa ser feito há a necessidade de se conhecer tanto o processo de excitação da sonda luminescente, quanto o de supressão de sua energia, que pode envolver um conjunto grande de processos. Entre estes estão alguns que dependem da temperatura e outros que são independentes dela. Os processos de supressão mais importantes para o trabalho aqui proposto são os bimoleculares, isto é, aqueles que envolvem transferência de energia intermoleculares.

#### 1.7.1 - Processos de supressão

Processos bimoleculares importantes no estado eletrônico excitado incluem formação de complexos de transferência de energia. Quando esses processos produzem espécies não emissoras, é observada supressão de fluorescência ou fosforescência. Supressão é a palavra geral para descrever qualquer processo bimolecular que diminua a intensidade de emissão ou aumente a taxa de decaimento não radiativo da emissão. Existem vários mecanismos de supressão, sendo os mais comuns apresentados na tabela 1.7.1. É interessante observar nesta tabela, que cada mecanismo diferente de supressão envolve interações entre grupos sob diferentes distâncias de interação. Por exemplo, para alguns processos, particularmente formação de ligação, é necessário adjacência e superposição de orbitais; para outros, como transferência de elétron e transferência de energia de Förster, a comunicação pode ocorrer a

distâncias maiores<sup>(99)</sup>.

Tabela 1.7.1 - Processos de Supressão Bimoleculares no Estado Eletrônico Excitado<sup>(99)</sup>

Mecanismo de interação		Distância <sup>a, b</sup> efetiva
Migração de energia	acoplamento de dipolo	10 a 100 Å
	troca de elétrons	4 a 15 Å
	reabsorção	tão longe quanto possa percorrer a emissão
	formação de pares de contato	5 a 20 Å <sup>(99-b)</sup>
Transferência de elétron		4 a 25 Å
Formação de excíplexo		4 a 15 Å
Formação de excímero		c.a. 4 Å
Auto supressão não emissiva		4 a 15 Å
Efeito do átomo pesado		c.a. 4 Å
Formação de ligação química		c.a. 2 a 4 Å
<sup>a</sup> distância mínima de interação é arbitrária <sup>b</sup> cada par de cromóforo, em cada mecanismo, tem sua própria distância $r_{uv}$ característica.		

A eficiência da supressão, para espécies que não estão se difundindo, varia com a separação e orientação dos cromóforos. O tipo de processo de supressão é em geral classificado pelo tipo de interação entre cada par de cromóforos e estas interações atuam em distâncias específicas. Como mencionado anteriormente,  $r_{uv}$  é definido como a distância entre pares de cromóforos (orientados ao acaso) onde o grau de extinção é igual para a taxa de decaimento unimolecular do doador excitado. Para alguns processos como

transferência de energia de Förster<sup>(41)</sup>, expressa em termos de informações espectroscópicas acessíveis, é possível calcular o valor  $r_{uv}$ . Em outros casos como transferência de energia pelo mecanismo de Dexter<sup>(42)</sup> este valor não pode ser calculado, de modo que se propõe que ele ocorra em uma faixa de valores para  $r_{uv}$ <sup>(39)</sup>.

Nos próximos parágrafos serão comentados brevemente os mecanismos de supressão bimolecular citados na tabela 1.7.1 de interesse específico deste trabalho e que podem ser classificados do seguinte modo: migração de energia por acoplamento dipolo-dipolo (importante no caso da transferência de energia singlete) e formação de pares de contato (importante no caso da supressão de energia triplete, principalmente por oxigênio molecular).

(i) - Transferência de energia singlete.

A transferência de energia é descrita pelo processo



onde a energia de excitação localizada em A é transferida para Q, excitando-o eletronicamente. Para a transferência ser efetiva o estado eletrônico excitado de Q deve ter energia menor ou igual que o de A. Um caso especial de transferência de energia comum em sistemas poliméricos contendo um cromóforo na unidade de repetição é o processo de migração de energia<sup>(43)</sup>.

Um caso particular de transferência de energia ocorre entre cromóforos idênticos:



e nestas condições a concentração de  $[A^*]$  se mantém constante. Um método usado para esse estudo envolve medidas de polarização de fluorescência<sup>(44)</sup>. Esta técnica estabelece que quando um conjunto

de moléculas orientadas aleatoriamente é excitado por luz polarizada, apenas as moléculas orientadas em direções específicas em relação ao vetor elétrico da luz de excitação serão excitadas. Caso a energia de migração leve a depolarização da fluorescência, este método poderá detectar a taxa de depolarização e consequentemente a transferência de energia<sup>(45)</sup>.

O mecanismo de Förster<sup>(41)</sup> para a transferência de energia (de longa distância) opera via um acoplamento de dipolo de transição de um doador  $A^*$  e um receptor Q. Este mecanismo é mais comum para a transferência de energia singlete e a magnitude da força do oscilador para a transição entra na expressão para a constante de velocidade para transferência de energia ( $k_{ET}$ ) não radiativa. Se há uma boa superposição entre o espectro eletrônico de emissão de  $A^*$  e o de absorção de Q e se o coeficiente de extinção de Q é grande na região de superposição,  $r_{uv}$  pode ter valores da ordem de 60 Å.

Este mecanismo de transferência de energia é a base do conceito das "regras espectroscópicas"<sup>(46)</sup>:  $k_{ET}$  e  $\phi_{ET}$  variam sensivelmente com a separação entre os centros dos momentos de transição (r) de A e Q:

$$k_{ET}, \phi_{ET} \sim (r_{uv} / r)^6 \quad (22)$$

Consequentemente, medidas de velocidade de desativação e eficiência da transferência de energia em sistemas em que não ocorrem difusão podem ser usadas para determinar a distância de separação entre grupos. Se A e Q estão ligados a sítios específicos em polímeros, podem ser obtidas informações bastante precisas sobre a distância de separação entre A e Q.

O fator relacionado com a orientação molecular envolvido

na constante de proporcionalidade da equação (22) é tomado como  $k^2 = 2/3$  para dipolos orientados ao acaso, como é o caso de soluções líquidas ou quaisquer outros meios isotrópicos. Esta afirmação é feita por Tazuke e Winnik<sup>(39)</sup> para polímeros amorfos, mas é duvidosa para sistemas cristalinos ou altamente orientados. Este mecanismo de transferência de energia por migração à longa distância em agregados moleculares organizados vem se tornando importante como objeto de estudo<sup>(39)</sup>.

Transferência de energia pelo mecanismo de troca de excitação requer superposição dos orbitais moleculares de  $A^*$  e  $Q$ , segundo teoria original de Dexter<sup>(42)</sup>. Com este tipo de mecanismo, são encontrados muitos exemplos de transferência de energia triplete. Inokuti e Hirayama<sup>(47)</sup> desenvolveram a aplicação desta teoria em experimentos com material rígido, encontrando valores de  $r_{uv}$  entre 10 e 15 Å. Um problema encontrado no tratamento de dados obtidos a partir de material rígido é que há a necessidade de assumir uma distribuição isotrópica dos cromóforos no sistema<sup>(39)</sup>, o que normalmente não é verdade absoluta para polímeros, conforme indicado anteriormente. Em geral, no caso de polímeros, principalmente no caso de sistemas semi-cristalinos, estes são formados por domínios amorfos e cristalinos e os corantes dispersam-se em regiões amorfas, de modo que os microambientes de localização das moléculas luminescentes tem uma influência grande nestes casos. Alguns destes aspectos serão abordados neste trabalho.

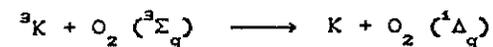
Existem ainda, dois outros mecanismos possíveis para a transferência de energia. Um deles ocorre quando a formação de excímero e sua dissociação para monômero excitado é um processo

rápido e eficiente; neste as partes dissociadas levam consigo a energia de excitação. O segundo processo, chamado transferência de energia "trivial", consiste na reabsorção da energia emitida por um cromóforo doador pelo cromóforo receptor. A condição de superposição para a emissão-absorção é idêntica à exigida pelo mecanismo de Förster. Este processo é efetivo sob toda a distância possível de ser percorrida pelo fóton emitido e é frequentemente um mecanismo dominante de transferência de energia em soluções<sup>(39-c)</sup>, principalmente em concentrações altas.

Este processo será detalhado na interpretação dos resultados experimentais obtidos para o deslocamento espectral por efeito da concentração.

#### (ii) - Transferência de energia triplete

A dependência da emissão de fosforescência de uma molécula sonda (K) em uma matriz polimérica vítrea com a temperatura pode ser atribuída aos seguintes fatores<sup>(48)</sup>: em uma amostra não degasada, o oxigênio pode difundir na matriz polimérica e habilmente extinguir o estado triplete de acordo com as seguintes equações genéricas:



Em gráficos de Arrhenius (intensidade de fosforescência versus o inverso da temperatura) eventualmente podem aparecer descontinuidades, que devem ser atribuídas à aceleração da taxa de difusão do  $O_2$  devido à liberdade de movimento ganha por alguns subgrupos do polímero na temperatura específica. O efeito é

independente do soluto ou da sonda e as variações observadas são inteiramente associadas como da matriz ou do solvente<sup>(49,50)</sup>.

Há um caminho não radiativo que envolve o movimento rotacional do esqueleto carbônico da molécula sonda e que compete com a fosforescência, podendo ainda ser esperada uma barreira intrínseca de energia para a rotação. A energia térmica fornecida à molécula sonda pode romper esta barreira aumentando os processos de decaimentos não radiativos com conseqüente diminuição da fosforescência. Esta é uma propriedade puramente intramolecular da molécula sonda e é imposta independentemente do ambiente<sup>(48)</sup>. Associado a esta, uma barreira de relaxação rotacional é imposta pelo ambiente sobre a molécula sonda. Esta barreira extrínseca pode ser maior que a barreira intrínseca, resultando na mesma dependência da emissão da molécula sonda com a temperatura<sup>(51-52)</sup>.

Considerando-se que as relaxações dos polímeros são processos que envolvem rotações de segmentos da cadeia, estes movimentos impõem uma barreira de relaxação rotacional extrínseca sobre a molécula sonda que provocam alterações nos processos de desativação não radiativa de sondas em estados eletrônicos excitados. Como estes processos de desativação são bimoleculares, é importante que se estude a natureza difusiva dos processos não radiativos.

Estudos experimentais de difusão molecular em sólidos demonstram que há uma relação íntima entre transporte difusivo e o tipo de movimento molecular que ocorre no polímero, incluindo desde movimento de grupos laterais, pequenos segmentos da cadeia, até os movimentos em larga escala da cadeia principal<sup>(39-c)</sup>. Como conseqüência desta relação, modos particulares de movimento em

polímeros sólidos podem ser detectados pela observação do comportamento difusivo de sondas moleculares em polímeros. Devido a alta sensibilidade dos métodos luminescentes é possível observar os processos difusivos usando baixa concentração das sondas luminescentes dispersas nos polímeros. Medidas de luminescência de cromóforos em polímeros podem ser usadas para detectar transições da matriz, observando seus modos particulares de movimento e investigar de maneira sensível a difusão e permeabilidade em polímeros sólidos.

#### 1.7.2 - Difusão e movimento molecular em polímeros amorfos

A difusão em polímeros sólidos ocorre como resultado de movimento molecular sobre a aplicação de potencial químico ou físico. Embora em líquidos simples ocorra difusão primariamente como resultado de deslocamento translacional de moléculas pequenas, a situação é muito mais complexa em uma matriz polimérica sólida. Na matriz polimérica ocorrem vários tipos de movimento de átomos ou grupos de átomos, que resultam desde movimentos vibracionais simples até movimentos em escala macroscópica como o que é observado no fenômeno de escoamento de fluídos<sup>(39-c)</sup>.

Guillet<sup>(39-c)</sup> classifica os movimentos em polímeros em três tipos gerais, esquematizados na figura seguinte

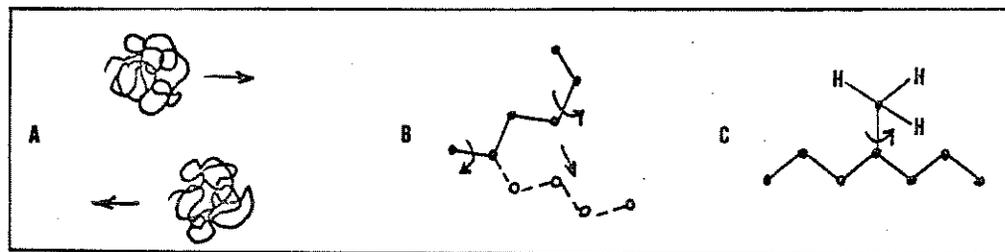


Figura 1.7.1- Tipos de movimento em moléculas poliméricas  
(A) translacional; (B) rotacional de segmentos  
(C) rotacional de grupos

Nesta classificação, (A) é o movimento translacional do centro de massa da macromolécula do polímero, (B) é a rotação de segmentos devido a rotações internas ao redor das ligações covalentes simples existentes na cadeia principal de um polímero e (C) é a rotação de grupos laterais ligados à cadeia principal, como resultado de rotação de ligações covalentes simples. É importante acentuar que embora rotações de segmentos ocorram nas ligações covalentes simples, a maior parte dos movimentos segmentais mostrados na figura 1.7.1 (B) não pode ser identificada com grupos químicos particulares ou unidades de monômero. O movimento associado com a temperatura de transição vítrea e com o escoamento viscoso de polímeros fundidos frequentemente consistem em 10 a 20 unidades de monômero, exceto para polímeros de baixo peso molecular, pois os movimentos devem ser menores que o comprimento total da cadeia. No caso da rotação de segmentos ou de grupos, não é necessário que elas sejam de  $360^\circ$ , é suficiente apenas um pequeno movimento rotacional liberando espaço para que se observe a mobilidade<sup>(39-c)</sup>.

Caso um polímero contendo cadeias flexíveis seja

resfriado lentamente até o zero absoluto, espera-se que ele adquira uma estrutura geométrica mais estável e um empacotamento máximo; entretanto devido à viscosidade macroscópica muito grande do sólido raramente ele consegue este empacotamento denso em tempo razoável, a menos que se cristalice a uma temperatura relativamente alta. Por isso, no zero absoluto a matriz polimérica terá algum volume livre, que neste contexto pode ser definido como espaço não ocupado por átomos porque o empacotamento denso máximo não foi atingido. É claro que no zero absoluto este volume livre é relativamente pequeno e devido a não haver energia para ativar as moléculas do polímero elas não se moverão no sentido de ocupar este volume. Entretanto com o aumento da temperatura, começará o movimento térmico e o sólido irá expandir, com isso aumentará o volume livre e serão possíveis rotações ou oscilações dos átomos (figura 1.7.2). Com o aumento da temperatura o volume livre também irá crescer e à temperaturas particulares, as quais denotam transições, será possível detectar o movimento de grupos específicos. Todavia a posição dessas assim chamadas transições dependerá do método usado para detectá-las<sup>(39-c)</sup>, de modo que estas não podem ser classificadas como transições termodinâmicas, mas sim processos de relaxações do sistema.

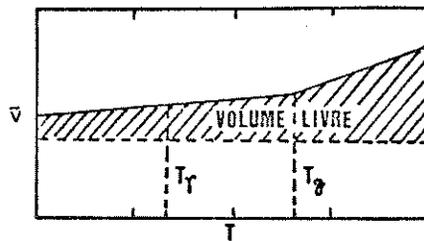


Figura 1.7.2 - Volume específico e 'volume livre' de material polimérico.

### 1.7.3 - Detecção da transição vítrea por métodos luminescentes.

O sucesso do procedimento de fosforescência para determinar relaxações em polímeros sólidos a baixa temperatura levou ao uso de sondas luminescentes para detectar a transição vítrea. Por exemplo, Pajot-Augy e outros<sup>(54)</sup> trabalharam com a emissão de excímero de cromóforos sonda para determinação de  $T_g$  e encontraram resultados similares aos de investigação desta transição por ressonância magnética nuclear.

É bem conhecido<sup>(39-c)</sup> que a temperatura na qual movimentos moleculares específicos são observados é fortemente dependente da frequência de medida. Esquemáticamente, isto é mostrado na figura 1.7.3 que apresenta o diagrama de Arrhenius para transições  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  num polímero modelo.

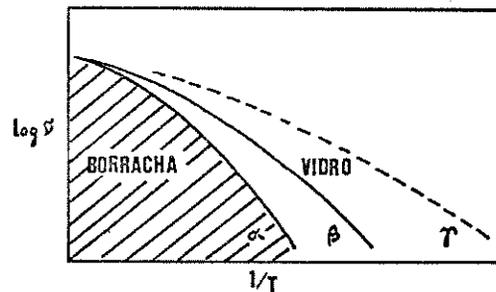
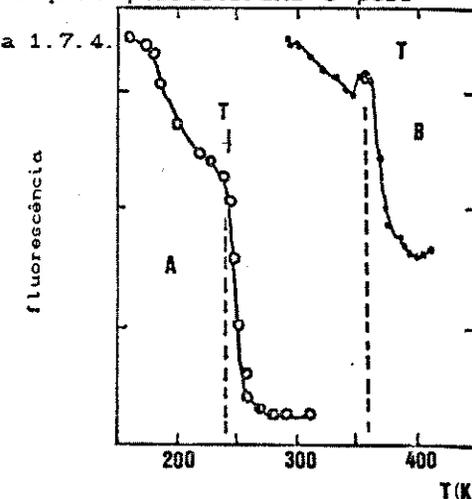


Figura 1.7.3 - Diagrama de Arrhenius para transições em polímeros.

Na figura 1.7.3 transição  $\alpha$  é a associada à transição vítrea, e envolve movimentos dos segmentos longos e em larga escala da cadeia polimérica. Como mencionado anteriormente e mostrado na figura 1.7.3, a energia de ativação para a ocorrência de um tipo particular de movimento aumenta com a quantidade de volume livre requerido. A transição vítrea é associada a uma energia de ativação maior quando comparada a transições em temperaturas mais baixas e também a uma dependência maior da frequência de medida.

Guillet e Sutherland<sup>(55)</sup> apresentam resultados para a determinação de temperaturas de relaxações em polímeros usando medidas de fluorescência que são próximos aos encontrados com medidas termodinâmicas como calorimetria diferencial ou volume específico. Em seus experimentos, pequenas quantidades de um fluoróforo como pireno por exemplo, são incorporados num filme sólido de polímero com quantidades similares de um supressor orgânico como acetofenona. O filme foi recozido acima da transição vítrea e resfriado à temperatura ambiente ou abaixo desta. A seguir a intensidade de fluorescência foi monitorada como função da temperatura do filme que foi gradativamente elevada até acima da transição vítrea. Resultados típicos para poliestireno e poli (etil acrilato) são mostrados na figura 1.7.4.

Figura 1.7.4 - Emissão de fluorescência de filmes poliméricos dopados com pireno e acetofenona.  
A - polietil acrilato  
B - poliestireno



Numa matriz sólida deve-se esperar que a supressão da fluorescência do pireno pela acetofenona (a supressão é controlada por difusão) ocorre lentamente por causa da alta viscosidade relativa do meio. Neste caso a intensidade de emissão do pireno decresce em temperaturas abaixo da  $T_g$ . O início do movimento de segmentos em larga escala da cadeia do polímero na  $T_g$ , permite que a acetofenona se difunda rapidamente até o fluoróforo e suprima sua emissão. Desta forma a temperatura de transição vítrea pode ser detectada por este método, observando-se onde o movimento difusional é mais rápido e ocorre a consequente redução drástica na intensidade de fluorescência.

Neste trabalho a transição vítrea do PEG.600 será estudada usando-se a uranina como sonda fluorescente, procurando-se identificar quais os processos importantes na supressão de energia que ocorrem nesta temperatura.

#### 1.8 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Apesar do estudo das interações polímero-corante ser muito complexo no que diz respeito as propriedades fotofísicas e fotoquímicas deste sistema e de que os processos envolvidos na transição vítrea ainda não são bem conhecidos, este trabalho se propõe a estudar:

1- As interações corante-polímero a partir dos deslocamentos espectrais por efeito de solventes e das matrizes poliméricas usando métodos empíricos para o estudo da polaridade do solvente, através do fator  $E_T$  (30).

2- Estudar os processos de agregação de corantes em matrizes poliméricas vítreas a partir dos deslocamentos ou desdobramentos espectrais e da teoria de desdobramento excitônico.

3- Estudar a fotofísica de sondas fluorescentes em matrizes poliméricas vítreas em diferentes temperaturas e a partir das mudanças nos processos fotofísicos, obter informações sobre os processos de transição vítrea.

4- Estudar os processos de transferência de energia de corantes xantênicos para polímeros vinílicos (poli (vinil acetato) e poli (vinil álcool)) e oxietilênicos (polietileno glicol-600).

## PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os equipamentos utilizados para a obtenção dos espectros eletrônicos de absorção e de emissão, as técnicas de purificação, e as formas de preparação das soluções e filmes poliméricos contendo os corantes.

## 2.1 - MATERIAL UTILIZADO:

Foram utilizados os seguintes solventes orgânicos: acetona, dicloro metano, n-hexano, acetato de etila e etileno glicol (P.A. Merck) e o dioxano com grau de pureza espectroscópica também Merck. Para a preparação das soluções aquosas com diferentes valores de pH foram utilizados sais sulfato de sódio mono e dibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) em diferentes proporções gerando soluções tamponadas (P.A. da Ecibra); para as soluções ácidas se utilizou ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Merck) e para a preparação das soluções de pH alto foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) (Carlo Erba).

Os corantes xantênicos uranina e eritrosina eram ambos da Riedel de Hæn e a rosa de bengala da Aldrich Chemical Company Inc. Os polímeros, polietileno glicol de peso molecular 600 da Riedel de Hæn; o poli (acetato de vinila) da Aldrich Chemical Company Inc., de peso molecular alto; e o poli (álcool vinílico) da Aldrich Chemical Company Inc., 100% hidrolizado e de peso

molecular entre 106.000 e 110.000.

## 2.2. - INSTRUMENTAÇÃO:

Os espectros eletrônicos de absorção foram medidos em Espectrômetro UV/Visível INTRALAB - DMS 100; as soluções dependendo de suas concentrações foram colocadas em cubetas de quartzo de vários caminhos ópticos (10 mm; 1 mm; 0,5 mm e 0,25 mm) e os espectros de absorção dos corantes dispersos em filmes poliméricos de PVA e PVAc foram realizados usando um suporte apropriado.

Para medidas dos espectros de luminescência foi utilizado um arranjo experimental já detalhado em outros trabalhos do grupo<sup>(10 e 45)</sup>. Os espectros à temperaturas baixas (77 K) foram obtidos colocando-se as amostras em um tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro interno que eram mergulhados em nitrogênio líquido contido em um frasco de Dewar com janela de quartzo. A temperatura da amostra foi medida utilizando-se um termômetro digital com um termopar de cobre-constantan.

As medidas de pH das diferentes soluções aquosas utilizadas foram feitas usando-se um pHmetro DIGEMED - modelo DMPH2 que tem como faixa de medição (0,00 - 14,00)  $\pm$  (0,01).

## 2.3 - PURIFICAÇÕES:

## 2.3.1 - Purificação dos solventes:

A acetona depois de seca em sulfato de cálcio foi destilada. O dicloro metano e o n-hexano foram também secos em

sulfato de cálcio, sendo posteriormente eluídos em coluna de sílica gel previamente ativada a 350° C. do mesmo modo que o n-hexano<sup>(56)</sup>. Estes solventes foram usados na purificação dos corantes e polímeros e na obtenção dos espectros eletrônicos de absorção e de emissão.

#### 2.3.2 - Recristalização dos corantes:

A uranina foi dissolvida a quente na menor quantidade de água possível e precipitada com acetona. A eritrosina e a rosa de bengala foram dissolvidas da mesma maneira e precipitadas à temperatura ambiente<sup>(56)</sup>.

#### 2.3.3 - Purificação dos polímeros:

Uma solução aquosa do PVA foi nebulizada<sup>(45)</sup> sobre acetona (um não-solvente do polímero) sendo que o polímero precipitado foi filtrado e seco. O PEG.600 por ser um líquido viscoso à temperatura ambiente foi purificado através de extração líquido-líquido, utilizando-se n-hexano como não solvente. O PVAc foi dissolvido em acetona e gotejado lentamente sobre n-hexano (um não-solvente) o polímero precipitado foi separado do precipitante e colocado sobre uma placa de vidro revestida com filme de polietileno. Ao secar o solvente o polímero se tornou transparente sendo então novamente dissolvido em acetona e recolocado sobre a placa de vidro revestida de modo a se obter um filme fino, facilmente removível da placa. A função do revestimento de polietileno neste caso é de evitar a aderência do PVAc sobre a placa de vidro.

#### 2.4 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES:

##### 2.4.1 - Corantes

Foram preparadas soluções aquosas dos corantes uranina, eritrosina e rosa de bengala em três diferentes concentrações ( $10^{-3}$ M,  $10^{-4}$ M e  $10^{-5}$ M).

##### 2.4.2 - Soluções ácidas dos corantes

As soluções ácidas dos corantes ( $10^{-5}$  M) foram feitas usando-se ácido sulfúrico como acidulante, procurando-se obter as seguintes faixas de pH:

uranina -  $0 \leq \text{pH} \leq 4,4$

eritrosina -  $0 \leq \text{pH} \leq 5,5$

rosa de bengala -  $0 \leq \text{pH} \leq 4,7$

Observou-se entretanto que a solubilidade dos corantes em água dependendo do pH da solução, como será mostrado adiante.

##### 2.4.3 - Soluções tamponadas dos corantes:

A partir de soluções 0,1 M de  $(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O})$  e 0,2 M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  misturadas em proporções conhecidas foram obtidas onze soluções com diferentes valores de pHs e destas soluções foram preparadas soluções  $10^{-5}$ M dos corantes, obtendo-se as seguintes faixas de pH:

uranina -  $4,4 \leq \text{pH} \leq 12,4$

eritrosina -  $4,5 \leq \text{pH} \leq 8,6$

rosa de bengala -  $4,5 \leq \text{pH} \leq 9,2$

##### 2.4.4 - Soluções básicas dos corantes:

Estas foram preparadas utilizando-se uma solução 1 M de NaOH, formando soluções  $10^{-5}$ M de cada corante.

2.5 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DOS POLÍMEROS CONTENDO CORANTES:

A preparação dos filmes contendo corantes foi feita dissolvendo-se massas conhecidas dos polímeros e a estas adicionando-se soluções dos corantes de modo a obter filmes com três diferentes proporções em massa (0,5%; 0,05% e 0,005% . Na escolha da concentração máxima dos corantes nos filmes tomou-se o cuidado de preparar filmes sem separação de fase e transparentes. Para isto o PVA foi dissolvido em água e o PVAc em acetona, que são bons solventes para estes polímeros.

As soluções dos corantes em PEG.600 foram preparadas por dissolução direta dos corantes neste polímero, nas seguintes concentrações em massa: 0,5%; 0,1%; 0,05%; 0,01% e 0,005%. Em todos os casos observou-se uma dissolução completa dos corantes.

Tomando-se como base os pesos moleculares dos polímeros citados pelos fabricantes, obtem-se como concentrações molares os valores da tabela seguinte.

Tabela 2.5.1 -Concentrações molares do corantes, relativas às porcentagens em massa para cada polímero.

Polímero	% em massa	uranina [ ] molar	eritrosina [ ] molar	rosa de bengala [ ] molar
PVAc	0,5	$1,6 \times 10^{-2}$	$6,7 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-3}$
	0,05	$1,6 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$
	0,005	$1,6 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-5}$
PEG.600	0,5	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-3}$
	0,1	$2,8 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$
	0,05	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-4}$
	0,01	$2,8 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$
	0,005	$1,4 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-5}$
	0,001	$2,8 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-5}$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 - EFEITO DO PH SOBRE O COMPORTAMENTO ESPECTRAL

Na primeira etapa deste trabalho, foi realizado um estudo do comportamento espectral de soluções aquosas dos corantes com variação do pH. Para este estudo, foram obtidos os espectros eletrônicos de absorção, cujos resultados estão resumidos na tabela 3.1.1 e nas figuras 3.1.1 a 3.1.4. Com este estudo pode-se acompanhar o equilíbrio químico de dissociação dos corantes.

A uranina em soluções muito ácidas apresenta uma banda simétrica com  $\lambda_{\max}$  a 433,8 nm; a partir do pH  $\geq 2,4$  observa-se o aparecimento de um ombro a comprimento de onda maior que vai aumentando de intensidade com o aumento do pH de solução, como mostrado na figura 3.1.2. A partir do pH 6,2 o  $\lambda_{\max}$  de absorção encontra-se centrada no valor de 485,8 nm e pouco varia com valores maiores de pH. Observa-se também que na faixa de  $4,4 \leq \text{pH} \leq 6,7$  aparecem duas bandas bem resolvidas evidenciando a presença de duas formas de ionização da uranina em equilíbrio, atribuídos respectivamente para as formas mono e dianiônicas do equilíbrio iônico de dissociação. Estas observações levam a concluir que a uranina deva apresentar preferencialmente três formas no equilíbrio de dissociação, sendo estas a catiônica a valores baixos de pH com  $\lambda_{\max}$  de 433,8 nm; a forma monoaniônica a pH  $\sim 4,4$  com  $\lambda_{\max}$  de 449,3 nm e a dianiônica em pH maior que 6,4 com  $\lambda_{\max}$  de 489,5 nm. Na faixa de pH entre 4,4 e 6,4, as formas mono e dianiônicas estão em equilíbrio.

A eritrosina, é solúvel em água apenas em soluções muito ácidas, apresentando  $\lambda_{\max}$  em 461,9 nm e em valores de pH superiores a 3,2 com seu  $\lambda_{\max}$  bastante deslocado para o vermelho. A partir deste valor de pH seu espectro eletrônico de absorção quase não muda, apresentando  $\lambda_{\max}$  em torno de 526,7 nm. Este fato explica a linha pontilhada na figura 3.1.1. Desta forma, acredita-se que a eritrosina deva se apresentar em solução aquosa preferencialmente em duas formas no equilíbrio iônico de dissociação, a catiônica e a diânicônica.

A rosa de bengala em soluções aquosas é solúvel somente a valores de pH superiores a 3,6. Os espectros eletrônicos de absorção deste corante quase não mudam com a variação dos valores do pH em soluções aquosas, apresentando uma banda assimétrica na região de menor comprimento de onda e um  $\lambda_{\max}$  de absorção em aproximadamente 550 nm. Assim se pode concluir que este corante se apresenta preferencialmente na forma ionizada em solução aquosa, sendo a forma presente a dianiônica. A relação entre as intensidades da banda no  $\lambda_{\max}$  e seu ombro varia, o que leva a supor que este se deva a uma estrutura vibrônica da transição eletrônica, como observado para outros corantes xantênicos<sup>(57)</sup>.

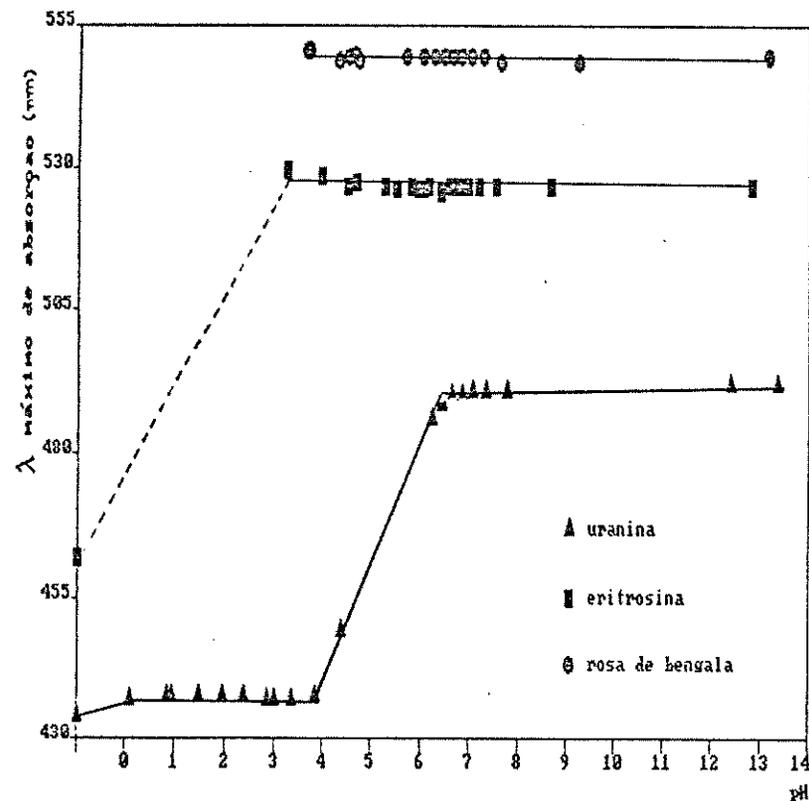


Figura 3.1.1 - Gráfico representando a dependência do  $\lambda_{max}$  de absorção dos corantes ( uranina, eritrosina e rosa de bengala) presentes em solução aquosa  $[c] = 10^{-5} M$ , em diferentes valores de pH. O valor do  $\lambda_{max}$  foi tomado com base nos espectros da figura 3.1.2.

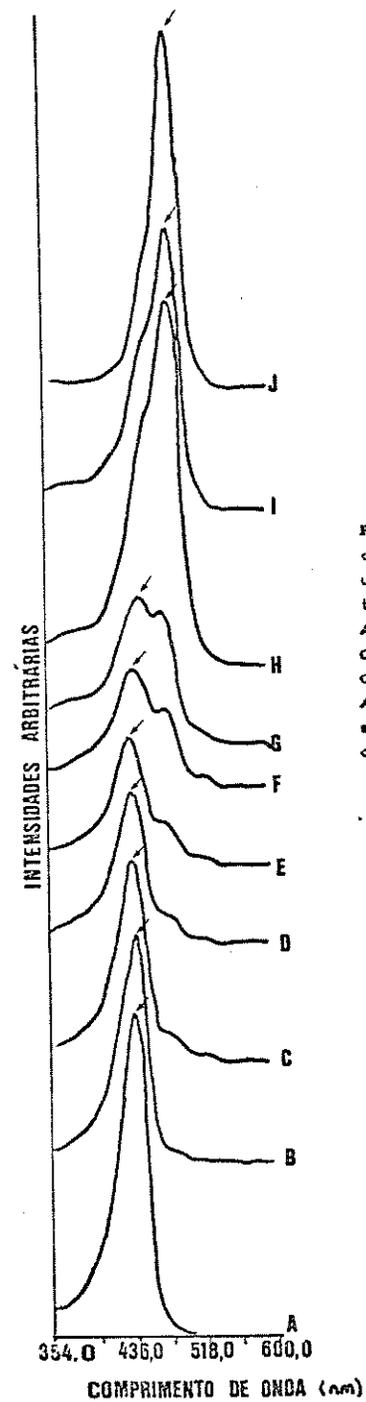


Figura 3.1.2-Espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de uranina,  $[c] = 10^{-5} M$ , em diferentes valores de pH. A- soluções muito ácidas; B- 2,4 C- 2,0; D- 3,0; E- 3,4; F- 3,7 G- 4,4; H- 6,2; I- 6,4; J- 12,4 As setas representam os  $\lambda_{max}$  de absorção utilizados na identificação das formas de ionização da uranina

Tabela 3.1.1 - Comprimentos de onda máximos de absorção das soluções aquosas ( $[c] = 10^{-5} M$ ) dos corantes a diferentes valores de pH.

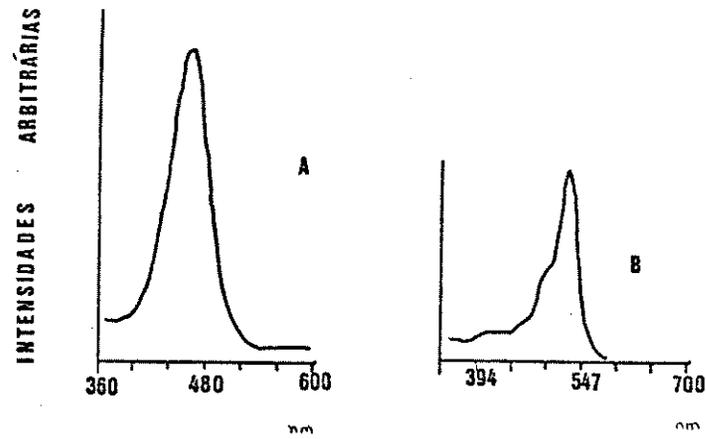


Figura 3.1.3 - Espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de eritrosina ( $[c] = 10^{-5} M$ ). A- soluções muito ácidas; B- pH = 2,2

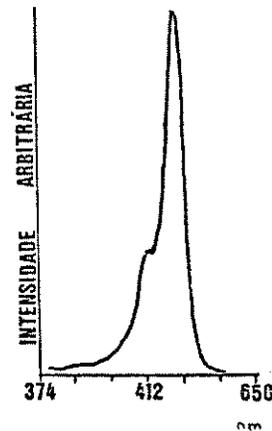


Figura 3.1.4 - Espectro eletrônico de absorção de solução aquosa da rosa de bengala a pH = 4,5.

uranina		eritrosina		rosa de bengala	
pH	$\lambda_{max}$ (nm)	pH	$\lambda_{max}$ (nm)	pH	$\lambda_{max}$ (nm)
muito baixo	433,8	muito baixo	461,9	3,6	550,7
0,1	436,5	3,2	529,6	3,7	550,7
0,9	437,4	4,0	528,4	4,3	548,7
1,0	437,4	4,5	526,7	4,5	549,6
1,5	437,4	4,7	527,7	4,6	549,7
2,0	437,4	5,3	526,7	4,7	548,7
2,4	437,4	5,5	526,2	5,6	549,6
2,9	436,5	5,8	526,2	6,0	549,6
3,0	436,5	5,9	526,2	6,2	549,6
3,4	436,5	6,0	526,2	6,4	549,6
3,9	437,4	6,1	526,7	6,6	549,6
4,4	449,3	6,4	526,7	6,8	549,6
6,2	485,8	6,6	526,7	7,0	549,6
6,4	488,5	6,7	562,7	7,2	549,6
6,6	489,5	6,9	526,7	7,6	548,5
6,8	489,5	7,2	526,7	9,2	548,5
7,1	490,4	7,5	526,7	13,1	549,6
7,3	490,4	8,6	526,7		
7,8	490,4	12,8	526,7		
12,4	491,3				
13,4	491,3				

### 3.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO ESPECTRAL

Os espectros eletrônicos de absorção dos corantes nas diversas matrizes poliméricas (PVA, PVAc e PEG.600) em diferentes concentrações estão mostradas nas figuras 3.2.2 à 3.2.10, sendo que os valores obtidos para os  $\lambda_{max}$  de absorção estão resumidos na tabela 3.2.1. Estes resultados mostram que as amostras mais diluídas dos polímeros sólidos (PVA e PVAc) apresentam espectros mal resolvidos e portanto pouco informativos em relação a possibilidade de se verificar o deslocamento espectral. Mostram também que existe um efeito de solubilidade particularmente problemático no caso do PVAc e mais evidente nas amostras nas amostras mais diluídas, sendo que no caso da uranina o espectro é muito complexo, enquanto que a eritrosina e a rosa de bengala já apresentam espectros mais característicos da forma dianiônica. Conclui-se desta forma que a espectroscopia eletrônica de absorção não é útil neste caso para detectar deslocamentos de bandas por efeito da concentração do corante.

Entretanto observa-se nos espectros eletrônicos de emissão um deslocamento do  $\lambda_{max}$  para o vermelho com o aumento da concentração (tabela 3.2.2 e figuras de 3.2.11 a 3.2.19). Estas observações são coerentes com modelos para deslocamento espectral em condições em que ocorre a formação de dímeros, como o proposto por Kasha<sup>(47)</sup>. Nesses casos se estabeleceu que com a dimerização há desdobramento excitônico dos níveis de energia do dímero e que dependendo da geometria do dímero formado tem-se transições permitidas levando a um deslocamento para: a- o azul, para dímeros com momentos de dipolo de transição paralelos; b- o vermelho, para

dímeros com momentos de dipolo de transição alinhados ou c- desdobramento excitônico das bandas para dímeros com momentos de dipolo de transição oblíquos (*sandwich*), conforme discutido na Introdução desta tese.

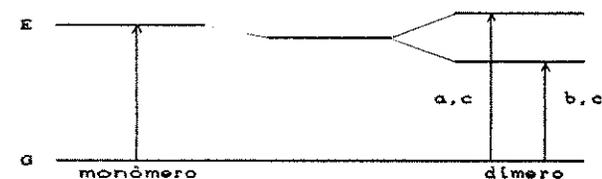


Figura 3.2.1 - Transições permitidas para dímeros com momentos de dipolo de transição:  
a- paralelos; b- alinhados; c- oblíquos.

Com base nesse diagrama, esperar-se-ia obter informações sobre a geometria do dímero a partir dos espectros eletrônicos de absorção e que no caso dos espectros eletrônicos de emissão, como estes se dão a partir do nível de menor energia, espera-se-ia um deslocamento do  $\lambda_{max}$  de emissão do dímero para o vermelho em relação ao monômero.

Observa-se entretanto que o espectro eletrônico de absorção não fornece um deslocamento espectral ou um desdobramento bem resolvido, o que pode ser explicado por vários fatores, entre eles: congestão dos níveis vibracionais, diferença da força do oscilador de transições do dímero em relação ao monômero, presença de um equilíbrio entre diversas espécies monoméricas e diméricas, etc. (tabela 3.2.1). Já para os espectros eletrônicos de emissão, pode-se observar (tabela 3.2.2 e figuras 3.2.11 a 3.2.19) deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração o que é consistente com o modelo de Kasha.

Além deste fato, observa-se para as amostras menos concentradas da uranina em PEG.600 (0.05% e 0.01%) uma emissão dupla, o que pode ser explicado pela presença de espécies monoméricas emitindo em  $\lambda_{max}$  menores e espécies diméricas, emitindo em  $\lambda_{max}$  maiores, em equilíbrio em solução.

Analisando-se os espectros de emissão pode-se observar também que os polímeros apresentam uma emissão na região do azul (400 - 450 nm) cuja intensidade relativa depende da concentração do corante e que será discutida posteriormente.

Tem-se ainda que os espectros de emissão são em todos os casos dependentes da temperatura, sendo este efeito detalhado posteriormente.

Os espectros apresentam ainda algumas características importantes: i- as bandas de absorção são assimétricas na região de maior energia dos espectros, o que é explicado pela presença de bandas vibrônicas associadas à transição eletrônica<sup>(58)</sup>; estas bandas vibrônicas são mais espaçadas nos corantes com maior grau de halogenação, como pode ser visto comparando-se os espectros de absorção dos corantes em cada polímero. ii- Apesar dos filmes de PVA e PVAc serem homogêneos e transparentes, o controle da espessura dificulta uma boa compensação dos espectros eletrônicos de absorção, o que é particularmente problemático nos espectros a baixa concentração.

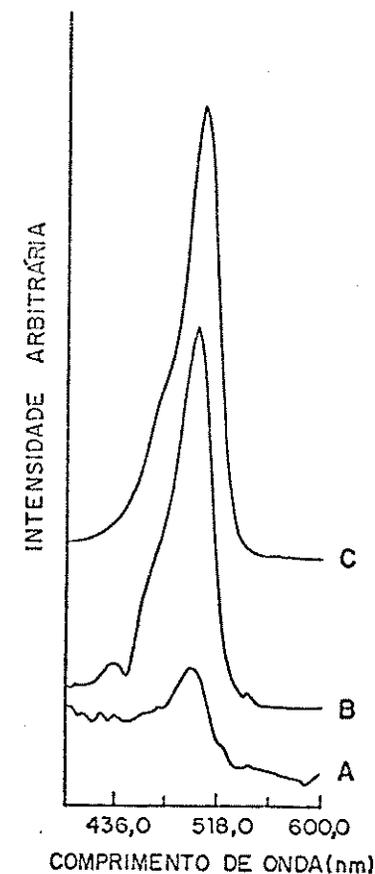


Figura 2.2.2 - Espectros eletrônicos de absorção da uranina em PVA em diversas concentrações em massa. A- 0,005%; B- 0,05%; C- 0,5%.

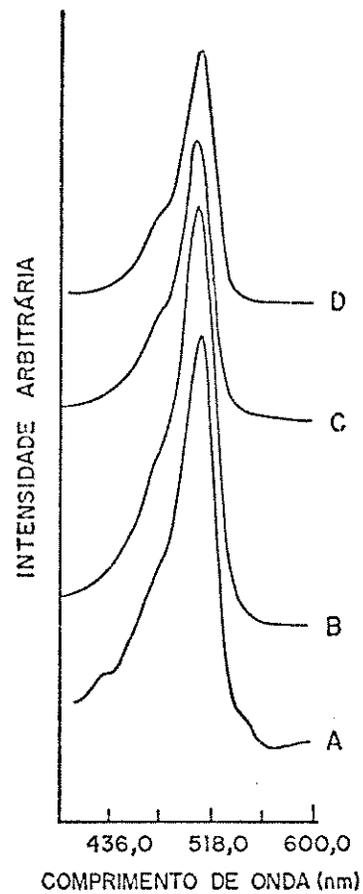


Figura 3.2.3 - Espectros eletrônicos de absorção da uranina em PEG.600 em diversas concentrações em massa.  
A-0.005%; B-0.01%; C-0.05%; D-0.5%.

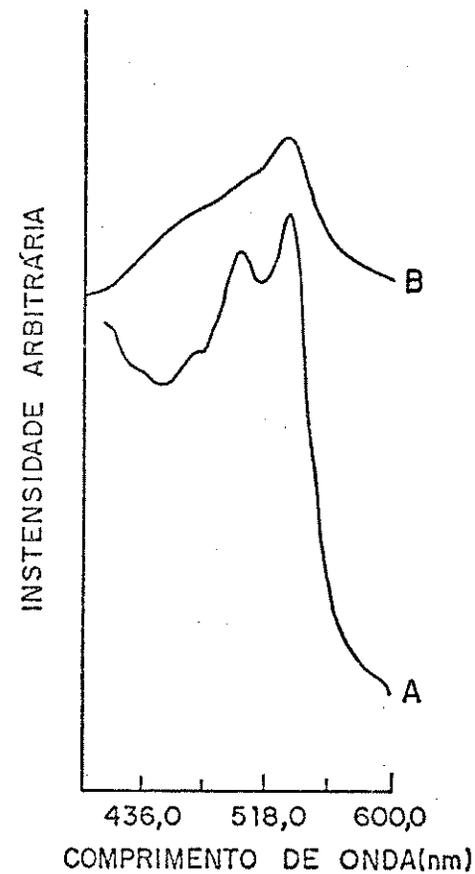


Figura 3.2.4 - Espectros eletrônicos de absorção da uranina em PVAc em diversas concentrações em massa.  
A- 0,05% e B- 0,5%

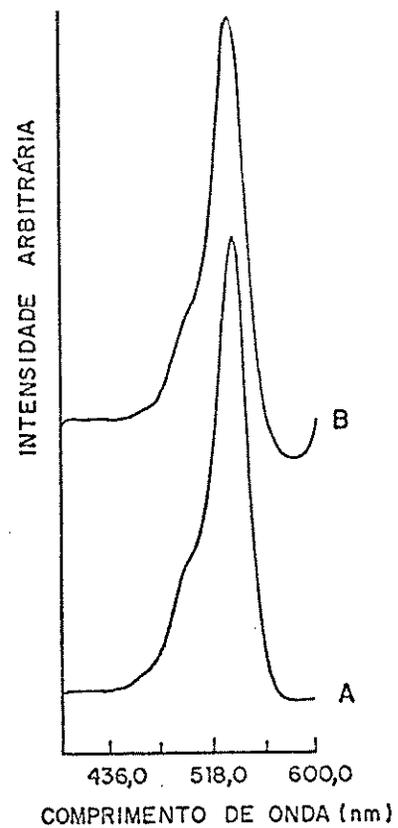


Figura 2.2.5 - Espectros eletrônicos de absorção da eritrosina em PVA em diversas concentrações em massa. A- 0,5%; B- 0,05%.

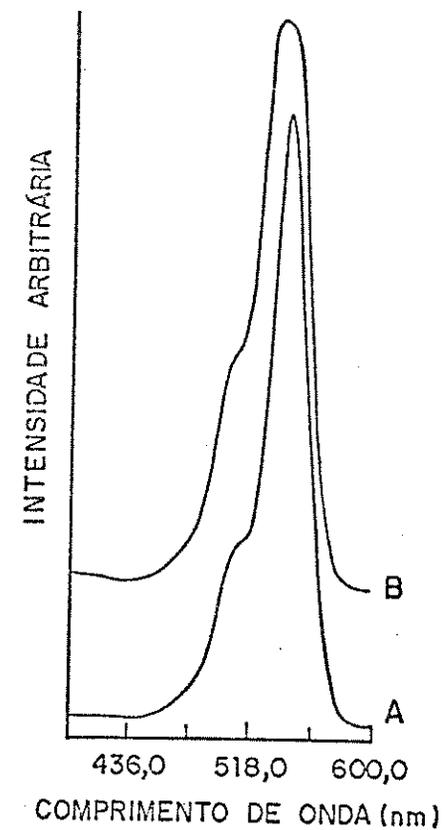


Figura 2.2.6 - Espectros eletrônicos de absorção da eritrosina em PEG.600 em diversas concentrações em massa. A- 0,05% e B- 0,1% (banda larga)

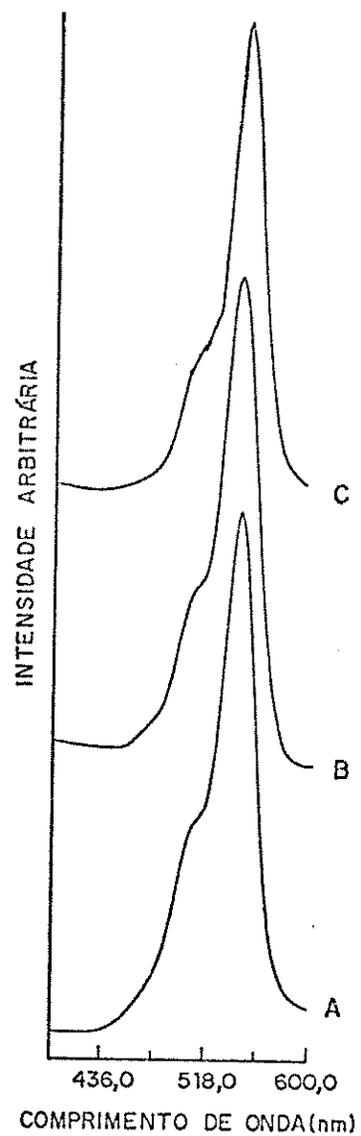


Figura 2.2.7 - Espectros eletrônicos de absorção da eritrosina em PVAc em diversas concentrações em massa.  
A- 0,5%; B- 0,05%; C- 0,005%.

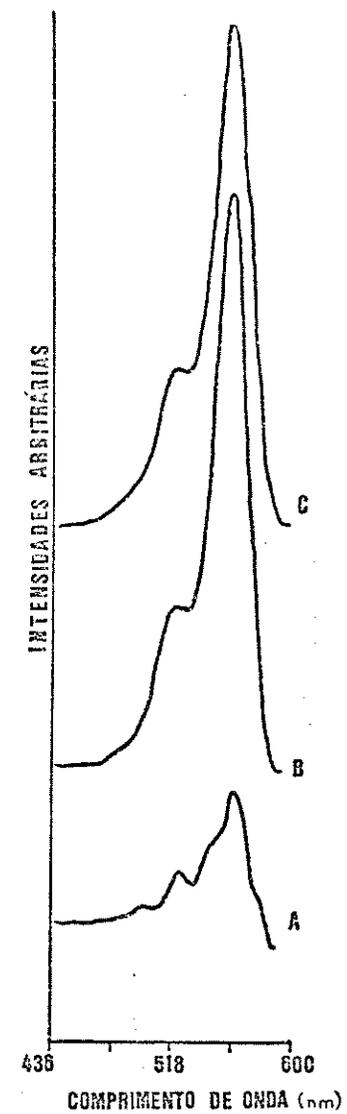


Figura 2.2.8 - Espectro eletrônico de absorção da rosa de bengala em PVA em diversas concentrações em massa.  
A- 0,005%; B- 0,05%; C- 0,5%.

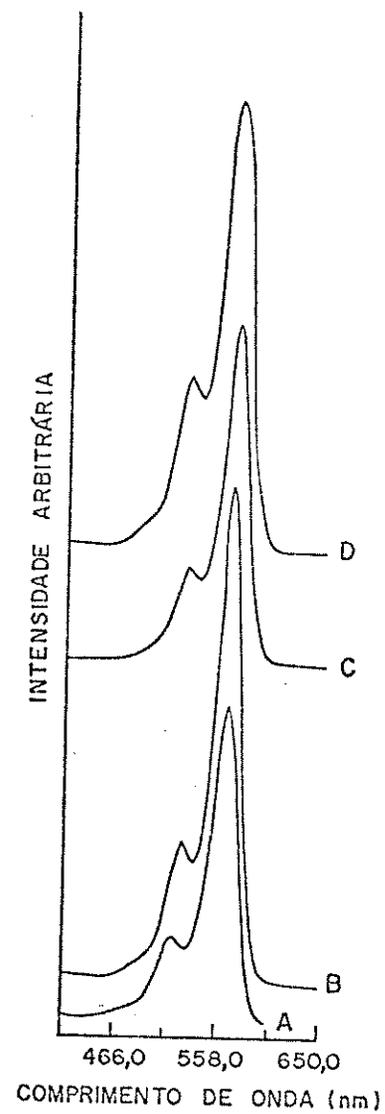


Figura 3.2.9 - Espectro eletrônico de absorção da rosa de bengala em PEG.600 em diversas concentrações em massa.  
 A- 0,005%; B- 0,01%; C- 0,05%; D- 0,1%.

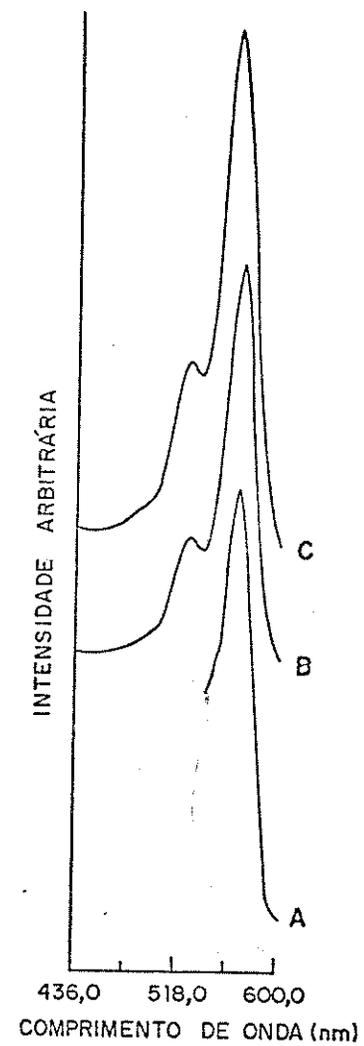


Figura 3.2.10 - Espectro eletrônico de absorção da rosa de bengala em PVAc em diversas concentrações em massa.  
 A- 0,005%; B- 0,05%; C- 0,5%.

Tabela 3.2.1 - Comprimentos de onda máximos de absorção (nm) dos corantes nas matrizes poliméricas, à temperatura ambiente (figuras 3.2.2 a 3.2.10)

POLÍMERO	[c] em massa	$\lambda_{max}$ (nm)		
		uranina	eritrosina	rosa de bengala
PVA	0,5%	503,2	532,4	558,9
	0,05%	499,5	532,4	559,8
	0,005%	496,8	*	558,9
PEG. 600	0,5%	506,8	**	**
	0,05%	506,8	545,2	565,9
	0,01%	506,8	*	564,9
	0,005%	505,9	*	565,9
PVAc	0,5%	530,6	541,5	565,3
	0,05%	533,5	541,5	565,3
	0,005%	*	546,1	565,3
* - bandas pouco intensas				
** - bandas muito intensas				

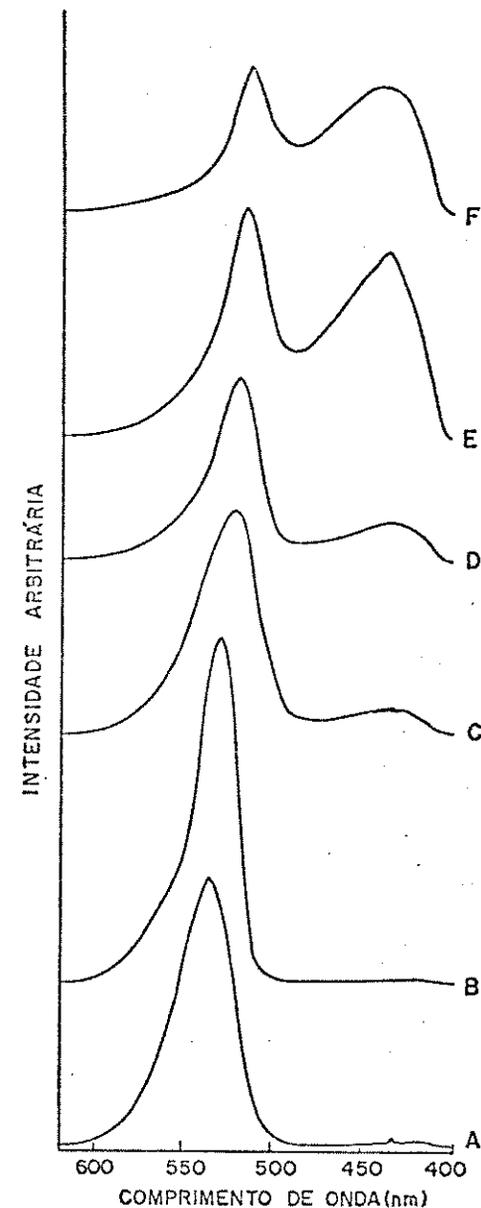


Figura 3.2.11 - Espectros eletrônicos de emissão da uranina em PVA em diversas concentrações em massa

A- 0,5% (T ambiente)      E- 0,5% (77 K)  
 C- 0,05% (T ambiente)      D- 0,05% (77 K)  
 E- 0,005% (T ambiente)      F- 0,005% (77 K)

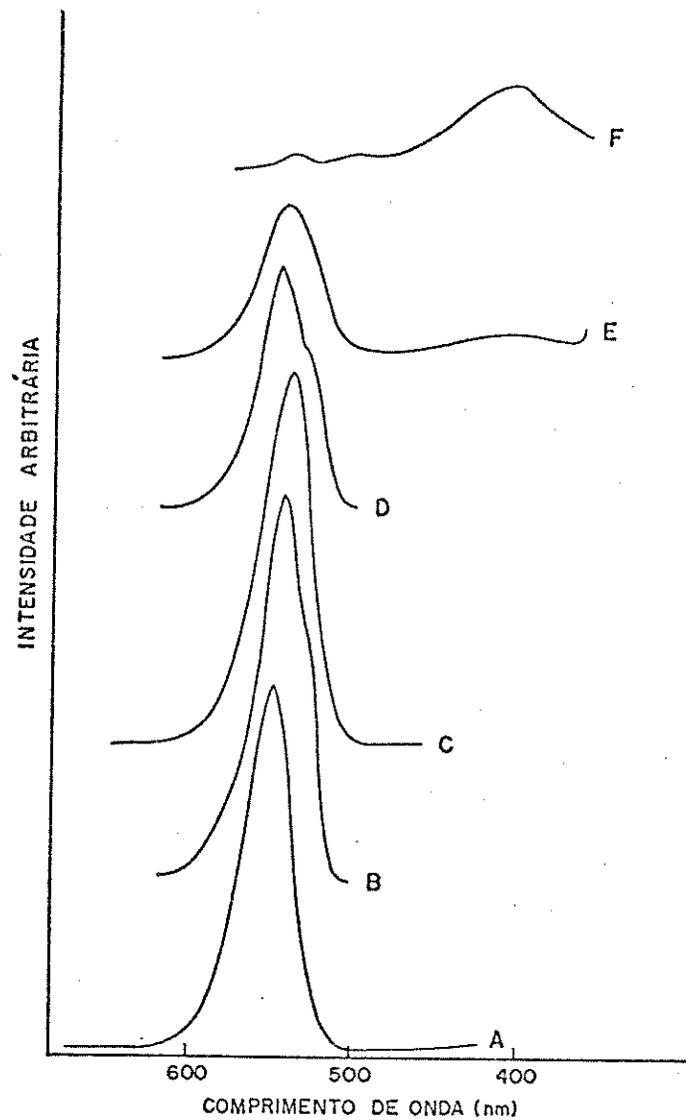


Figura 9.2.12.a. - Espectros eletrônicos de emissão da uranina em PEG.600 em diversas concentrações em massa

A- 0,5% (T ambiente)    B- 0,5% (77 K)  
 C- 0,1% (T ambiente)    D- 0,1% (77 K)  
 E- 0,05% (T ambiente)    F- 0,05% (77 K)

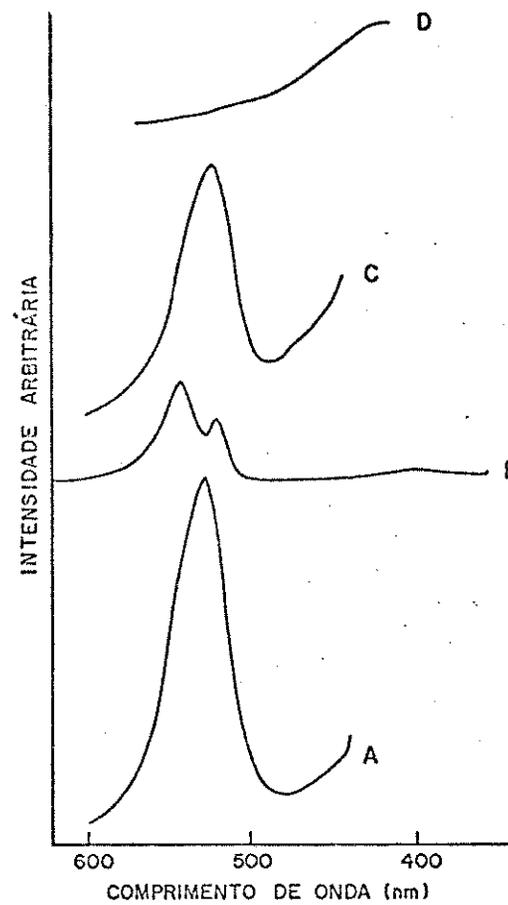


Figura 9.2.12.b. - Espectros eletrônicos de emissão da uranina em PEG.600 em diversas concentrações em massa

A- 0,01% (T ambiente)    B- 0,01% (77 K)  
 C- 0,005% (T ambiente)    D- 0,005% (77 K)

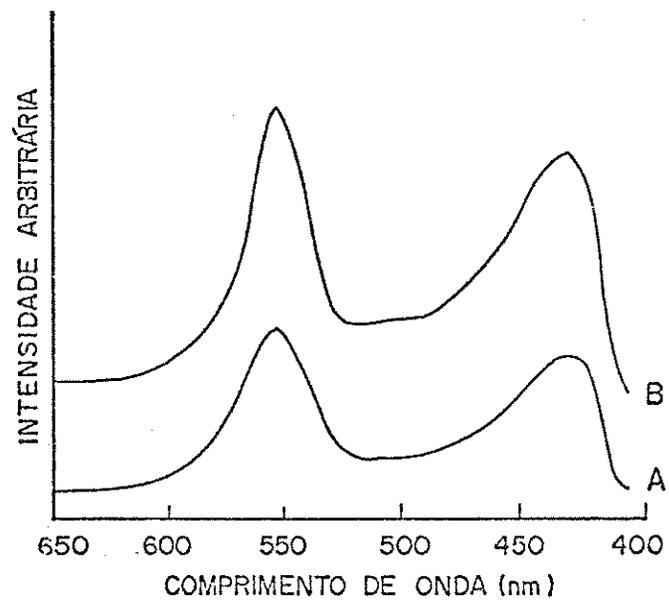


Figura 3.2.13. - Espectros eletrônicos de emissão da uranina em PVAc a concentração de 0,5% em massa.  
A- T ambiente B- 77 K

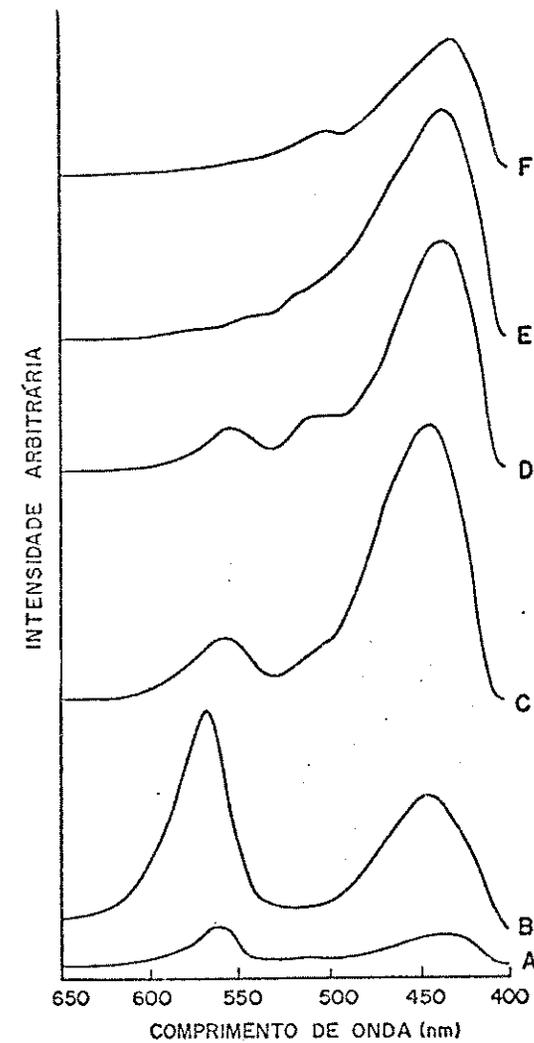


Figura 3.2.14 - Espectros eletrônicos de emissão da eritrosina em PVA em diversas concentrações em massa.

A- 0,5% (T ambiente)      B- 0,5% (77 K)  
C- 0,05% (T ambiente)    D- 0,05% (77 K)  
E- 0,005% (T ambiente)    F- 0,005% (77 K)

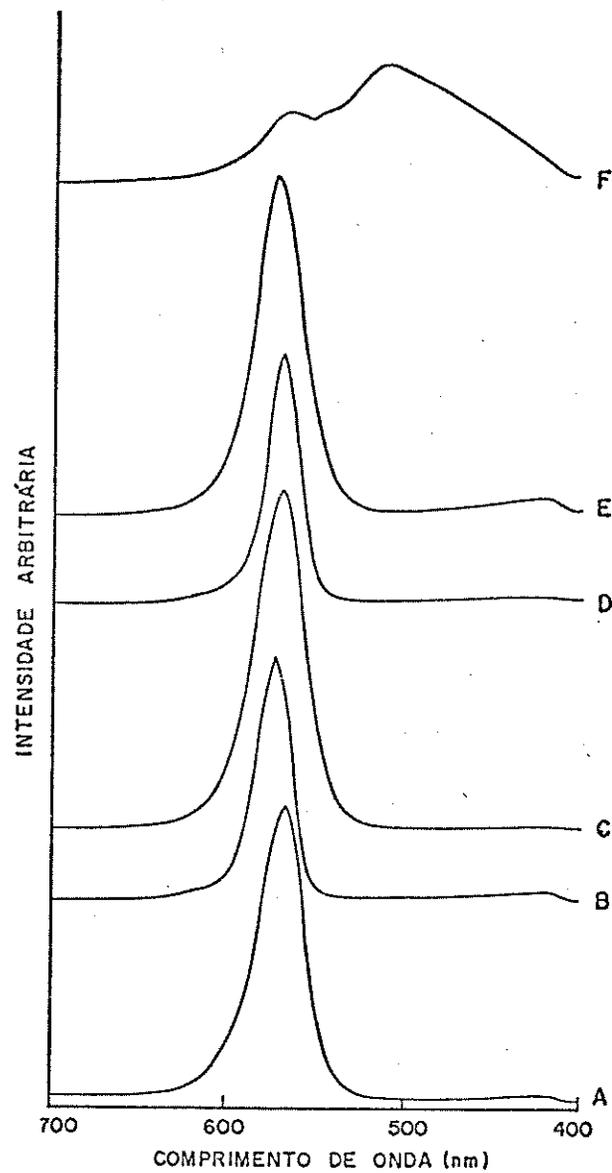


Figura 8.2.15.a. - Espectros eletrônicos de emissão da eritrosina em PEG.600 em diversas concentrações em massa.

A- 0,5% (T ambiente)	B- 0,5% (77 K)
C- 0,1% (T ambiente)	D- 0,1% (77 K)
E- 0,05% (T ambiente)	F- 0,05% (77 K)

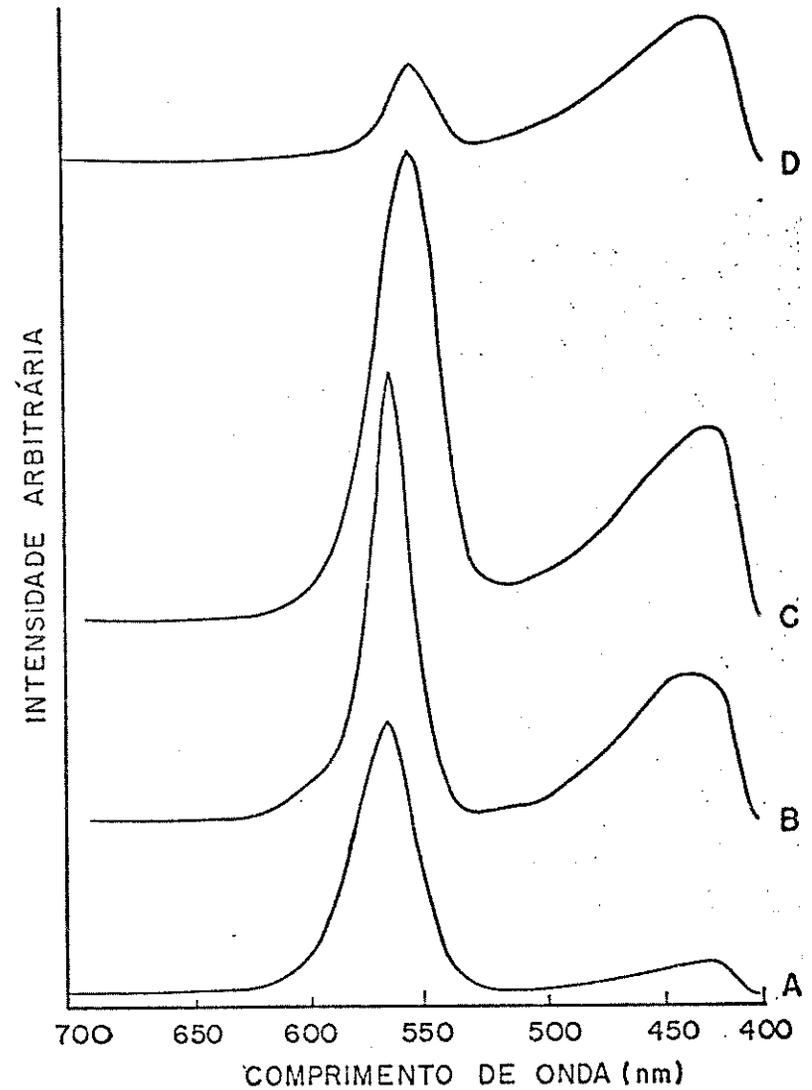


Figura 8.2.15.b. - Espectros eletrônicos de emissão da eritrosina em PEG.600 em diversas concentrações em massa.

A- 0,005% (T ambiente)	B- 0,005% (77 K)
C- 0,001% (T ambiente)	D- 0,001% (77 K)

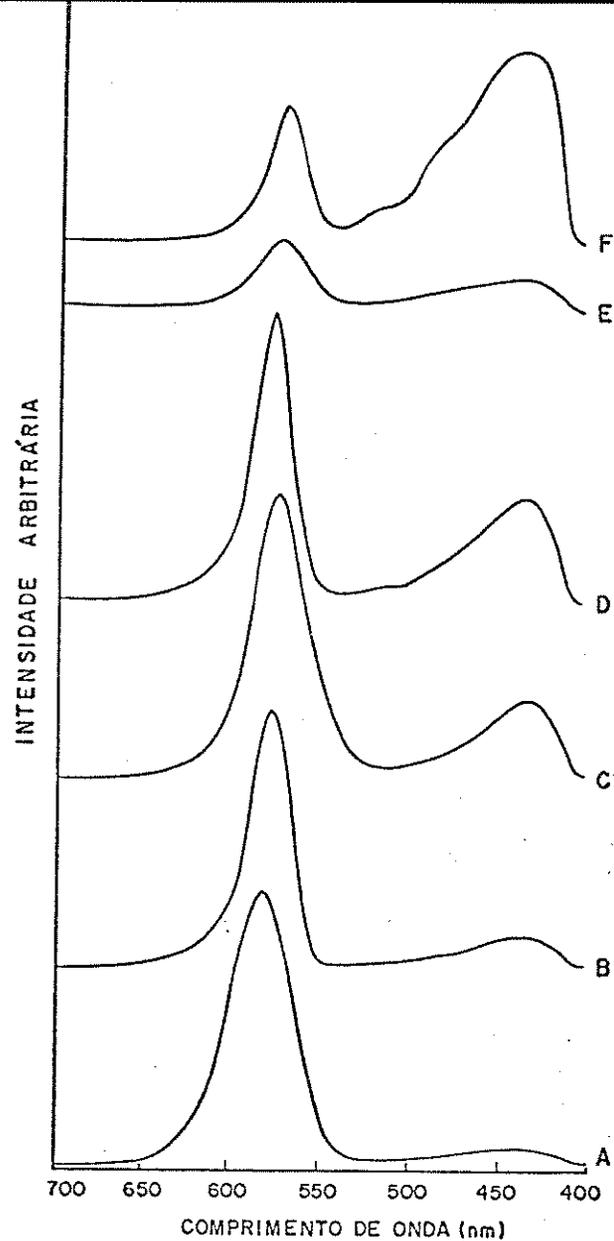


Figura 8.2.16 - Espectros eletrônicos de emissão da eritrosina em PVAc em diversas concentrações em massa.

A- 0,5% (T ambiente)    B- 0,5% (77 K)  
 C- 0,05% (T ambiente)    D- 0,05% (77 K)  
 E- 0,005% (T ambiente)    F- 0,005% (77 K)

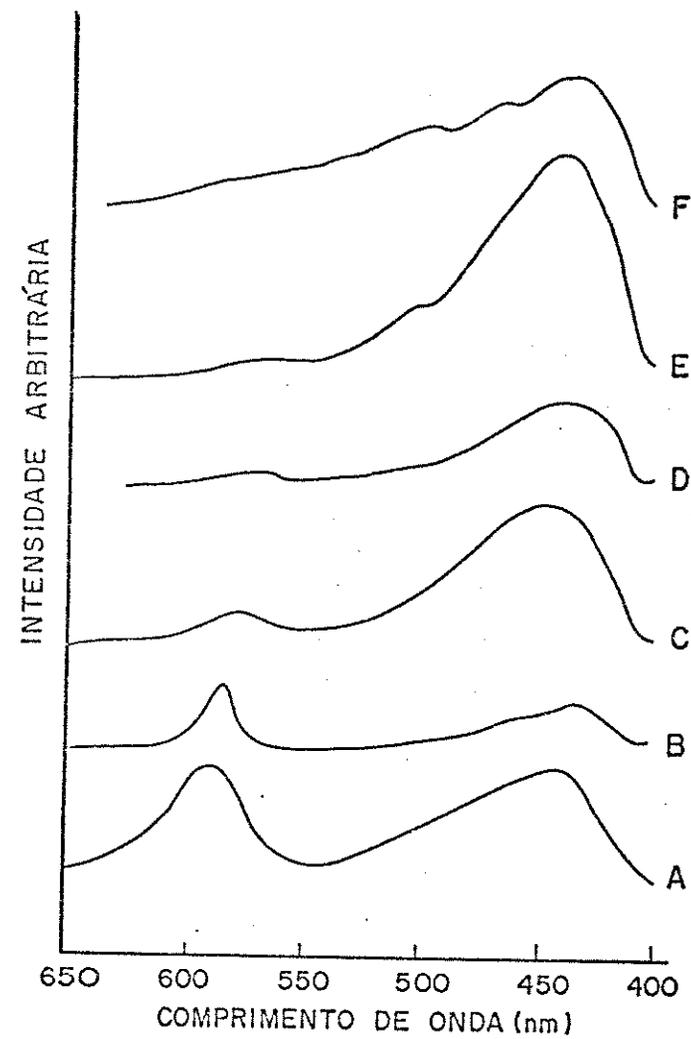


Figura 8.2.17 - Espectros eletrônicos de emissão da rosa de bengala em PVA em diversas concentrações em massa.

A- 0,5% (T ambiente)    B- 0,5% (77 K)  
 C- 0,05% (T ambiente)    D- 0,05% (77 K)  
 E- 0,005% (T ambiente)    F- 0,005% (77 K)

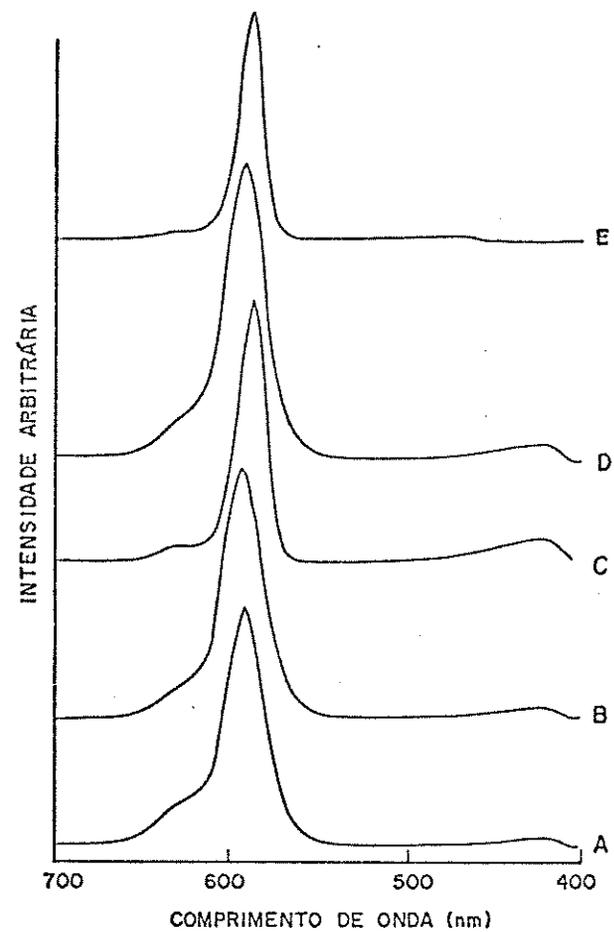


Figura 3.2.18. a. - Espectros eletrônicos de emissão da rosa de bengala em PEG.600 em diversas concentrações em massa.

A- 0,5% (T ambiente)      C- 0,1% (77 K)  
 B- 0,1% (T ambiente)    D- 0,05% (T ambiente)  
 E- 0,05% (77 K)

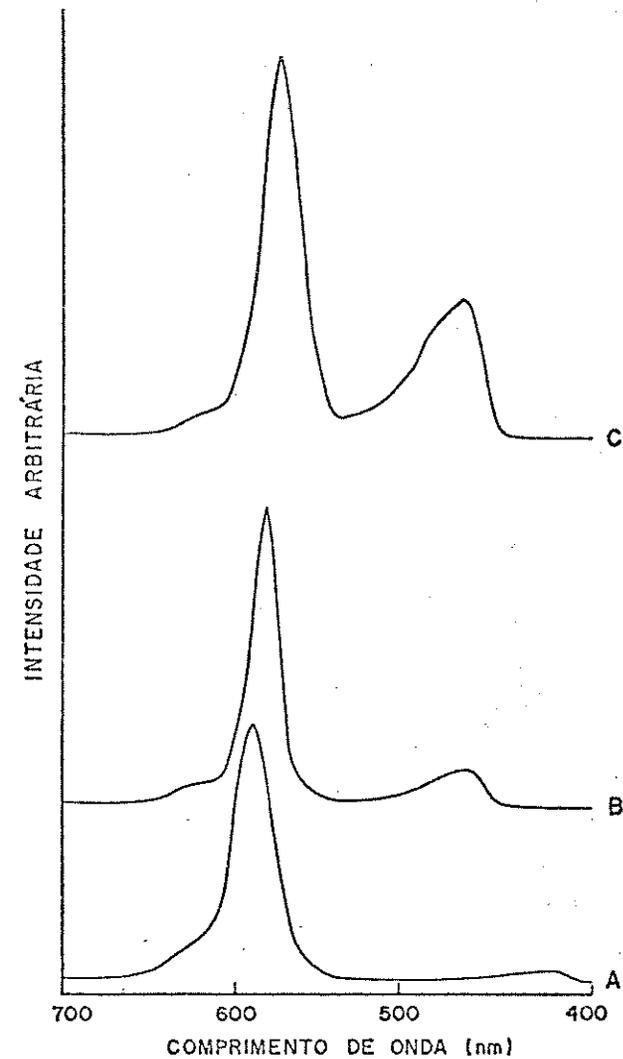


Figura 3.2.18. b. - Espectros eletrônicos de emissão da rosa de bengala em PEG.600 em diversas concentrações em massa.

A- 0,01% (T ambiente)    B- 0,01% (77 K)  
 C- 0,005% (77 K)

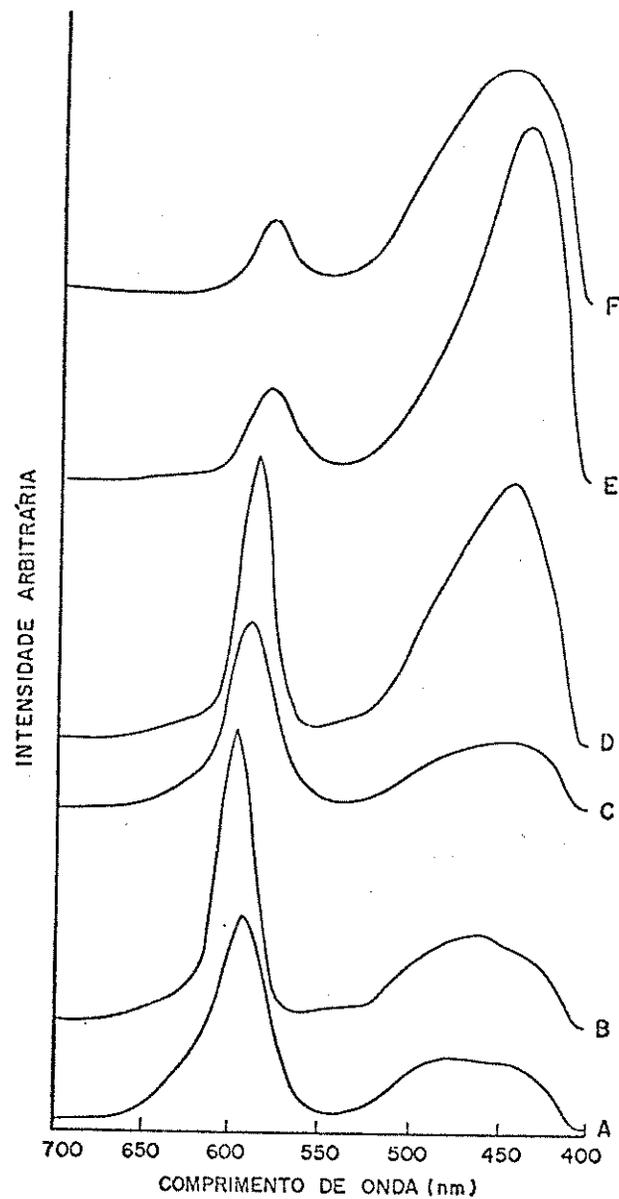


Figura 3.2.10 - Espectros eletrônicos de emissão da rosa de bengala em PVAc em diversas concentrações em massa.

A- 0,5% (T ambiente)      B- 0,5% (77 K)  
 C- 0,05% (T ambiente)    D- 0,05% (77 K)  
 E- 0,005% (T ambiente)    F- 0,005% (77 K)

Tabela 3.2.2 - Comprimentos de onda máximos (nm) de emissão dos corantes nas matrizes poliméricas.

Polímero	[c] em % massa	$\lambda_{max}$ (nm)					
		uranina		eritrosina		rosa de bengala	
		T <sub>amb</sub>	77 K	T <sub>amb</sub>	77 K	T <sub>amb</sub>	77 K
PVA	0,5	534	528	565	559	590	586
	0,05	522	520	558	555	580	579
	0,005	515	513	*	*	*	*
PEG. 600	0,5	550	545	568	572	590	*
	0,1	541	545	568	568	590	587
	0,05	540	540 505	564	564	590	586
	0,01	527	540 515	*	*	590	584
	0,005	521	*	563	563	*	576
	0,001	—	—	553	553	—	—
PVAc	0,5	551	552	582	572	596	598
	0,05	*	*	576	*	590	585
	0,005	*	*	573	*	580	580

\* Espectros com baixa intensidade

### 3.3 EFEITO DA MUDANÇA DE SOLVENTE SOBRE O COMPORTAMENTO ESPECTRAL

Comparando-se os espectros eletrônicos de absorção da uranina em soluções líquidas e em matrizes poliméricas, pode-se observar que há deslocamento para o azul do  $\lambda_{\max}$  de absorção com o aumento da polaridade do solvente. Este tipo de comparação nos casos da eritrosina e da rosa de bengala é mais difícil, pois estes corantes são poucos solúveis em solventes apolares, principalmente a rosa de bengala como pode ser observado na tabela 3.3.1. Os espectros correspondentes estão mostrados nas figuras 3.3.1 a 3.3.8. Comparando-se os espectros eletrônicos de absorção dos corantes nas matrizes poliméricas, pode-se verificar que os três corantes apresentam deslocamento para o azul com o aumento da polaridade da matriz. (PVA > PEG.600 > PVAc).

Pode-se observar que o contorno da banda de absorção se modifica por interações com o solvente, notando-se uma certa similaridade nos espectros obtidos para os corantes em soluções com solventes próticos (água, etanol, etileno glicol).

A uranina quando em PVA, apresenta um espectro semelhante, em relação ao contorno da banda, aos espectros em água, etanol e etileno glicol, sendo o  $\lambda_{\max}$  bem próximo ao do etileno glicol; em PEG.600, a uranina apresenta o  $\lambda_{\max}$  intermediário entre acetona e etileno glicol e o contorno da banda é semelhante à acetona e ao dioxano; em PVAc e em acetato de etila os espectros deste corante são complicados e com resolução, ainda que não muito boa, apenas para amostras com maior concentração de corante.

Com a eritrosina em PVA, o espectro da amostra menos

concentrada não apresenta boa resolução, mas observando o contorno da banda apresentada na figura 3.2.5 pode-se verificar que este é semelhante aos espectros da eritrosina em água, etanol e etileno glicol, o  $\lambda_{\max}$  da amostra de baixa concentração é bem próximo ao da eritrosina em etileno glicol; em PEG.600 por não encontrar uma combinação adequada entre caminho óptico e concentração da amostra não foi possível obter o espectro; em PVAc o espectro é semelhante ao acetato de etila, tanto em contorno da banda quanto em  $\lambda_{\max}$ .

O estudo do comportamento da rosa de bengala com a mudança de solvente é limitado devido a problemas com a solubilidade deste corante em solventes apróticos, deste modo serão analisados apenas os solventes e os polímeros próticos. Em PVA, o contorno da banda é semelhante ao do espectro em água, etanol e etileno glicol e o  $\lambda_{\max}$  é intermediário e bem próximo ao encontrado em espectros das soluções deste corante em etanol e etileno glicol.

A partir do valor de:

$$Z = 2,859 \times 10^{-3} \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

definido no item 1.5.2, e visando a obtenção de uma relação empírica entre o deslocamento espectral e o tipo de solvente, foram calculados os valores de Z para os três corantes (tabela 3.3.2). Estes valores foram graficados contra os valores do  $E_T(30)$  nos mesmos solventes (figura 3.3.9). Usando-se os valores de Z para os polímeros nas curvas para cada corante, pode-se obter, por interpolação, os respectivos valores de  $E_T(30)$ :

$$E_T(30) \text{ (PVA)} = 54$$

$$E_T(30) \text{ (PEG.600)} = 48$$

$$E_T(30) \text{ (PVAc)} = 26$$

Nos casos do PVA e PEG.600, os respectivos valores de  $E_T(30)$  são praticamente constantes e independentes do corante utilizado, o que permite concluir que este método de obtenção da polaridade local do polímero é bastante apropriado. Já para o PVAc, pode-se obter o valor de  $E_T(30)$  apenas no caso da curva para o corante eritrosina, tendo em vista a baixa solubilidade dos corantes neste polímero, com conseqüente dificuldade de obtenção dos espectros eletrônicos.

Pode-se finalmente concluir que os valores obtidos obedecem a uma relação similar às interações com os solventes líquidos e que os dados de  $Z$  e de  $E_T(30)$  para solventes líquidos podem gerar curvas que permitam obter valores para a polaridade local em polímeros.

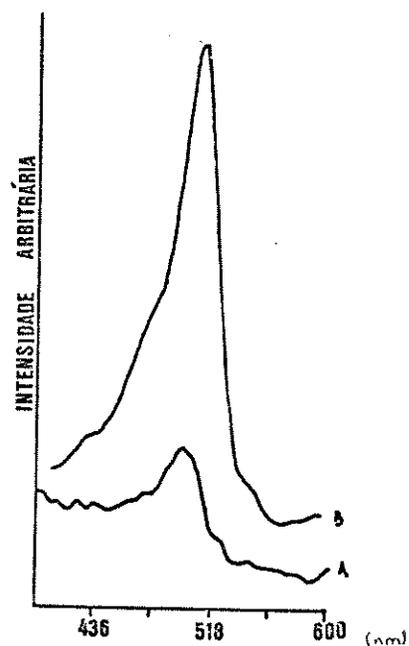


Figura 3.2.1 - Espectros eletrônicos de absorção da uranina 0.005% nos polímeros: A- PVA; B- PEG.600

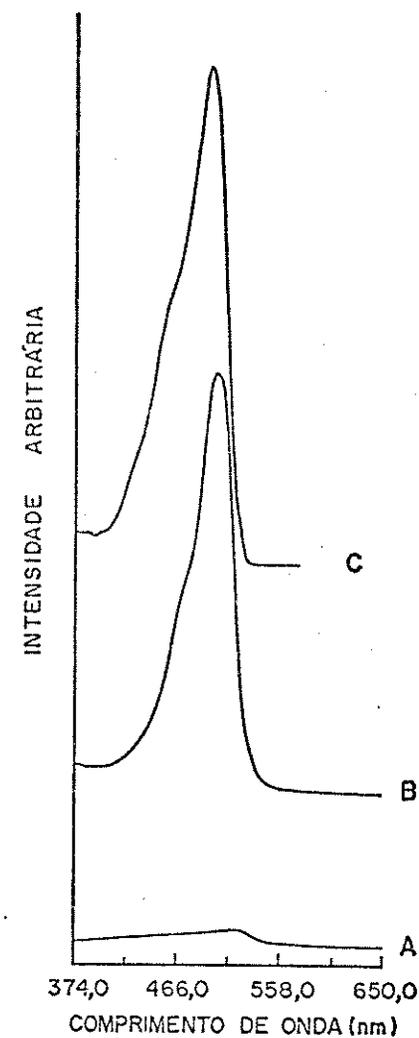


Figura 3.2.2 - Espectros eletrônicos de absorção da uranina em diversos solventes orgânicos. A- dioxano  $10^{-5}$  M; B- dioxano  $10^{-4}$  M; C- etileno glicol  $10^{-5}$  M.

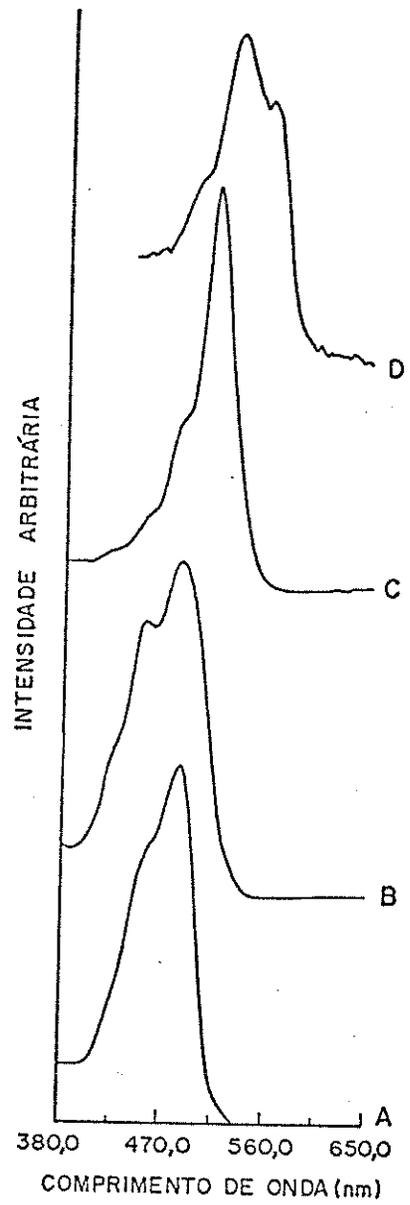


Figura 3.3.3 - Espectros eletrônicos de absorção da uranina em diversos solventes,  $[c] = 10^{-5} M$ .  
 A- água; B- etanol; C- acetona; D- ac. de etila

Figura 3.3.4 - Espectros eletrônicos de absorção da eritrosina em A- PVA; B- PVAc;  $[c] = 0,005\%$

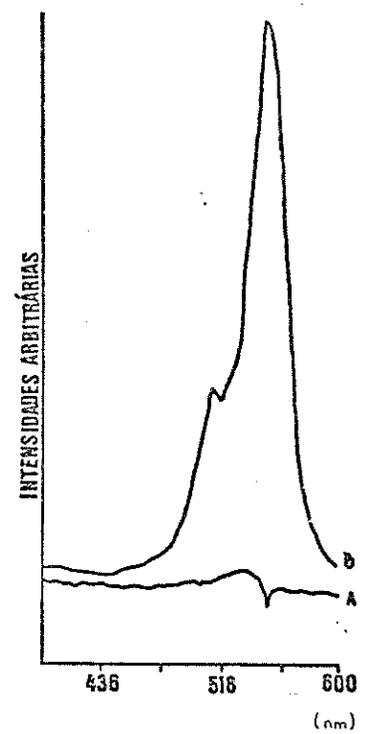
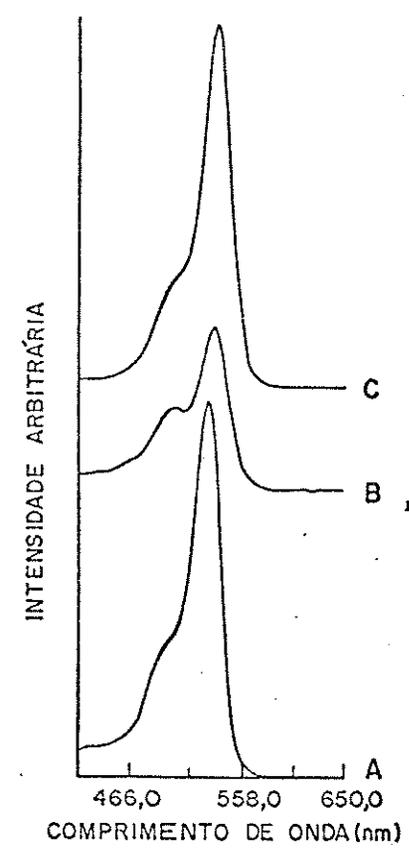


Figura 3.3.5 - Espectros eletrônicos de absorção da eritrosina em diversos solventes a  $[c] = 10^{-5} M$ .  
 A- água; B- dioxano e C- etileno glicol.

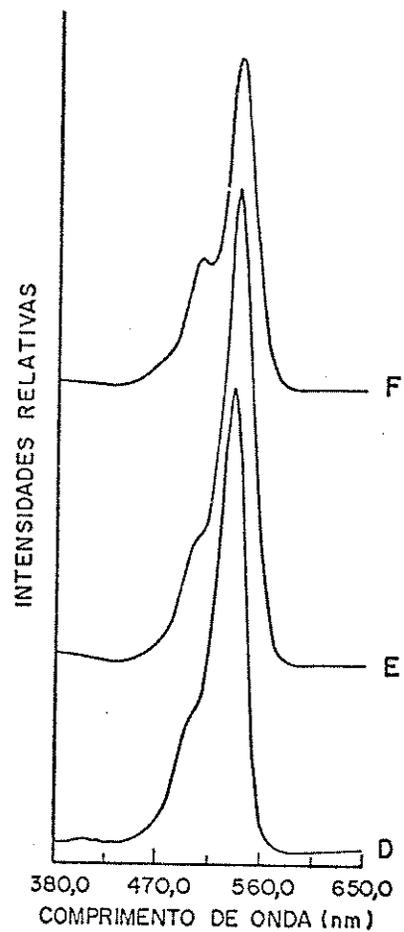


Figura 3.2.6 - Espectros eletrônicos de absorção da eritrosina em diversos solventes orgânicos a  $(c) = 10^{-5}$  M  
D- etanol; E- acetona; F- ac. de etila

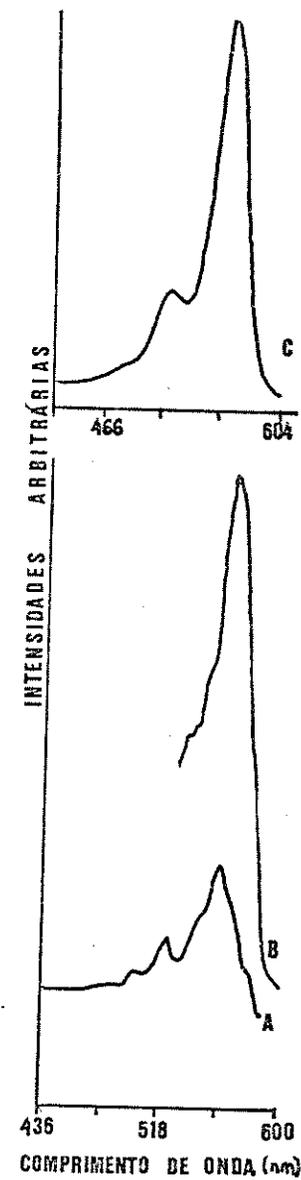


Figura 3.3.7 - Espectros eletrônicos de absorção da rosa de bengala 0,005% nos polímeros:  
A- PVA; B- PVAc; C- PEG. 600

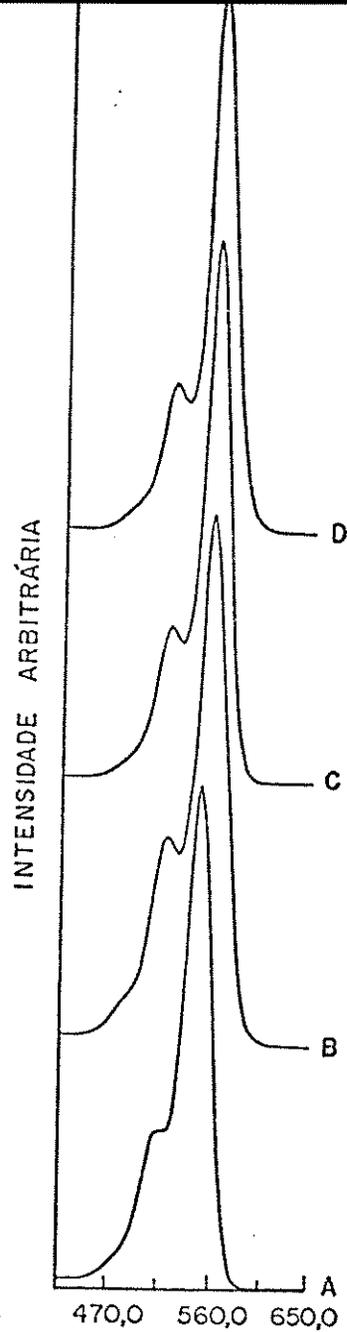


Figura 3.3.0 - Espectros eletrônicos de absorção da rosa de bengala [c] =  $10^{-5}$  M  
 A-água; B-ac.de etila; C-etanol; D-acetona

Tabela 3.3.1 - Comprimentos de onda máximos dos espectros eletrônicos de absorção de corantes xantênicos em vários solventes líquidos à concentração de  $10^{-5}$  M e em matrizes poliméricas a 0,005% em massa.

Solvente	$\lambda_{max}$ (nm)		
	uranina	eritrosina	rosa de bengala
PVAc	—	546,1	**565,3 521,1
Ac de etila	560,0 534,3	541,7	*555,7 519,7
Dioxano	516,6	*531,4 500,4	*552,6 516,8
Acetona	513,6	535,7	*561,8 521,7
PEG. 600	505,9	—	565,9 523,9
Etileno glicol	497,3	534,2	559,8 521,9
PVA	496,8	532,4	559,8 522,3
Etanol	485,6 455,5	530,7	558,7 519,7
Água	484,6	526,0	548,7

\* amostra pouco solúvel  
 \*\* o solvente do PVAc é acetona, no qual a rosa de bengala é pouco solúvel.

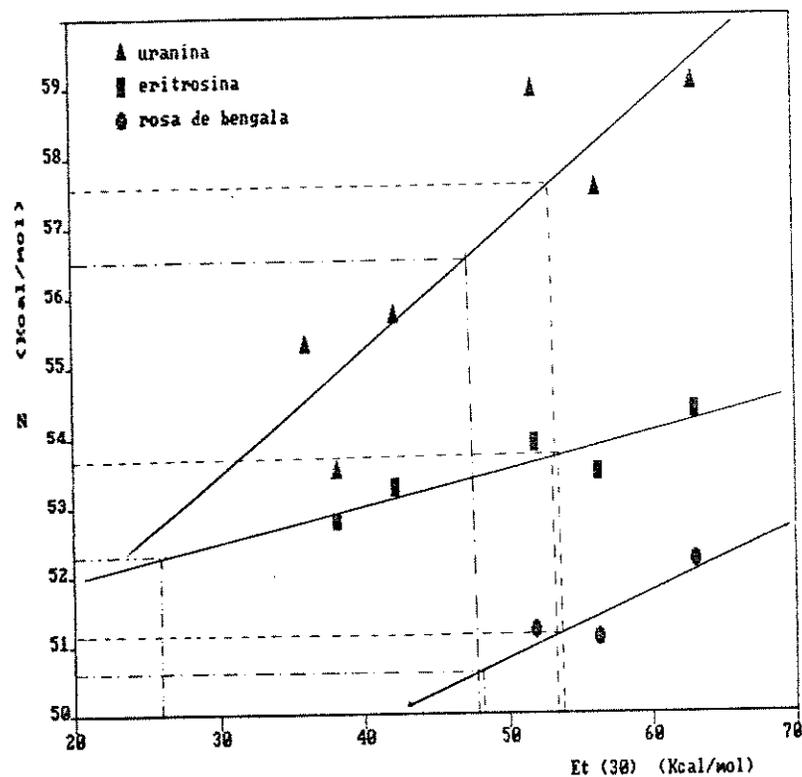


Figura 3.3.2 - Valores de Z dos corantes vs.  $E_T(30)$  nos mesmos solventes. Interpolação para obter os valores de  $E_T(30)$  para: - - - PVA; - · - · PEG.600; - · - - PVAc

Tabela 3.3.2 - Valores de Z para os corantes xantênicos em vários solventes líquidos à concentração de  $10^{-5}$  M e nas matrizes poliméricas em 0,005% em massa.

Solvente	$E_T(30)$	Z (Curanina)	Z (Eritrosina)	Z (Rosa de bengala)
PVAc	—	—	52,3	**50,6
Ac de etila	38,1	53,5	52,8	*51,4
Dioxano	36,0	55,3	*53,8	*51,7
Acetona	42,2	55,7	53,3	*50,9
PEG.600	—	56,5	—	50,5
Etileno glicol	56,3	57,5	53,5	51,1
PVA	—	57,6	53,7	51,1
Etanol	51,9	58,9	53,9	51,2
Água	63,1	59,0	54,4	52,2

\* amostra pouco solúvel

\*\* na preparação da amostra é usado acetona, no qual a rosa de bengala é pouco solúvel

### 3.4 - TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Analisando-se os espectros eletrônicos de emissão dos corantes nas matrizes poliméricas, observa-se uma banda de emissão na região do azul ( $\lambda_{\text{max}}$  entre 410 e 450 nm dependendo do polímero). A relação entre a intensidade desta banda e a intensidade da banda de emissão do corante é variável, sendo maior no sistema PVA/RB (0,005%).

Mieloszik e outros<sup>(58)</sup> em trabalho com filmes de PVA, encontraram que quando este é excitado na região de 260 à aproximadamente 410 nm, tanto na temperatura ambiente quanto em baixa temperatura, apresenta uma banda de fluorescência na região de 450 nm; e que este polímero também apresenta banda de fosforescência a qual depende da região de excitação. Para  $\lambda_{\text{exc}}$  de 340 nm, a sua emissão de fosforescência é em 540 nm na temperatura ambiente e em 520 nm a 103 K. Trabalhando com espectroscopia de excitação polarizada, estes autores propuseram que o PVA apresenta três grupos cromóforos diferentes em sua cadeia,  $-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CO}-$  (n entre 1 e 3 absorção no UV e  $n > 3$  absorção no visível). Estes grupos cromóforos têm sua origem na polimerização do PVA. É possível portanto, que sejam atribuídas três transições eletrônicas diferentes, relacionadas aos três grupos cromóforos diferentes. Concluíram, finalmente que o PVA apresenta fosforescência dependente do  $\lambda$  de excitação a baixa temperatura (103 K). Se a faixa de emissão de luz é determinada pela  $1/2$  largura das bandas, então a fosforescência de filmes de PVA tem uma faixa de comprimento de onda de emissão entre 410 e 850 nm. Quanto à fluorescência é possível observá-la, tanto à temperatura

ambiente quanto a baixa temperatura numa faixa de 400 a 510 nm. Os filmes de PVA só deixam de apresentar luminescência quando o  $\lambda_{\text{exc}} \geq 420$  nm.

Ibraev e outros<sup>(59)</sup> trabalhando com a eosina e a rodamina 6G usados como receptores de energia em PVA, observaram uma banda de emissão à  $\lambda_{\text{max}}$  de 460 nm, com  $\lambda_{\text{exc}}$  de 335 nm que foi atribuída ao PVA.

Os espectros eletrônicos de emissão dos três polímeros puros (PVA, PVAc, PEG.600) estão mostrados na figura 3.4.1. Estes espectros foram obtidos com comprimento de onda de excitação constante, na faixa de  $360 \pm 10$  nm. Pode-se observar nestes casos que o PVA apresenta, embora de baixa intensidade, uma banda de emissão por volta de 440 nm, consistente com os valores obtidos por outros autores<sup>(58 e 59)</sup>; o PEG.600 uma banda, também pouco intensa, centrada em aproximadamente 420 nm e o PVAc uma banda centrada próximo de 430 nm.

A presença dos corantes permite que se observe uma outra banda de emissão, sendo que a intensidade relativa da banda de emissão do polímero e do corante ( $I_p/I_c$ ) depende do tipo de corante e para cada corante da concentração da amostra.

Uma análise da dependência da relação  $I_p/I_c$  com a concentração do corante mostra que de um modo geral ela diminui com o aumento da concentração (tabela 3.4.1). Verifica-se também que as emissões relativas  $I_p/I_c$  do PVA contendo eritrosina e rosa de bengala são maiores que a de uranina.

Umberger<sup>(60)</sup> propôs que a diminuição da fluorescência acompanhada pelo aumento do número de halogênios substituintes na fluoresceína é causada não só pelo cruzamento inter-sistemas, mas

também por converção interna  $S_1 \rightarrow S_0$  que é estimulada pela proticidade do solvente através da formação de pontes de hidrogênio.

Uma evidência de que as pontes de hidrogênio aumentam a eficiência da desativação está no fato de que no PVAc, para as mesmas porcentagens em massa e mesmas temperaturas, a intensidade relativa de emissão do corante é maior do que a do polímero em relação ao PVA (figuras 3.4.2 e 3.4.3). Observa-se também no PVAc, que o polímero emite e que a emissão do polímero em relação ao corante ( $I_p/I_c$ ) segue a seguinte ordem:

com rosa de bengala > com eritrosina > com uranina

o que indica que a transferência de energia triplete também é um processo eficiente de desativação não radiativa do corante pelo polímero.

A uranina é pouco desativada pelos polímeros quando comparada com a eritrosina e a rosa de bengala pelo fato de que o rendimento quântico da uranina é muito alto e independente da proticidade do solvente. Além disso, a presença do iodo na eritrosina pode aumentar sua afinidade por prótons via doação de elétrons para o oxigênio adjacente. Os átomos de iodo também aproximam os estados  $S_1$  e  $S_0$  e portanto aumentam a probabilidade de conversão interna  $S_1 \rightarrow S_0$  com a protonação.

O comportamento dos corantes no PEG.600, um polímero não prático, é semelhante ao observado em PVAc no que diz respeito aos mecanismos de desativação do corante (figura 3.4.4).

Pode-se concluir portanto que dois efeitos são importantes nos processos de transferência de energia do corante para os polímeros: i- a halogenação do corante aumenta a relação

$I_p/I_c$ , isto é aumenta a eficiência da desativação do corante, e considerando-se que a halogenação aumenta o cruzamento inter-sistemas, o processo de supressão de energia deve envolver estados triplete; ii- as interações corante-polímero por pontes de hidrogênio favorecem a desativação do corante, por aumentarem a eficiência do processo de conversão interna. Este último efeito também é mais importante quando os corantes contém halogênios.

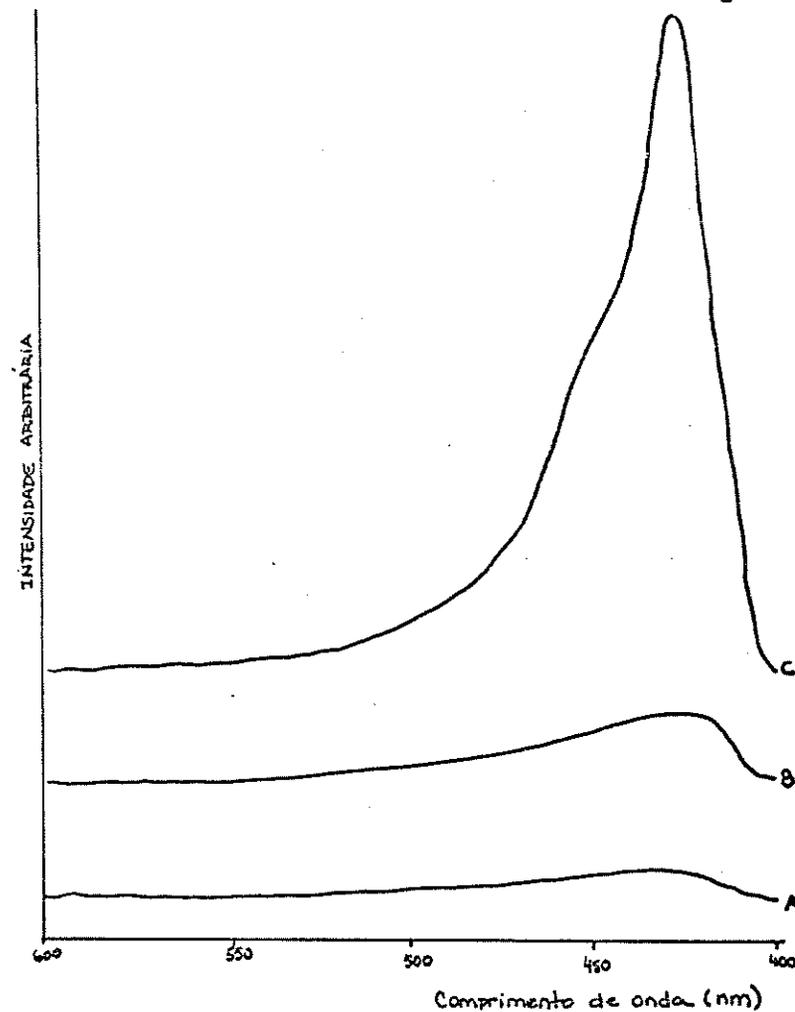


Figura 2.4.1 - Espectros eletrônicos de emissão dos polímeros puros. A- PVA; B- PEG.600; C- PVAc.

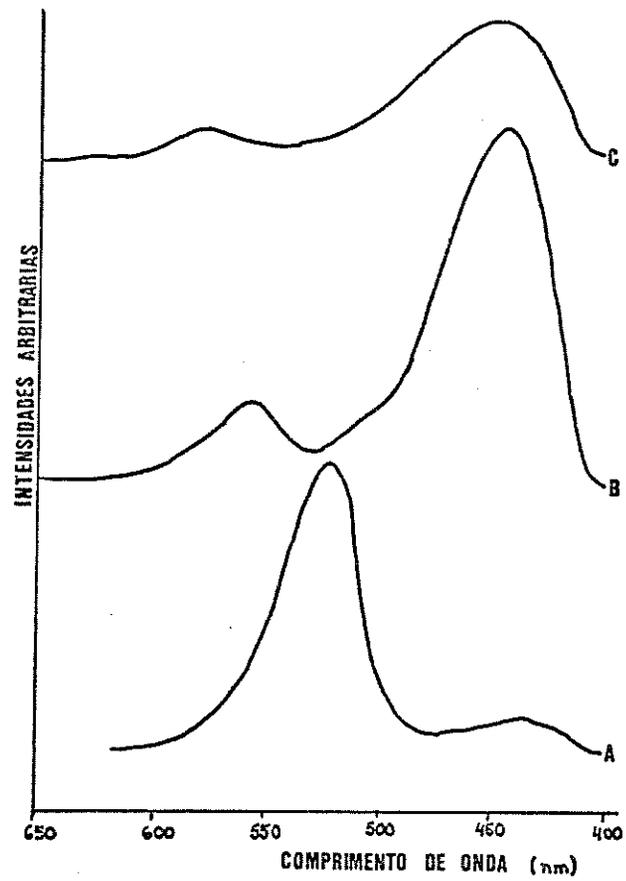


Figura 3.4.2 - Espectros eletrônicos de emissão dos corantes em PVA, (c) = 0,05% em massa.  
 A- uranina; B- eritrosina; C- rosa de bengala

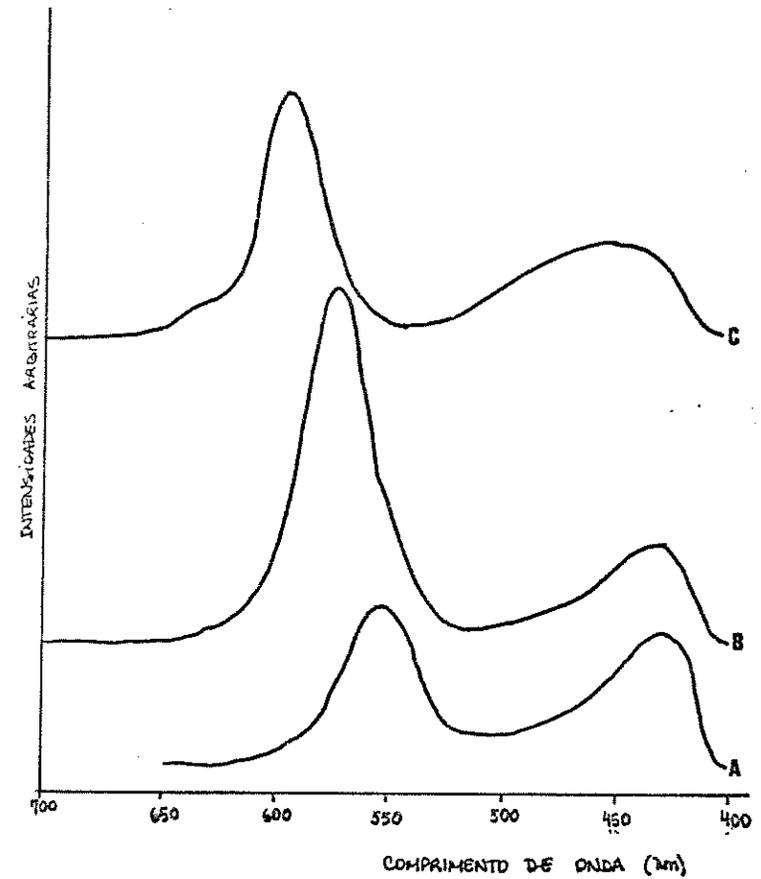


Figura 3.4.3 - Espectros eletrônicos de emissão dos corantes em PVAc, concentrações em massa.  
 A- uranina (0,5%); B- eritrosina (0,05%)  
 C- rosa de bengala (0,05%)

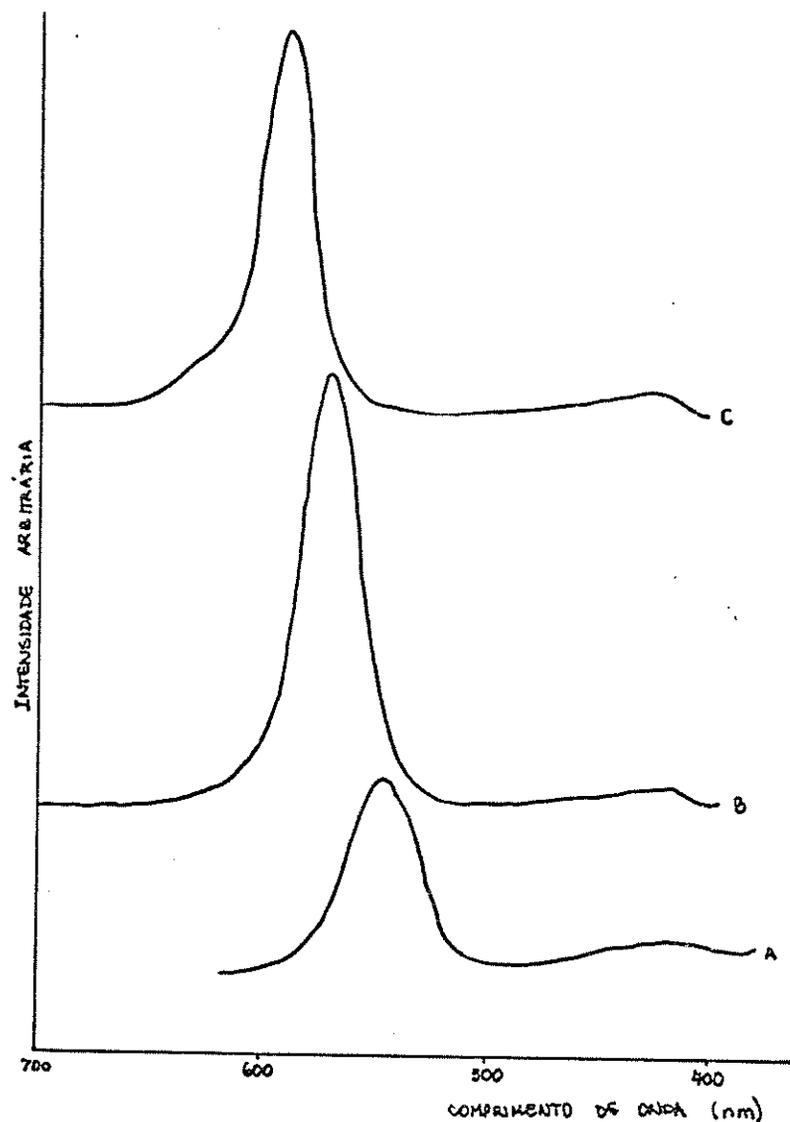


Figura 3.4.4 - Espectros eletrônicos de emissão dos corantes em PEG.600,  $I_c = 0,05\%$  em massa.  
A- urania; B- eritrosina; C- rosa de bengala

Tabela 3.5.1 Razão da intensidade da banda do polímero ( $I_p$ ) pela intensidade da banda do corante ( $I_c$ ) para diversos sistemas polímero/corante.

Polímero	$I_c$ do corante em % de massa	$I_p/I_c$					
		uranina		eritrosina		rosa de bengala	
		T amb.	77 K	T amb.	77 K	T amb.	77 K
PEG.600	0,5	—	—	—	—	0,04	—
	0,1	—	—	—	—	0,05	0,10
	0,05	—	6,25	0,04	1,62	0,06	0,02
	0,01	—	0,15	—	—	0,07	0,14
	0,005	—	—	0,42	1,45	—	0,08
	0,001	—	—	0,13	0,34	—	—
PVA	0,5	—	—	0,72	0,52	0,97	0,75
	0,05	0,12	0,21	4,57	5,69	4,60	6,50
	0,005	0,79	0,87	10,89	9,87	11,63	5,50
PVAc	0,5	0,84	0,73	0,06	0,13	0,34	0,31
	0,05	—	—	0,28	0,36	0,37	0,93
	0,005	—	—	0,47	1,50	3,90	3,22

— indica sistemas onde não aparecem duas bandas.

### 3.5 - VARIACÃO DA TEMPERATURA

#### 3.5.1 - Comportamento espectral

Abaixando-se a temperatura (de ambiente para 77 K) observa-se diminuição na largura à meia altura da banda de emissão do corante. Isto é observado em todas as faixas de concentração e em todos os polímeros. Este fato pode ser explicado considerando-se tanto o aumento de rigidez do polímero, dificultando a difusão do corante, quanto pela redução das bandas quentes do corante o que diminui o acoplamento ro-vibracional dos níveis de energia. Como consequência da redução das bandas quentes observa-se também uma maior resolução das bandas vibrônicas (figuras do item 3.2) a comprimento de onda maior que o do  $\lambda_{max}$  de emissão. Os comprimentos de onda destes ombros são muito menores do que os esperados<sup>(64)</sup> para a fosforescência dos corantes eritrosina e rosa de bengala (acima de 680 nm), de modo que se preferiu atribuí-los a bandas vibrônicas associadas a transição eletrônica, do mesmo modo que o observado em solventes líquidos, como por exemplo, dioxano.

Observou-se, ainda, que nas amostras de uranina em PEG.600 a baixa temperatura (77 K), ocorre um desdobramento da banda de emissão na região entre 500 - 600 nm. Este desdobramento é melhor resolvido a concentrações mais baixas sendo o pico de maior energia observado à 511 nm e o de menor energia à 544 nm. Estes dois picos podem ser atribuídos, respectivamente, à emissão do monômero e à emissão do dímero da uranina. Considerando-se que este desdobramento desaparece com aquecimento da amostra, e que

uma única banda de emissão com  $\lambda_{max}$  a 545 nm é observada à temperatura ambiente, resolveu-se estudar a dependência do sinal de emissão com a temperatura, para este caso específico.

#### 3.5.2 - Detecção da T<sub>g</sub> do PEG.600

Usando-se a uranina como sonda luminescente, à concentração de 0,05% em massa (a qual já apresenta formação de dímeros), através de espectroscopia eletrônica de emissão, detectou-se a T<sub>g</sub> do PEG.600.

O PEG.600 é um líquido viscoso ( $\eta = 10,5$  centistoke) a temperatura ambiente (P.F. = 295 K) e um vidro a baixa temperatura. Cada uma dessas fases apresenta volume livre diferente o que é de fundamental importância para a geometria dos dímeros formados, como será discutido a seguir.

Os espectros eletrônicos de absorção e de emissão da uranina em PEG.600, nesta concentração e à temperatura ambiente não apresentam desdobramento excitônico. Entretanto o espectro eletrônico de emissão a 150 K apresenta duas bandas bem resolvidas, uma com  $\lambda_{max}$  em 511 nm e a outra em 544 nm (figura 3.5.2d). Nesta temperatura o polímero está no estado vítreo. A separação entre os máximos das bandas de emissão é de  $1180 \text{ cm}^{-1}$ , valor bem próximo ao calculado por métodos de deconvolução de bandas de absorção e fluorescência da fluoresceína em diversos solventes a temperatura ambiente ( $\Delta\bar{\nu}_{MD} = 1140 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>(64-68)</sup>.

Observa-se, também, para este sistema que a separação entre os máximos diminui com o aumento da temperatura (figura 3.5.3); uma única banda é obtida à temperaturas mais altas, com

$\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ , deslocada para o vermelho em relação à banda do monômero; e a intensidade total da banda de emissão aumenta com a temperatura.

Esses resultados podem ser associados à geometria do dímero formado no interior do polímero, e de que modo essa geometria se altera em função da modificação do volume livre do polímero ao sofrer processos de relaxação.

Como discutido no item 3.2, pelos espectros eletrônicos de emissão da uranina em PEG.600 a temperatura ambiente, acredita-se que o dímero formado seja linear. Para estabilizar a estrutura *sandwich* do dímero da uranina é importante a participação do solvente, pois estes dímeros devem apresentar interações eletrostáticas repulsivas entre unidades do monômero. Diversos trabalhos mostraram que as moléculas de água estabilizam a estrutura *sandwich* destes dímeros intercalando-se entre as unidades monoméricas. Não se deve esperar que o PEG.600, uma macromolécula não prótica, se intercale às unidades monoméricas da uranina e estabilize o dímero na geometria *sandwich*.

A intensidade da fluorescência em soluções concentradas também é fortemente dependente do tipo de agregado formado. Assim, tem sido reportado<sup>(17)</sup> que os dímeros de corantes xantênicos em soluções aquosas são não fluorescentes, evidenciando desta forma a presença de um mecanismo eficiente de supressão da fluorescência nos dímeros formados com geometria *sandwich*.

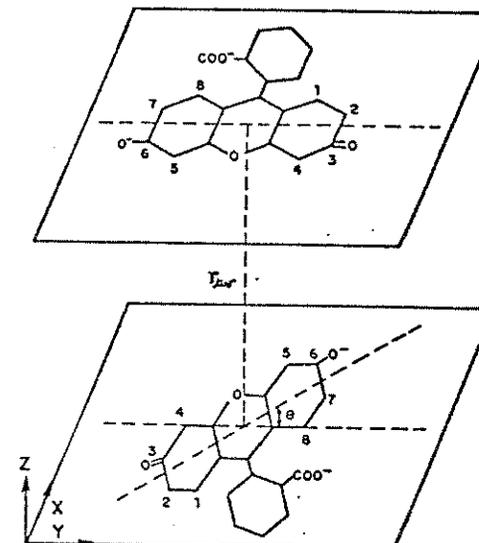


Figura 2.5.1 - Estrutura "sandwich" para o dímero do diânion da fluoresceína,  $r_{uv} \sim 4.6 \text{ \AA}$  e o ângulo entre os momentos de dipolo  $\theta = 76^\circ$ .

Para se entender o aumento significativo da intensidade de fluorescência, bem como da diminuição da separação de bandas do monômero e do dímero, até a observação de uma única banda de fluorescência, pode-se utilizar o mecanismo de supressão da fluorescência por transferência de energia singlete-singlete entre duas unidades monoméricas de mesmo tipo (duas moléculas de uranina).

Neste caso a eficiência do processo é controlada por três fatores: a superposição entre as bandas de emissão e de absorção, uma orientação apropriada das unidades monoméricas e a distância de separação entre elas<sup>(61) e (62)</sup>.

$$e_{\text{ef}} = R_0^\sigma / (R_0^\sigma + r_{uv}^\sigma)$$

$$R_0 = (8,8 \times 10^{-25}) \text{ J n}^{-4} \text{ K}^2 \text{ \AA}^0$$

$$J = \int_0^{\infty} [f(\bar{\nu}) \epsilon(\bar{\nu}) / \bar{\nu}^4] d\bar{\nu}$$
 ,  $\epsilon(\bar{\nu})$  = coeficiente de absorção do receptor a um certo número de onda  $\bar{\nu}$ ,  $f(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$  = intensidade de fluorescência normalizada do doador numa faixa de comprimento de onda entre  $\bar{\nu}$  e  $\bar{\nu} + d\bar{\nu}$ ;  $r_{uv}$  = distância entre o doador e o receptor;  $n$  = índice de refração;  $K$  = fator dependente da orientação dos momentos de transição do doador e do receptor;  $\Phi_0$  = rendimento quântico de fluorescência do doador na ausência do receptor.

No caso dos processos de supressão envolvendo dímeros da fluoresceína, há uma superposição grande entre a banda emissão de fluorescência de uma molécula no dímero e a banda de absorção da outra. Assim, a supressão de fluorescência da fluoresceína deve ser eficiente se os outros dois fatores ( $K$  e  $r_{uv}$ ) são significantes. Considerando-se que em água a supressão é muito eficiente e que neste caso os dímeros formados tem uma estrutura tipo *sandwich*, pode-se inferir que nesta configuração  $K$  e  $r_{uv}$  são os mais apropriados para aumentar a eficiência do processo de supressão. A partir do valor do desdobramento excitônico e da geometria tipo *sandwich* com os monômeros orientados na direção trans, pode-se calcular uma distância interplanar de 4,6 Å e um ângulo entre os momentos de transição de  $76^\circ$ <sup>(64)</sup>. A distância interplanar calculada desta maneira é próxima ao valor obtido no cristal ( $r \sim 4$  Å). Considerando-se que em PEG.600 a baixa temperatura  $\Delta\bar{\nu}_{MD} = 1180 \text{ cm}^{-1}$  e que a intensidade de emissão é muito baixa, resultados semelhantes aos obtidos em solução aquosa, propõe-se que nestas condições a geometria do dímero formado é a do tipo *sandwich*.

Neste caso a estabilização da estrutura *sandwich* é

obtida por imposição física pelo polímero rígido e não por pontes de hidrogênio como no caso da água. Quando a imposição física não existe mais, isto é, com o polímero no estado líquido, a estrutura *sandwich* não é estabilizada por interações eletrostáticas já que o PEG.600 é um polímero aprótico, a geometria do agregado muda para uma orientação mais estável dos monômeros, a forma linear.

Como consequência desta alteração de geometria, tanto o valor de  $K$  quanto o de  $r_{uv}$  podem ser alterados, o processo de supressão de energia se torna menos eficiente e ocorre um aumento na intensidade da emissão.

Construindo-se um gráfico para intensidade de emissão em função da temperatura, tanto em  $I_{\lambda=515\text{nm}}$ , quanto em  $I_{\lambda=545\text{nm}}$  (figuras 3.5.4 e 3.5.5), nota-se uma mudança brusca no coeficiente angular das curvas à temperatura de aproximadamente 210 K, com um aumento significativo na intensidade de emissão. Esta temperatura tem sido atribuída à  $T_g$  do polímero e está associada a movimentos de segmentos longos da cadeia polimérica no domínio amorfo do polímero sólido. Este movimento induz difusão das moléculas de corante e portanto altera seus processos fotofísicos de desativação. Desta forma, pode-se detectar a  $T_g$  através da modificação da intensidade de fluorescência de corantes com a variação de temperatura, confirmando-se resultados anteriores<sup>(45,62 e 69)</sup>.

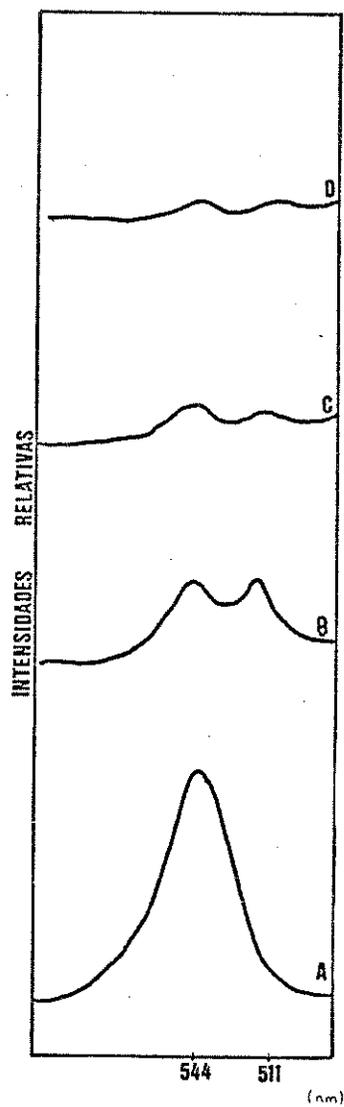


Figura 3.5.2 - Espectros eletrônicos da uranina em PEG. 600 (c) = 0,05%. A- 290 K; B- 250 K; C- 200 K D- 150 K. (emissão)

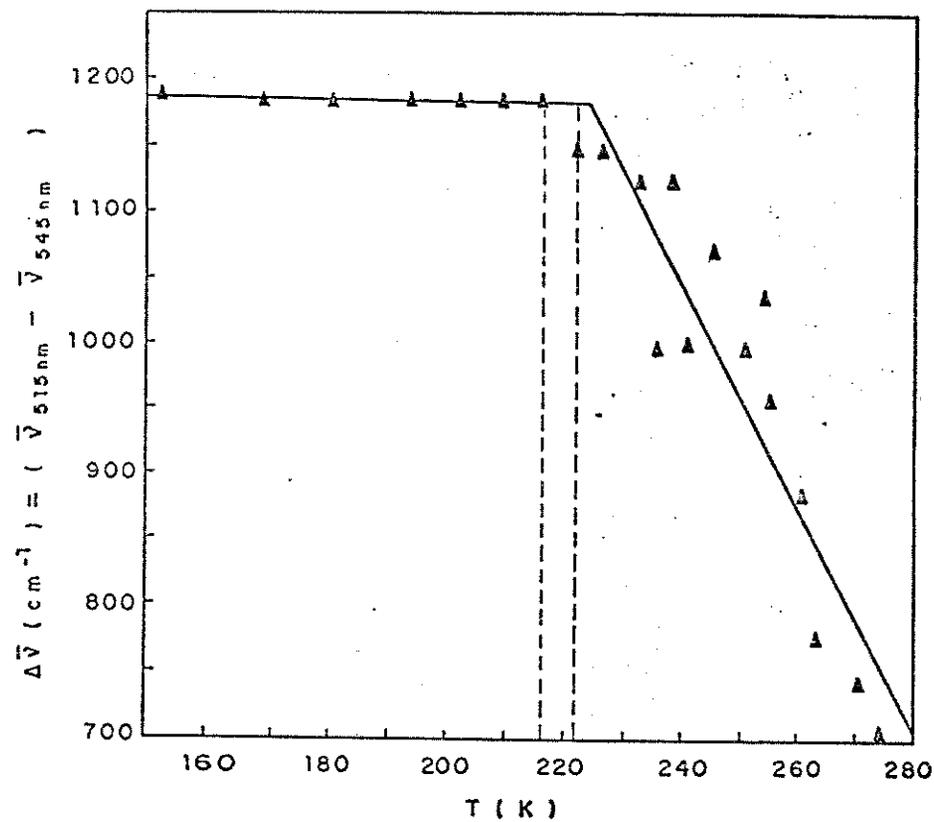


Figura 3.5.3 - Diferença entre os máximos das bandas do monômero e do dímero da uranina em PEG.600 (c) = 0,05% vs temperatura (valores em  $\text{cm}^{-1}$ ).

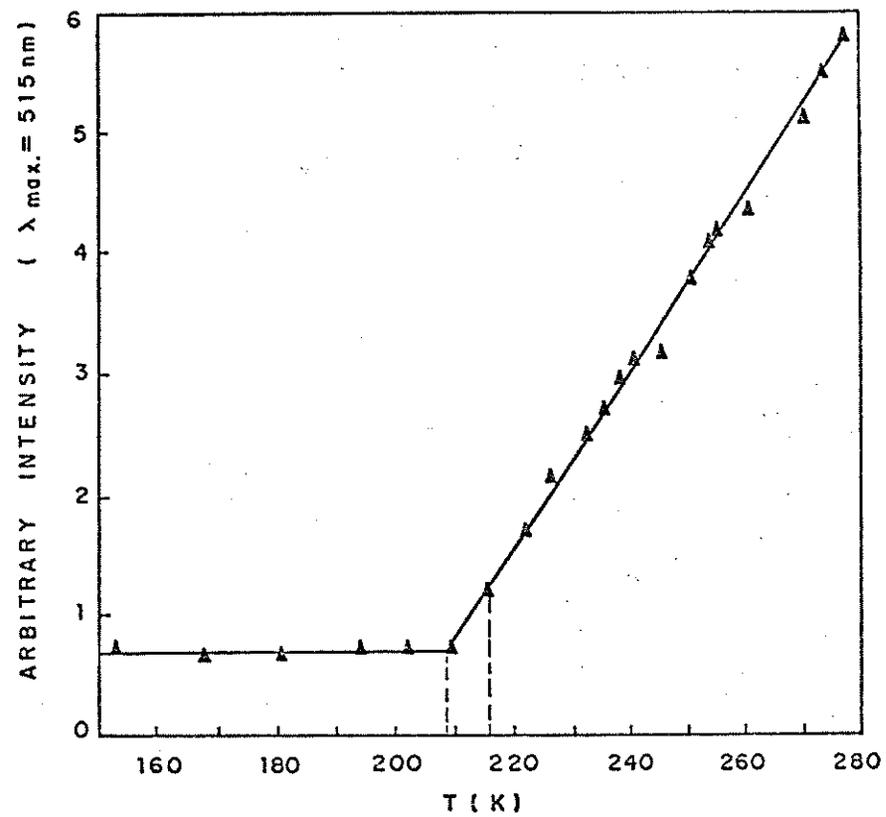


Figura 3.5.4 - Intensidade da banda de fluorescência da uranina em PEG.600 ( $c = 0,05\%$ ) - banda a  $\lambda = 515 \text{ nm}$  vs. temperatura.

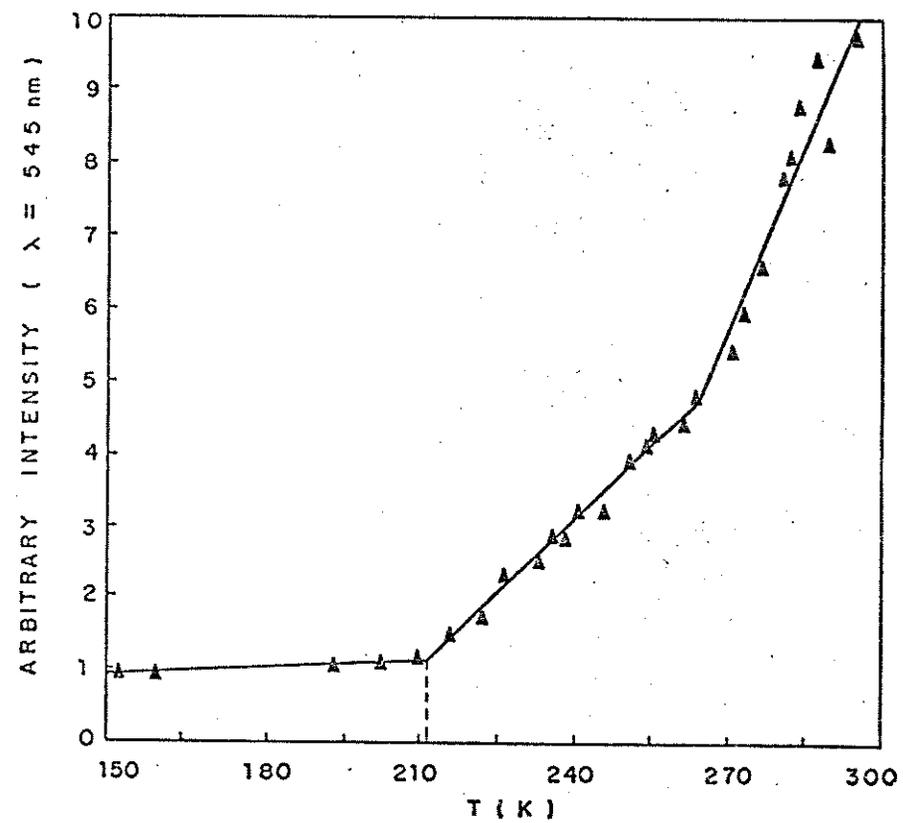


Figura 3.5.5 - Intensidade da banda de fluorescência da uranina em PEG.600 ( $c = 0,05\%$ ) - banda a  $\lambda = 545 \text{ nm}$  vs temperatura.

Apesar da complexidade do sistema estudado algumas conclusões puderam ser feitas, considerando-se os objetivos propostos:

1- Pode-se obter uma correlação empírica entre o deslocamento espectral observado em função das interações solvente-corante para solventes líquidos que pode ser estendida a matrizes poliméricas e deste modo se obter parâmetros  $E_T(30)$  que se relacionam à polaridade local do polímero.

2- Pode-se determinar a  $T_g$  do PEG.600 através da intensidade de fluorescência da uranina em diversas temperaturas, já que os movimentos micro Brownianos das macromoléculas induzem modificações nos processos fotofísicos de desativação do corante excitado eletronicamente.

3- Existem processos complexos de transferência de energia entre o corante e o polímero eletronicamente excitados que dependem fortemente das forças de interação do sistema, como por exemplo pontes de hidrogênio. A técnica utilizada neste trabalho não permite um aprofundamento do estudo dos mecanismos de transferência o que pode ser feito usando-se luminescência com resolução temporal.

- A partir da aplicação de parâmetros  $E_T(30)$  a polímeros, estudar com maior rigor o PVAc utilizando sondas mais compatíveis, como por exemplo antraceno ou os corantes xantênicos na forma neutra.
- Através do uso de sondas luminescentes, tomar medidas da  $T_g$  do PVA e do PVAc.
- Estudar o sistema rosa de bengala/PVA através da técnica de luminescência com resolução temporal a fim de obter maiores informações sobre os mecanismos de transferência de energia existentes neste sistema.
- Tomar medidas de variação do volume livre de polímeros, para as fases vítreas e acima da  $T_g$ , observando as mudanças de conformação ou de geometria de agregados dissociados no interior do polímero, através de espectroscopia de luminescência.

## BIBLIOGRAFIA

01. Allen, N. S., Mc Kellar, J. F., *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*, Applied Science Publishes Ltd., London, 1<sup>a</sup> edição, p.44, (1980).
02. Gava, A. J., *Princípios de Tecnologia de Alimentos*, editora Nobel, São Paulo, 3<sup>a</sup> edição, p.257, (1981).
03. Neckers, D. C., *J. Chem. Educ.*, 64 (8) 649 (1987).
04. Lewis, G. N. e Kasha, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2100 66 (1944).
05. Forster, L. S. e Dudley, D., 66 838 (1962).
06. Spomer, H., *Radiation Research*, Suppl. 1 558 (1959); Bowen, E. J., *Disc. Far. Soc.*, 27 40 (1959); Jackson, G., Livingston, R. e Pugh, A., *Trans. Far. Soc.*, 56 1635 (1960).
07. Kasha, M., *Radiation Research*, Suppl. 2, 243 (1960).
08. Paczowski, J., Lamberts, J. J. M., Paczowska, B. e Neckers, D. C., *J. of Free Radicals in Biology & Medicine*, 1 341 (1985).
09. Pant, H. C., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 8 (1) 19 (1968).
10. Dibbern-Brunelli, D., *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1989).
11. Rohatgi, K. K., *J. Indian Chem. Soc.*, 42 (11) 737 (1965).
12. Zanker, V. e Peter, W., *Chem. Ber.*, 1 572 (1959).
13. Grigoryan, E. G., Kantardzhyan, L. T. e Chirkinyan, S. S., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.*, 24 771 (1960).
14. Förster, T. e König, E., *Z. Elektrochem.*, 64 (1957) 344.
15. Mc Clure, D. S., *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 905.
16. Ermolaev, V. e Terenin, A., *J. Chem. Phys.*, 55 (1958) 698.
17. Kasha, M., Rauls, H. R. e Ashraf El-Bayoumi, M., *Pura Appl. Chem.*, 11 (1965) 331.
18. Rohatgi, K. K., *J. Mol. Spectry.*, 27 (1968) 545.
19. Rohatgi, K. K. e Mukhopadhyay, A. K., *J. Phys. Chem.*, 76 (26) (1972) 3970.
20. Arbeloa, I. L., *J. Chem. Soc. Far. Trans 2*, 77 (1981) 1725.
21. Nicol, M. F., *Appl. Spectr. Rev.*, 8 (2) (1974) 183.
22. idem 1 p. 136.
23. Bauer, M. E. e Nicol, M. F., *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3337.
24. Kosower, E. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 3253 (1958).
25. Smith, J. W., *Butterworth's Scientific Publications*, London, 100 e 168 (1955).
26. Kosower, E. M. e Burbach, J. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 5838 (1956).
27. Kosower, E. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 5700 (1956).
28. Grunwald, E. e Winstein, S., *J. Amer. Chem. Soc.* 70 848 (1948)
29. Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T. e Bohlmann, F., *Ann. Chem.*, Bd 661 1 (1963).
30. Lippert, E., Lüder, W. e Moll, F., *Spectrochimica Acta*, 10 858 (1959).
31. Fredrickson, G. H., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 39 149 (1988).
32. Shen, M. C. e Eisenberg, A., *Progress in Solid State Chemistry*, editado pela H. Reis, Pergamon Press, London, 3

- 407 (1967).
33. Frenkel, J., *Kinetic Theory of Liquids*, University Press, Oxford (1946).
  34. Tammann, G., *Kristallisieren und Schmelzen*. J. Barth, Leipzig (1903).
  35. Volmer, M., *Kinetic der Phasenbildung*. T. Steinkopff, Leipzig (1939).
  36. Kauzmann, W., *Chem. Rev.*, 43 219 (1948).
  37. Richards, W. E., *J. Chem. Phys.*, 6 449 (1936).
  38. Wehry, E. L., editor, *Modern Fluorescent Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1976).
  39. Winnik, M. A. e Tazuke, S., *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*, editado por Winnik, M. A., Netherlands 15 (1985).
    - (b) - Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London 492 (1970).
    - (c) - Guillet, J. E., idem (a) página 467.
  40. Phillips, D. e Roberts, A. J., editores, *Science Review*, Northwood, UK, (1982).
  41. Th. Förster, *Ann. Physik*, 2 55 (1948).
  42. Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.*, 21 836 (1953).
  43. Guillet, J. E., *Polymer Photochemistry and Photophysics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1985).
  44. Tasuke, S., Tomono, H., Kitamura, N., Sato, K. e Hayashi, N., *Chem. Lett.*, 85 (1979).

45. Sabadini, E., *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1988).
46. Schlessinger, J. e Elson, E. L., *Methods of Experimental Physics*, 30 197 (1982).
47. Inokuti, M. e Hirayama, F., *J. Chem. Phys.*, 43 1978 (1965).
48. Blavan, S. W. Hargreaves, J. S. e Phillips, *Advanced in Photochemistry*, 11 207 (1979).
49. Somersal, A. C., Dan, E. e Guillet, J. E., *Macromolecules*, 7 233 (1974).
50. Somersal, A. C. e Guillet, J. E., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C*, 8 135 (1975).
51. Blavan, S. W. e Phillips D., *Eur. Polym. J.*, 13 825 (1977).
52. Delinger, R. e Kasha, M., *Chem. Phys. Lett.*, 36 410 (1975).
53. Blavan, S. W. e Phillips, D., *Mol Photochem.*, 8 311 (1977).
54. Pajot-Augy, E., Bakobsa, L., Monnerie, L., Castellan, A. e Bouas-Laurent, *Macromolecules*, 17 1490 (1984).
55. Guillet, J. E. e Sutherland, D. G. J. (resultados não publicados) citado na referência 39-c.
56. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. e Perrin, D. R., *Purification of Laboratory Chemicals*, 2ª edição, Oxford, Pergamon Press, p. 74 (1983).
57. Fornasiero, D. e Kurucsev, T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 82 15 (1986).
58. Mieloszyk, J., Drabent, R. e Siódmiak, J., *J. Appl. Polymer Sci.*, 34 1577 (1987).

59. Ibraev, N. Kh., Ketsle, G. A., Leevshin, L. V., Soinikov, Yu. A. e Yuzhakov, V. I., *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 36 (5) 750 (1982).
60. Umberger, J. Q., *J. Phys. Chem*, 71 (7) 2054 (1967).
61. Arbeloa, I. L., *J. Photochem.*, 14 97 (1980); idem 18 161 (1982).
62. Bortolato, C. A., Atvars, T. D. Z. e Dibbern-Brunelli, D., *J. Photochem. Photobiol., A. Chemistry*, aceito para publicação (1991).
63. Atvars, T. D. Z., Bortolato, C. A., Dibbern-Brunelli, D. e Sabadini, E., *2. Simposio Latinoamericano de Polimeros*, México (1990).