

Estudo da Fotodecomposição de  
Corantes Xantênicos em Matrizes de  
Poli(Vinil Álcool)

Tese de Doutorado

*Marcio Talhavini*

*Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Teresa Dib Zambon  
Atvars*

Abril de 2000.

UNIDADE	RR
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	T143e
V	EX
TOMBO BCI	48219
PREÇO	16.837/02
	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	16/04/02
Nº CPD	

CM00166271-4

18 ID 237860

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

T143e

Talhavini, Marcio

Estudo da fotodecomposição de corantes xantênicos em matrizes de poli(álcool vinílico) / Marcio Talhavini. -- Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Fotoquímica. 2. Fotodecomposição. 3. Espectros de fluorescência. 4. Fosforescência. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

## Agradecimentos

À Teresa, pela orientação e pela amizade nestes onze anos de trabalho. Espero realmente que nossos projetos conjuntos durem mais algumas décadas.

À FAPESP pela bolsa e pelos auxílios concedidos na Iniciação Científica, Mestrado e, agora, Doutorado.

---

## **Resumo**

Neste trabalho foi estudada a cinética de fotodecomposição de alguns corantes xantênicos dissolvidos em matrizes de poli(álcool vinílico). O sistema polímero/corante foi submetido a um feixe intenso de radiação eletromagnética e a conseqüente decomposição das moléculas de corante foi acompanhada através do monitoramento da intensidade de emissão de fluorescência das mesmas.

Foram analisadas as influências da temperatura, da concentração de corante, da adição de agentes redutores ou oxidantes ao sistema e da adição de um agente supressor de estados eletrônicos excitados triplete. Também foram realizadas as caracterizações espectroscópicas das amostras preparadas (espectros de absorção, fluorescência, fosforescência, fluorescência atrasada, etc..) e varreduras de temperatura acompanhadas por espectros de fluorescência, além de diversos experimentos descritos em detalhes no corpo da tese.

Para a obtenção da maior parte dos dados exibidos foi necessária a construção de um espectrofluorímetro adaptado às necessidades do projeto; dessa forma a construção, interfaceamento, testes e constante aperfeiçoamento do instrumento devem ser consideradas partes integrantes do desenvolvimento dessa tese.

## **Abstract**

On this thesis the photobleaching reaction rates of some xanthene dyes dissolved on PVA matrices were studied. The photobleaching reaction of the polymer/dye system was monitored by the dye fluorescence emission.

The influence of the sample temperature, dye concentration and the presence of oxidizers, reductors and triplet quenchers upon the reaction rates were analyzed.

A spectrofluorimeter with temperature control capabilities was developed to the purposes of this thesis.

After the global data analysis it was possible to elucidate several details of the photobleaching reaction mechanism.

### **Apresentações em Congressos**

1. **Cinética de Desidratação do Misoprostol: Uma Alternativa para a Caracterização de Cytotec.** 11º Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas, setembro de 2001.
2. **Análise do Misoprostol por Espectroscopia de Ultravioleta.** 13º Encontro Nacional de Estudantes de Farmácia, Araraquara, julho de 2001.
3. **Análise de Cocaína em Cabelo – Comparação entre Métodos de Extração.** 24ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, maio de 2001.
4. **PCA e Análise Hierárquica de Amostras Reais de Cocaína das Fronteiras Norte e Sul do Brasil.** 24ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, maio de 2001.
5. **Análise Cromatográfica para Identificação de Cocaína – Fator de Resposta em CG/EM.** 24ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, maio de 2001.
6. **Ecstasy – Desenvolvimento de Métodos de Extração e Caracterização de Amostras Reais.** 24ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, maio de 2001.
7. **Identificação de Cocaína e Alguns de Seus Adulterantes por Absorção na Região do Infravermelho e Análise de Componentes Principais Tipo-Q e Tipo-R.** 52ª Reunião da SBPC, Brasília, 2000.
8. **Modificações nos Teores de Tetra-hidro-cannabinol e Canabinol em Amostras de Maconha - Estudo de Um Caso.** 23ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, 2000.
9. **Descrição de Alguns Processos Fotofísicos e Fotoquímicos Aplicados à Propriedades de Polímeros - VI Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, Teresópolis, setembro de 1999.**
10. **The Role of Additives on the Xanthene (Fluorescein and Rose Bengal) Dye Stabilization in Poly(Vinyl Alcohol).** VI Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, Teresópolis, setembro de 1999.
11. **Fluorescence as a Tool to Investigate Micromorphology and Diffusion in Polyethylene Films.** 24<sup>th</sup> Annual Conference of the Federation of Analytical Chem. and Spectroscopy Societies, Austin, outubro de 1998.
12. **The Role of the Triplet State on the Photobleaching Processes of Xanthene Dyes in PVA Matrices.** 17th IUPAC Symposium on Photochemistry, Barcelona, julho de 1998.
13. **Photochemistry and Photophysics in Studies of Polymer Relaxation Processes.** 8<sup>th</sup> Inter-American Photochemical Society Winter Conference, Florida, janeiro de 1998.
14. **Photochemistry and Photophysics in Polyethylene Films.** V Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, Córdoba, setembro de 1997.
15. **Estudio Cinético del Fotocromismo de Espiropiranos y Espirooxazinas en Polímeros Amorfos.** V Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, Córdoba, setembro de 1997.
16. **Modelos Cinéticos para Fotodecomposições de Corantes em Polímeros: Corantes Xantênicos em PVA.** V Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, Córdoba, setembro de 1997.
17. **Photobleaching of Xanthene Dyes in Polymeric Matrices.** 16th IUPAC Symposium on Photochemistry, Helsinki, 1996.
18. **Relaxation Processes in Stretched Polyethylene by Fluorescence Spectroscopy - 3.** 8<sup>th</sup> Inter-American Photochemical Society Conference, Foz do Iguaçu, 1996.
19. **Relaxações em Polietileno Estirado por Fluorescência – 2.** 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, 1995.
20. **Relaxation Processes of Stretched Polyethylene by Fluorescence Spectroscopy.** 2º Simpósio Ibero Americano de Polímeros / 4º Simpósio Latinoamericano de Polímeros / 6º Colóquio Internacional de Macromoléculas, Gramado, 1994.

21. **Efeito da Estrutura de Cadeias de Polímeros Vinílicos e Olefínicos Sobre o Espectro de Fluorescência do Antraceno.** IV Encuentro Latinoamericano / Iberoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, Santiago, 1994.
22. **Estudo de Relaxações em Cloreto de Polivinila e Polietileno Através de Sondas Luminescentes.** 16ª Reunião Anual da SBQ, Caxambú, 1994.
23. **Estudo de Relaxações em Poliestireno Através do Uso de Sondas Luminescentes.** 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro, 1993.
24. **Estudo de Excímeros em Polímeros por Espectroscopia de Luminescência.** 15ª Reunião Anual da SBQ, Caxambú, 1993.

#### **Publicações em Revistas Científicas**

1. Talhavini, M., Corradini, W. and Atvars, T.D.Z.; **"The Role of Triplet State Upon the Photobleaching Processes of Xanthene Dyes in a Poly(vinyl Alcohol) Matrix"**; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **139**, 187-97 (2001).
2. Talhavini, M. and Atvars, T.D.Z.; **"Photostability of Xanthene Molecules Trapped in Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) Matrices"**; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **120**, 141-9 (1999).
3. Talhavini, M. and Atvars, T.D.Z.; **"Aquisição de Tempos de Vida de Fosforescência com Resolução de Fase e Sua Aplicação ao Estudo de Relaxações em Polímeros"**; *Química Nova*, **21**(3), 332 (1998).
4. Talhavini, M. and Atvars, T.D.Z.; **"Dye-Polymer Interactions Controlling the Kinetics of Fluorescein Photobleaching Reactions in Poly(vinyl alcohol)"**; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **114**, 65 (1998).
5. Talhavini, M., Atvars, T.D.Z., Schurr, O. and Weiss, R.G.; **"Translocation of fluorescent probes upon stretching low-density polyethylene films. Comparison between "free" and covalently-attached anthryl groups"**, *Polymer*, **39**(14), 3221-3232 (1998).
6. Talhavini, M., Atvars, T.D.Z., Levitus, M., Martin Negri, R. and Aramendía, P.F.; **"A Novel Kinetic Model in Glassy Polymers. Spiropyran-Merocyanine System Revisited"**; *J. Chem. Phys. B*, **101**(39), 7680 (1997).
7. Talhavini, M., Atvars, T.D.Z., Cui, C. and Weiss, R.G.; **"Characterization of Static and Dynamic Properties of a Low-Density Polyethylene. Evidence for Translocation of Fluorescent Probes Upon Stretching and Determination of Relaxation Processes at the Mesoscopic Level"**; *Polymer*, **37**(19), 4365 (1996).
8. Talhavini, M. e Atvars, T.D.Z.; **"Modificações em Um Espectrofluorímetro Modulado para o Uso Dedicado ao Estudo de Relaxações em Polímeros"**, *Química Nova*, **3**(18), 298 (1995).
9. Talhavini, M., Atvars, T.D.Z., Elias, C.A.B., Coltro, L. de Oliveira, M. and Dibbern-Brunelli, D.; **"Fluorescence Spectra of Anthracene Dissolved in Vinylic and Olefinic Polymers"**, *J. Braz. Chem. Soc.*, **3**(2), 127 (1995).
10. Talhavini, M., Atvars, T.D.Z., Sabadini, E., Elias, C.A.B. and Franchetti, S.M.M.; **"Study of Relaxation Process Using Luminescent Probes"**, *Photochem. Photobiol.*, **3**, 39-53 (1994).

#### **Capítulo de livro - co-autoria**

Talhavini, M., Atvars, T.D.Z., Sabadini, E., Elias, C.A.B., and Martins-Franchetti, S.M.; **"Studies of Polymer Relaxation Processes Using Luminescent Probes"** em "Trends in Photochemistry and Photobiology", volume 3, 39-53 (1994), Council of Scientific Research Integration.

# Índice Geral

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. Processos Fotofísicos	1
1.1.1. Processos unimoleculares	2
1.1.2. Processos bimoleculares	3
1.2. Fatores que contribuem para a intensidade de fluorescência	3
1.3. Processos fotoquímicos	5
1.4. Cinética química e sistemas fotoquímicos	6
1.5. Sondas luminescentes	8
1.5.1. Sítios de localização das sondas em matrizes poliméricas	9
1.6. Os corantes xantênicos	10
1.7. O Poli(álcool vinílico)	13
1.7.1. Propriedades físicas	14
1.7.2. Propriedades químicas	15
1.8. Introdução ao uso de amplificadores “lock-in”	16
1.9. Objetivos gerais	21
<b>2. Materiais e Métodos</b>	<b>22</b>
2.1. Materiais	22
2.1.1. Substâncias utilizadas	22
2.1.2. Preparação das amostras de polímeros na forma de filmes	24
2.2. Métodos de análise	26
2.2.1. Espectroscopia eletrônica de absorção UV/Vis	26
2.2.2. Acompanhamento da fotodecomposição através da absorbância	26
2.2.3. Espectros de emissão em estado foto-estacionário	28
2.2.4. Curvas de decaimento de emissão	28
2.2.5. Difrátogramas de raios-X	32
2.2.6. Fluorescência de raios-X	32
2.3. Verificação da velocidade de engatilhamento do sistema Chopper/Fotomultiplicadora/Eletrômetro	32
2.4. Calibração da potência do módulo de excitação do fluorímetro	33
2.5. Varreduras de temperatura com acompanhamento de espectros de fluorescência	33
2.6. Cinéticas de fotodecomposição dos corantes xantênicos dissolvidos na matriz de PVA	34
<b>3. Instrumentação</b>	<b>35</b>
3.1. Desenvolvimento de Instrumentação e Programas para Aquisição e Tratamento de Dados	35
3.2. Construção e interfaceamento do Fluorímetro - programa FLUORIM.BAS	35
3.2.1. Instalação do fotodiodo	46
3.2.2. Sistema de sensibilidade automática	47
3.3. Velocidade de engatilhamento do fluorímetro	47

3.4.	Calibração da potência do módulo de excitação _____	49
3.5.	Programas desenvolvidos durante o período de doutoramento _____	50
3.5.1.	Programas para pré e pós-tratamento dos dados submetidos ao programa de deconvolução de bandas espectrais FIT52.EXE _____	50
3.5.2.	Programas para tratamento dos dados gerados pelos fluorímetros modulados e pelo PTI LS100. _____	51
3.5.3.	Programas desenvolvidos para uso geral do grupo _____	52
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> _____	<b>54</b>
4.1.	Caracterização das amostras _____	54
4.1.1.	Difratogramas de Raios-X _____	54
4.1.2.	Fluorescência de raios-X _____	55
4.1.3.	Calorimetria diferencial de varredura (dsc) _____	55
4.1.4.	Caracterização espectroscópica das amostras polímero/corante _____	56
4.1.5.	Curvas de decaimento de fluorescência, fosforescência e fluorescência atrasada das amostras polímero/corante _____	62
4.1.6.	Determinação das temperaturas de relaxações do PVA por espectroscopia de fluorescência _____	66
4.1.7.	Supressores de estados eletrônicos triplete _____	75
4.2.	Cinética de fotodecomposição _____	78
4.2.1.	Dependência da fotodecomposição da FL 0,1% em PVA-124 com a frequência do "chopper" _____	78
4.2.2.	Dependência da fotodecomposição da FL 0,1% em PVA-124 com a potência de excitação _____	80
4.2.3.	Modelos cinéticos para as reações fotoquímicas _____	82
4.2.4.	Avaliação dos modelos cinéticos _____	88
4.2.5.	Efeito da concentração sobre a fotodecomposição _____	91
4.3.	Interpretação dos termos de ajuste exponenciais _____	100
4.3.1.	Efeito da presença de aditivos _____	101
4.3.2.	Fotodecomposições em soluções etanólicas _____	116
4.3.3.	Acompanhamento da fotodecomposição através de absorbância _____	118
4.4.	Mecanismos de reação de fotodecomposição dos corantes xantênicos - considerações globais _____	122
5.	<b>Conclusões</b> _____	<b>126</b>
6.	<b>Bibliografia</b> _____	<b>128</b>

## 1. Introdução

### 1.1. Processos Fotofísicos [1]

Um processo fotofísico pode ser entendido como o processo físico resultante da excitação eletrônica de uma molécula através da interação com radiação eletromagnética.

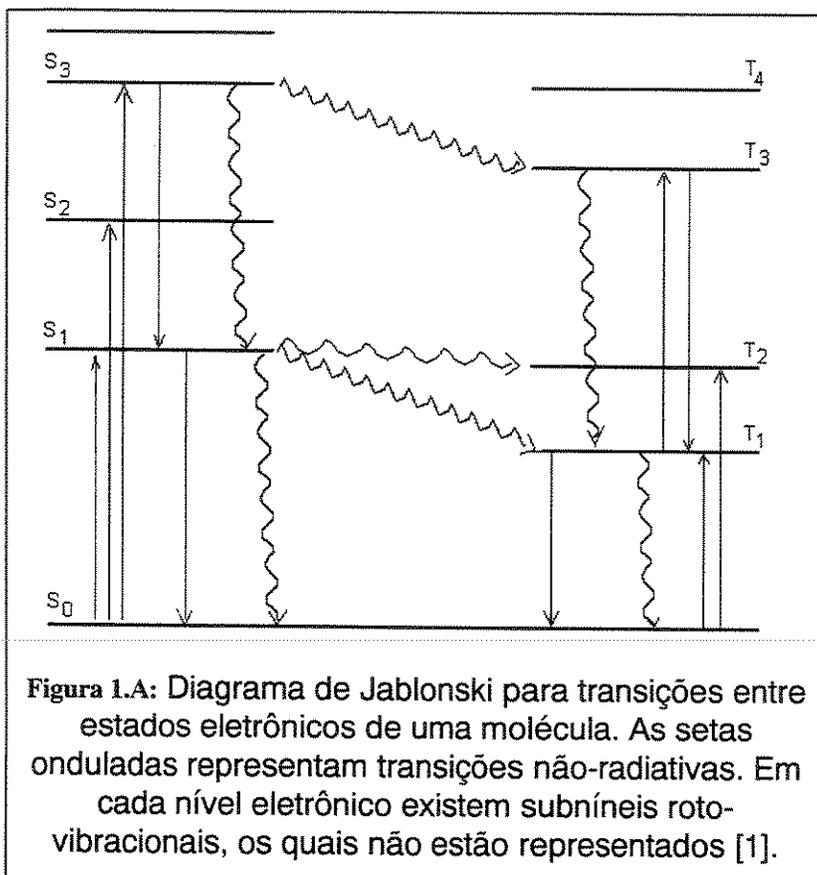
Pode-se, utilizando-se algumas notações adequadas, indicar o estado eletrônico de uma molécula:

$S_n$  estados singlete,

$T_n$  estados triplete,

onde  $n$  é um inteiro  $\geq 0$ ; quando  $n=0$  diz-se que a molécula está no estado eletrônico fundamental, caso  $n \neq 0$  diz-se que a molécula está em um estado eletrônico excitado.

As mudanças que uma molécula pode sofrer entre os vários estados eletrônicos possíveis podem ser representadas graficamente pelo diagrama de Jablonski, mostrado na figura 1.a:



Os processos fotofísicos podem ser subdivididos em processos unimoleculares e bimoleculares, de acordo com o número de moléculas envolvidas no fenômeno.

### 1.1.1. Processos unimoleculares[1]

Os processos envolvendo uma única molécula ocorrem preferencialmente, mas não exclusivamente, em fase de vapor à baixa pressão ou em soluções diluídas, e são classificados em:

Absorção - transição na qual a molécula é excitada de um estado eletrônico de menor para outro de maior energia através da absorção de um fóton, podendo ocorrer entre:

-  $S_n \rightarrow S_m$ , onde  $m > n$ ; absorções permitidas pela regra de seleção de multiplicidade de spin e observáveis com o uso de fontes de luz convencionais; essas transições podem ou não ser permitidas por simetria.

-  $S_0 \rightarrow T_m$ ; absorções proibidas pela regra de seleção de multiplicidade de spin, porém observáveis quando utilizadas fontes de radiação laser ou métodos de perturbação, recebendo o nome de absorção direta ao estado tripleto.

-  $T_0 \rightarrow T_m$ ; absorções que, embora permitidas por multiplicidade de spin, são de difícil observação pois exigem a prévia população de moléculas no estado eletrônico  $T_0$ , o que somente pode ser obtido através de cruzamento intersistema ou absorção de radiação laser monocromática.

-  $S_1 \rightarrow S_m$ ; absorções observadas em alguns tipos de experimentos, como por exemplo fotólise de pulso de nanosegundo, quando  $S_1$  é inicialmente populado por um pulso laser de curta duração seguido de outro pulso sincronizado e com a energia exata para a absorção  $S_1 \rightarrow S_m$ .

Luminescência - transições onde a molécula decai de um estado eletrônico de maior para outro de menor energia; o decaimento é necessariamente acompanhado da emissão de um foton cuja energia é igual à diferença de energia entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. Quando a desativação envolve estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, ela é chamada fluorescência, sendo permitida pela regra de multiplicidade, do contrário é dita fosforescência, sendo proibida pela mesma regra.

-  $S_1 \rightarrow S_0$ ; é a mais "comum" das fluorescências, tem tempo de vida da ordem de  $10^{-9}$  segundos e envolve níveis vibracionais fundamentais do estado  $S_1$  e níveis vibracionais excitados ou não do estado eletrônico  $S_0$ .

-  $T_1 \rightarrow S_0$ ; fosforescência, cujo tempo de vida pode ser da ordem de segundos, devido à proibição da transição por multiplicidade de spin.

-  $S_n \rightarrow S_0$ , onde  $n > 1$ ; fluorescência observada em poucos compostos, por exemplo no azuleno.

-  $T_n \rightarrow T_1$ ; fluorescência envolvendo dois estados eletrônicos tripleto; tal transição é bastante rara, considerando-se o número de compostos que a sofrem, como o fluoranteno e o oxigênio.

Transições não-radiativas - processos de desativação envolvendo a passagem de um estado eletrônico de maior para outro de menor energia, sem a emissão de radiação eletromagnética. Caso a transição ocorra envolvendo

estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, será chamada de conversão interna, do contrário será cruzamento intersistema.

### 1.1.2. Processos bimoleculares[1]

Os processos bimoleculares podem ocorrer em sistemas concentrados ou agregados, devido à interação entre moléculas, as quais podem ou não ser da mesma espécie. O aumento da concentração, embora favoreça os processos bimoleculares, dificilmente inibe totalmente os unimoleculares. Tais processos são divididos em:

Processos de perturbação - onde a interação entre duas moléculas suficientemente próximas causa a modificação das propriedades fotofísicas das mesmas; como exemplo pode-se citar o desdobramento de Davydov que modifica as características de absorção de cristais aromáticos, ou o aumento na eficiência de cruzamento intersistema através da interação com moléculas paramagnéticas ou átomos pesados.

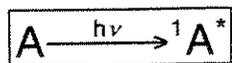
Transferência e migração energética - a interação entre uma molécula excitada e outra no estado eletrônico fundamental, levando à transferência da energia de excitação de uma molécula para outra.

Formação de complexos em estado eletrônico fundamental - o aumento da concentração leva à associação de duas ou mais moléculas no estado eletrônico fundamental; as moléculas associadas possuem características fotofísicas diferentes daquelas das moléculas isoladas.

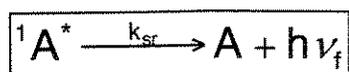
Formação de complexos em estado eletrônico excitado - a associação entre uma molécula em estado eletrônico excitado com uma molécula em estado fundamental leva à formação dos excímeros e exciplexos, os quais são dímeros estáveis apenas no estado eletrônico excitado. As formas de desativação, neste caso, levam à dissociação do complexo.

### 1.2. Fatores que contribuem para a intensidade de fluorescência[2]

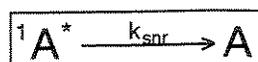
A dependência da emissão de fluorescência de um sistema pode ser analisada se considerarmos os diversos processos fotofísicos possíveis que uma molécula pode vir a sofrer, e as respectivas taxas de ocorrência desses processos; considerando apenas os processos unimoleculares:



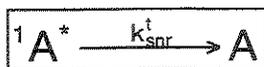
excitação eletrônica



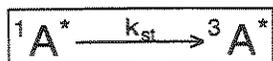
emissão de fluorescência



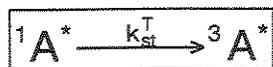
conversão interna independente da temperatura



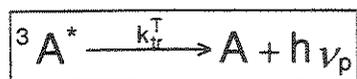
conversão interna dependente da temperatura



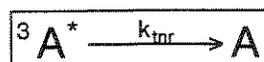
cruzamento intersistema independente da temperatura



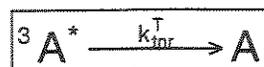
cruzamento intersistema dependente da temperatura



emissão de fosforescência



cruzamento intersistema independente da temperatura



cruzamento intersistema dependente da temperatura

onde  $A$ ,  ${}^1A^*$ , e  ${}^3A^*$  representam a molécula  $A$  nos estados eletrônicos fundamental, singlete excitado e triplete excitado, respectivamente; e  $k$  são as constantes de velocidade para as transições representadas;  $nr$  indica processos não radiativos.

Baseando-se nas equações acima, e considerando-se apenas os processos unimoleculares, pode-se descrever o rendimento quântico de fluorescência como [1, 2]:

$$\Phi_F = k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st} + k_{st}^T + k_{snr}^T)$$

**Equação 1.1**

e a intensidade de fluorescência é definida por:

$$I_F = I_0 \cdot k_1 \cdot \Phi_F$$

**Equação 1.2**

onde  $I_F$  é a intensidade de fluorescência,  $I_0$  é a intensidade de excitação e  $k_1$  é uma constante de proporcionalidade que depende de condições instrumentais.

Trabalhando-se em baixas temperaturas os processos dependentes da mesma poderão ser desprezados; assim a intensidade de fluorescência a baixa temperatura será:

$$I_{F0} = k_1 \cdot I_0 \cdot k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st})$$

**Equação 1.3**

Pode-se, através de manipulações das equações 1.1, 1.2 e 1.3, obter-se:

$$(I_{F0} / I_F) - 1 = (k_{snr}^T + k_{st}^T) / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st})$$

**Equação 1.4**

Assumindo-se que as constantes de velocidade dependentes da temperatura são determinadas por relações de Arrhenius,

$$k_x^T = A \exp(-E_a / RT)$$

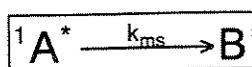
Equação 1.5

pode-se construir uma curva linear com  $\ln[(I_{F0}/I_F)-1]$  versus  $1/T$ ; na realidade, tal curva será linear apenas se a variação das constantes com a temperatura seguir uma função mono-exponencial e se as energias de ativação ( $E_a$ ) para todos os processos forem idênticas, do contrário o gráfico não será linear, podendo também apresentar inflexões.

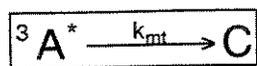
### 1.3. Processos fotoquímicos

De uma forma análoga à definição dos processos fotofísicos, os processos fotoquímicos são vistos como modificações estruturais da matéria decorrentes da absorção de radiação eletromagnética; assim, ao invés de se utilizar a energia decorrente da absorção de um ou mais fótons para produzir luminescência ou aquecimento do sistema, as moléculas excitadas eletronicamente sofrem ionizações, formação de radicais, quebras de ligações e outros processos que acabam por levar à formação de novas espécies químicas.

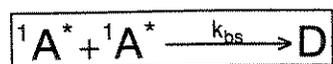
Os processos fotoquímicos mais comuns que podem ocorrer com uma molécula eletronicamente excitada são:



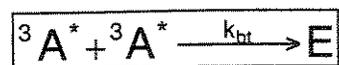
reação unimolecular do singlete excitado



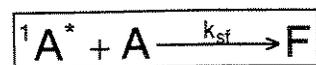
reação unimolecular do triplete excitado



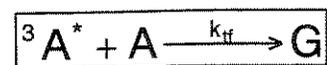
reação bimolecular do singlete excitado



reação bimolecular do triplete excitado



reação bimolecular do singlete com uma molécula no estado fundamental



reação bimolecular do triplete com uma molécula no estado fundamental

Os produtos de cada reação não são necessariamente os mesmos, podendo variar conforme a temperatura, solvente e comprimento de onda de excitação [3]; na realidade, as reações fotoquímicas de moléculas orgânicas se processam em sua maioria através da reação do estado triplete excitado, em especial as reações bimoleculares. O motivo do estado triplete ser mais reativo é o fato de seu tempo de vida ser muito maior que os tempos de vida típicos dos

singletes excitados; assim, reações que necessitem de colisões moleculares ou de processos de difusão molecular só poderão ocorrer eficientemente por meio de estados excitados triplete.

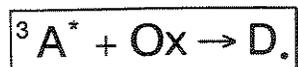
No caso específico de corantes xantênicos (ver item Introdução-corantes xantênicos) algumas equações extras para processos fotofísicos e fotoquímicos são geralmente consideradas:



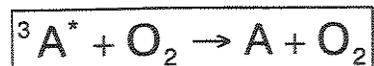
DH=corante semireduzido; D=semioxidado



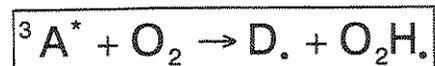
R=agente redutor



Ox=agente oxidante



Desativação por oxigênio

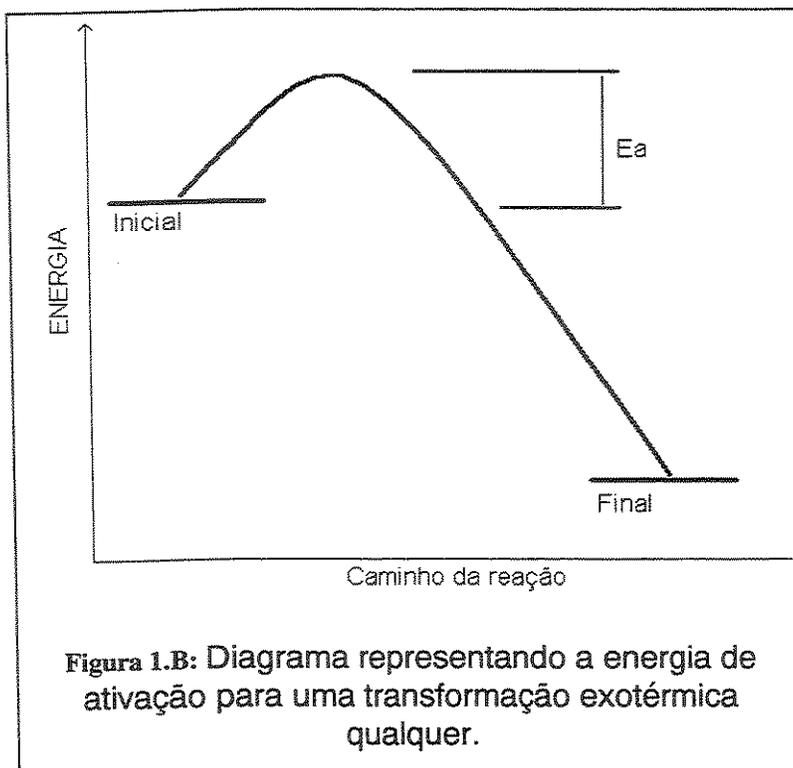


Desativação química por oxigênio

Nas equações acima  $DH.$  e  $D.$  são chamados, respectivamente, de estados semi-reduzido e semi-oxidado do reagente inicial. A desativação por oxigênio molecular é um processo puramente fotofísico, enquanto que a desativação química é na verdade um processo fotoquímico.  $Ox$  e  $R$  são substâncias oxidantes e redutoras, respectivamente, que, em seus estados eletrônicos fundamentais, reagem com os corantes excitados eletronicamente.

#### 1.4. Cinética química e sistemas fotoquímicos

As reações e transformações químicas de uma forma geral têm à elas associada uma "energia de ativação" ( $E_a$ ). Essa energia pode ser associada à existência de uma barreira energética entre os estados inicial e final da transformação a que o sistema será submetido. Essa barreira pode ser representada pelo diagrama da figura 1.b:



transição e à teoria das colisões moleculares, as quais tentam utilizar a formalidade e exatidão da termodinâmica, aliadas a um tratamento estatístico relativamente simples, na tentativa de realizar previsões de leis cinéticas para processos químicos em geral.

Assim, a  $E_a$  está relacionada à quantidade de energia térmica média necessária para a transposição de uma barreira energética; desta forma espera-se que quanto maior a temperatura de um sistema tanto maior a velocidade da reação química em questão. Quando se trata de reações fotoquímicas, entretanto, o tratamento muitas vezes é diferente; a absorção de um único foton de radiação UV ou visível por uma molécula é suficiente para levar a mesma a uma situação equivalente a uma temperatura de alguns milhares de graus. Devido a tal fato, muitas reações fotoquímicas não tem  $E_a$  aparente e também praticamente não são afetadas pela temperatura, pois não há muita diferença em se mudar algumas dezenas ou centenas de graus em um sistema que já se encontra a milhares de Kelvin, pois em tal temperatura a passagem por qualquer barreira potencial é bastante facilitada.

Os tratamentos cinéticos realizados por S. Arrhenius no final do século passado levaram a uma equação empírica que relaciona a temperatura e a velocidade de uma dada reação química; tal equação permite o cálculo da energia de ativação e do chamado "fator de frequência" para a reação. A  $E_a$  pode ser relacionada com  $\Delta G$ , um fator termodinâmico, enquanto que o fator de frequência é um termo atualmente relacionado à probabilidade de colisões moleculares efetivas, ou seja um fator estatístico. Obviamente, caso uma

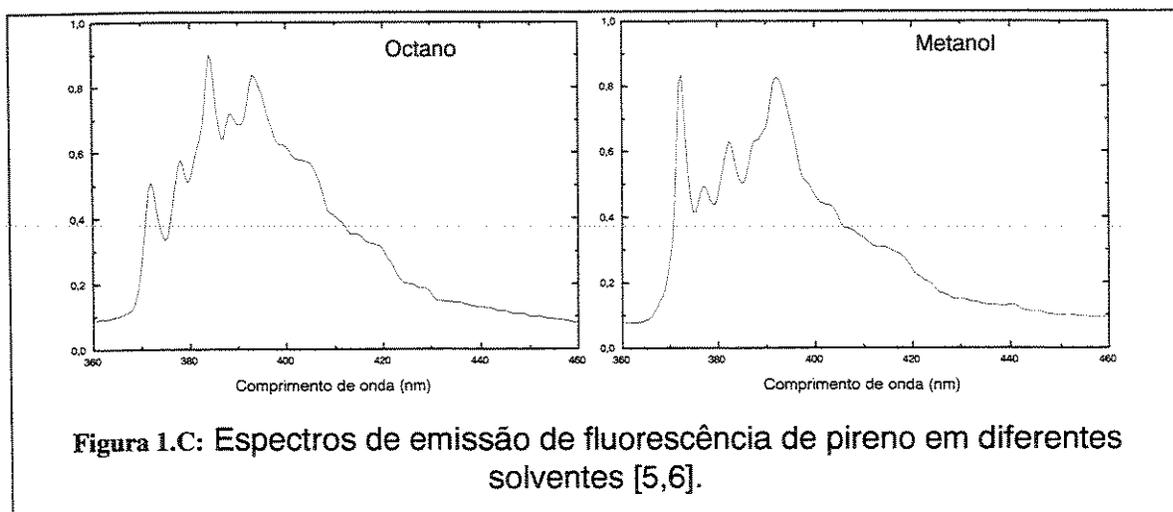
O estudo das energias de ativação de diversos processos é um ramo da físico-química que envolve conceitos termodinâmicos, cinéticos e estatísticos. Normalmente atribui-se à  $E_a$  (que é um conceito termodinâmico) o fato de que mesmo reações altamente exotérmicas tenham velocidades finitas, e em alguns casos, até mesmo extremamente lentas. A energia de ativação está intimamente relacionada à teoria dos estados de

determinada reação tenha sua velocidade independente da temperatura sua  $E_a$  será nula.

Conforme será observado nos resultados aqui apresentados, existe uma forte dependência da velocidade de fotodecomposição com a temperatura do meio, indicando que a fotoreação sofre grande influência da matriz, permitindo assim que se calcule a energia de ativação aparente do processo, bem como que se façam algumas inferências a respeito de distribuição de sítios e volumes livres na matriz polimérica

### 1.5. Sondas luminescentes [4,5,6,7,8,9,10]

As moléculas luminescentes podem ser utilizadas para a sondagem de propriedades do meio no qual estão inseridas. O princípio dessa sondagem baseia-se em interações específicas entre a sonda e o meio. Como exemplo pode-se citar a benzofenona, uma molécula fortemente fosforescente. O oxigênio molecular é conhecido por ser um supressor particularmente eficiente para a fosforescência da benzofenona. No entanto, é fundamental que o oxigênio tenha a possibilidade de difundir através da matriz que contém a molécula luminescente para que possa haver a desativação. Então, se tomarmos uma matriz polimérica na qual benzofenona foi dispersa, podemos observar indiretamente variações na difusibilidade de gases dessa matriz simplesmente registrando-se espectros de fosforescência do sistema em várias temperaturas; ao se atingir a temperatura onde ocorra alguma relaxação do polímero (a transição vítrea, por exemplo) observar-se-á uma súbita diminuição na intensidade de emissão da benzofenona, ocasionada pelo aumento na velocidade de difusão do oxigênio em temperaturas acima da  $T_g$  [4].



Um outro exemplo, dessa vez com uma molécula fluorescente, é o caso do pireno; essa molécula possui o espectro de fluorescência estruturado sendo

que a relação entre as intensidades de suas várias bandas é uma função da polaridade do meio. Assim, o espectro de fluorescência de pireno pode ser utilizado para se determinar a polaridade de um meio, ou, em um experimento mais sofisticado, para se sondar a polaridade de micro-ambientes de uma matriz rígida na qual pireno está disperso [5,6] (figura 1.c).

A molécula de antraceno, também fortemente fluorescente, pode ser usada como sonda para modificações de propriedades em polímeros; nesse caso o espectro estruturado de fluorescência do antraceno terá sua intensidade integrada e as relações de intensidades entre as bandas fortemente alteradas pelas propriedades da matriz. Essa característica do antraceno e a alta sensibilidade da fluorimetria tornam possível a sondagem de processos de relaxação de polímeros em temperaturas bastante baixas [11,12,13,14].

Na verdade, a utilização de moléculas luminescentes para o estudo fotofísico de sistemas poliméricos não se constitui apenas em uma alternativa aos métodos já considerados clássicos, como calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria, relaxações dielétricas, depolarização térmica de corrente, etc...; a espectroscopia de luminescência possui, como os demais métodos, características e técnicas próprias e, portanto, é capaz de fornecer dados únicos e complementares aos outros métodos, permitindo o estudo de propriedades inacessíveis pelos demais [11-14].

Como exemplo de propriedades de polímeros que podem ser inferidas através do estudo com sondas luminescentes temos: alterações de volumes livres, microviscosidades, difusibilidades, determinação do tamanho exato de segmentos "móveis" em uma cadeia, acoplamentos vibracionais da matriz, compatibilidades entre os componentes de uma blenda, etc... [11-14].

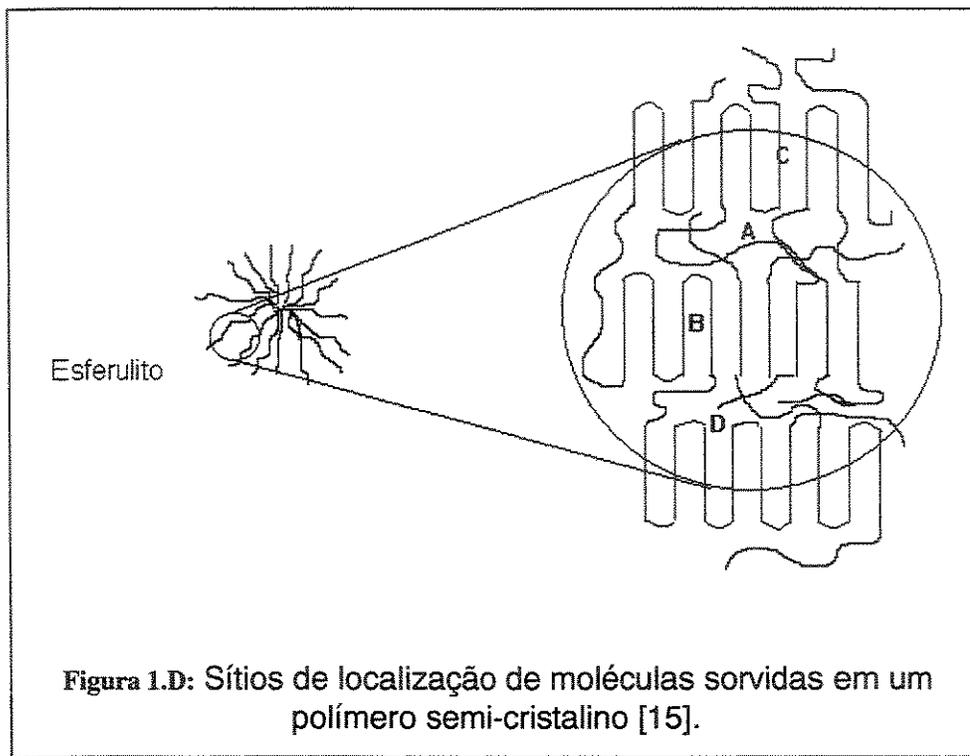
### **1.5.1. Sítios de localização das sondas em matrizes poliméricas [15]**

Quando uma molécula é dispersada em um polímero semi-cristalino, a mesma pode ocupar, em princípio, quatro sítios de sorção diferentes (figura 1.d):

- (A). fase amorfa,
- (B). interior dos cristais,
- (C). superfície lateral dos cristais,
- (D). superfície "dobrada" (folded) dos cristais.

Desses possíveis sítios, somente em (A) e (C) são experimentalmente observadas sorções; medidas de relaxação dielétrica de hidrocarbonetos aromáticos bromados sorvidos em polietileno provaram que as sondas definitivamente não estão inseridas no interior dos cristais, a aquisição de difratogramas de R-X de filmes daquele polímero puro e com antraceno dissolvido confirma que a sonda não está localizada nos cristais. Quanto ao sítio

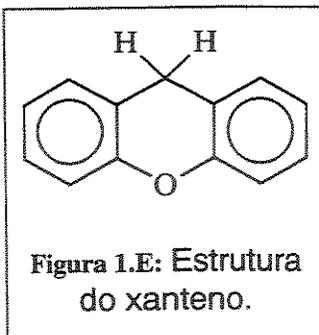
(D), a grande rugosidade local dificulta a inserção das sondas, tornando-o uma possibilidade remota de localização.



Na verdade, após os trabalhos de Coltro [16] pode-se considerar mais uma espécie de sítio de localização em polímeros semicristalinos: a região do filme próxima à superfície. Os filmes de polietileno preparados por fusão sofrem um gradiente de temperatura durante o resfriamento; esse processo faz com que a região superficial seja menos cristalina que o interior do filme [17]. Assim, quando se realiza a dopagem daqueles filmes através da sorção de vapores da molécula sonda, serão observadas propriedades relacionadas aos sítios de sorção superficiais as quais são diferentes do “bulk” polimérico.

### 1.6. Os corantes xantênicos

Os corantes xantênicos são provavelmente a mais antiga e mais comumente usada classe de corantes sintéticos. Sua classe inclui os fluorenos ou amino-xantenos, os rodóis ou aminohidroxi-xantenos e as fluoronas ou hidroxi-xantenos. Toda esta classe de corantes tem como estrutura base o heterociclo XANTENO, cuja estrutura é mostrada na figura 1.e.



Quando em solução, os corantes xantênicos podem se apresentar sob diversas formas de equilíbrio ácido-base, dependendo do pH do meio; as formas de equilíbrio para a Fluoresceína são mostradas na figura 1.f.

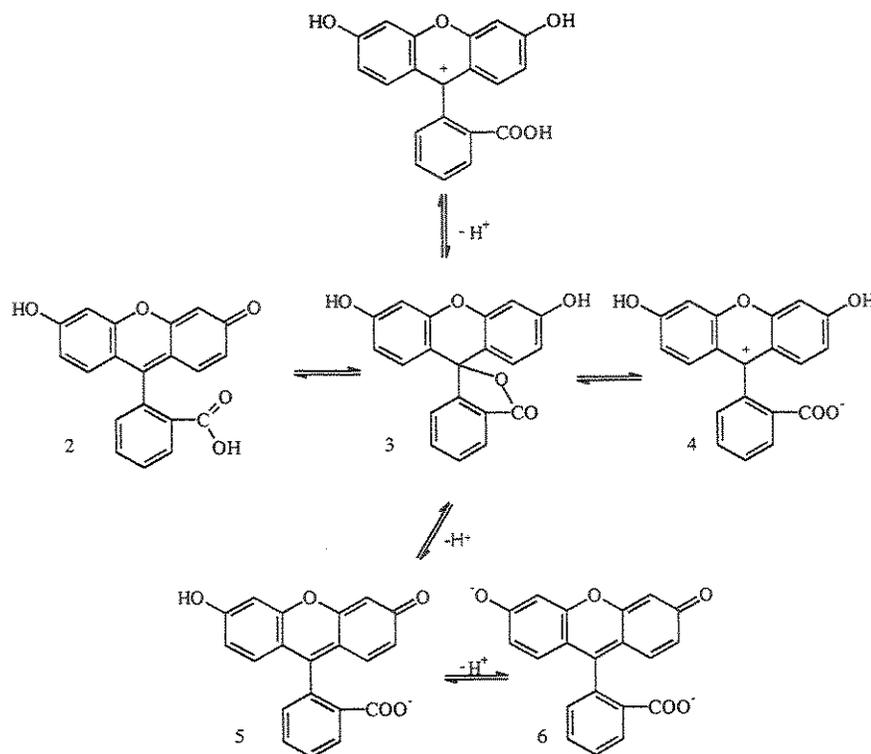
O rendimento quântico de emissão e também o perfil espectral são funções das concentrações relativas das formas de equilíbrio ácido base; dessa maneira, a Fluoresceína (e também alguns de seus derivados) tem sido utilizada como indicador de pH no interior de células, vesículas e sistemas de interesse bioquímico.

Os espectros eletrônicos de absorção e de emissão dos corantes xantênicos são fortemente dependentes do solvente. Em condições nas quais somente o diânion da Fluoresceína está presente na solução, o  $\lambda_{\text{max}}$  de absorção passa de 484nm (em solução de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) para 520nm (em DMSO); enquanto que o  $\lambda_{\text{max}}$  de emissão passa de 500nm para 550nm. O rendimento quântico de emissão ( $\Phi$ ) muda seu valor de 1 para aproximadamente 0,6, enquanto que o tempo de vida radiativo aparentemente não se altera.

O deslocamento do máximo de absorção para menores comprimentos de onda com o aumento da capacidade do solvente de fazer pontes de hidrogênio indica que o estado eletrônico fundamental dos xantenos é mais estabilizado por pontes de hidrogênio do que o estado eletrônico excitado. De forma similar aos fenóis, os xantenos são ácidos mais fortes no estado eletrônico excitado do que no estado fundamental.

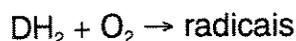
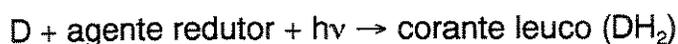
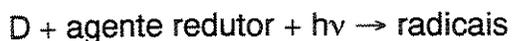
A emissão dos xantenos pode ser eficientemente desativada pelo aumento da concentração; assim, em concentrações acima de  $\approx 10^{-3}\text{M}$  a fluorescência verde-amarelada da Fluoresceína dá lugar à uma emissão alaranjada, devido principalmente à efeitos de filtro interno, e também ao desdobramento excitônico dos dímeros que se formam com o aumento da concentração do corante [18].

O interesse pela fotoquímica de corantes xantênicos é bastante grande devido principalmente ao potencial tecnológico de sistemas com matrizes sólidas coradas por xantenos, além, é claro, do uso dessas substâncias em metodologias analíticas de aplicação em química e bioquímica como: imunensaio de fluorescência, imunensaio de depolarização de fluorescência, etc...



**Figura 1.F:** Formas de dissociação da Fluoresceína: (1) catiônica; (2) quinonóide; (3) lactônica; (4) zwitteriônica ou anfo-íon; (5) monoaniônica; (6) dianiônica [37].

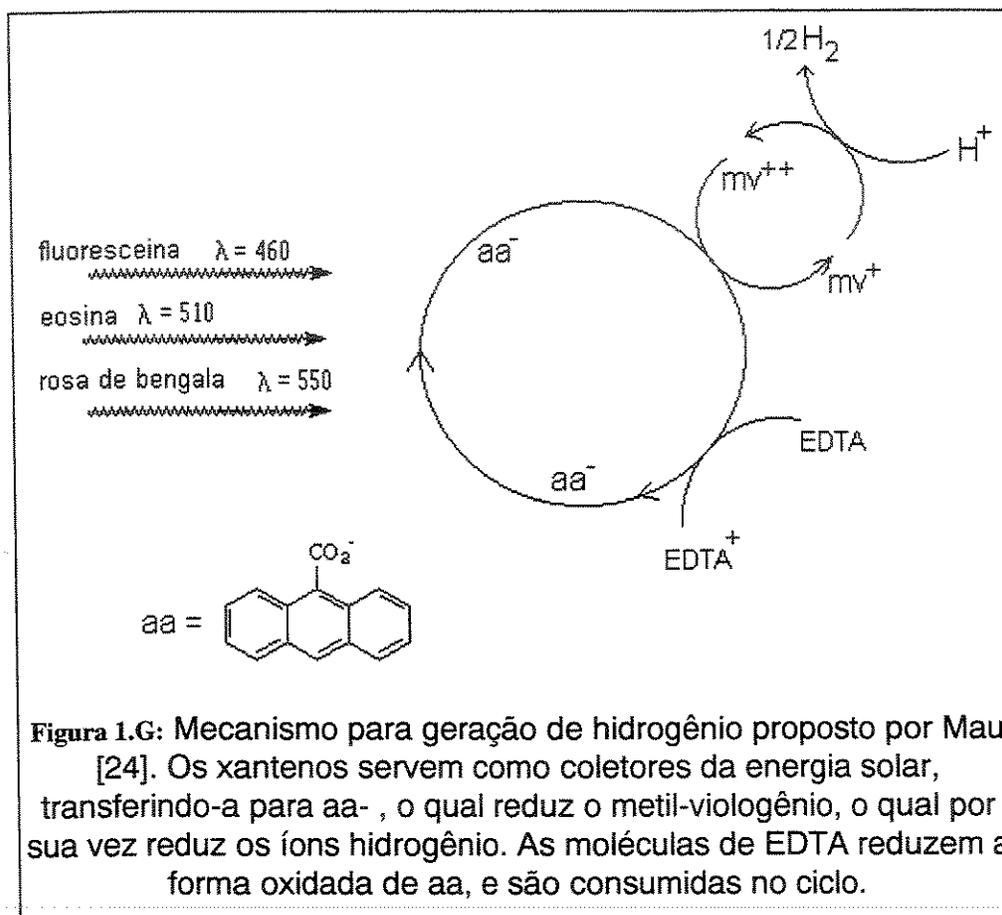
A fotoquímica e fotofísica dos corantes xantênicos envolve processos como: geração de estados excitados seguida de fluorescência e/ou fosforescência, efeitos de solvente e de agregação, desativação dos estados singlete e triplete excitados. E também alguns processos pouco estudados como a fluorescência atrasada e os mecanismos das reações fotoquímicas dos corantes [19]. No último caso, o das reações fotoquímicas, embora haja uma vasta literatura sobre o assunto, os mecanismos e produtos de reação são sempre discutidos de forma vaga. Assim, no caso da eosina, uma substância muito utilizada como fotoiniciador de polimerizações, as fotoreações de redução geralmente são representadas da forma seguinte [20]:



onde D é a molécula original de corante e DH<sub>2</sub> é a forma leuco do corante.

Um exemplo de uma utilização tecnológica dos corantes xantênicos é a produção de hidrogênio gasoso a partir da irradiação com luz solar de uma mistura de Fluoresceína, eosina e Rosa de Bengala [21,22,23,24,25]. Neste

caso existem alguns ciclos de oxidação-redução interligados; nestes ciclos os produtos e reagentes são bem definidos, porém não há detalhes a respeito do mecanismo das reações; em alguns casos sabe-se que o EDTA pode ser substituído por uma forma radicalar semi-reduzida do corante. Em alguns artigos [26,27,28] a reação de fotobranqueamento é descrita de forma geral e propõe-se que a reação passe por um intermediário envolvendo o estado triplete do corante. Observa-se então que, apesar de serem fotoreações muito utilizadas, há poucos aspectos já definitivamente analisados com relação à fotoquímica dos xantenos tanto em solução quanto em matrizes sólidas.



### 1.7. O Poli(álcool vinílico)

O termo poli(álcool vinílico) (PVA), inclui todas as resinas obtidas através da hidrólise ácida ou básica do poli(acetato de vinila) (PVAc), uma vez que o álcool vinílico não existe como monômero no estado livre. As propriedades variam de acordo com a massa molar do polímero de partida. A estrutura molecular do PVA obtida pela hidrólise completa do PVAc pode ser representada por  $[-CH_2CH(OH)-]_n$ . Na hidrólise parcial, quantidades proporcionais de grupos acetato ( $CH_3COO^-$ ) são distribuídas aleatoriamente ao

longo da cadeia, em lugar dos grupos hidroxílicos, dependendo do grau de hidrólise [29].

As propriedades físicas do PVA dependem fortemente das condições de polimerização do PVAc utilizado como precursor, assim como das condições de hidrólise, secagem, etc. Segundo Peppas e Hansen [30], o PVA é semi-cristalino e, geralmente, é obtido o polímero atático, que apresenta um grau de cristalinidade de 20 a 35%, mas depois de submetido a um processo de estiramento ou recozimento acima da  $T_g$ , sua cristalinidade pode aumentar até 55%, especialmente na presença de diluentes como água e etileno glicol. Segundo Hopfinger et al. [31], a temperatura de transição vítrea desse polímero pode variar de 343 a 372K.

### 1.7.1. Propriedades físicas [29]

As propriedades físicas do PVA dependem fortemente do modo pelo qual o polímero foi obtido. As propriedades finais dependerão das condições de preparo do PVAc original, bem como das condições de hidrólise, secagem etc...

Normalmente, o aumento da massa molar da cadeia polimérica ocasiona aumento da viscosidade intrínseca, do poder de adesão, do poder de dispersão e da resistência a solventes em geral (ou uma diminuição da solubilidade); por outro lado, o aumento no grau de hidrólise do plímero causa aumento de solubilidade em solventes polares, especialmente em água, aumento do poder de adesão em superfícies hidrofílicas e diminuição do poder dispersante.

O ponto de fusão dos cristais de PVA varia de acordo com o tamanho e a perfeição dos mesmos, variando entre 220 e 270°C; a determinação exata do ponto de fusão por técnicas convencionais é dificultada pela decomposição térmica do polímero, que pode se iniciar por volta de 150°C. A decomposição térmica do PVA pode ser drasticamente diminuída pela adição de comonômeros, portanto o ponto de fusão do PVA pode ser calculado pela extrapolação de uma curva relacionando

*ponto de fusão versus porcentagem molar de monômero*, como pode ser visto

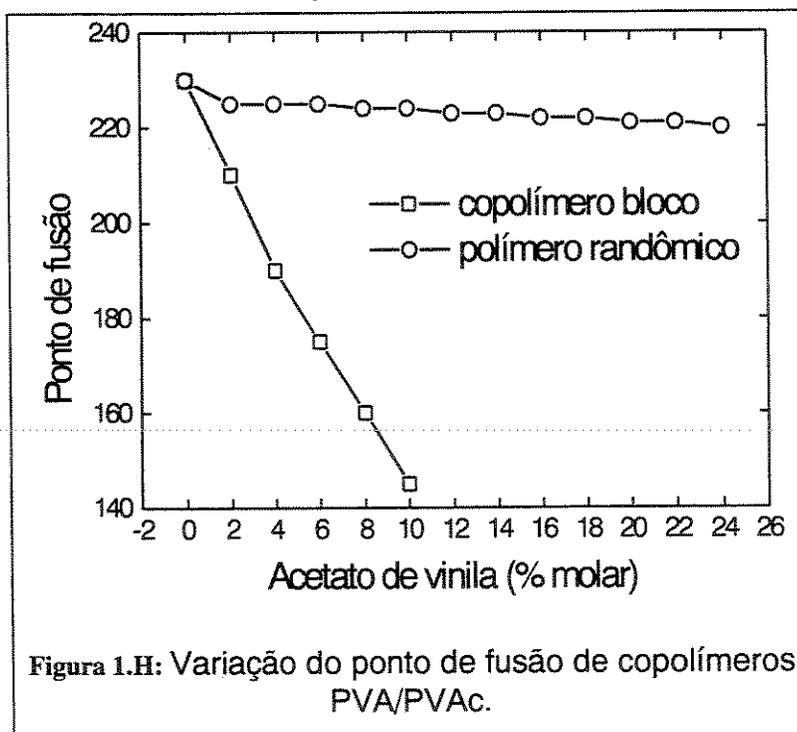


Figura 1.H: Variação do ponto de fusão de copolímeros PVA/PVAc.

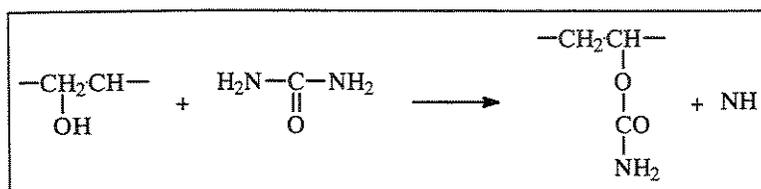
na figura 1.h. Os valores obtidos por extrapolação ficam entre 255 e 267°C, e a entalpia de fusão obtida se situa entre 5 e 9kJ.mol<sup>-1</sup>.

O PVA é um dos poucos polímeros sintéticos altamente solúvel em solventes polares. Além da água o PVA é miscível em etanol, dimetil sulfóxido, acetamida, glicóis, dimetil formamida e outros. Os grupos hidroxila ao longo da cadeia de PVA são os principais responsáveis pela sua solubilidade em água, curiosamente, no entanto, o PVA 100% hidrolisado (ausência total de grupos acetato do PVAc original) somente pode ser solubilizado em água à ebulição, enquanto que polímeros com grau de hidrólise entre 60 e 80% podem ser dissolvidos em água à temperatura ambiente. A razão para este comportamento é o excesso de grupos hidroxila, no PVA 100% hidrolisado, as quais formam fortes pontes de hidrogênio *intramoleculares*, diminuindo assim a interação com o solvente; a presença de uma certa quantidade de grupos acetato, por outro lado, permite que as cadeias se desenovelem, aumentando sua solubilidade.

### 1.7.2. Propriedades químicas

As reações químicas que podem ocorrer com o PVA são similares às reações de álcoois secundários, como:

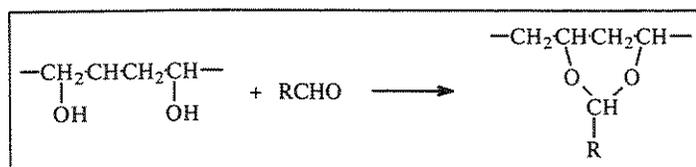
#### Esterificações

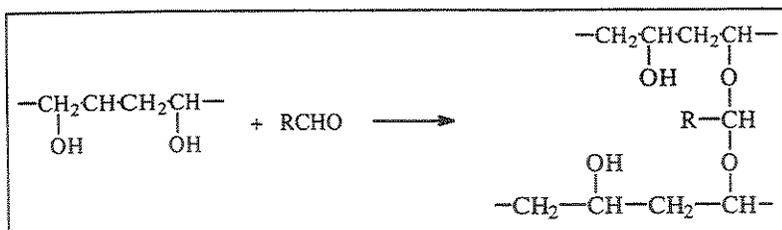


#### Esterificações



#### Acetalizações





A decomposição térmica do PVA na ausência de oxigênio acontece em dois estágios: em aproximadamente 200°C o polímero sofre desidratação, sendo o resíduo composto basicamente de polienos; um aquecimento posterior a 400-500°C pirolisa os polienos, levando à formação de carbono (carvão) e hidrocarbonetos de baixa massa molar.

O PVA é um dos poucos polímeros sintéticos completamente biodegradáveis, caso corretamente tratado com lodo ativado contendo uma cultura adequada de microorganismos. Uma combinação de *Pseudomonas genous* e *Pseudomonas boreopolis*, ambos existentes naturalmente no solo, são geralmente utilizados para a biodegradação dos PVAs.

### 1.8. Introdução ao uso de amplificadores "lock-in" [32,33,34]

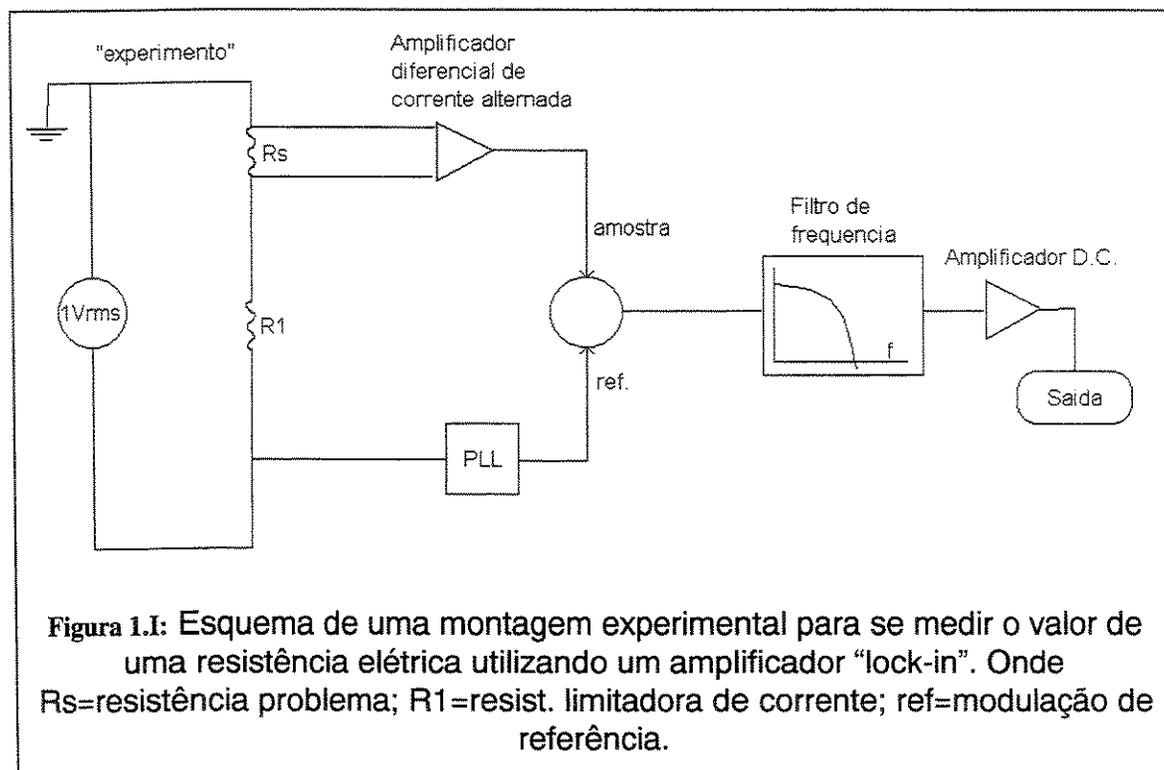
A técnica "lock-in" é utilizada na detecção e quantificação de sinais de pequena intensidade; um amplificador "lock-in" operando em condições ideais é capaz de medir pequenos sinais obscurecidos por ruídos milhares de vezes mais intensos. Essencialmente, um "lock-in" é um filtro eletrônico com largura de banda ajustável e sintonizável à frequência do sinal a ser medido; dessa forma a maioria do ruído indesejável pode ser eficientemente eliminada. Esse filtro é acoplado a um amplificador diferencial, o qual permite ganhos de até 10<sup>9</sup> vezes o sinal original.

As aplicações dos amplificadores "lock-in" incluem detecção de baixos níveis de luz, construção de micro-ohmímetros de precisão, construção de detectores para ressonância paramagnética eletrônica e ressonância magnética nuclear entre outros. Seja qual for a aplicação, a técnica básica de filtragem e amplificação "lock-in" é sempre a mesma: o sinal a ser mensurado deve ser modulado em uma região relativamente pouco intensa do espectro de ruído, o amplificador "lock-in" realiza então a detecção varrendo uma região com largura de banda arbitrariamente estreita, a qual é centrada na frequência de modulação.

Para melhor ilustrar o funcionamento desses amplificadores consideremos um exemplo prático da medida da resistência elétrica de um material qualquer; exige-se no entanto que se dissipe o mínimo de energia na amostra durante a medida. Sabe-se que a resistência tem um valor em torno de 0,1Ω e a corrente está restrita a 1mA; espera-se então uma diferença de potencial em torno de 100nV na resistência. Diferenças de potencial maiores que 100nV são geradas facilmente pelas junções metálicas de soldas em

circuitos eletrônicos ou pelo campo eletromagnético variável das linhas de energia (60Hz), então, realizar a medida da resistência com um multímetro de precisão "comum" torna-se impraticável.

O diagrama da figura 1.i ilustra uma montagem que utiliza o amplificador "lock-in" para a realização da medida. Utiliza-se um gerador de ondas cossenoidais de tensão como fonte de "excitação" para a resistência e também como referência de fase para o amplificador.



Dois sinais são fornecidos ao amplificador: o sinal de referência do gerador de ondas e a diferença de potencial, que também é uma cossenóide variando no tempo, medida na resistência problema.

O sinal de referência seguirá então uma função  $V_r = \cos \omega_t \cdot t$ . Esse sinal de referência modulado passa a ser utilizado pelo "Phase-Lock Loop" (PLL), e o sinal proveniente da amostra seguirá a função  $V_a = V_s \cos(\omega_s t + \Phi)$ .

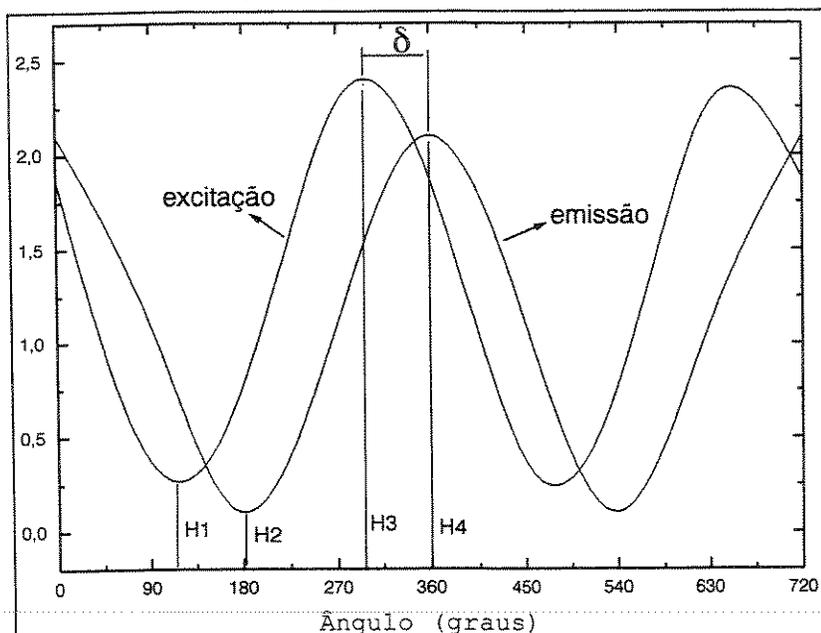
O instrumento realiza então as seguintes operações: o sinal proveniente da amostra é amplificado por um amplificador de corrente alternada de alto ganho; após a amplificação o sinal é multiplicado pela função proveniente do PLL por meio de um detector sensível à fase. Como resultado global das duas operações é obtido o sinal de saída final do amplificador:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{saída}} &= V_s \cdot \cos(w_r t) \cdot \cos(w_s t + \Phi) \\
 &= 1/2 V_s \cdot \cos[(w_r + w_s) \cdot t + \Phi] + \\
 &\quad + 1/2 V_s \cdot \cos[(w_r - w_s) \cdot t + \Phi]
 \end{aligned}$$

Equação 1.6

Percebe-se, pelas equações anteriores, que o sinal de saída será máximo quando a "excitação" do sistema estiver em fase ( $\Phi=0$ ) com a referência, e virtualmente zero quando a fase for de  $90^\circ$ . Na verdade, o sinal de saída será proporcional ao cosseno do ângulo de fase, e será, portanto, maximizado quando tal ângulo tiver valor zero\*.

A vantagem em se utilizar um "lock-in" para medidas de sinais ruidosos pode agora ser compreendida considerando-se que sinais modulados à mesma frequência da referência são fortemente amplificados, enquanto que ruídos (que geralmente têm frequência aleatória) apresentam sinal médio igual a zero após o processamento do amplificador. Assim, medidas como a proposta nos parágrafos anteriores podem ser realizadas com relativa facilidade utilizando-se a técnica de amplificação "lock-in".



**Figura 1.J:** Variações dos sinais de excitação e de emissão da amostra em função do ângulo do detector e as definições de fase relativa e modulação relativa.

Alguns modelos de amplificadores, chamados "dual-phase" ou amplificadores de dois canais, permitem medições simultâneas tanto da amplitude quanto da fase relativa do sinal; tais sistemas têm uma aplicação especialmente importante em espectroscopia de luminescência: além da aquisição de espectros de emissão, tornam também possível a medida do

tempo de vida das espécies luminescentes.

\* Todas as equações foram descritas como funções cossenoides mas, na verdade, senos podem ser utilizados com a mesma facilidade e os amplificadores "lock-in" em geral apresentam saídas para ambas as funções simultaneamente.

Quando um conjunto de moléculas luminescentes é excitado eletronicamente através da absorção de radiação eletromagnética, a qual é modulada de forma senoidal (ou cossenoidal), a emissão de luminescência da amostra será também modulada senoidalmente e terá a mesma frequência da excitação, no entanto, a emissão será defasada (atrasada) de um certo ângulo ( $\Phi$ ) em relação à fase de excitação. Tal defasagem está, obviamente, relacionada ao atraso da emissão ocasionado pelo tempo de vida finito das moléculas excitadas; esse processo está representado na figura 1.j.

A quantificação do tempo de vida de uma determinada espécie luminescente pode então ser feita de duas maneiras:

- (A). medida do atraso de fase,
- (B). medida da modulação relativa.

Na figura 1.j a diferença de fase está representada por  $\delta$ , e a modulação relativa ( $D$ ) é definida como:

$$D = \frac{\text{modulacao de fluorescencia}}{\text{modulacao de excitacao}} \quad \text{Equação 1.7}$$

$$\text{modulacao de fluorescencia} = \frac{(H4 - H2)}{(H4 + H2)} \quad \text{Equação 1.8}$$

$$\text{modulacao de excitacao} = \frac{(H3 - H1)}{(H3 + H1)} \quad \text{Equação 1.9}$$

No caso da diferença de fases, o tempo de vida da molécula está relacionado ao atraso de fase por:

$$\text{tg } \delta = \omega \tau \quad \text{Equação 1.10}$$

onde  $\omega$  é a frequência e  $\tau$  é o tempo de vida.

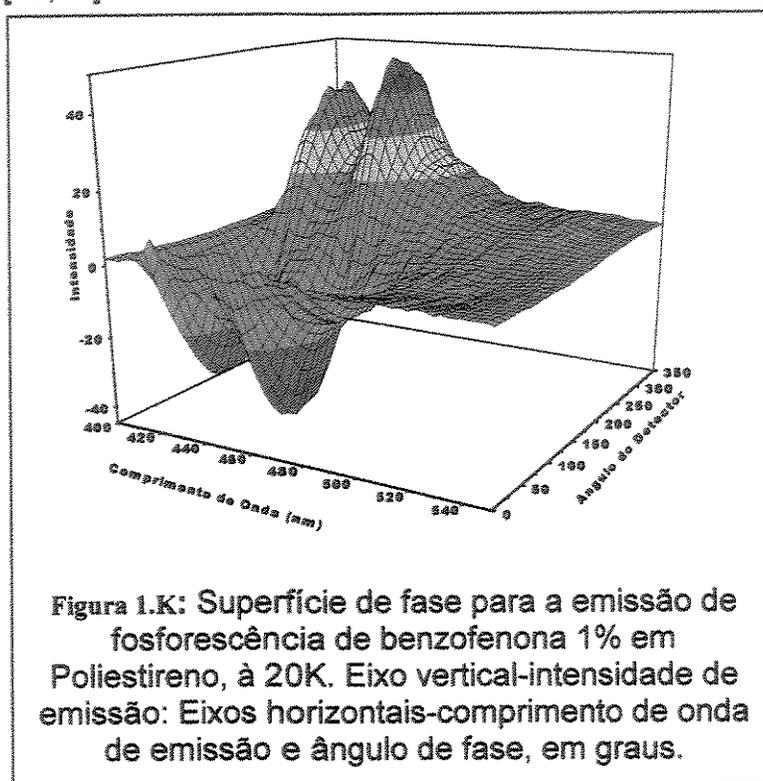
Para medidas de modulação relativa temos:

$$D = \cos \delta = \left(1 + W^2 \tau^2\right)^{-1/2} \quad \text{Equação 1.11}$$

É possível então, calcular o tempo de vida de luminescência de uma espécie simplesmente pela medida do ângulo de fase de um único ponto do espectro modulado de emissão da mesma.

Existe, no entanto, um método mais trabalhoso mas que fornece resultados mais acurados e permite análises de dados inacessíveis pelo método anterior. Tal método consiste em se varrer todo o espectro de emissão da amostra, porém, em cada comprimento de onda realiza-se a aquisição de  $N$  pontos, cada um obtido em uma determinada fase pré escolhida para o detector.

Após a aquisição realiza-se uma regressão senoidal para cada comprimento de onda, obtendo-se assim uma superfície intensidade versus comprimento de onda versus fase; tal superfície permite que se construa um gráfico de distribuição de tempos de vida versus comprimento de onda. Um dos amplificadores instalados no espectrofluorímetro de nosso laboratório está adaptado para realizar esse tipo de aquisição, porém o instrumento pode atingir somente tempos de vida da ordem de microsegundos [32,36].



Na figura 1.k pode-se observar a superfície obtida através do procedimento descrito. A amostra analisada foi um filme de poliestireno contendo 1% de benzofenona. No caso apresentado a emissão observada é a fosforescência da benzofenona em baixas temperaturas. Detalhes do experimento podem ser obtidos na referência [35].

### **1.9. Objetivos gerais**

Em virtude da grande utilização dos sistemas xantenos/polímeros, propõe-se como linha geral de pesquisa desse projeto, o estudo da fotodegradação de xantenos em matrizes de PVA. Tal estudo envolverá principalmente medidas de luminescência e controles de potência de irradiação e temperatura das amostras, como:

- desenvolvimento da metodologia de preparação das amostras, e preparo efetivo das mesmas.

- adaptação da instrumentação e da metodologia experimental para a aquisição adequada de dados.

- aquisição dos espectros de absorção, emissão e de excitação das amostras.

- fluorimetria e espectrometria em estado estacionário com variação de temperatura.

- acompanhamento, por meio de fluorimetria, das cinéticas de fotobranqueamento das amostras quando irradiadas com lâmpadas de arco de mercúrio e arco de alta pressão de xenônio.

- cálculos das taxas de velocidade de fotodecomposição, energias de ativação aparentes, rendimento quântico de fotodecomposição, e temperaturas de relaxação das amostras preparadas.

- contribuir para a elucidação dos mecanismos de fotodegradação dos corantes xantênicos.

## PARTE EXPERIMENTAL

A fim de tornar a leitura mais simples e facilitar o entendimento, a parte experimental foi dividida em duas. Uma primeira parte, denominada *Materiais e métodos*, descreve quais substâncias foram utilizadas, seus métodos de purificação, como foram preparadas as amostras e como foram adquiridos os dados. Na segunda parte, chamada *Instrumentação*, está descrita a construção, interfaceamento e alguns testes do espectrofluorímetro, bem como alguns programas escritos em Visual Basic e Quick Basic. Estão também descritos outros ensaios experimentais e programas que foram implementados durante a realização do trabalho, mesmo que não tenham sido utilizados sistematicamente na presente tese.

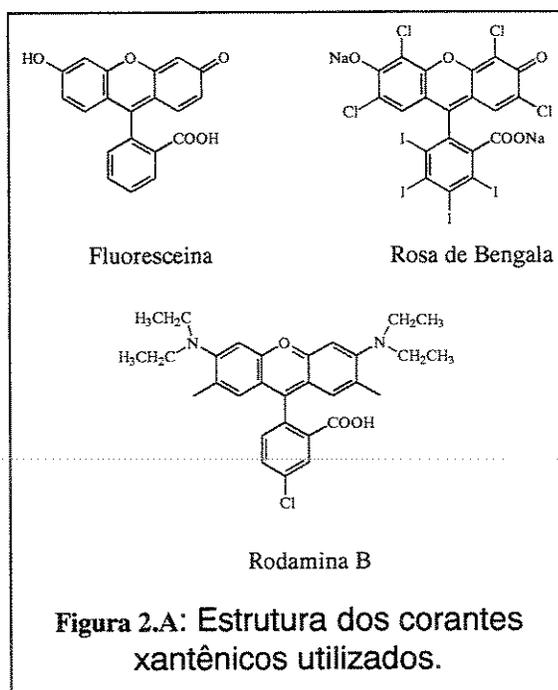
## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

#### 2.1.1. Substâncias utilizadas

Foram utilizados os corantes Rodamina B, Rosa de Bengala e Fluoresceína, todos Aldrich Chemical Co. para microscopia. Todos os corantes foram purificados através de recristalização à partir de solução etanólica; os cristais foram, posteriormente, secos ao ar e armazenados em local seco e escuro. As estruturas destes corantes estão mostradas na figura 2.a.

Foram utilizados também os hidrocarbonetos aromáticos condensados: pireno e 3,10-difenilantraceno (DFA) (figura 2.b), ambos Aldrich Chemical Co., com 95% de pureza, os quais foram recristalizados duas vezes a partir da solução saturada à quente, utilizando-se dicloroetano como solvente.



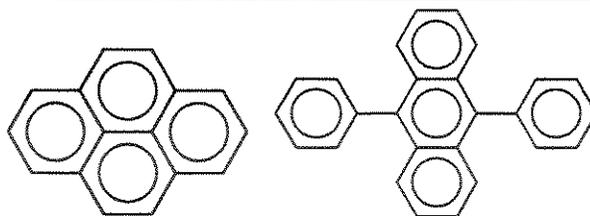
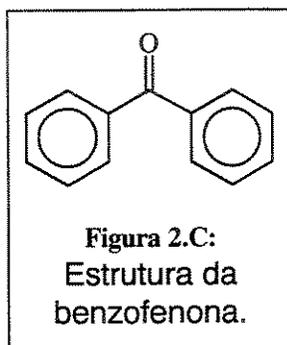


Figura 2.B: Estruturas do pireno (esquerda.) e do DFA (direita).

Além das substâncias já citadas foram utilizadas também:

- 2-aminoetanotiol.HCl (TIOL), Aldrich Chemical Co., com 98% de pureza, foi utilizado sem nenhum tratamento prévio.
- Benzofenona (BZ), Carlo Erba 99% de pureza (figura 2.c).



A BZ foi recristalizada duas vezes a partir de solução etanólica saturada à quente.

- Cloreto de térbio (TB), Aldrich Chemical Co., com 99,5% de pureza, foi utilizado sem tratamento prévio.
- Dicromato de potássio

O dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) foi recristalizado duas vezes à partir de uma solução aquosa saturada do sal; a solução, saturada à quente, foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Em seguida os cristais foram filtrados e reutilizados para a obtenção de uma nova solução saturada, a qual foi também resfriada e filtrada. Os cristais assim obtidos foram secos à  $120^\circ C$  e armazenados em um frasco fechado.

- Dietilenotriamina

A dietilenotriamina (DTT) Aldrich Chemical Co., com 95% (figura 2.d), foi utilizada sem nenhum pré-tratamento.

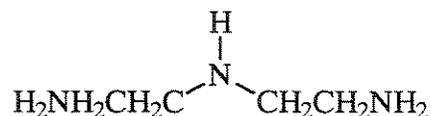
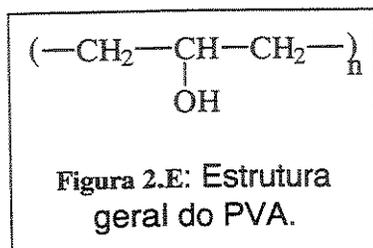


Figura 2.D: Estrutura da  
dietilenotriamina.

Os polímeros utilizados foram:

Poli (álcool vinílico) (PVA) (figura 2.e),  $M_m=124000-186000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PVA-124), 87% hidrolisado e  $M_m=115000 \text{ g.mol}^{-1}$  (PVA-115), 100% hidrolisado; Aldrich Chemical Co; os polímeros foram utilizados sem purificação.



### 2.1.2. Preparação das amostras de polímeros na forma de filmes

#### 2.1.2.1. Filmes de PVA puros e corados

Os filmes de PVA foram preparados à partir da evaporação de uma solução aquosa do polímero: 0,3300g de PVA foram colocados em uma placa de Petri (10cm de diâmetro), 20mL de água destilada e 20mL de etanol foram adicionados à placa e, após aproximadamente 1h à temperatura ambiente, o polímero estava completamente dissolvido. A mistura de solventes foi, então, evaporada em uma estufa à 55°C. A evaporação completa do solvente levou aproximadamente 8 horas, obtendo-se assim um filme com boa qualidade óptica e sem bolhas, espessura entre 58 e 62µm e densidade 1,176g/mL (PVA 124.000).

Para o caso de filmes de PVA corados repetiu-se o procedimento acima descrito e adicionou-se um volume adequado de uma solução estoque (etanólica ou aquosa) do corante desejado, a fim de se obter a concentração final desejada. O mesmo é feito com relação à adição de dicromato de potássio.

#### 2.1.2.2. Filmes de PVA com DTT

Foram testados diversos procedimentos para a preparação das amostras contendo DTT, entre eles a adição da amina à solução de PVA/FL, ou sua adição posterior ao filme de PVA já corado com FL ou RB. Em todos os casos parte da DTT foi perdida por evaporação, impossibilitando a sua quantificação e reprodutibilidade de sua concentração na amostra do filme final.

A fim de se obter reprodutibilidade na concentração final de DTT e evitar sua evaporação devido à baixa pressão no interior do criostato, o procedimento adotado para a produção das amostras com DTT foi o seguinte:

Pequenas fitas de filmes de PVA/FL pesando 0,0030g foram inseridas em um tubo de vidro com 3mm de diâmetro interno e 5-6cm de comprimento. Com uma micropipeta adicionou-se 3,84 $\mu$ L de uma solução etanólica 1:10 de DTT; os tubos foram então refrigerados com nitrogênio líquido e selados com um maçarico. Finalmente os tubos selados foram levados à estufa (130°C) por 12 horas a fim de se homogeneizar as amostras. A concentração final de DTT nos filmes foi de 1mol.L<sup>-1</sup>.

#### **2.1.2.3.Filmes de PVA contendo TIOL**

Foram preparadas amostras de PVA 124 coradas com FL 0,1% (3.10<sup>-3</sup>M) e TIOL 3.10<sup>-2</sup>M, e também PVA 124 corado com RB 0,1% (1.10<sup>-3</sup>M) e TIOL 3.10<sup>-2</sup>M.

Após a total dissolução do polímero em etanol à 40°C, adiciona-se volumes adequados de soluções estoque etanólicas do corante xantênico e do TIOL de maneira a se obter as concentrações finais desejadas de corante e TIOL no filme polimérico seco.

A fim de se verificar a possibilidade de evaporação ou sublimação do TIOL durante o processo de aquecimento das amostras, e a conseqüente modificação da concentração final de TIOL nos filmes preparados, foram adicionados 0,5000g de TIOL a uma placa de Petri seca, a placa foi submetida ao mesmo processo de aquecimento das amostras. Nenhuma perda de massa significativa de TIOL foi observada durante este tratamento.

#### **2.1.2.4.Amostras de soluções etanólicas contendo corantes xantênicos, TIOL, DTT, ou dicromato**

As amostras de corantes dissolvidos em etanol que foram submetidas a experimentos de fotodecomposição foram preparadas a partir da mistura de volumes conhecidos de soluções estoque etanólicas de FL, RB, TIOL, DTT e de uma solução estoque etanol/água 9/1 de dicromato. 10 $\mu$ L da amostra são adicionados em um tubo de vidro de 3mm de diâmetro, a amostra é resfriada em nitrogênio líquido e o tubo é selado com um maçarico. As amostras são armazenadas em local escuro e refrigerado.

#### **2.1.2.5.Amostras preparadas em solução contendo TIOL, TB ou BZ**

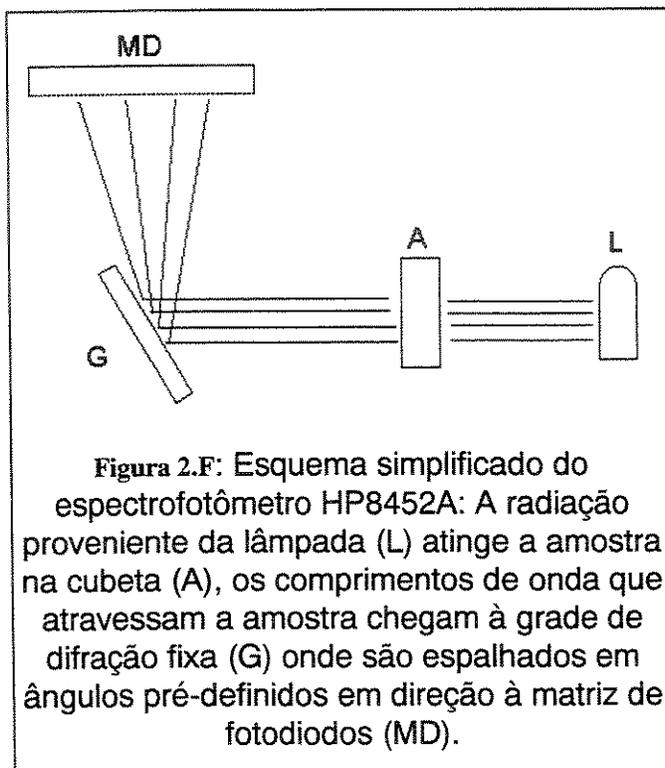
Além dos testes realizados com amostras de TIOL em filmes de PVA foram também preparadas algumas amostras em solução etanólica ou aquosa; as amostras de FL, TB, BZ e TIOL em solução foram preparadas pela simples mistura de volumes adequados de soluções estoque das referidas substâncias.

Todas as amostras preparadas, tanto os filmes quanto as soluções, são armazenadas em local escuro e refrigerado até o momento de sua utilização.

## 2.2. Métodos de análise

### 2.2.1. Espectroscopia eletrônica de absorção UV/Vis

Os espectros eletrônicos de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro UV/Vis HP 8542A, com detetor de arranjo de diodos e sem partes móveis, cujo esquema óptico está mostrado na figura 2.f. O porta amostras adaptado para a utilização de filmes poliméricos consistiu de uma "cubeta" de alumínio com dimensões 10x10x50mm com janelas vazadas, conforme o esquema da figura 2.g.



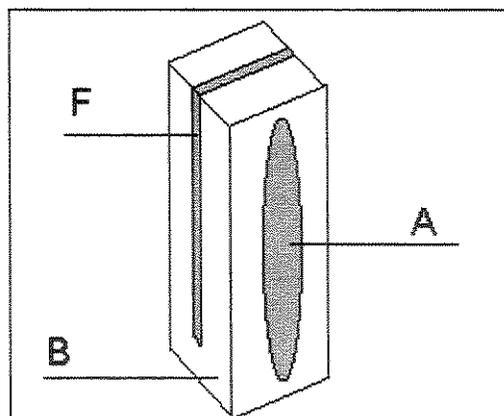
Por trabalhar com um único feixe de luz, este instrumento exige que se obtenha um branco do ar ou de um filme polimérico sem corante antes de se obter os espectros de absorção das amostras. Os espectros são obtidos com tempo de integração de 1 segundo e armazenados na forma de arquivos ASCII, de forma que podem ser manipulados utilizando-se qualquer programa gráfico.

### 2.2.2. Acompanhamento da fotodecomposição através da absorvância

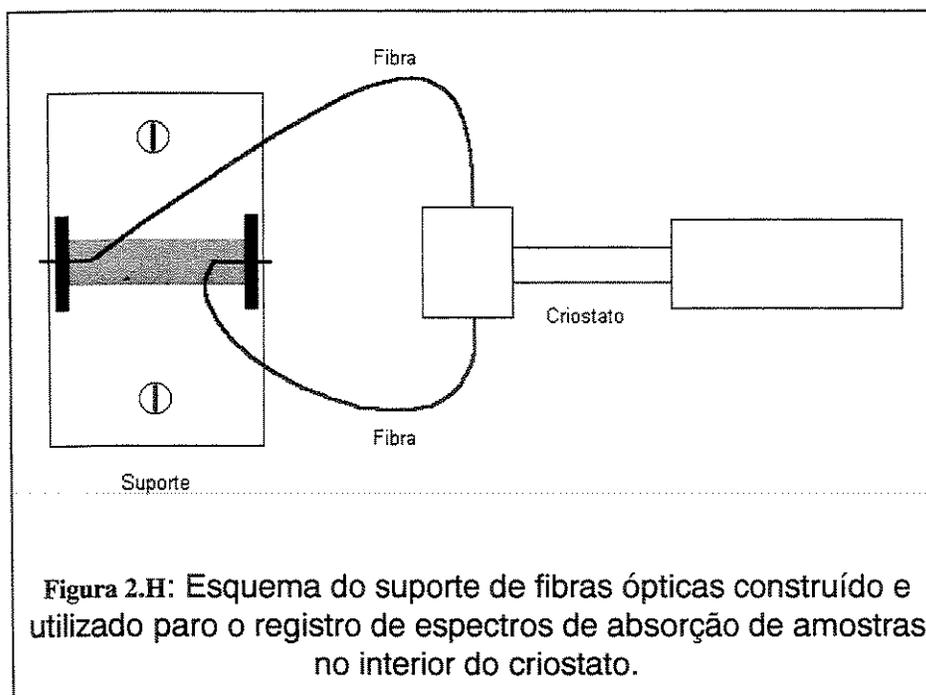
A fim de se realizar o acompanhamento da fotodecomposição das amostras utilizando-se a variação da absorvância das mesmas, ao invés da emissão, foi construído um adaptador de fibras ópticas para acoplar a cabeça expansora do criostato ao espectrofotômetro. Um esquema da adaptação pode ser visto na figura 2.h.

O suporte de alumínio foi parafusado no interior do espectrofotômetro, de forma que a emissão da lâmpada do fotômetro pudesse ser focalizada na entrada da fibra óptica da esquerda. A luz é então conduzida até a amostra no interior do criostato; a radiação transmitida pela amostra entra na outra fibra e é conduzida de volta até a fenda de entrada do detetor do fotômetro. Assim pode-se obter espectros de absorção de amostras que estejam fora do compartimento do espectrofotômetro.

As janelas de quartzo do criostato foram substituídas por lâminas de alumínio nas quais a extremidade das fibras pode ser ajustada. A idéia original de utilizar o criostato selado à vácuo, como normalmente se faz, foi impossibilitada devido a vazamentos de ar no encaixe das



**Figura 2.G:** Porta amostras para filmes poliméricos: o porta amostras consiste de um bloco de alumínio (B) nas dimensões de uma cubeta; o bloco é vazado em uma das direções (A), e a amostra (filme polimérico) é inserida na fenda (F).



**Figura 2.H:** Esquema do suporte de fibras ópticas construído e utilizado para o registro de espectros de absorção de amostras no interior do criostato.

fibras ópticas, de forma que os experimentos de fotodecomposição acompanhados por absorbância foram realizados em presença de ar.

Os experimentos de acompanhamento das foto-decomposições por espectroscopia eletrônica de absorção com a aparelhagem descrita acima foram feitos com amostras de PVA/FL 0,1% e 1%.

### **2.2.3. Espectros de emissão em estado foto-estacionário**

Os espectros de emissão e/ou excitação dos filmes corados com os corantes xantênicos foram obtidos em três espectrofluorímetros diferentes, dependendo do tipo de medida que se desejava: dois deles são instrumentos compostos por módulos, enquanto que o terceiro deles é um aparelho comercial. Os espectrofluorímetros modulares, cuja montagem e acoplamentos ópticos e eletro-eletrônicos foram realizados como parte deste projeto de tese, permitem a aquisição de espectros de excitação, emissão, acompanhamento de espectros de emissão em função da temperatura (15 a 415K), acompanhamento da variação de intensidades de emissão em função do tempo ou da temperatura, e o tratamento térmico de amostras previamente a sua utilização ou durante as medidas. O esquema desses fluorímetros é descrito no item 2.8 e na referência [36], enquanto que o do instrumento comercial, o espectrofluorímetro pulsado PTI-LS100, é descrito à seguir.

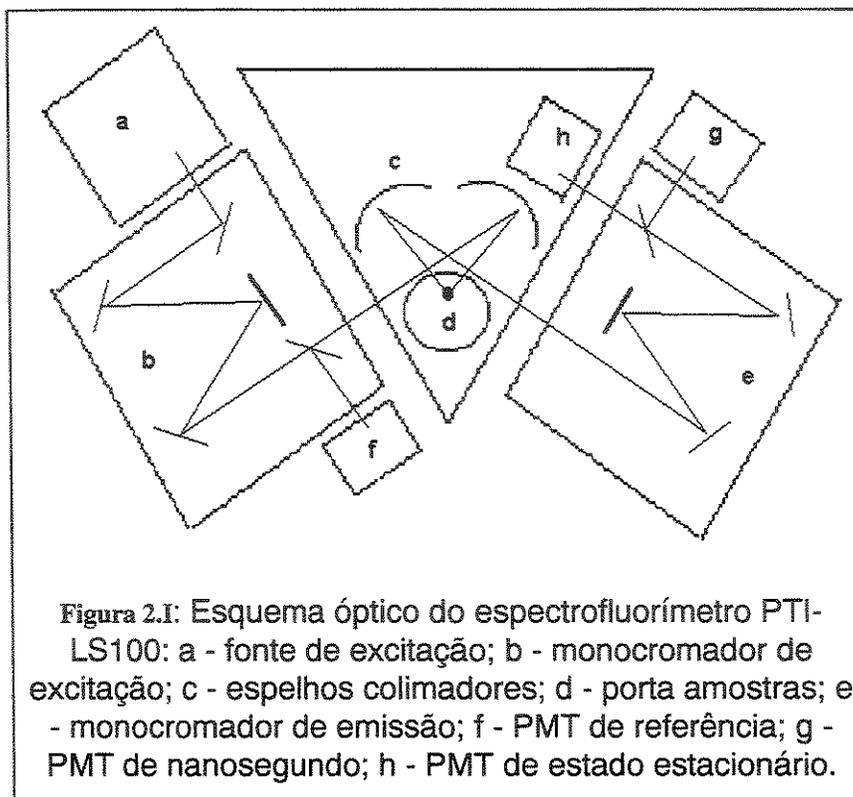
O espectrofluorímetro PTI-LS100 é um instrumento capaz de registrar espectros de emissão e excitação em estado foto-estacionário, tanto de fluorescência quanto de fosforescência; além das curvas de decaimento de fluorescência e de fosforescência numa faixa temporal de 1ns até 5 segundos. Os registros podem ser obtidos à temperatura ambiente ou em 77K (utilizando um frasco de Dewar contendo N<sub>2</sub> líquido). O instrumento ainda é capaz de realizar espectros resolvidos no tempo, espectros síncronos e curvas de quimioluminescência. Quando operando em condições foto-estacionárias, este instrumento se utiliza de uma fonte de excitação que é uma lâmpada de xenônio, permitindo desta forma a obtenção de espectros de excitação e de emissão.

Este espectrofluorímetro foi utilizado para se registrar alguns espectros de emissão e excitação à temperatura ambiente (20°C), para comparação com os espectros obtidos nos fluorímetros modulares, e foi utilizado mais sistematicamente para determinar as curvas de decaimento de fluorescência e fosforescência dos corantes nas diversas amostras.

### **2.2.4. Curvas de decaimento de emissão**

#### ***2.2.4.1. Curvas de decaimento de fluorescência***

As curvas de decaimento de fluorescência dos filmes corados com xantenos foram obtidas no espectrofluorímetro PTI-LS100, utilizando um sistema estroboscópico para a detecção do sinal de emissão transiente. O esquema óptico deste fluorímetro está apresentado na figura 2.i.



Uma característica importante desse aparelho é que o mesmo não possui nenhuma lente como componente óptico, toda a colimação e focalização da luz é feita por espelhos parabólicos, e dessa maneira o instrumento não apresenta aberrações cromáticas.

O procedimento para aquisição do sinal de emissão transiente pode ser descrito da seguinte forma:

O usuário escolhe o comprimento de onda de excitação e o comprimento de onda de emissão a ser monitorado; escolhe também o intervalo de tempo durante o qual será monitorado o decaimento de emissão (entre  $\approx 10\text{ns}$  até o limite de  $5000\text{ns}$ ) e o número de canais de aquisição.

A resolução temporal será dada pelo quociente do intervalo de tempo pelo número de canais (até um limite mínimo de  $0,2\text{ns}$ ).

A lâmpada de nanosegundo e a fotomultiplicadora (PMT) são então engatilhados de forma que a PMT adquira o sinal da amostra somente após um certo tempo pré-determinado **após** o pulso da lâmpada (este tempo é igual à resolução temporal multiplicada pelo número do canal a ser adquirido).

Dessa forma a “janela temporal de aquisição” é deslocada desde o tempo inicial até o tempo final, sendo adquiridos  $n$  (número de canais) “pontos de intensidade de emissão” neste intervalo.

A curva obtida com o procedimento é o decaimento temporal radiativo da espécie excitada em questão.

No caso dos corantes xantênicos, que são excitados com luz visível ou UV próximo, a lâmpada de nanosegundo é operada com 0,5atm de N<sub>2</sub> 99,995%, sendo utilizados os picos de emissão do N<sub>2</sub> em 358 ou 365nm para excitar as amostras.

O instrumento pode também ser utilizado para aquisição de “espectros de emissão resolvidos no tempo”. Neste caso a janela temporal é mantida fixa em um dado intervalo enquanto faz-se a varredura do espectro de emissão da amostra. Obtêm-se, então, o comportamento espectral da amostra em um certo tempo após a excitação das moléculas.

#### **2.2.4.2. Curvas de decaimento, à 77K, de fosforescência e de fluorescência atrasada**

O aparelho utilizado é também o PTI-LS100; no entanto a fonte de excitação é uma lâmpada pulsada de xenônio, que opera entre 1 e 100Hz.

O procedimento para aquisição de espectros de fosforescência e de fluorescência atrasada é parecido com o de aquisição de espectros resolvidos no tempo citado no item anterior, porém a escala de tempo é da ordem de  $\mu$ s até segundos.

O usuário deve escolher o comprimento de onda de excitação, o intervalo espectral de emissão e os tempos inicial e final de integração do sinal. Os tempos de integração determinam a posição e a “largura” da janela temporal de aquisição.

No caso da aquisição de espectros de fosforescência a janela de aquisição é geralmente posicionada 1ms após o pulso de excitação, de maneira que, quando do início da detecção, o sinal de emissão de *fluorescência* (nanosegundos) já seja praticamente nulo e não interfira no sinal de fosforescência.

Para a aquisição de espectros de *fluorescência* em estado estacionário a opção de tempos de integração é desabilitada, de forma que o sinal é adquirido durante a excitação da amostra, quando a fluorescência ainda é intensa.

No caso de se buscar o registro das curvas de decaimento de fosforescência e decaimento de fluorescência atrasada, se utiliza o mesmo arranjo do item anterior (inclusive a lâmpada de xenônio). O usuário escolhe os comprimentos de onda de excitação e de emissão, o número de canais e o intervalo de aquisição, de uma forma muito similar àquela descrita anteriormente. Porém, no presente caso a escala temporal varia de alguns ms a 5 segundos. Uma observação neste caso é que tanto os espectros quanto as curvas de decaimento de fosforescência e de fluorescência atrasada foram obtidos com a amostra termostaticada a 77K (N<sub>2</sub> líquido), enquanto que os

espectros e curvas de decaimento de fluorescência foram realizados à temperatura ambiente (20°C).

Quando se trabalha com espectroscopia de estado estacionário geralmente não é necessário levar-se em consideração os tempos de resposta e demais características temporais da instrumentação. No entanto, quando a duração do sinal a ser monitorado tem a mesma ordem de duração que as respostas instrumentais, surge toda uma gama de cuidados e necessidades experimentais a serem observadas.

O hipotético registro de uma curva de decaimento radiativo de fluorescência utilizando-se um instrumento ideal envolveria simplesmente a excitação das moléculas por um pulso de luz com amplitude definida e duração "infinitamente estreita" (uma função delta de Dirac). Após a excitação monitora-se o sinal de decaimento ao longo do tempo até que o mesmo atinja níveis de intensidade próximos da linha base original.

O sinal registrado pode então ser ajustado a uma função matemática que, regra geral, deriva de uma modelagem física do sistema em estudo. Porém, uma vez que o pulso de excitação e os tempos de resposta reais do instrumento possuem "larguras de tempo" mensuráveis, o sinal final registrado sofre uma deformação devida à convolução da chamada "função de impulso" com a "função de resposta". O espectrofluorímetro PTI-LS100 registra a função de impulso (uma combinação do pulso de excitação com a resposta instrumental) por meio de uma cubeta contendo uma suspensão coloidal de sílica ou leite, a qual simplesmente espalha a luz de excitação, permitindo que o aparelho meça a resposta instrumental sem o atraso dos tempos de vida radiativos. Após isto o instrumento mede a curva experimental de decaimento da amostra, a qual é a convolução já citada. Para se obter a curva de decaimento "real" deve-se lançar mão de métodos numéricos; no presente caso o software do instrumento utiliza o método de reconvolução de Marquardt.

Um típico registro de aquisição de tempo de vida de fluorescência é mostrado na figura 2.j, na qual se pode observar a função de impulso (em preto) e a resposta experimental da amostra (vermelho).

Após o tratamento numérico obtém-se a função exponencial que descreve o comportamento temporal do sistema em estudo:

$$I = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i}$$

Equação 2.1

onde  $I$  é a intensidade no instante  $t$ ,  $A_i$  é o fator pré-exponencial da componente  $i$  e  $\tau_i$  é o tempo de vida da componente  $i$ .

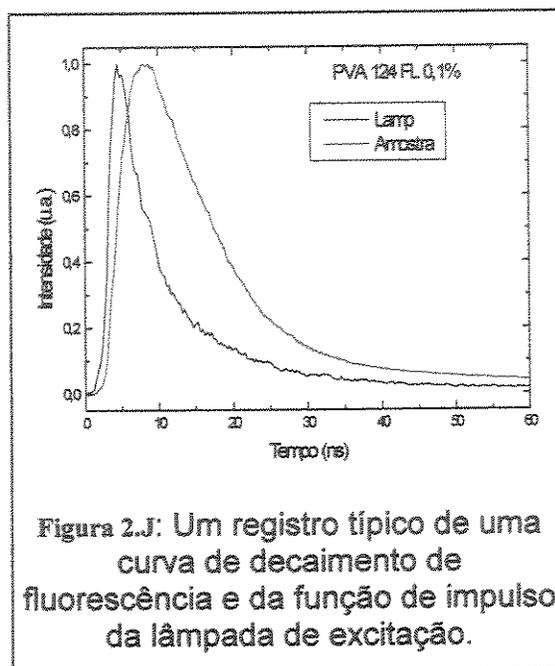


Figura 2.J: Um registro típico de uma curva de decaimento de fluorescência e da função de impulso da lâmpada de excitação.

### 2.2.5. Difratoogramas de raios-X

Visando determinar os graus de cristalinidade das amostras e se os corantes estavam cristalizados na matriz polimérica, utilizou-se a técnica de difração de raios-X. Os difratogramas são obtidos em um difratômetro Shimadzu XD-3A utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , corrente de 20mA e tensão de 30kV sendo a faixa de ângulos de difração de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ .

### 2.2.6. Fluorescência de raios-X

Um questão relevante que aparece ao se tratar de entender os mecanismos de fotodecomposição é se as amostras de polímeros contém resíduos de catalisadores, que poderiam atuar como agentes redox. Neste sentido se procurou determinar a presença destes resíduos através de fluorescência de raios-X. Foi utilizado um espectrômetro TRACOR Spectrace 5000, com as seguintes condições experimentais: Tensão no tubo: 15kV, Corrente no tubo: 0,10mA, amostra sob vácuo, filtro de celulose.

### 2.3. Verificação da velocidade de engatilhamento do sistema Chopper/Fotomultiplicadora/Eletrômetro

O acompanhamento da velocidade de engatilhamento do fluorímetro modulado foi feito através do registro do espalhamento da radiação de 500nm de uma fonte de xenônio 150W; esta emissão foi modulada pelo obturador

eletromecânico (chopper) do fluorímetro, cuja frequência foi variada de 10 a 800Hz. Os sinais provenientes da fotomultiplicadora (corrente) e do eletrômetro (diferença de potencial) foram registrados em um osciloscópio digital Nicolet 450, com resolução máxima de 5ns.

Para cada frequência do obturador foram registrados, com o osciloscópio, os padrões de espalhamento oriundos diretamente da fotomultiplicadora e também do eletrômetro.

#### **2.4. Calibração da potência do módulo de excitação do fluorímetro**

A fim de se obter valores absolutos de potência de excitação (ao invés de valores relativos de intensidade) a emissão da lâmpada de xenônio foi calibrada utilizando-se um radiômetro Applied Physics com detetor de semicondutor.

Foi feita a calibração com a montagem original do sistema de excitação (lâmpada + monocromador) e com o sistema de filtros coloridos dreirados de um microscópio de fluorescência Zeiss-Jena; registrou-se a potência *real* em função de várias potências *nominais* selecionadas através da fonte de alimentação da lâmpada.

Na focalização da emissão da lâmpada sobre o detetor do radiômetro foi utilizado o mesmo arranjo óptico para a focalização em experimentos reais, de forma a se simular da melhor maneira possível uma situação experimental.

#### **2.5. Varreduras de temperatura com acompanhamento de espectros de fluorescência**

As varreduras de temperatura das amostras com acompanhamento da emissão dos corantes foram realizadas de acordo com procedimentos já rotineiros no laboratório [11,12,37]. A variação da temperatura das amostras foi de 15 a 405K.

A amostra, posicionada entre duas janelas de quartzo Suprasil, é mantida sob vácuo no interior da cabeça expansora do criostato. A fenda do monocromador de emissão é posicionada a 90° da direção de excitação, registrando-se a emissão transmitida pelo filme (observa-se a emissão do lado oposto ao que se faz a excitação).

A amostra é termostatizada a 15K, o fluorímetro é alinhado e o programa de controle de varredura é então acionado [12,36]. O experimento é realizado de forma totalmente automática até que a temperatura final seja atingida (405K, cinco horas após o início do experimento).

Todos os espectros são automaticamente armazenados na forma de arquivos ASCII.

## 2.6. Cinéticas de fotodecomposição dos corantes xantênicos dissolvidos na matriz de PVA

O acompanhamento da fotodecomposição das amostras é realizado através do monitoramento da intensidade de emissão das amostras em função do tempo, à uma temperatura definida.

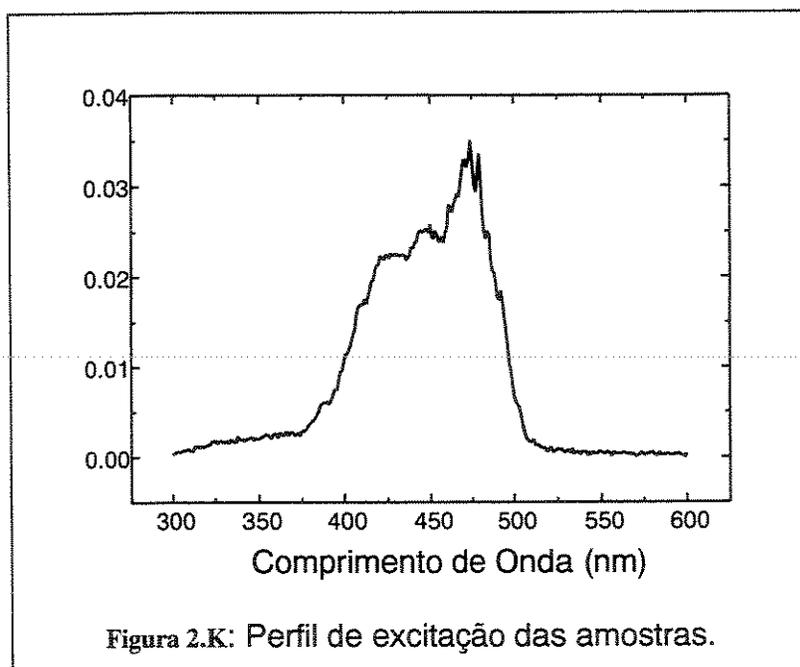
A amostra é termostatazada no interior da cabeça expansora do criostato e mantida sob vácuo durante todo o experimento. O fluorímetro é utilizado em modo de *cinética*, sendo que a intensidade de emissão é amostrada a cada 5 ou 10 segundos, conforme o experimento. A emissão das amostras é monitorada em 532nm para o caso da FL e 590nm para a RB.

Os experimentos de fotodecomposição foram realizados na faixa de temperatura de 260 a 400K, sendo que foram utilizadas duas formas diferentes de excitação/decomposição da amostra:

a- excitação com uma lâmpada de Xe de 150W, utilizando-se um monocromador de 25cm de caminho óptico e grade de difração holográfica com 4200 linhas/mm para seleção do comprimento de onda.

b- utilização da lâmpada de Xe em 150W e uma combinação de filtros de absorção e interferência para selecionar a região de excitação da amostra.

Os filtros mencionados foram retirados de um microscópio de fluorescência Zeiss-Jenalumar e o espectro de transmissão do conjunto é mostrado na figura 2.k.



É importante notar que o obturador foi posicionado de forma a modular a luz de excitação, assim, a potência integrada com que se está excitando a amostra é, na verdade, metade da potência encontrada nos experimentos de calibração do módulo de excitação.

### 3. Instrumentação

#### 3.1. *Desenvolvimento de Instrumentação e Programas para Aquisição e Tratamento de Dados*

Neste capítulo será descrita a construção, o interfaceamento e alguns testes do espectrofluorímetro acoplado ao criostato; este instrumento foi a principal ferramenta para a aquisição dos dados constantes nesta tese e sua construção e constante aperfeiçoamento foram partes integrantes deste projeto de pesquisas.

Aqui também serão descritos os programas de interfaceamento e de tratamento de dados desenvolvidos durante a execução do projeto.

#### 3.2. *Construção e interfaceamento do Fluorímetro - programa FLUORIM.BAS*

O fluorímetro utilizado para a aquisição da maioria dos dados tem algumas similaridades com um espectrofluorímetro já existente no laboratório [36]. O aparelho foi montado com os seguintes componentes:

- Monocromador de emissão SPEX500, do tipo Ebert, com 50cm de caminho óptico e grade de difração com 2300 ranhuras/mm e fendas com regulagem micrométrica, com controlador serial MSD2 de varredura da grade e posicionamento dos espelhos.

- Fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 6256B

- Fonte de tensão universal/"housing"/lâmpadas de Hg ou Xe; todo o conjunto da Oriel Electrooptics.

- Conjunto de filtros de absorção/barreira/neutros/interferência, conjunto Ealing Optics.

- Eletrômetro Keithley 510C.

- Amplificador "lock-in" EG&G Princeton Applied Research 5209/obturador eletromecânico (chopper) EG&G 129.

- Criostato Displex com ciclo fechado de hélio APD Cryogenics DE204, com controlador digital de temperatura modelo 9650.

- Microcomputador HP Vectra/VL2 (AT 486 66MHz) equipado com uma placa de comunicações HPIB e biblioteca de comunicações Hewlett-Packard HPIB.DLL.

- Microsoft VisualBasic 3.0 Professional Version.

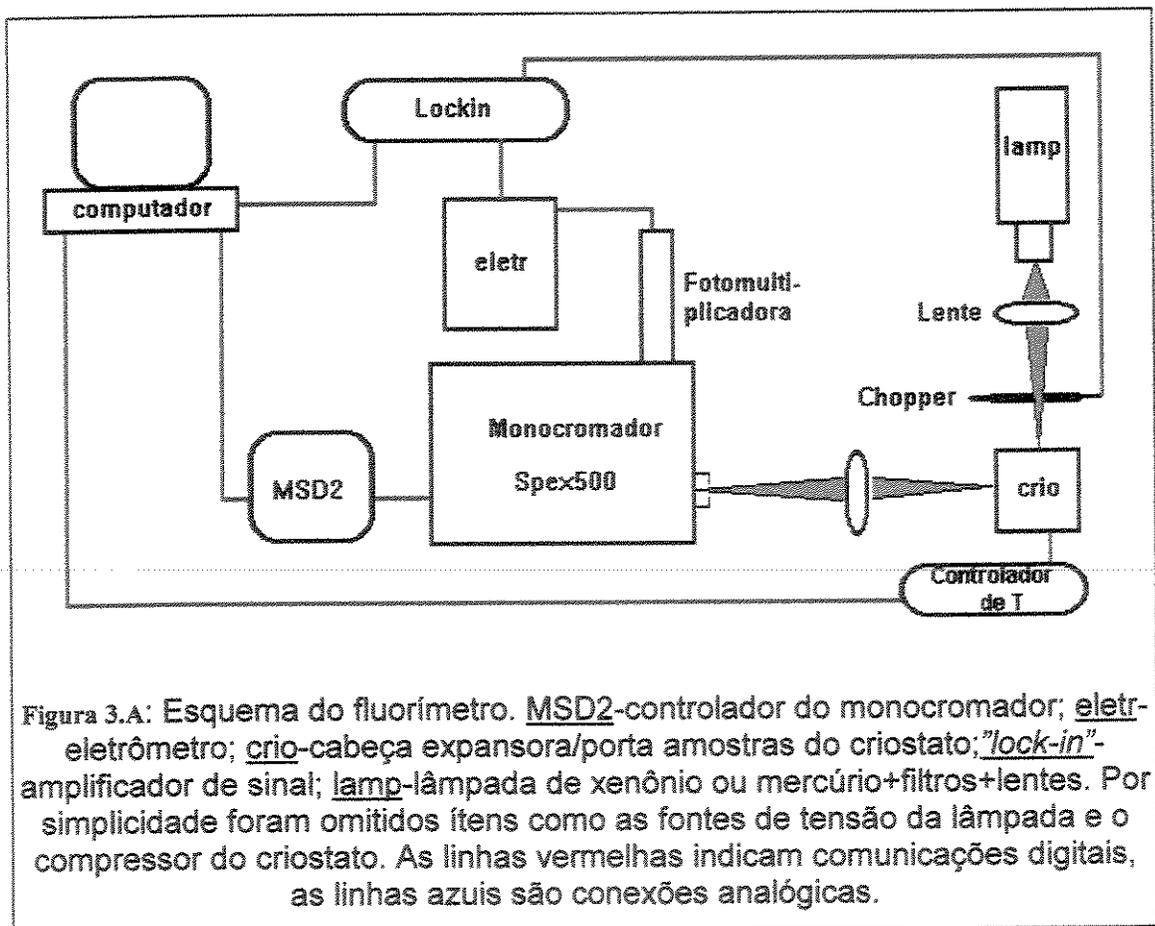
Um esquema do instrumento está na figura 3.a.

A utilização dos amplificadores sensíveis à fase, como os "lock-in", apresenta a grande vantagem da eliminação de ruídos com frequência aleatória ou de ruídos cuja frequência seja diferente daquela na qual o sinal é modulado.

Assim, o ganho em qualidade dos sinais adquiridos compensa com vantagens a necessidade da aprendizagem de uma nova técnica de detecção e depuração de sinais analógicos.

O programa para controle de toda a instrumentação foi escrito em VisualBasic 3.0, ao programa foi incluída a biblioteca dinâmica de comunicações HPIB.DLL fornecida pela Hewlett-Packard. Esta biblioteca permite o controle da placa HPIB a qual, por sua vez pode se comunicar com até 16 instrumentos simultaneamente. O amplificador "lock-in" e o controlador do criostato são ambos providos de interface HPIB, de forma que o programa foi escrito levando este fato em consideração. O controlador do monocromador possui apenas comunicação com as portas seriais dos microcomputadores, de maneira que o mesmo foi conectado à COM2, e uma pequena rotina de comunicação serial foi incluída ao programa.

Ao contrário do programa de controle do fluorímetro anterior [12,36], neste novo sistema o criostato está realmente interfaceado ao computador, permitindo o controle real da temperatura e não apenas um controle por estimativa.



O programa de controle foi escrito buscando o máximo de eficiência e simplicidade, reduzindo a um mínimo a necessidade de treinamento para a utilização do sistema. A fim de minimizar os problemas decorrentes de erros de inicialização dos motores, erros de comunicação, etc..., foram introduzidas diversas subrotinas que funcionam como "armadilhas de erro"; tais rotinas reconhecem diversos tipos de falhas de comunicação digital e, na medida do possível, corrigem estas falhas. Havendo impossibilidade de correção do erro a rotina informa ao usuário sobre a necessidade de se desligar e religar um determinado módulo do fluorímetro. Além dos erros de comunicação existem rotinas que previnem erros comuns da parte do usuário como: escolher um subdiretório inexistente, nomear um arquivo com mais de oito caracteres, ultrapassar o número máximo de pontos permitido em um gráfico. Estes erros, embora simples e comuns, geram erros fatais que, se não tratados corretamente, abortam o programa de interfaceamento.

O programa de aquisição de dados propriamente dito é composto por vários módulos de aquisição com diferentes "especialidades", permitindo que o usuário adquira: espectros de fluorescência; curvas cinéticas com temperatura controlada; varreduras de temperatura com acompanhamento de fluorescência; tratamento térmico de amostras com acompanhamento do sinal de fluorescência.

Os recursos do VisualBasic permitiram a construção de um programa bastante versátil e simples de usar; uma vez iniciadas as comunicações pode-se realizar experimentos de cinética, varredura, ou qualquer outro dos módulos do programa sem a necessidade de se reconfigurar o aparelho. Caso seja necessária alguma espécie de ajuste no amplificador durante uma medida ou antes do início da mesma, pode-se utilizar de um menu projetado especialmente para este fim: este menu é na verdade um formulário independente do VisualBasic, e pode ser acionado a qualquer momento, mesmo durante uma aquisição. Este menu permite o ajuste fácil e rápido de algumas funções essenciais do amplificador "lock-in" como: ajuste da fase do detetor, ajuste do vernier, velocidade do chopper, sensibilidade (variando de 3V a 10nV), sintonia automática de sinal, etc.... Tais procedimentos são muito trabalhosos se forem realizados diretamente no painel do amplificador, porém se tornam muito simples com o uso da interface gráfica do VisualBasic e da comunicação pela placa HPIB.

Nas figuras figura 3.b a figura 3.g estão representadas algumas das telas do programa de aquisição.

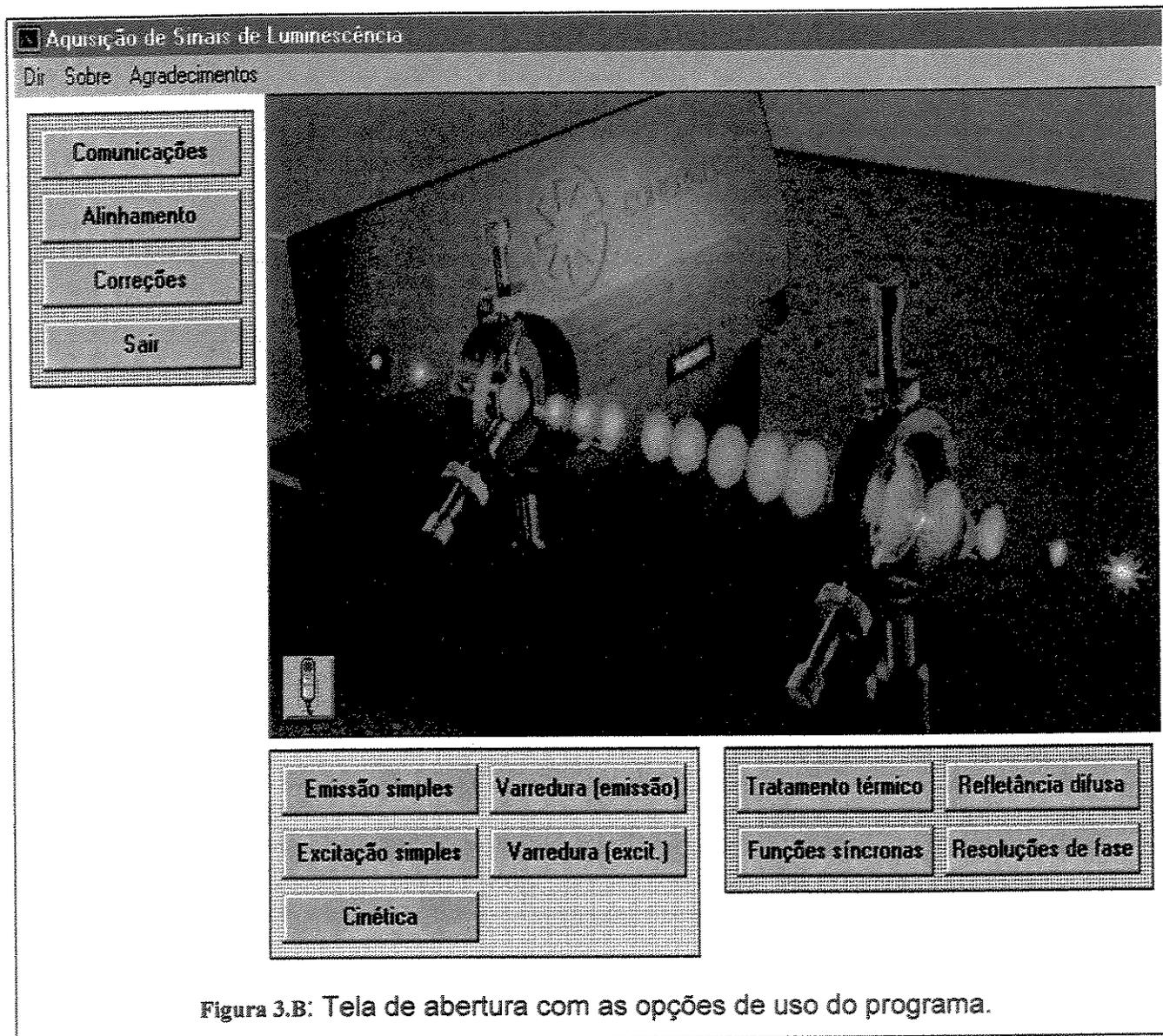


Figura 3.B: Tela de abertura com as opções de uso do programa.

## ■ Aquisição de espectros sem controle de temperatura

**Condições de aquisição**

Nome do espectro  
nome.dat

comp. inicial  
400

comp. final  
500

delta  
1

Tempo de integração (ms)  
300

Ajustar condições

Iniciar

Sair

comp. atual

Intensidade (mV)

Comprimento de onda (nm)	Intensidade (mV)
400	15
450	95
500	60
550	50
600	10

Adicione comentários ao espectro na caixa de textos abaixo.

Figura 3.C: Tela para aquisição de espectros de emissão sem controle de temperatura.

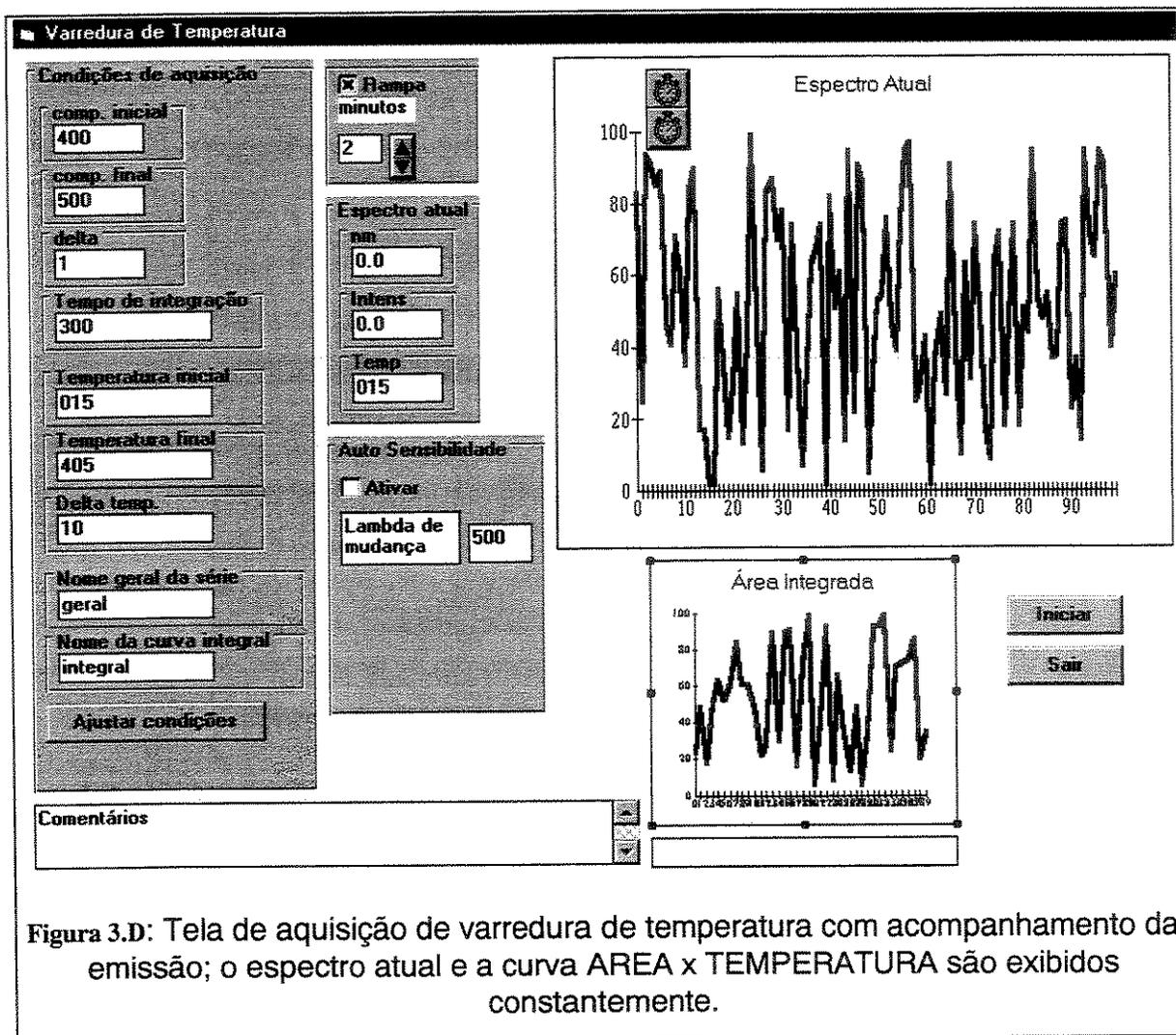


Figura 3.D: Tela de aquisição de varredura de temperatura com acompanhamento da emissão; o espectro atual e a curva AREA x TEMPERATURA são exibidos constantemente.

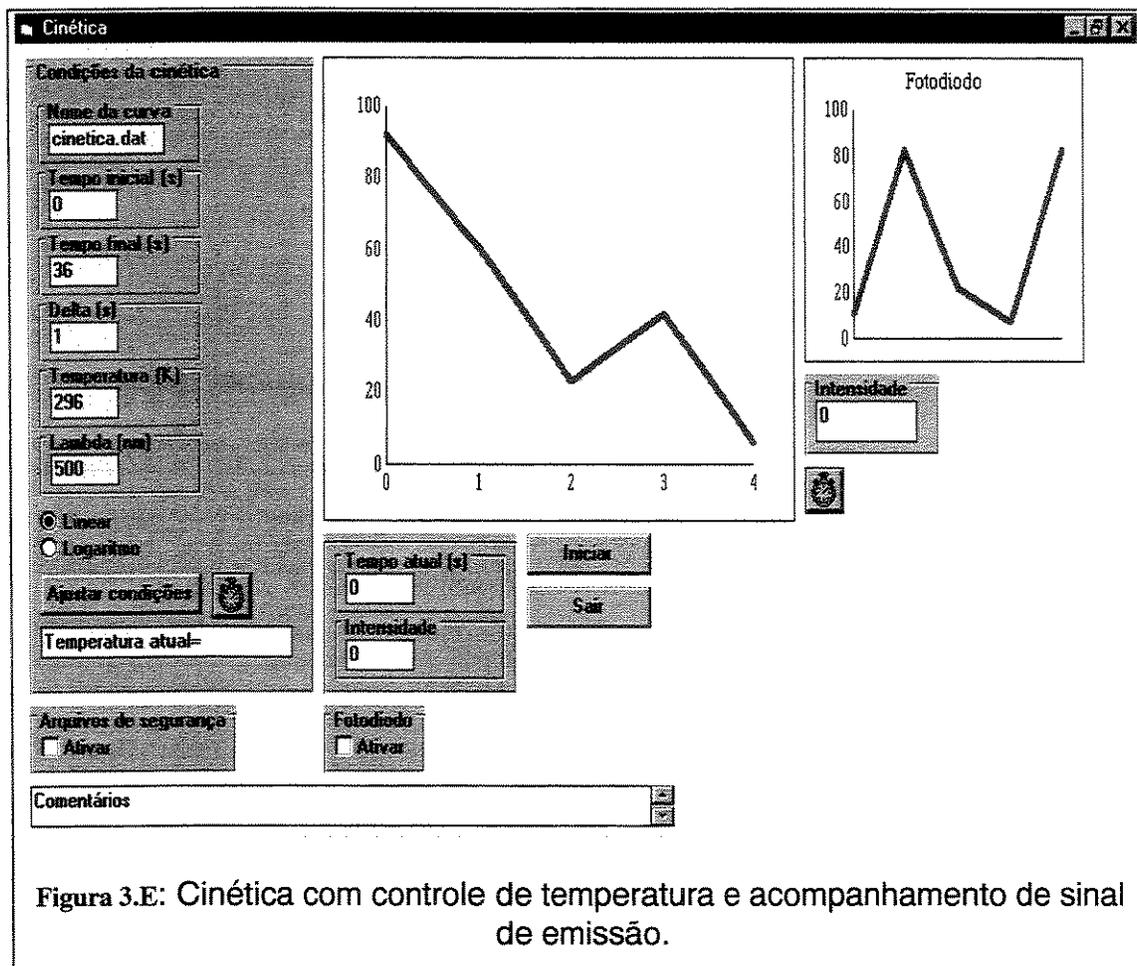


Figura 3.E: Cinética com controle de temperatura e acompanhamento de sinal de emissão.

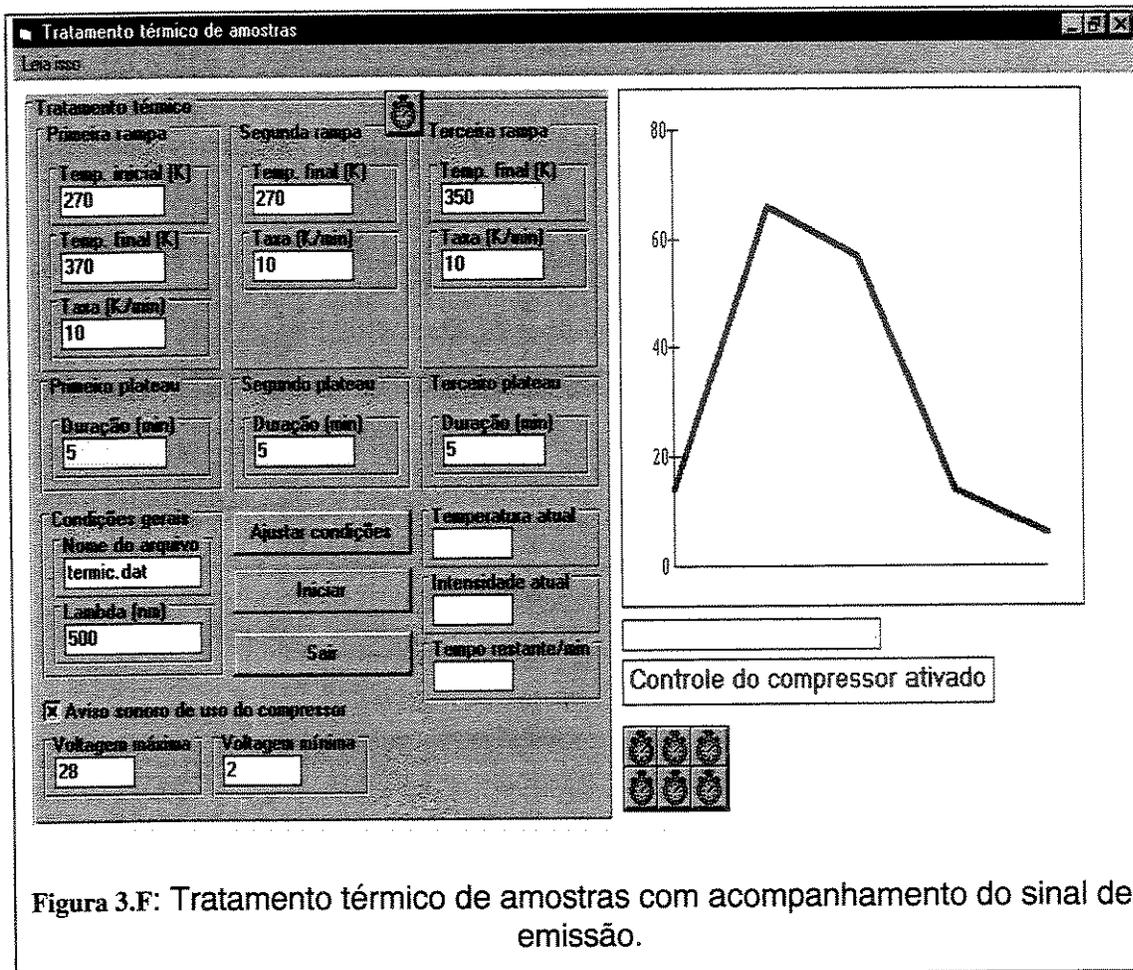
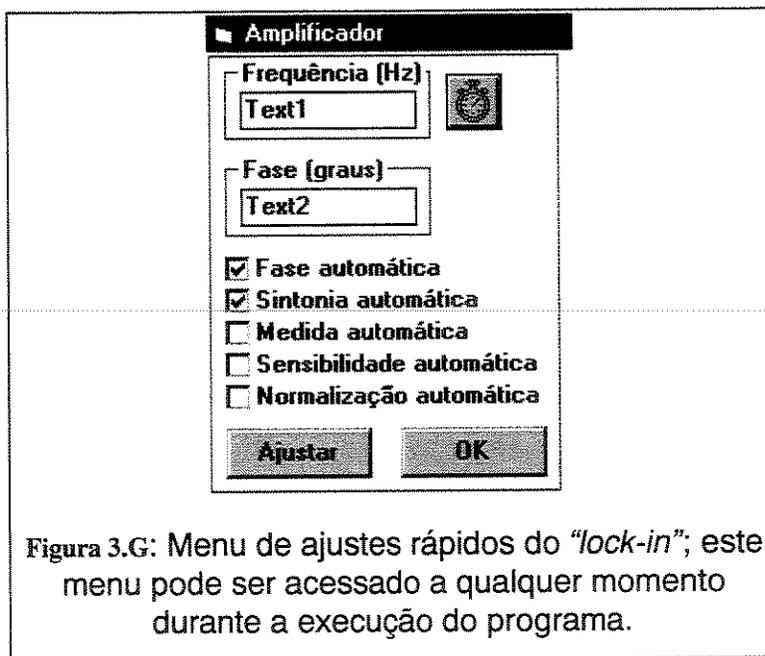


Figura 3.F: Tratamento térmico de amostras com acompanhamento do sinal de emissão.



*Obs: os pequenos relógios que aparecem em quase todas as telas mostradas são representações gráficas dos controles de tempo do VisualBasic e são invisíveis para o usuário durante a execução do programa.*

Este novo programa de controle tem uma série de vantagens em relação ao sistema antigo, pois eventuais erros de digitação nos nomes dos arquivos ou nos comprimentos de onda dos espectros são imediatamente detectados e corrigidos, evitando a necessidade de se reinicializar todo o instrumento; o tempo necessário para uma varredura de temperatura típica (15 a 405K) foi reduzido de 4 horas e 30 minutos para 2 horas e 30 minutos.

A subrotina de "tratamento térmico de amostras" é uma novidade em relação ao programa do antigo fluorímetro; esta rotina aproveita as características do criostato e a facilidade de controle oferecida pelo interfaceamento ao computador para gerar uma seqüência de curvas de aquecimento e resfriamento controladas; este procedimento permite que se realizem recozimentos ("annealing") de amostras, fusão e recristalização sob gradientes de temperatura controlados, modificações da história térmica de polímeros; esta rotina permite também a geração de um novo formato espectral: a simulação de um experimento de varredura térmica diferencial (DSC) com o acompanhamento do sinal de emissão da amostra, ao invés do acompanhamento do fluxo de calor. O criostato tem capacidade para modificar a temperatura das amostras a uma taxa que pode chegar a 20°C/minuto, tanto em ciclos de aquecimento quanto de resfriamento, e a precisão no controle da temperatura pode chegar a 0,01°C. A figura 3.h mostra a variação da temperatura da amostra em função do tempo no que seria um experimento simulado de DSC realizado no criostato interfaceado com o novo programa; embora não tenha sido adquirido o sinal de emissão da amostra, as variações de temperatura X tempo são reais. Como se pode notar, as rampas de aquecimento/resfriamento e os platôs de temperatura são bastante lineares.

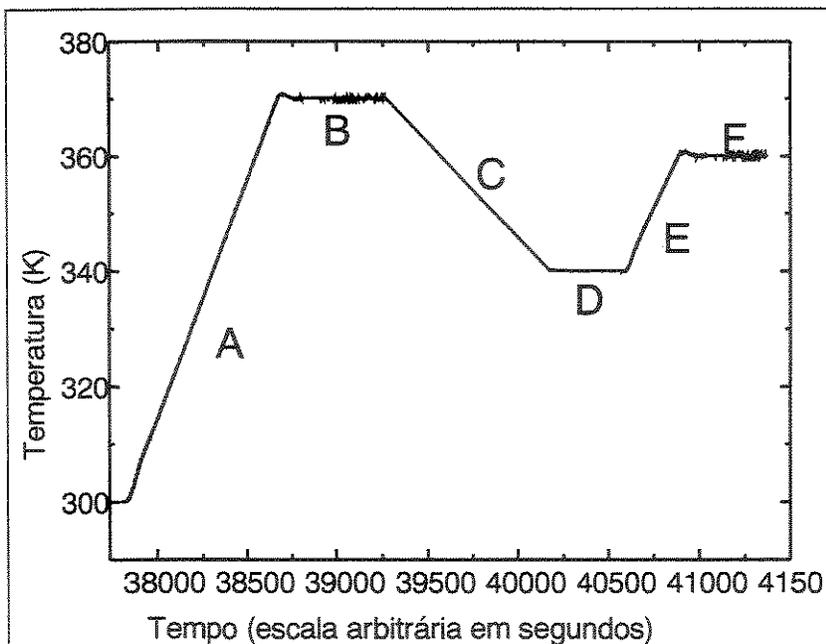


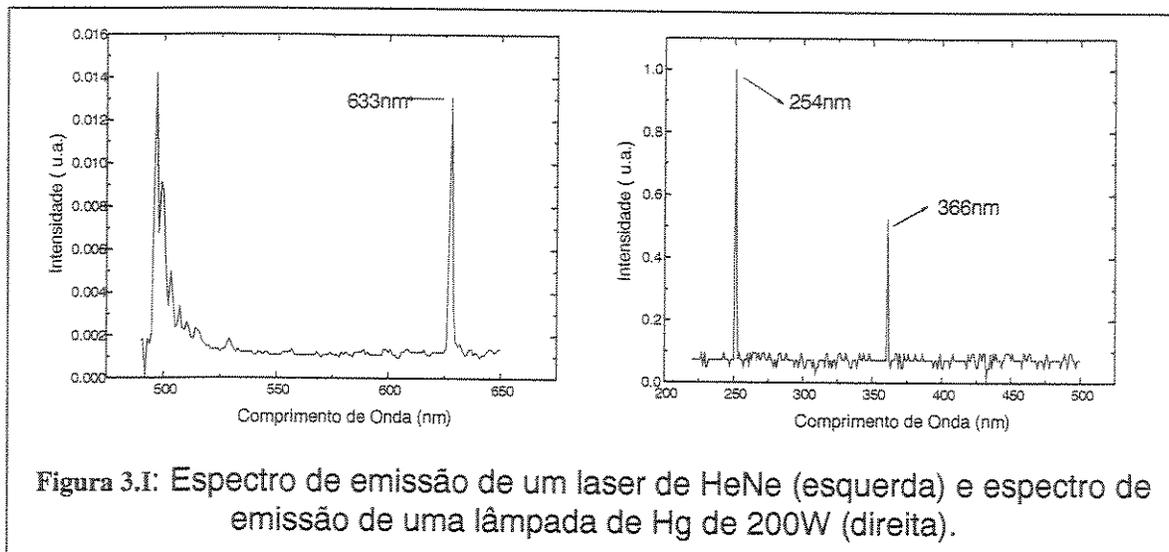
Figura 3.H: Rampas e platôs reais de temperatura obtidos com o programa de controle do criostato. A, C e E são curvas de aquecimento, resfriamento e reaquecimento, respectivamente; B, D e F são platôs de temperatura constante.

Uma outra característica do programa é a ausência quase total de *loops* do tipo *FOR-NEXT* ou *DO-WHILE*, ao invés disso foram utilizados os temporizadores do VisualBasic para o controle de eventos de tempo; este fato permite que o computador realize outras tarefas (impressão, edição de texto, etc...) enquanto uma varredura, ou qualquer outro tipo de aquisição, esteja sendo efetuada.

Uma das finalidades da construção de um programa de interfaceamento de instrumentação é facilitar e diminuir o volume de trabalho por parte dos futuros usuários. Em nosso grupo de trabalho em particular, após a automatização do primeiro fluorímetro as varreduras de temperatura (4,5h) passaram a ser realizadas sem a presença do operador junto ao instrumento; esta característica obviamente aumenta a produção individual e também a do grupo como um todo, porém favorece o aparecimento de alguns problemas novos: espectros que por acaso tenham intensidade maior que o fundo de escala utilizado no "lock-in" serão perdidos, desalinhamentos causados por travamento dos motores de passo só serão percebidos após o final da varredura (inutilizando um dia inteiro de trabalho), variações abruptas de temperatura, causadas por má programação do controlador do criostato ou falhas da linha de vácuo são incontroláveis e indetectáveis no antigo programa. Estas falhas foram sanadas, ou pelo menos minimizadas no programa atual, o qual monitora o "lock-in" continuamente a fim de verificar se houve "estouro" do fundo de escala; em caso positivo o amplificador pode realizar um ciclo de auto-ajuste de sensibilidade ou simplesmente armazenar o espectro "estourado" com uma linha extra de informação a respeito do ocorrido. O funcionamento dos motores do monocromador é também monitorado a fim de evitar travamentos; e as variações de temperatura são registradas em um arquivo à parte que armazena

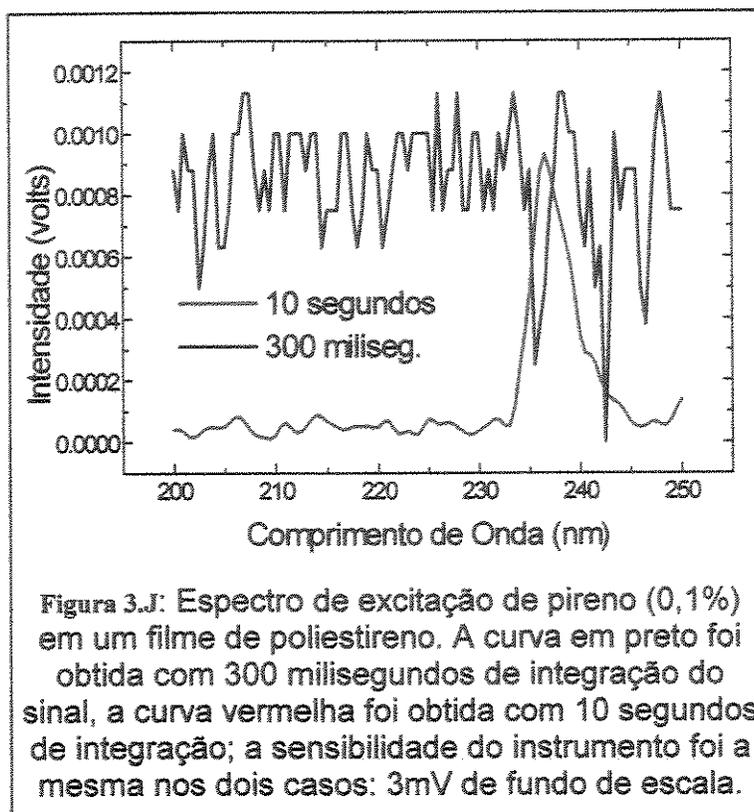
*Temperatura real X Tempo real*, o qual pode ser acessado posteriormente, indicando ou não a necessidade de ajustes do criostato. Ainda uma última característica do programa é o fato do mesmo impedir que o usuário inadvertidamente pressione algum botão de comando durante a aquisição de um espectro, pois todos os eventos de teclado do programa ficam inativos, com exceção dos botões de parada.

A seguir estão exibidas algumas figuras com os testes de aquisição de dados do novo espectrofluorímetro.



Como se pode observar na figura 3.i, os comprimentos de onda das linhas de emissão do laser e da lâmpada de mercúrio estão em suas posições exatas, indicando que o monocromador está calibrado e que o programa de aquisição de espectros funciona bem.

Como foi comentado no início desta seção, o uso dos amplificadores de sinais modulados pode, em princípio, aumentar a relação sinal/ruído em um determinado experimento. Na prática a minimização dos ruídos experimentais é obtida às expensas do aumento no tempo de aquisição do sinal; a diferença com relação à aquisição de sinais não modulados é que, no caso da amplificação "lock-in", à medida em que aumentamos o tempo de integração, a amplitude do sinal cresce proporcionalmente ao tempo, enquanto que os ruídos aumentam numa proporção de  $2^{(-1/2)}$  vezes o tempo de integração. Um exemplo desse tipo de depuração do sinal é apresentado na figura 3.j, onde a única diferença entre os dois gráficos é o tempo de integração utilizado na aquisição do espectro. Como se pode observar, a média dos ruídos tende a zero ao longo do tempo, enquanto que a média dos sinais tende a um valor máximo.



À medida que o fluorímetro é utilizado por todos os integrantes do grupo, novas necessidades aparecem, dessa forma ao longo do tempo novos módulos de aquisição serão adicionados ao programa principal. Dois novos módulos já foram incluídos:

### 3.2.1. Instalação do fotodiodo

Um novo sistema de detecção que atua simultaneamente à fotomultiplicadora foi instalado no fluorímetro; trata-se de um pequeno circuito composto de uma fonte de alimentação (bateria de 9V), um fotodiodo, cuja condutância varia linearmente com a intensidade da radiação incidente e um terminador BNC ao qual podem ser conectados resistores de diversos valores. Um esquema do circuito é mostrado na figura 3.k.

O terminador BNC com um resistor de valor conhecido (normalmente 800 a 1000 $\Omega$ ) é conectado a uma das duas entradas para conversão analógica/digital (CAD) do amplificador "lock-in"; estas entradas permitem a conversão de sinais analógicos de tensão que variem de -15 a +15V em sinais digitais, com uma resolução de 1mV. O valor da tensão de entrada na porta de CAD pode ser obtido através de uma seqüência simples de comandos a partir do software de controle do instrumento. Desta maneira, o valor da queda de tensão registrada no resistor R será uma função linear da intensidade de luz incidente no fotodiodo neste instante; o circuito atua, portanto, como um radiômetro de sensibilidade relativamente baixa, pois o fotodiodo pode ser exposto, sem danos, ao foco direto da lâmpada de Xe.

A escolha adequada do valor dos resistores conectados permite que se utilize o circuito como uma referência da intensidade de excitação, ou para se acompanhar a variação da transmitância total de uma amostra durante um experimento.

O software que controla todo o aparelho foi modificado para que se possa ativar/desativar a porta de conversão CAD que monitora o sinal do fotodiodo; pode-se também utilizar uma porta CDA (conversora de sinais digitais para analógicos) para se alimentar o circuito do diodo, eliminando assim a necessidade da bateria de 9V.

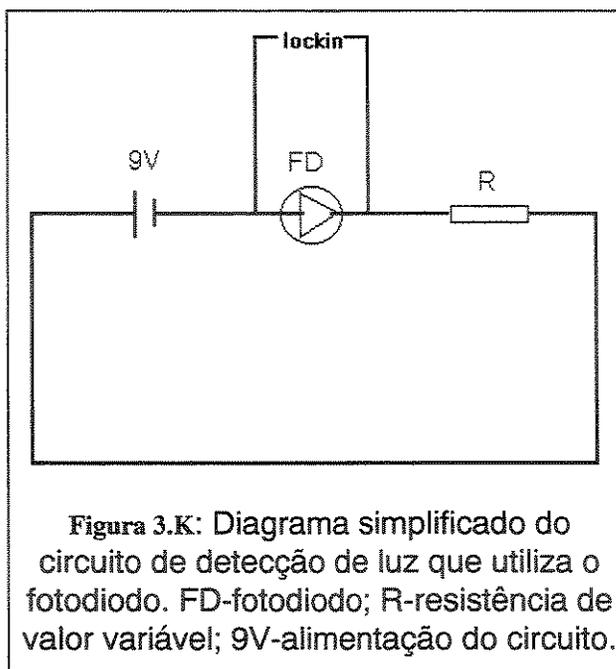


Figura 3.K: Diagrama simplificado do circuito de detecção de luz que utiliza o fotodiodo. FD-fotodiodo; R-resistência de valor variável; 9V-alimentação do circuito.

### 3.2.2. Sistema de sensibilidade automática

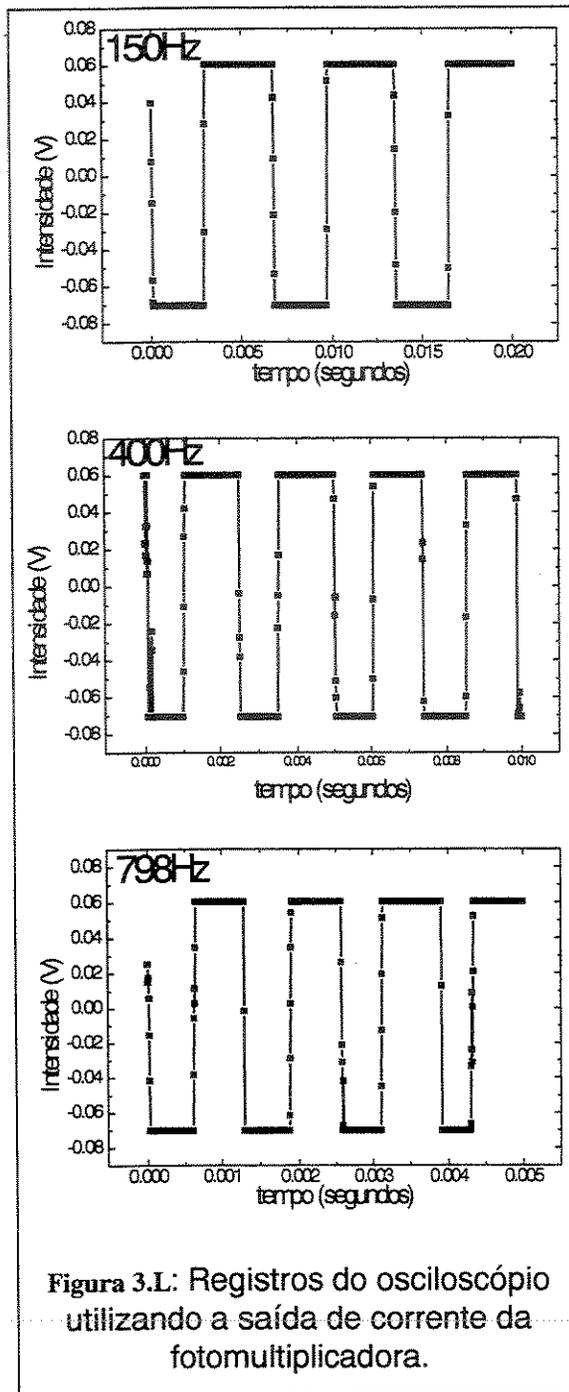
A fim de permitir a aquisição de espectros de emissão em amplas faixas espectrais, uma rotina que faz o ajuste automático da sensibilidade do amplificador "lock-in" foi introduzida ao programa principal. A rotina permite ao usuário a escolha de duas faixas de comprimento de onda, dentro da região total a ser adquirida, em cada uma dessas faixas o amplificador realizará a aquisição do sinal com uma dada sensibilidade pré estabelecida pelo próprio operador do instrumento.

O programa, em sua versão final, ocupa 2 Mbyte, de forma que o mesmo não foi listado aqui.

Para a utilização e análise do software é necessário um computador PC AT 386 ou superior contendo Windows 3.1 (ou superior) e Microsoft VisualBasic 3.0 (ou superior).

### 3.3. Velocidade de engatilhamento do fluorímetro

A figura 3.1 e a figura 3.m mostram os registros de espalhamento de radiação de 500nm em diversas frequências de modulação; no lugar do registrador ou do amplificador "lock-in" foi utilizado um osciloscópio digital.



É uma característica dos amplificadores "lock-in" a necessidade da modulação do sinal a ser analisado [34; esta característica é indispensável tanto para o perfeito registro de sinais "convencionais" de fluorescência (espectros em estado estacionário) quanto para a obtenção de sinais de ângulo de fase, os quais permitem o cálculo de tempos de decaimento de emissão.

Desta forma, é necessário ter-se a certeza de que todos os módulos do fluorímetro, e não apenas o "lock-in", sejam suficientemente velozes para que não ocorram distorções no sinal gerado pela amostra.

No presente experimento foi utilizada uma fenda circular de 2mm de diâmetro na saída do monocromador de excitação; esta fenda é bem menor que a abertura do obturador (cerca de 1cm), de modo que após a modulação o sinal deve assumir a forma de uma onda quadrada, cujo período é idêntico ao período do obturador; outra característica de tal onda é que o tempo transcorrido para que ocorra mudança de sinal deve ser independente da frequência e, numa situação ideal, nulo.

O tempo de mudança de sinal nunca é igual a zero, pois todo instrumento necessita dispendir algum tempo para gerar uma resposta a um sinal qualquer aplicado; no entanto, caso a frequência do sinal aplicado

esteja abaixo da velocidade máxima de resposta do instrumento, o tempo gasto para a mudança de sinal será constante e independente da frequência.

Esta independência da frequência é observada em todos os registros realizados, na faixa de 30 a 800Hz (limite máximo do obturador), indicando que a fotomultiplicadora, o eletrômetro e, naturalmente, o amplificador "lock-in" estão operando abaixo de seus limites máximos de velocidade; de forma que, na

referida faixa de frequências, é possível se realizar experimentos tanto de estado estacionário quando medidas de atraso de fase.

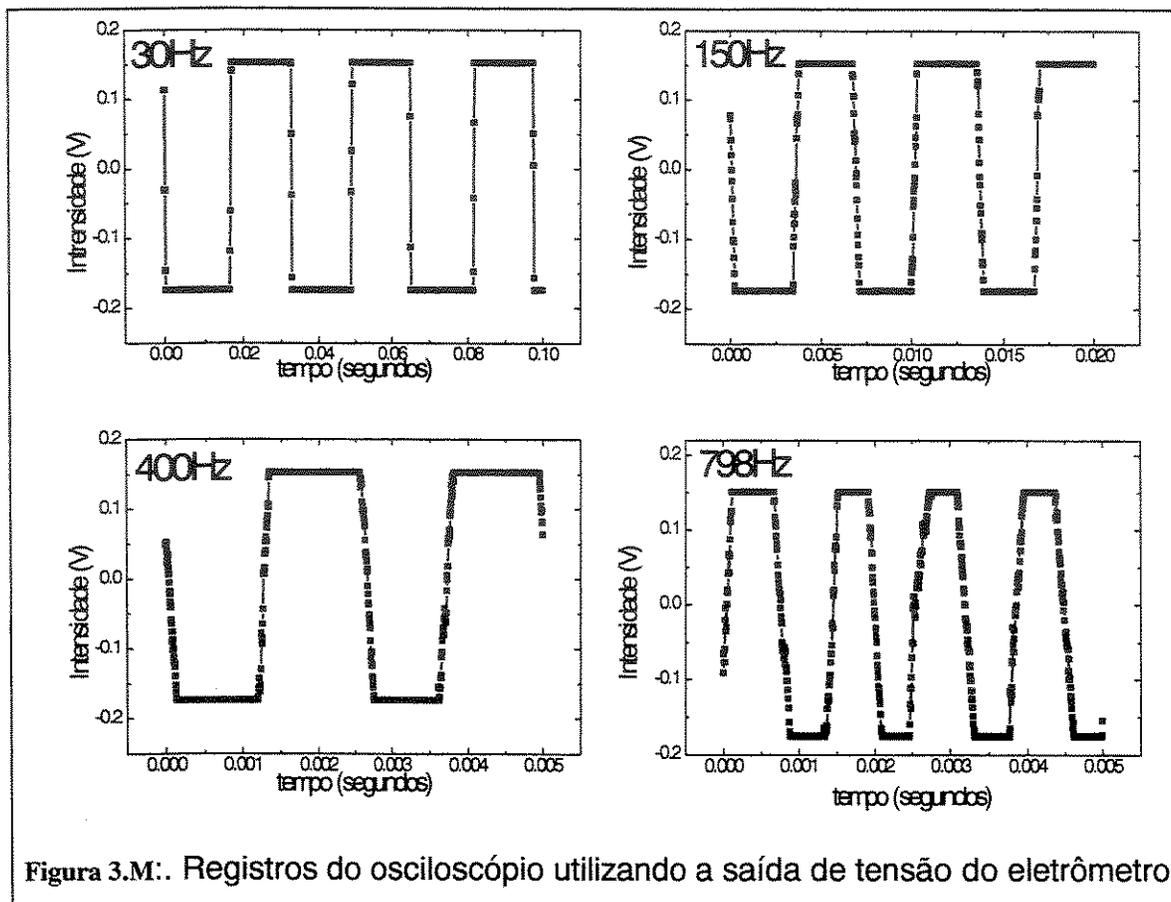
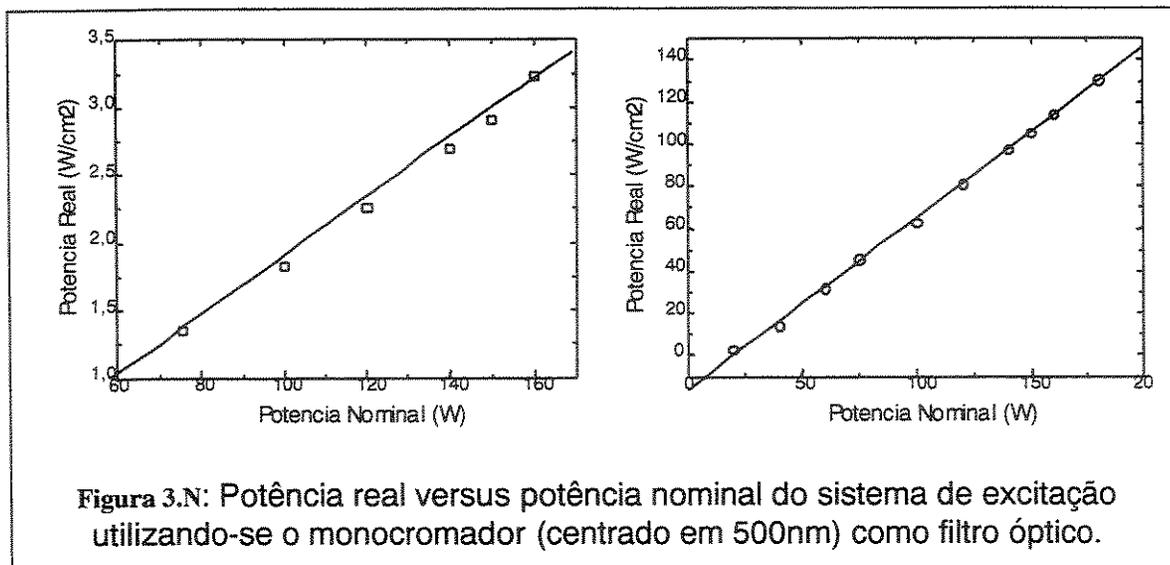


Figura 3.M.: Registros do osciloscópio utilizando a saída de tensão do eletrômetro

### 3.4. Calibração da potência do módulo de excitação

Tal calibração foi realizada colocando-se o detetor do radiômetro exatamente na mesma posição que seria ocupada pela amostra em um experimento de fotodecomposição. A potência da fonte de alimentação da lâmpada é então variada, obtendo-se uma série de pontos de potência nominal versus potência real, os quais foram utilizados para gerar os gráficos da figura 3.n.

Esta calibração permite que se determine a quantidade real de radiação que chega até a amostra, possibilitando a análise da velocidade das reações fotoquímicas em termos de número de moléculas que reagem versus número de ftons incidentes.



### 3.5. Programas desenvolvidos durante o período de doutoramento

Neste trecho estão descritos alguns dos programas que foram desenvolvidos entre abril de 1995 e setembro de 1998. A maioria dos programas foi de fundamental importância para o bom andamento do projeto de doutoramento. Alguns programas, como o FLUORIM.BAS foram também importantes para o grupo como um todo, pois permitiram a utilização de instrumentação modulada por todos os integrantes do grupo com a exigência de um mínimo de treinamento.

Outros programas, como o TRATAMEN.BAS e LS100.BAS não são utilizados para controle de instrumentação, mas sim para tratamento dos dados gerados pelos vários fluorímetros atualmente disponíveis aos integrantes do grupo.

#### 3.5.1. Programas para pré e pós-tratamento dos dados submetidos ao programa de deconvolução de bandas espectrais FIT52.EXE

A deconvolução de espectros de absorção/emissão UV/VIS e absorção na região do infravermelho é uma metodologia computacional muito importante para vários membros do grupo.

O recurso da deconvolução foi utilizado em uma série de varreduras de temperatura acompanhadas por espectros de emissão.

A fim de se minimizar o trabalho exigido para o ajuste dos arquivos a serem submetidos ao programa FIT52.EXE foram escritos dois programas em VisualBasic 3.0:

### **3.5.1.1. Programa de pré-tratamento dos dados para o FIT52.**

O FIT52 necessita de um formato específico de dados para realizar a deconvolução: é necessário introduzir um cabeçalho ao arquivo original do espectro, deve-se também remover a coluna X (com os comprimentos de onda), normalizar a coluna Y (com as intensidades), e eventualmente transformar as intensidades em transmitância. O FIT52 foi originalmente desenvolvido para tratamento de espectros na região do infravermelho, daí o uso de transmitância.

Como cada varredura de temperatura gera 41 espectros, o tratamento manual dos mesmos se torna um processo tedioso; assim, foi escrito um programa em VisualBasic 3.0 que realiza automaticamente todos os pré-tratamentos necessários à utilização do FIT. O programa tem uma interface gráfica autoexplicativa, o que permite que todo o usuário possa utilizá-lo sem problemas, otimizando assim o tempo e o uso dos computadores.

### **3.5.1.2. Programa de pós-tratamento dos dados gerados pelo FIT52**

Após a deconvolução de um espectro, o FIT gera um arquivo contendo informações sobre as condições iniciais da deconvolução, variações do  $\chi$  quadrado por iteração realizada, resultados finais da deconvolução e uma série de parágrafos explicativos. Para, a partir deste arquivo, se obter os gráficos de cada componente espectral é necessário editar o arquivo, encontrar a listagem de cada componente e, manualmente, realizar os cálculos com funções gaussianas e lorentzianas a fim de se traçar a curva. Novamente, a realização desta tarefa para 41 espectros por amostra analisada é por demais trabalhosa; assim, foi escrita uma nova rotina, a qual foi incluída no programa anterior, que automaticamente edita os 41 arquivos de saída do FIT, procura pelas linhas que contém as informações necessárias, realiza todos os cálculos e arquiva as curvas assim obtidas em um novo arquivo na forma ASCII, o qual pode ser plotado por qualquer programa gráfico.

## **3.5.2. Programas para tratamento dos dados gerados pelos fluorímetros modulados e pelo PTI LS100.**

### **3.5.2.1. programa TRATAMEN.BAS**

Este programa, escrito em QuickBasic 4.0, realiza o tratamento de todos os tipos de dados gerados pelos dois fluorímetros modulados montados no laboratório.

Os tratamentos e manipulações de que o programa é capaz incluem:

- ⇒ separação de espectros de emissão obtidos com o uso de polarizadores de luz.
- ⇒ correção de espectros de emissão através da função empírica de sensibilidade instrumental.

- ⇒ correção de espectros através da função empírica de sensibilidade à luz polarizada.
- ⇒ obtenção das curvas de área total integrada versus temperatura, intensidade de picos versus temperatura e relação entre picos versus temperatura.
- ⇒ obtenção da superfície de polarização para uma varredura de temperatura com acompanhamento de emissão polarizada.
- ⇒ obtenção da superfície intensidade de emissão versus comp. de onda versus temperatura para uma varredura de temperatura qualquer.
- ⇒ construção das curvas e da superfície de emissão com resolução de fase para o cálculo de tempos de vida de fosforescência.

#### **3.5.2.2.programa LS100.BAS**

Também escrito em QuickBasic, este programa converte todos os dados gerados pelo PTI LS100 em arquivos de duas ou três colunas, os quais podem ser “entendidos” por qualquer programa gráfico.

O programa é capaz de converter os seguintes tipos espectrais:

- ⇒ espectros de emissão ou excitação de fluorescência e de fosforescência em estado estacionário.
- ⇒ espectros de fluorescência e de fosforescência em estado estacionário obtidos com luz polarizada.
- ⇒ perfis de decaimento de fluorescência e fosforescência, obtidos com luz polarizada ou luz não polarizada.
- ⇒ espectros de emissão síncronos sem resolução temporal.
- ⇒ espectros de emissão resolvidos no tempo.
- ⇒ geração da superfície espectral intensidade versus comp. de emissão versus comp. de excitação a partir de uma série de espectros de emissão.
- ⇒ simulação de espectros síncronos através do “corte” em ângulo de uma superfície espectral.
- ⇒ conversão de perfis de decaimento para formato utilizado pelo programa MatLab.

### **3.5.3. Programas desenvolvidos para uso geral do grupo**

Alguns programas não foram criados especificamente para o presente projeto, mas sim para atender a demandas de todo o grupo de pesquisas. Alguns desses programas estão brevemente descritos a seguir.

#### **3.5.3.1.programa PROGCRIO.BAS**

O primeiro fluorímetro construído no laboratório não é interfaceado ao criostato, de forma que para se realizar uma varredura de temperatura naquele aparelho é necessário programar 82 pontos de controle do controlador de

temperatura do porta-amostras. Esta operação, caso feita manualmente, demanda pelo menos 30 minutos para ser completada.

A fim de minimizar o trabalho necessário para se programar o criostato do fluorímetro antigo, foi escrito um pequeno programa em VisualBasic, o qual utiliza a comunicação GPIB para programar remotamente todos os pontos necessários para uma varredura, esta operação leva pouco menos que 2 minutos para ser completada, permitindo assim que o fluorímetro seja rapidamente adaptado para qualquer tipo de varredura que se deseje.

#### ***3.5.3.2. Programas HPDIODO.BAS e RX.BAS***

São utilizados na conversão de arquivos provenientes do espectrofotômetro HP8456 e dos difratômetros de raios-X. Estes programas convertem os arquivos originais, que são compostos de grandes matrizes de dados, em arquivos de duas colunas, ou séries temporais de arquivos de duas colunas; estes programas podem ainda transformar os arquivos originais para o formato adequado ao tratamento pelo FIT52, incluindo nestas transformações a diminuição do número de pontos do espectro original através de interpolações lineares ou quadráticas.

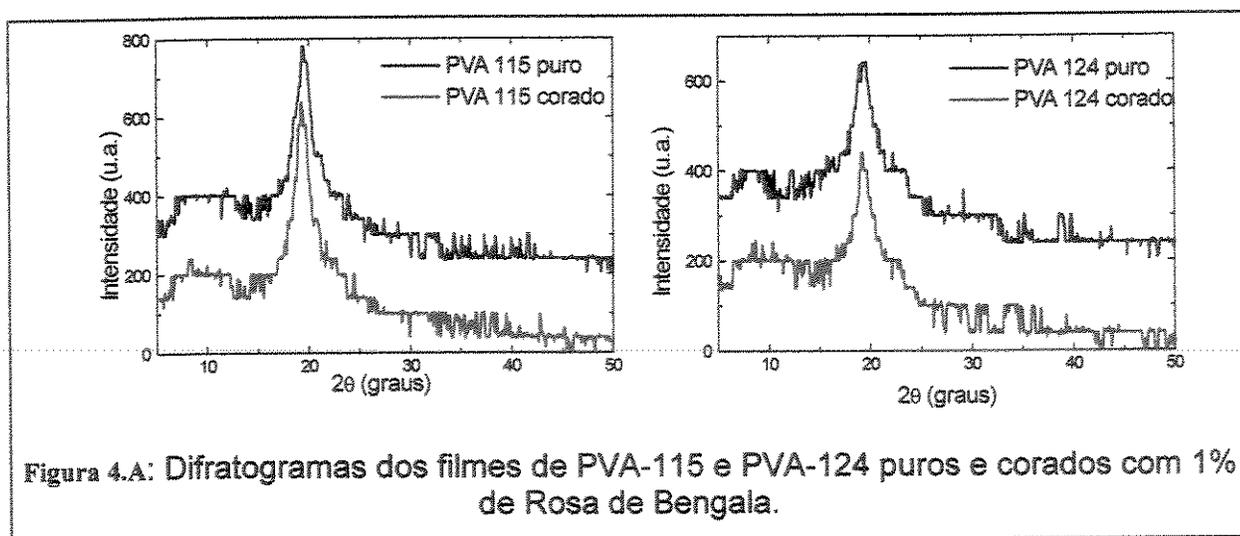
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização das amostras

As amostras de polímeros e de polímeros contendo corantes foram analisadas através de técnicas diferentes, que podem ser classificadas em: análise de microestrutura (difração de raios-X, espectroscopia de luminescência resolvida no tempo), análises espectroscópicas (UVVIS e de fluorescência), determinação das transições de fase e relaxações (dsc e espectroscopia de fluorescência em função da temperatura).

#### 4.1.1. Difratogramas de Raios-X

A figura 4.a mostra os difratogramas de raios X dos filmes de PVA-115 e PVA-124 puros e corados com 1% de Rosa de Bengala. Nessa figura pode-se observar o pico de difração em  $2\theta \cong 19$  graus característico dos cristais de PVA, este pico está sobreposto ao halo mais difuso característico da fase amorfa; observa-se também que, apesar da diferença de massa molar e grau de hidrólise, os dois polímeros apresentam graus de cristalinidade próximos, o mesmo sendo observado para os dois polímeros corados com Rosa de Bengala.



Em trabalhos anteriores do grupo determinou-se ainda que este polímero é atático, com temperatura de transição vítrea de 70°C, e temperatura de fusão de 180°C [38,39].

Os graus de cristalinidade foram estimados pela divisão da área da região do pico pela área total do difratograma; os resultados, que podem ser

observados na tabela 3.a, estão condizentes com os valores de cristalinidade obtidos por meio de FTIR para os mesmos polímeros [38,39].

Tabela 3.A: Graus de cristalinidade dos filmes de PVA-115 e PVA-124 puros e corados com 1% de Rosa de Bengala.

	<b>PVA-115 puro</b>	<b>PVA-115 RB</b>	<b>PVA-124 puro</b>	<b>PVA-124 RB</b>
<b>cristalinidade /(%)</b>	43	43	41	40

A não alteração dos graus de cristalinidade com a inserção do corante indica que as moléculas deste último não são alojadas na fase cristalina do polímero semi-cristalino, e isto é compatível com dados obtidos para outros tipos de sistemas [11,12,14,40]

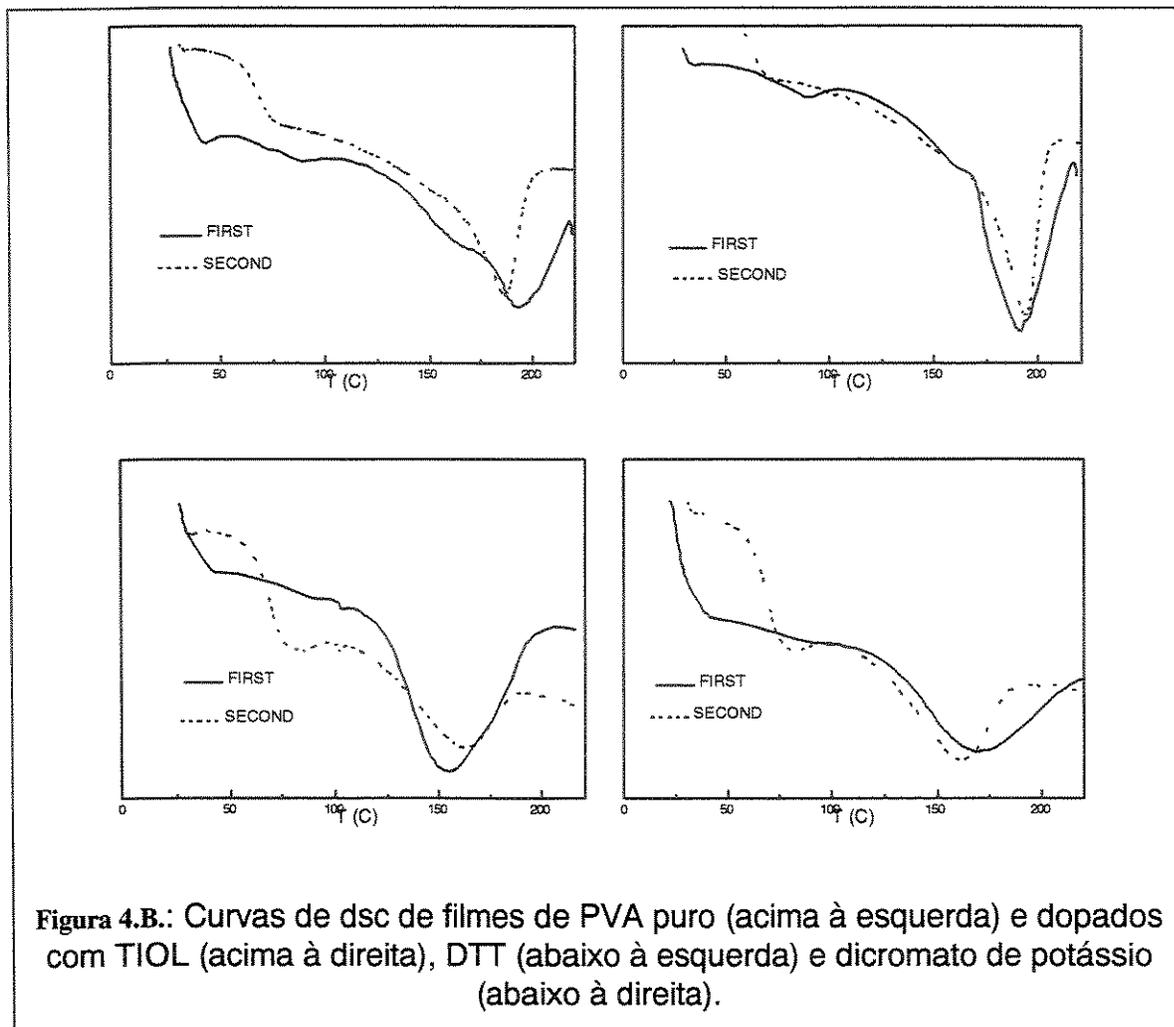
#### 4.1.2. Fluorescência de raios-X

Os espectros de fluorescência de raios-X não revelaram a presença de nenhum metal nos polímeros utilizados. Dessa maneira, a hipótese de que íons metálicos pudessem interferir nas reações de oxi-redução foi descartada.

#### 4.1.3. Calorimetria diferencial de varredura (dsc)

As curvas de dsc foram feitas para o PVA puro e contendo os aditivos: TIOL, DTT e dicromato de potássio. Os objetivos destas medidas foram de determinar se ocorriam modificações da temperatura de transição vítrea do polímero, ou de qualquer outra transição, dentro da faixa de medidas de temperatura utilizadas na espectroscopia de fluorescência (15-415K). Os termogramas estão mostrados na figura 4.b, contendo os traços das primeiras e segundas varreduras.

Como se pode notar, a presença dos diversos aditivos não altera de forma significativa o comportamento térmico do PVA. Assim, as modificações nas reações de fotodecomposição que ocorrem quando da adição das referidas substâncias são causadas principalmente por interações aditivo-corante, e não pela modificação físico-química da matriz polimérica.



#### 4.1.4. Caracterização espectroscópica das amostras polímero/corante

Na figura 4.c estão mostrados os espectros eletrônicos de absorção (Ab), excitação (Ex), fluorescência rápida (F), fosforescência (Ph) e fluorescência atrasada (Fa) da FL e da RB em PVA-124 em três concentrações: 0,01%, 0,10% e 1,00% m/m. À primeira vista o que mais chama a atenção é a variação do perfil espectral e da posição do máximo dos espectros com a concentração do corante. Note-se, em particular, o deslocamento dos espectros de absorção para regiões de maior energia quando a concentração do corante aumenta. Na verdade, observando-se mais atentamente as bandas de absorção percebe-se que as mesmas podem ser analisadas da seguinte forma:

Para amostras diluídas (0,01%), os espectros apresentam uma sobreposição de pelo menos três bandas, que podem ser atribuídas à estruturas vibracionais associadas a essa transição eletrônica. Os espectros de fluorescência rápida destas amostras são imagens especulares dos espectros de absorção, que por sua vez são coincidentes com os espectros de excitação.

Assim, a diferença no perfil espectral da absorção dos corantes em função da concentração pode ser atribuída à presença, na matriz polimérica, de dímeros e outros agregados maiores de Fluoresceína; estes dímeros podem então absorver radiação em energias maiores que a molécula isolada. Os espectros de excitação e de emissão de ambos os corantes também demonstram a existência de agregados moleculares; à medida em que a concentração aumenta, menor é a semelhança especular entre os espectros de excitação e de emissão de fluorescência. Normalmente, a geometria das superfícies de potencial para uma molécula do tipo hidrocarboneto condensado isolada em seus estados eletrônicos fundamental e primeiro singlete excitado não são muito diferentes; dessa forma, a relação de imagem especular entre os espectros de excitação (ou absorção) e de fluorescência pode ocorrer, dependendo das regras de seleção controladas por simetria.

Quando as amostras se tornam mais concentradas, observa-se que aparecem bandas no espectro eletrônico de absorção em regiões de energia mais alta do espectro, acompanhadas por deslocamentos do espectro de fluorescência para energia menores, com presença de outras bandas sobrepostas. Este tipo de comportamento foi observado tanto para a Fluoresceína quanto para a Rosa de Bengala.

Este tipo de resultado já foi observado para corantes xantênicos em meios muito diferentes, tendo sido mostrado que o processo de agregação depende da interação com o solvente, da temperatura, da presença de eletrólitos no meio, etc [18,41,42,43,44,45,46,47].

Foi ainda demonstrado que o modelo teórico mais adequado para explicar este processo de agregação é o modelo de desdobramento excitônico, que estabelece que os estados excitados do monômero são desdobrados em dois quando ocorre a dimerização do corante [48]. A magnitude deste desdobramento é uma função do momento de transição do monômero e dos ângulos e distâncias entre os momentos de dipolos. Conseqüentemente, a intensidade das bandas de desdobramento excitônico observadas depende da geometria do dímero.

Tem sido descrito na literatura que a Fluoresceína e seus derivados halogenados quando em solução aquosa apresentam a banda de absorção mais intensa do dímero deslocada para comprimentos de onda menores do que o pico do monômero, indicando que o dímero formado tem uma geometria em que os grupos xantênicos adquirem uma configuração paralela. Tem sido ainda demonstrado que nestas condições a distância de separação entre as moléculas no dímero é próxima daquela do estado cristalino (4,6Å) e o ângulo entre os momentos de transição dipolares é de aproximadamente 76° [46].

Considerando-se que o deslocamento espectral dos dois corantes em amostras mais concentradas se dá em regiões de comprimentos de ondas menores, pode-se concluir que a geometria dos dímeros é equivalente àquela observada em soluções, porém é diferente daquela observada para a

Fluoresceína em polietileno glicol, na qual o dímero adquire uma configuração linear [18], confirmando que o solvente tem uma participação efetiva no tipo de geometria do agregado que pode ser formado [49].

Além disso os corantes xantênicos podem apresentar espectros eletrônicos de absorção que são normalmente atribuídos à diferentes formas de equilíbrio da molécula [ver introdução]. A predominância de uma ou outra forma de dissociação é uma função do pH da solução, ou, no presente caso às forças de interação com o micro-ambiente no qual a molécula de corante está inserida [37,50]. A tabela 3.b exibe os comprimentos de onda máximos de absorção e de emissão das diversas formas de equilíbrio da FL em solução aquosa e diluída, bem como para comparação os dados obtidos em PVA-124.

Na referida tabela os dados da FL em água foram obtidos através do conhecimento prévio das constantes de ionização das diversas formas da molécula. Tendo conhecimento de tais valores e inserindo-se a FL em soluções aquosas de pH conhecido pode-se perfeitamente saber qual a forma de ionização predominante. Não é possível, entretanto, realizar uma medida direta do pH quando a FL está dissolvida em PVA, porém a análise das posições das diversas componentes das bandas de absorção e de emissão de fluorescência rápida permitem inferir quais as principais formas de ionização presentes no sistema.

Através deste procedimento pode-se dizer que as principais formas da FL diluída (0,01%) no PVA 124 são o anfo-íon e diânion, existindo também a presença das formas monoaniônica e lactônica.

Os espectros de emissões de Ph e Fa foram registrados 1ms após o final da excitação da amostra, e o sinal foi integrado durante 5ms, de forma que, nesta escala de tempo, já não havia mais o sinal de fluorescência rápida, porém, os sinais de fosforescência e fluorescência atrasada ainda eram mensuráveis. Obviamente, o tempo de atraso (1ms) e o tempo total de integração são parâmetros empíricos que devem ser ajustados para amostras com tempos de vida muito diferentes.

Na figura 4.c pode-se observar as posições relativas dos espectros de fluorescência (F), fosforescência (Ph) e fluorescência atrasada (Fa) das amostras nas três concentrações, sendo que todos os espectros foram normalizados com relação à máxima intensidade de emissão. Desta forma, as escalas para cada espectro são arbitrárias e os espectros não podem ser comparados com relação às suas intensidades. Entretanto, pode-se perceber com clareza a existência dos três fenômenos (F, Ph, Fa) em todas as amostras, e que estes espectros dependem da concentração.

O fenômeno da fosforescência é um processo proibido por multiplicidade de spin, e portanto ocorre em uma escala de tempo mais longa que o sinal de fluorescência rápido. Ao passar para o estado triplete, a molécula perde a energia de acoplamento eletrônico, o que significa que os estados triplete têm energia menor que os estados excitados singlete correspondentes, de acordo

com a regra de Hund; dessa maneira, os espectros de fosforescência podem apresentar o mesmo perfil que seus correspondentes espectros de fluorescência, mas estão invariavelmente deslocados para regiões de menor energia [1].

A inversão de spin eletrônico, através do chamado cruzamento intersistema, pode ocorrer se houver uma interseção entre as hipersuperfícies de potencial que descrevem os estados eletrônicos excitados singlete e triplete, sendo que sua eficiência depende da magnitude do acoplamento spin-orbital. Tal acoplamento é favorecido pela presença de átomos pesados no sistema, sendo que a energia de acoplamento aumenta na proporção da massa atômica elevada à quarta potência. Deve-se esperar, portanto, que a eficiência (ou rendimento quântico) de emissão de fosforescência da Rosa de Bengala seja muito maior do que o da Fluoresceína, o que efetivamente ocorre em soluções [51,52,53].

Tabela 3.B: Comprimentos máximos de absorção e de emissão das diversas formas da Fluoresceína em solução aquosa e diluída, e em PVA-124 0,01%.

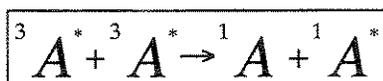
	$\lambda_{abs}/(nm)$ (PVA)	$\lambda_{abs}/(nm)$ (água)	$\lambda_{em}/(nm)$ (PVA)	$\lambda_{em}/(nm)$ (água)
<b>catiônica</b>	---	436	---	480
<b>anfo-íon</b>	430	439	507	508
<b>lactônica</b>	275	275	---	---
<b>quinonóide</b>	---	476	---	515
<b>monoaniônica</b>	465	476	---	515
<b>dianiônica</b>	487	489	532	520

Em todas as amostras foi também observada a presença de fluorescência atrasada para os dois corantes. Esta fluorescência foi razoavelmente intensa em todos os casos, seja a concentração do corante alta ou não. A ocorrência da Fa implica em uma repopulação do primeiro estado excitado singlete a partir de moléculas que se encontrem no estado eletrônico triplete, e pode ser obtida de duas formas distintas [1]:

- repopulação térmica, ou seja, com retorno de uma molécula do estado eletrônico triplete para o singlete ocasionado pela energia térmica do sistema. A Fa gerada por este meio é chamada do tipo E, por ter sido identificada para a eosina (um derivado halogenado da Fluoresceína). Este, é portanto um processo termicamente ativado, devendo sua probabilidade de ocorrência aumentar em temperaturas mais altas.

- aniquilação triplete-triplete; este processo envolve uma transferência de energia entre duas moléculas excitadas no estado eletrônico triplete, gerando uma molécula no estado fundamental e outra no estado excitado singlete, que posteriormente pode emitir fluorescência. A Fa emitida dessa forma é conhecida como sendo do tipo *P*, por ter sido observada pela primeira vez em moléculas de pireno. Este é um processo dependente da concentração, já que depende da probabilidade de colisão entre duas moléculas excitadas e depende da viscosidade do meio, sendo um processo controlado por difusão.

A Fa do tipo *P* envolve a interação entre duas moléculas no estado triplete, conforme a reação



**Reação 3.1**

As medidas de fluorescência atrasada realizadas nesta tese foram feitas à 77K, de modo que nesta temperatura não se deve esperar uma repopulação de estados termicamente induzida. Por outro lado, como a matriz polimérica é sólida e restringe a mobilidade dos corantes, principalmente em temperaturas baixas, também não se deveria esperar que o mecanismo difusional de aniquilação triplete-triplete fosse provável. Além disto, como as estruturas dos corantes xantênicos aqui utilizados são similares à da eosina, dever-se-ia esperar que a fluorescência atrasada observada fosse do tipo *E*.

Visando estimar a ocorrência da repopulação do estado singlete por ativação térmica, buscou-se uma forma de estimar esta probabilidade com base nas energias dos estados (singlete e triplete) e com base numa distribuição de equilíbrio de populações entre estados. A diferença de energia entre os níveis foi obtida através da subtração das energias dos máximos de emissão de fluorescência e de fosforescência; com a diferença energética e a temperatura pode-se calcular a população relativa dos dois estados através da equação de Boltzmann:

$$\frac{A_s}{A_t} = \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$$

**Equação 3.1**

onde *k* é a constante de Boltzmann e  $\Delta$  é a diferença de energia em joules.

Conforme se pode observar pela tabela 3.c as populações relativas, e portanto a probabilidade de repopulação térmica à 77K entre os níveis eletrônicos excitados é extremamente baixa, mostrando então que a fluorescência atrasada deve ser, na verdade, uma fluorescência do tipo *P*. Para que esta atribuição proposta seja confirmada é necessário que se obtenha os tempos de decaimento destas transições, já que existem correlações temporais entre a fluorescência atrasada do tipo *P* e a emissão de fosforescência, que são razoavelmente bem comportadas para meios não viscosos [1].

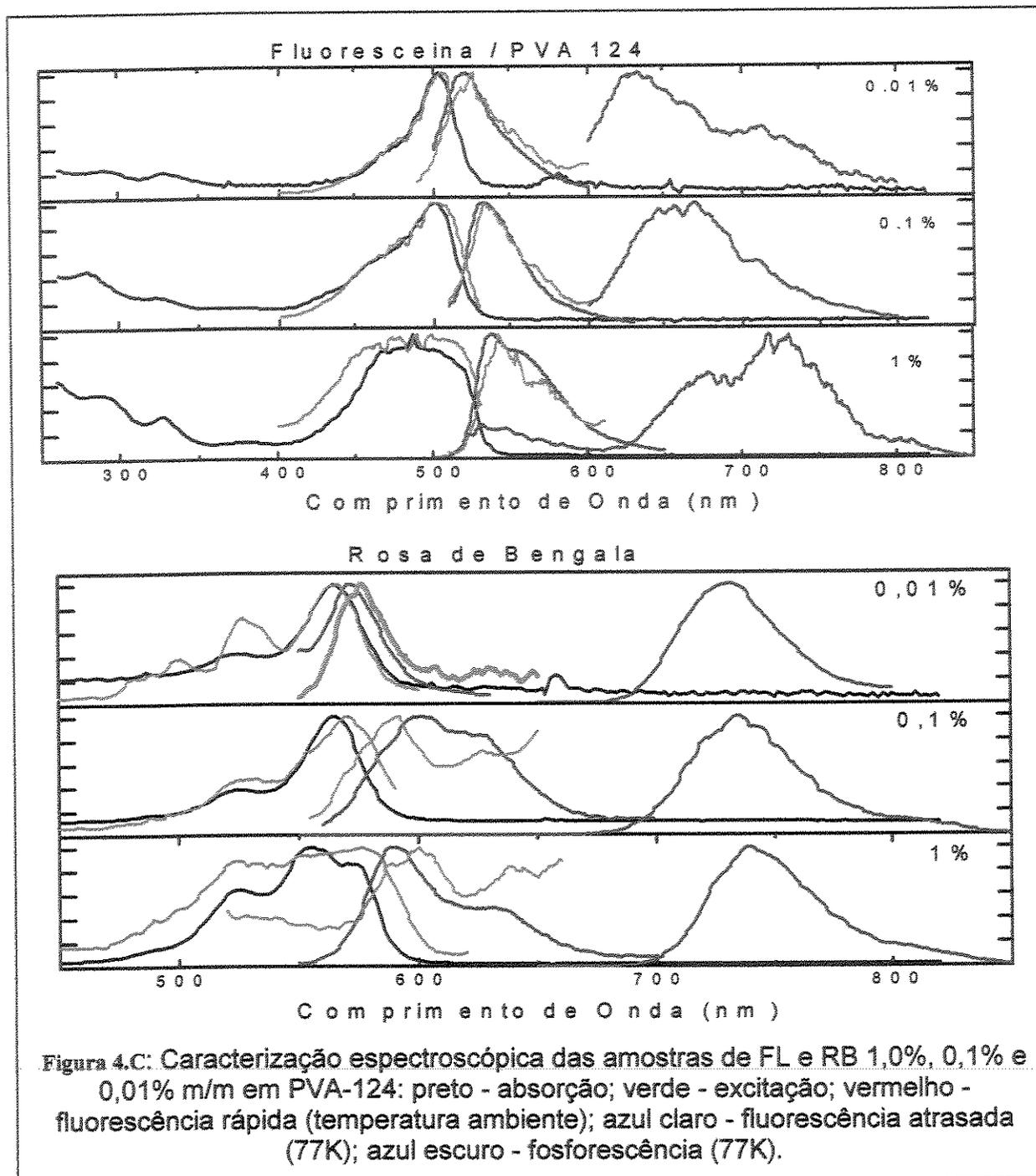


Tabela 3.C: Energias dos fons emitidos na fluorescência (F), fosforescência (Ph) e fluorescência atrasada (Fa) em algumas das amostras ( $\times 10^{19}$  Joules); e relação de população entre os níveis  $S_1$  e  $T_1$ , à 77K.

	F	Ph	Fa	$S_1/T_1$
FL 1%	3,69	2,72	3,65	2,3E-40
FL 0,1%	3,59	2,96	3,72	2,0E-26
RB 1%	3,37	2,68	3,31	7,8E-29
RB 0,1%	3,29	2,70	3,36	4,1E-25
RD B 1%	3,27	2,85	3,43	4,9E-18
RD B 0,1%	3,40	2,81	3,50	1,7E-24

Como já deve ter sido observado ao longo de todo o texto anterior desta tese a *Rodamina B* não foi um dos corantes extensivamente estudados, no entanto, em certos momentos alguns dados referentes à esta molécula serão exibidos, principalmente por razões didáticas, uma vez que a Rodamina pertence à mesma classe de moléculas que a Fluoresceína e a Rosa de Bengala.

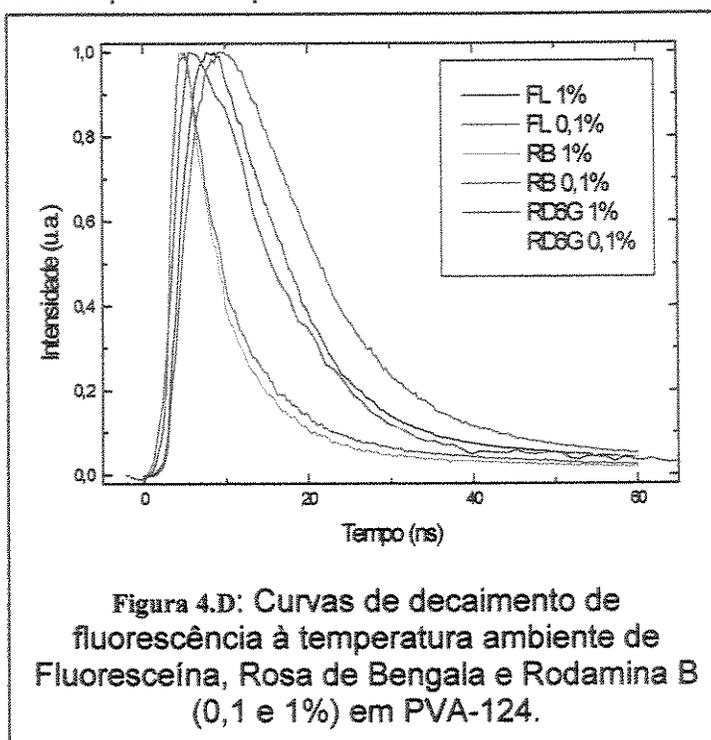
#### 4.1.5. Curvas de decaimento de fluorescência, fosforescência e fluorescência atrasada das amostras polímero/corante

A figura 4.d mostra as curvas de decaimento de fluorescência à temperatura ambiente. Utilizando-se os procedimentos descritos na parte experimental, estas curvas foram analisadas usando-se funções multi-exponenciais, após a deconvolução do sinal do pulso da lâmpada, e com isto o tempo de decaimento dos sinais pode ser determinado.

A análise das curvas de decaimento de fluorescência para a Fluoresceína mostrou que uma função mono-exponencial com tempo de decaimento de 6,6ns pode ser usada para simular o processo na amostra 0,01%. Observa-se que este valor é um pouco maior que o determinado para a Fluoresceína em KOH  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> (4,9ns) [53]. Quando se analisa o decaimento da Fluoresceína na amostra 0,1% uma boa simulação da curva somente pode ser obtida utilizando-se uma função biexponencial, sendo que os dois tempos de decaimento determinados foram 6,0 ns e 1,0 ns. Nenhum ajuste aceitável da curva experimental pode ser efetuado para a amostra 1%. Os resultados obtidos para a amostra 0,1% revelam a existência de dois conjuntos de moléculas presentes: um constituído por moléculas isoladas, que emitem com o tempo de vida característico do monômero do corante, e outro no qual as moléculas sofrem um processo eficiente de supressão de energia, com conseqüente redução

significativa do tempo de vida (tabela 3.d). Os espectros de fluorescência obtidos em condições foto-estacionárias refletem este mesmo comportamento: parte das moléculas tem uma emissão típica do monômero e parte apresenta-se forma de dímeros.

Observando-se a figura 4.d nota-se que o tempo de vida de fluorescência da Fluoresceína é o mais sensível à variações na concentração da amostra, sendo que, em todos os casos, o tempo de vida sofre uma diminuição com o aumento da concentração. No caso da Rodamina, embora a curva experimental da amostra mais concentrada decaia mais rapidamente que a da amostra diluída, a deconvolução e o cálculo do tempo de vida pelo software do instrumento fornece resultados praticamente idênticos para as duas concentrações.



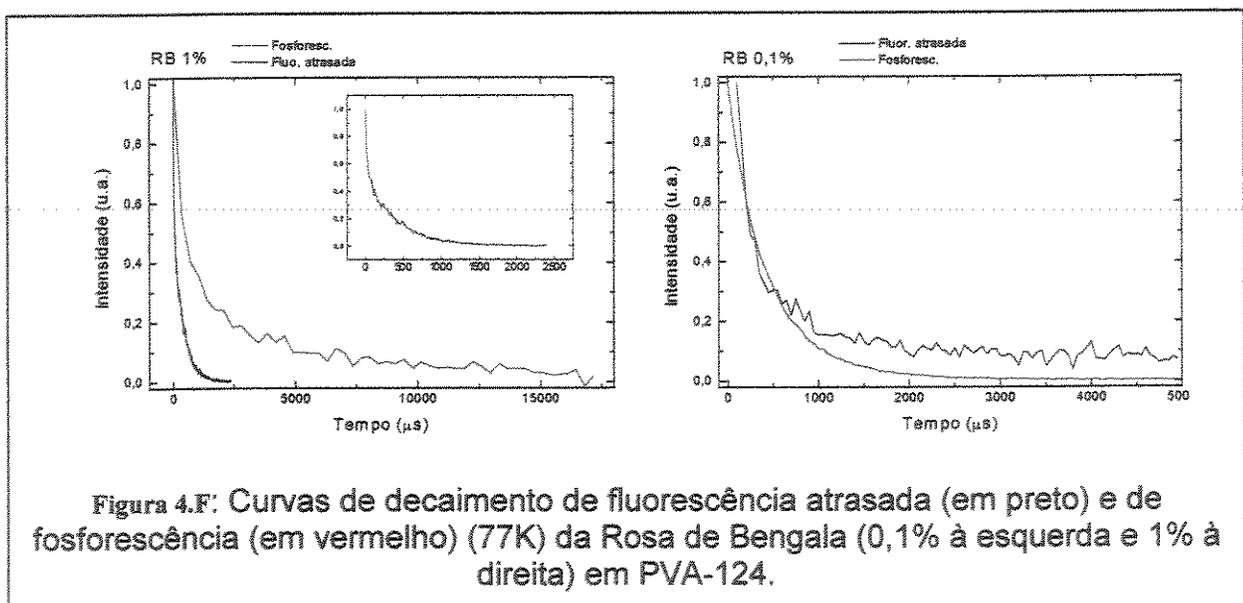
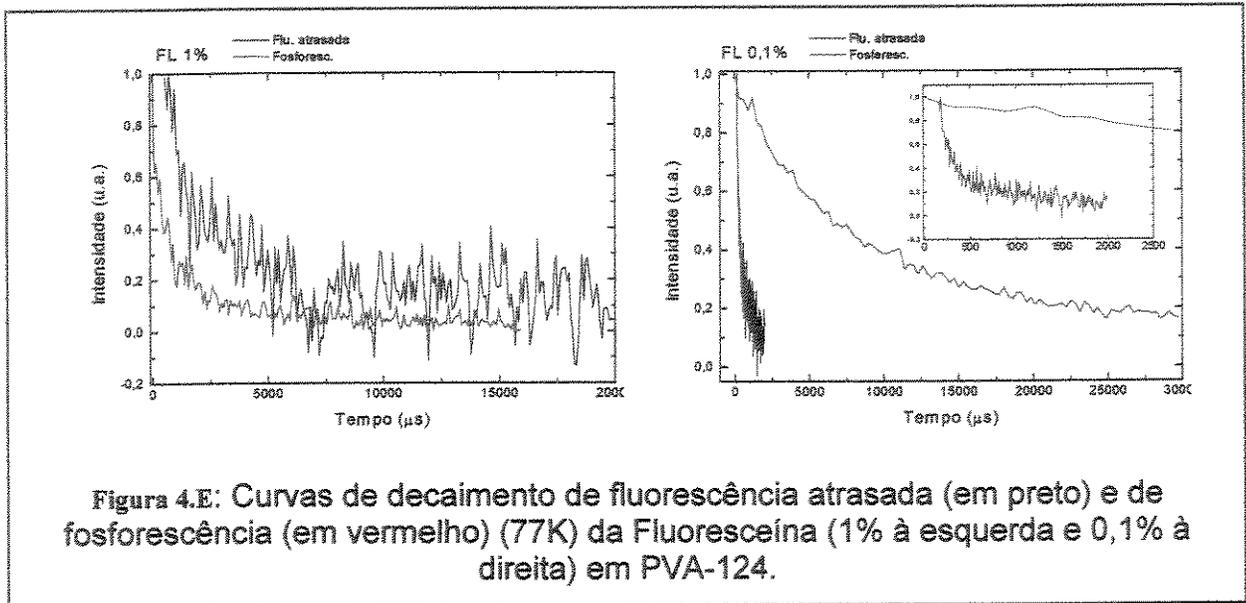
Levando-se em consideração apenas as curvas de decaimento de fluorescência e os espectros de

excitação/emissão das amostras deve-se concluir que os processos de transferência radiativa de energia de excitação não são muito importantes nestes sistemas; a transferência radiativa ocorre quando o fóton emitido no decaimento de fluorescência de uma molécula é reabsorvido por uma outra molécula no estado fundamental. Este processo acaba por atrasar os fótons emitidos pela amostra. Este fenômeno é tanto mais provável quanto maior for a sobreposição entre os espectros de emissão e de absorção (ou excitação) de uma molécula e também quanto maior a concentração de moléculas num dado sistema.

A sobreposição espectral (ver espectros em condições fotoestacionárias) é significativa para os três corantes, sendo que a Rosa de Bengala é a que apresenta a maior sobreposição; ora como a Rosa de Bengala não sofre uma modificação de tempo de vida tão brusca quanto a Fluoresceína, deve-se considerar então que o aumento da concentração não é o único fator a contribuir para as mudanças de tempo de vida radiativo das amostras.

Um procedimento análogo ao usado para a simulação das curvas de decaimento de fluorescência foi feito para a análise das curvas de decaimento

de fosforescência e fluorescência atrasada. A diferença neste caso é que uma vez que a escala temporal da fosforescência e de fluorescência atrasada (milissegundos) é muito maior que a largura temporal do pulso de excitação da amostra (poucos nanossegundos), o sinal de emissão registrado praticamente não apresenta convolução, e pode ser analisado sem nenhum tratamento matemático prévio. Nas figura 4.e à figura 4.g estão mostradas as curvas típicas de decaimento de fosforescência e de fluorescência atrasada para a Fluoresceína, Rosa de Bengala e Rodamina B, respectivamente.



Teoricamente o tempo de vida radiativo de fluorescência atrasada do tipo *P*, que se supõe ser o mecanismo de emissão da Fluoresceína na matriz de PVA, deveria ser metade do tempo de vida da fosforescência, enquanto que para *Fa* do tipo *E* o tempo deveria ser igual ao da fosforescência [3]. Observou-se, ainda, que não existe uma relação sistemática entre os tempos de vida da fosforescência e fluorescência atrasada para uma mesma amostra, bem como não há também uma relação simples entre a concentração e a variação dos tempos de vida de *Ph* e *Fa*. Assim, por exemplo, na tabela 3.d os tempos de vida de fluorescência rápida da Rodamina B são maiores que os tempos de vida das amostras de Fluoresceína; no entanto as curvas de decaimento da RD-B parecem sugerir um decaimento mais rápido do que as curvas da FL. Deve-se ter sempre em conta que as curvas visualizadas são o resultado de uma convolução matemática. O fato de que a relação teórica entre o tempo de vida de fluorescência atrasada e o de fosforescência para mecanismos do tipo *P* não ser obedecida para os sistemas relatados neste trabalho é provavelmente devido ao fato de que o modelo não se aplica à sistemas com micro-heterogeneidade local.

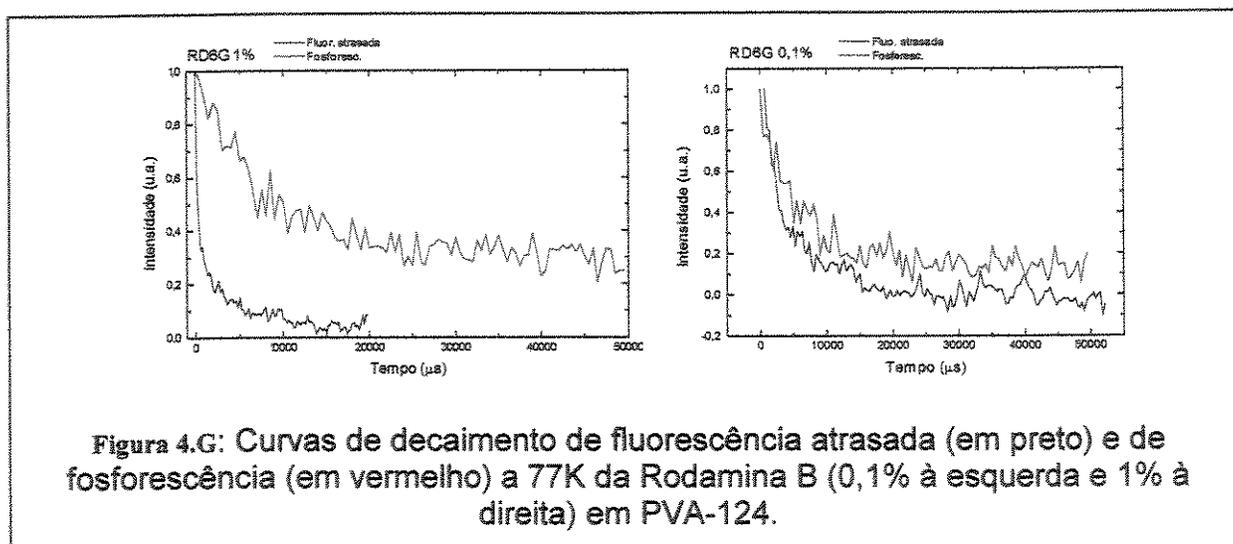


Figura 4.G: Curvas de decaimento de fluorescência atrasada (em preto) e de fosforescência (em vermelho) a 77K da Rodamina B (0,1% à esquerda e 1% à direita) em PVA-124.

Por outro lado, a fluorescência atrasada do tipo *E* foi descrita para alguns corantes xantênicos (incluindo eritrosina e eosina) dissolvidos em polímeros, porém as medidas foram feitas à temperatura ambiente. É sabido que o processo bimolecular envolvendo a aniquilação triplete-triplete é muito pouco provável devido às restrições difusionais na matriz sólida. Portanto, o fato de se observar neste trabalho uma fluorescência atrasada em temperaturas baixas (que exclui a ativação térmica) e não se observar fluorescência atrasada à temperatura ambiente, é um indicativo de que existe uma distribuição heterogênea das moléculas de corante na matriz, e como consequência disto, algumas estão isoladas e seus processos fotofísicos são característicos da molécula isolada, enquanto que outras estão separadas por uma distancia

pequena, caracterizando-se como um dímero pré-formado, e que podem interagir por aniquilação triplete-triplete levando a repopulação do estado singlete. Neste caso, o mecanismo de aniquilação triplete-triplete é não-difusional.

Tabela 3.D: Tempos de vida de decaimento radiativo dos corantes em PVA-124, obtidos por simulação das curvas experimentais.

	F (298K)/(ns)	Ph (77K)/(ms)	Fa. (77K)/(ms)
FL 1%	-	1,0	1,8
FL 0,1%	6,0 e 1,0	7,9	0,2
RB 1%	0,8	0,3	1,1
RB 0,1%	1,3	0,4	0,3
RD B 1%	5,2	7,2	2,1
RD B 0,1%	5,2	5,8	4,6

#### 4.1.6. Determinação das temperaturas de relaxações do PVA por espectroscopia de fluorescência

Diversos trabalhos realizados em nosso grupo e outros publicados na literatura [4,6-8,10-18] já demonstraram que é possível se determinar as temperaturas de relaxações de polímeros, blendas poliméricas e copolímeros através do acompanhamento das intensidades de luminescência (fluorescência ou fosforescência) em função da temperatura. Este fato está baseado na correlação que existe entre o rendimento quântico de fluorescência (na presente caso) e a intensidade de fluorescência.

Sob condições foto-estacionárias, na ausência de supressores e quando as velocidades de reações fotoquímicas são muito mais lentas do que o decaimento de emissão (e este também é o caso do presente estudo, como será mostrado depois), pode-se escrever que o rendimento quântico de fluorescência,  $q_{FM}$ , de uma molécula será dado pela equação 3.2.

$$q_{FM} = K_{FM} / \left\{ K_{FM} + K_{IM} + K_{ST} + K_{DM}[M] + K_{MT} [^3M]^2 \right\}$$

Equação 3.2

onde:  $[M]$  = concentração,  $k_{FM}$ ,  $k_{IM}$ , e  $k_{ST}$  são as constantes de velocidade para os processos de decaimento radiativo, decaimento não radiativo por conversão interna e decaimento não radiativo por cruzamento intersistemas. A constante  $k_{DM}$  se refere aos mecanismos de desativação por supressão colisional ou por mecanismo tipo Förster e  $k_{MT}$  se refere à desativação não radiativa por aniquilação triplete-triplete.

Deste modo, ao se considerar um sistema muito diluído, os termos bimoleculares se tornam pouco importantes, e este é o caso das amostras com 0,01% de corante; além disso para moléculas com rendimento quântico de fluorescência muito alto (como é o caso da Fluoresceína) a eficiência do processo de cruzamento intersistemas é pouco importante, de modo que a equação 3.2 pode ser aproximada:

$$q_{FM} = K_{FM} / \{K_{FM} + K_{IM}\} \quad \text{Equação 3.3}$$

Nestas condições e supondo-se que todas as moléculas estão submetidas à processos de desativação regidos pela mesma energia de ativação, e na ausência de influências do meio, a constante de desativação radiativa será praticamente independente da temperatura, pois o índice de refração é pouco dependente desta, enquanto que o termo de conversão interna dependerá da temperatura segundo a equação de Arrhenius. Sendo assim, pode-se relacionar o rendimento quântico com a intensidade de emissão, e este com a temperatura:

$$\ln \{I_F/I_{F0} - 1\} = C - E_a/RT \quad \text{Equação 3.4}$$

Desta equação se deve esperar um comportamento linear da intensidade de fluorescência com a temperatura, a menos que as moléculas estejam submetidas à perturbações produzidas pelo micro-ambiente, como processos de relaxações da matriz hospedeira.

Por outro lado, se a concentração aumenta, outras aproximações feitas desprezando-se os termos bimoleculares deixam de ser válidas e conseqüentemente a forma da curva de desativação não radiativa tem sua dependência com a temperatura modificada. Em tais amostras a concentração de Fluoresceína é elevada e os espectros de excitação e absorção indicaram a presença de agregados; dessa forma os processos de excitação, emissão e transferência de energia podem ser bastante distintos daqueles que ocorrem em sistemas diluídos.

Quando ocorre uma sobreposição parcial entre os espectros de absorção e de emissão, o processo de auto-absorção de fluorescência (um processo estático de transferência de energia) pode se tornar um fator importante; este processo é dependente da concentração de cromóforos e torna o valor do rendimento quântico observado ( $\Phi_{FM}$ ) diferente de seu valor verdadeiro ( $q_{FM}$ ):

$$\Phi_{FM} = [q_{FM}(1-a)] / (1-aq_{FM}) \quad \text{Equação 3.5}$$

O parâmetro de auto-absorção ( $a$ ) depende da integral de sobreposição entre os espectros de absorção e de emissão, da espessura da amostra e da concentração de cromóforos; este tipo de transferência (auto-absorção) é também conhecido como o processo trivial de transferência. Então, observa-se

que o aumento na concentração do corante pode levar a uma diminuição no rendimento quântico de fluorescência através do aumento da importância global do processo trivial. Conforme já observado em trabalhos anteriores [18,37,39], a formação de dímeros de Fluoresceína também leva a uma diminuição no valor de  $\Phi_{FM}$ , pois a eficiência quântica de emissão dos dímeros é muito baixa; contribuem para esta baixa eficiência de emissão dois fatores:

1. um processo colisional dinâmico e
2. um processo estático que segue o mecanismo de Förster. Em meios rígidos o mecanismo estático tem maior importância, de forma que a eficiência do processo de desativação pode ser descrita por [12,54]:

$$\varepsilon_{eff} = R_0^6 / (R_0^6 + r_0^6)$$

**Equação 3.6**

Onde  $R_0^6$  é um fator envolvendo a integral de sobreposição, o índice de refração do meio, a intensidade de fluorescência e um fator de orientação entre as moléculas doadora e receptora; e  $r_0^6$  é a distância entre as moléculas doadora e receptora. Novamente, o aumento da concentração pode levar a uma diminuição na eficiência quântica de fluorescência devido à intensificação dos processos do tipo Förster.

A figura 4.h e a figura 4.i exibem os dados relativos aos experimentos de medidas da intensidade de fluorescência em função da temperatura, para a Fluoresceína e a Rosa de Bengala em PVA-124, respectivamente, nas três composições utilizadas (0,01%, 0,1% e 1%). As figuras mostram os espectros de fluorescência em algumas temperaturas, bem como a dependência da intensidade no máximo de emissão, do comprimento de onda no máximo de emissão e da intensidade integrada em função da temperatura. A intensidade integrada corresponde a integral de toda a banda de emissão, e tanto estes dados como o de intensidade no máximo estão normalizados com respeito ao valor obtido na temperatura mais baixa.

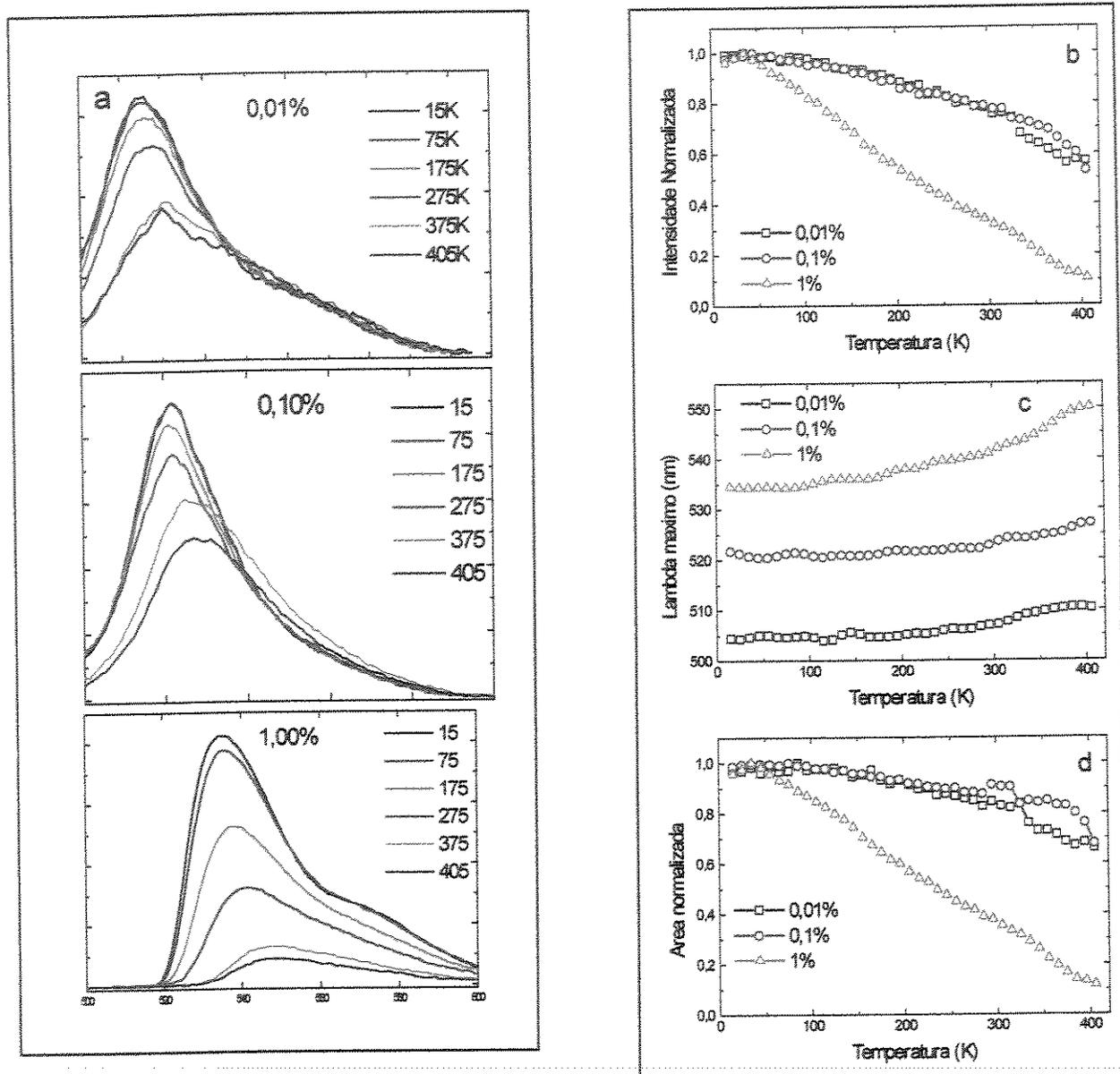


Figura 4.H: FL em PVA124: a-espectros de fluorescência em algumas temperaturas; b-intensidade no  $\lambda_{em}$  máximo (normalizada); c- $\lambda_{em}$  máximo; d-intensidade integrada e normalizada.

Um fenômeno observado para os dois corantes utilizados quando da mudança de temperatura da amostra é o deslocamento do comprimento de onda do máximo de emissão. O comprimento de onda foi deslocado sempre em direção à energia menor com o aumento da temperatura. Deslocamentos para menores energias indicam uma diminuição na separação entre os estados eletrônicos fundamental e excitado e isto pode se dever à vários fatores, entre eles: presença de bandas quentes, mudança no equilíbrio químico de dissociação, alargamento inhomogêneo de bandas e, no caso de amostras concentradas, mudanças no

equilíbrio de associação. Estes dois últimos casos devem ser controlados pelas modificações nas propriedades do meio, entre elas da viscosidade e da polaridade [37,39,54,55]. O deslocamento de espectros de absorção e de fluorescência de corantes xantênicos com a mudança de pH do meio é um comportamento já bem conhecido e estudado [19,56], de forma que esta é uma interpretação adequada para o fenômeno do deslocamento dos espectros de emissão que se relacionaria com a mudança do pH aparente dos sítios de sorção com o aumento da temperatura.

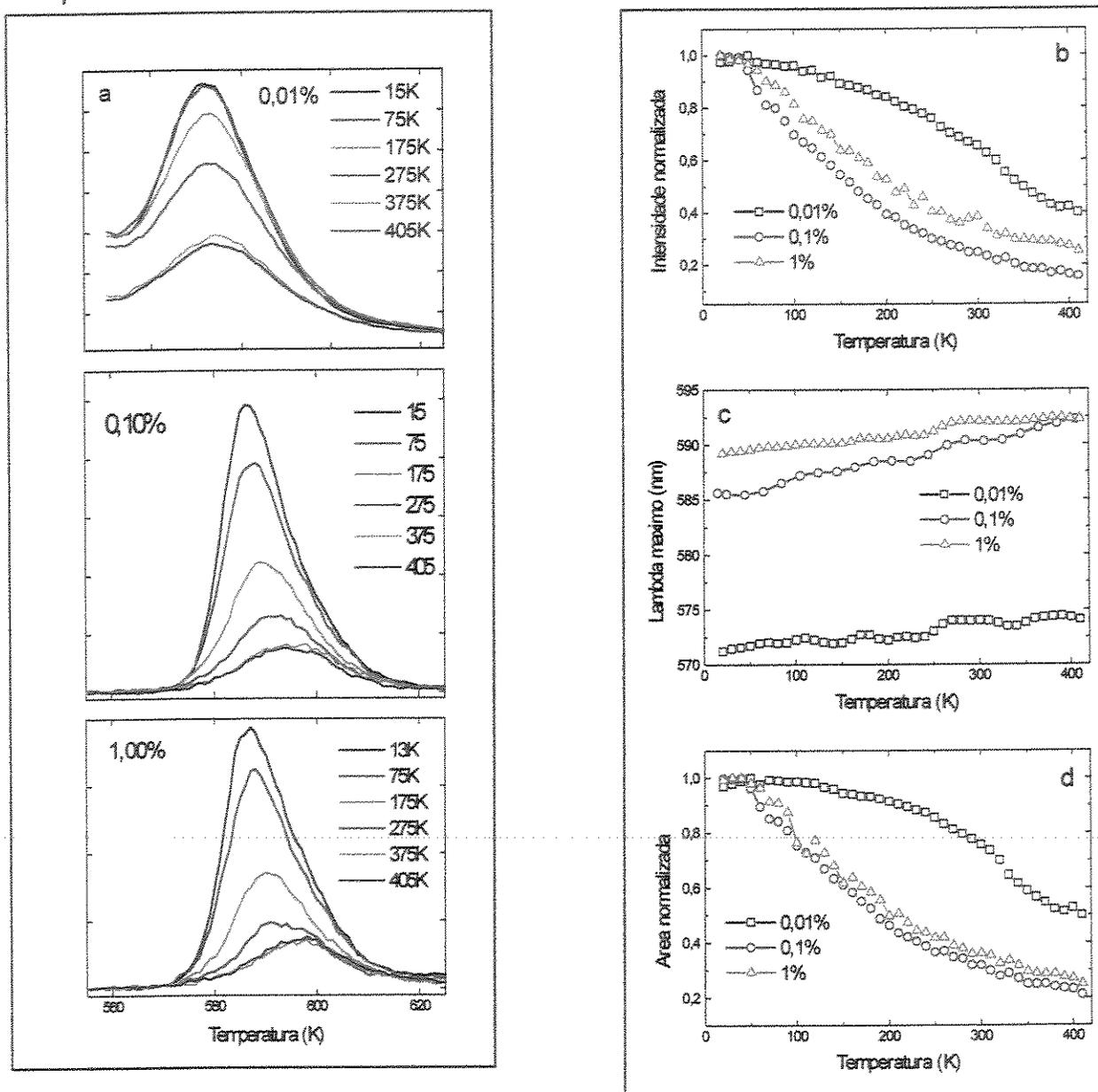


Figura 4.1: RB em PVA124: a-espectros de fluorescência em algumas temperaturas; b-intensidade no  $\lambda_{em}$  máximo (normalizada); c- $\lambda_{em}$  máximo; d-intensidade integrada e normalizada.

Para analisar estas possibilidades inicialmente se considerou as amostras diluídas do sistema polímero/corante, tendo-se notado que os espectros se deslocam aproximadamente 3 nm para energias menores, indo da temperatura mais baixa (20K) para a mais alta (410K). Em um trabalho recente utilizando-se Fluoresceína dissolvida em hidrogéis de PVA demonstrou-se que o deslocamento espectral devido à mudanças no equilíbrio de dissociação é muito maior que isto, levando-se a explicação de que o fator mais provável para o deslocamento, em sistemas diluídos, é a presença de bandas quentes [57].

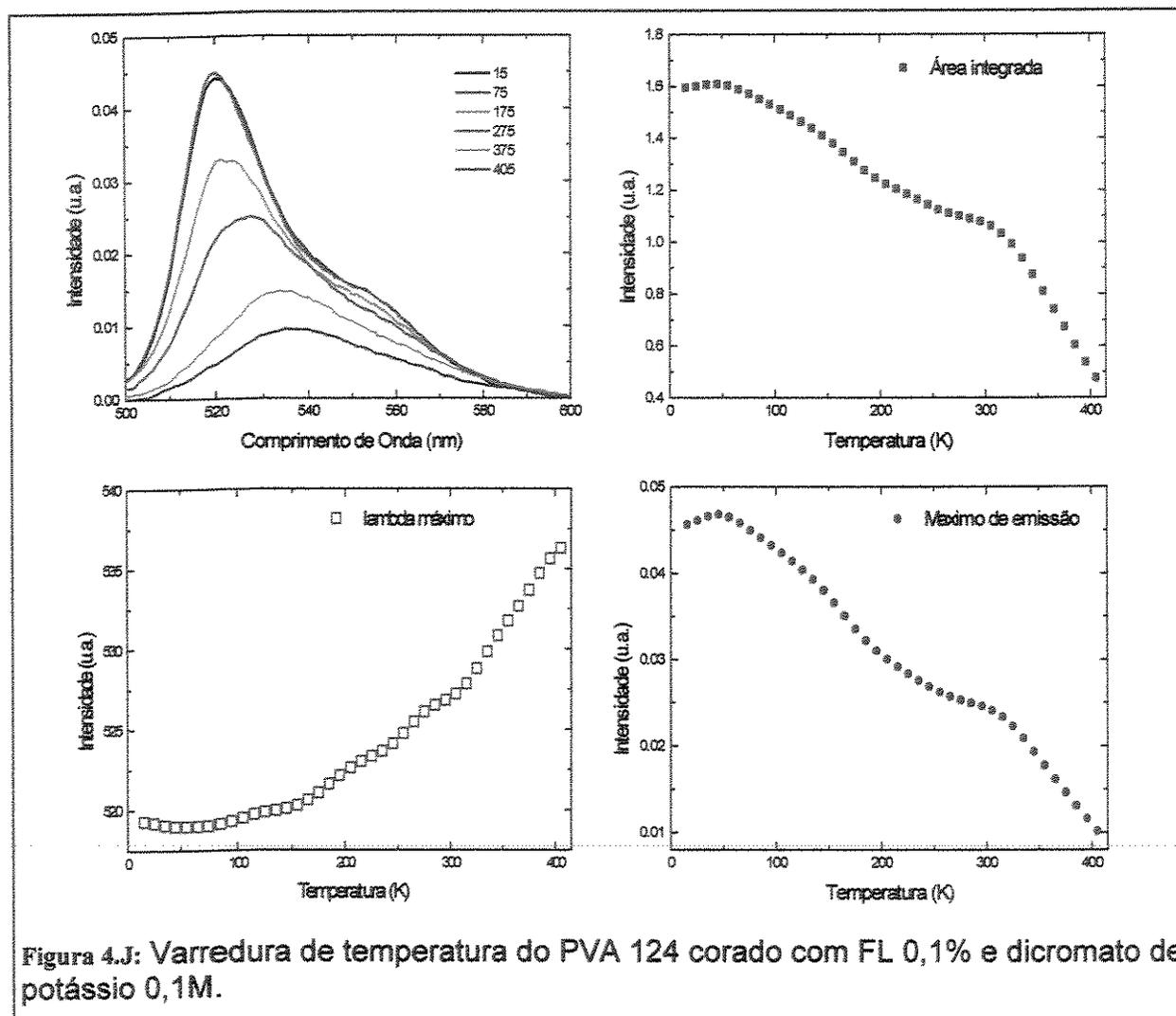


Figura 4.J: Varredura de temperatura do PVA 124 corado com FL 0,1% e dicromato de potássio 0,1M.

Uma segunda evidência deste fato surge da comparação entre os deslocamentos espectrais observados para as amostras de PVA-124 e FL 0,1% com e sem DTT 1M (figura 4.h e figura 4.i). A observação atenta dos espectros de emissão de PVA/FL 0,1% e PVA/FL 0,1%/DTT 1M mostra deslocamentos espectrais de apenas 1 ou 2 nanômetros (conforme a temperatura) entre as duas amostras e mais ainda, o deslocamento espectral por efeito da variação de temperatura também é pequeno. Considerando-se que a DTT é uma triamina, sendo então bastante básica,

a sua adição leva necessariamente que a FL esteja presente na forma do seu diânion, porém isto não produziu um deslocamento do espectro de emissão da Fluoresceína de maneira significativa. De acordo com os resultados de Dibbern-Brunelli [56], independentemente do pH do meio, a emissão da FL se dá preferencialmente através da forma dianiônica excitada para a mesma forma no estado eletrônico fundamental, então, embora mudanças de pH influenciem bastante o espectro de absorção, a emissão não é muito afetada (para amostras com baixa concentração de corante). Os resultados indicam, assim, que não são mudanças de pH que acarretam os deslocamentos espectrais com o aumento da temperatura, e portanto, mais uma vez se sugere que estes se devam à presença das bandas quentes, nas amostra diluídas. Com o aumento de temperatura a população do segundo estado vibracional do estado eletrônico excitado pode se tornar significativa, aumentando a probabilidade de transições deste estado vibracional para os primeiro e segundo estados vibracionais do estado eletrônico fundamental.

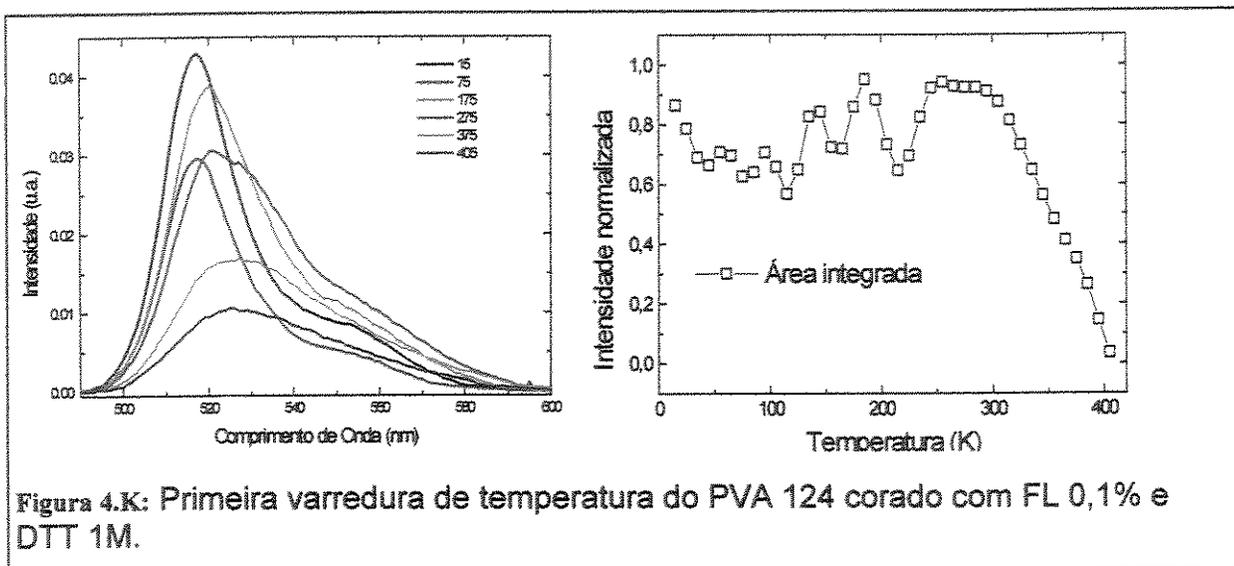


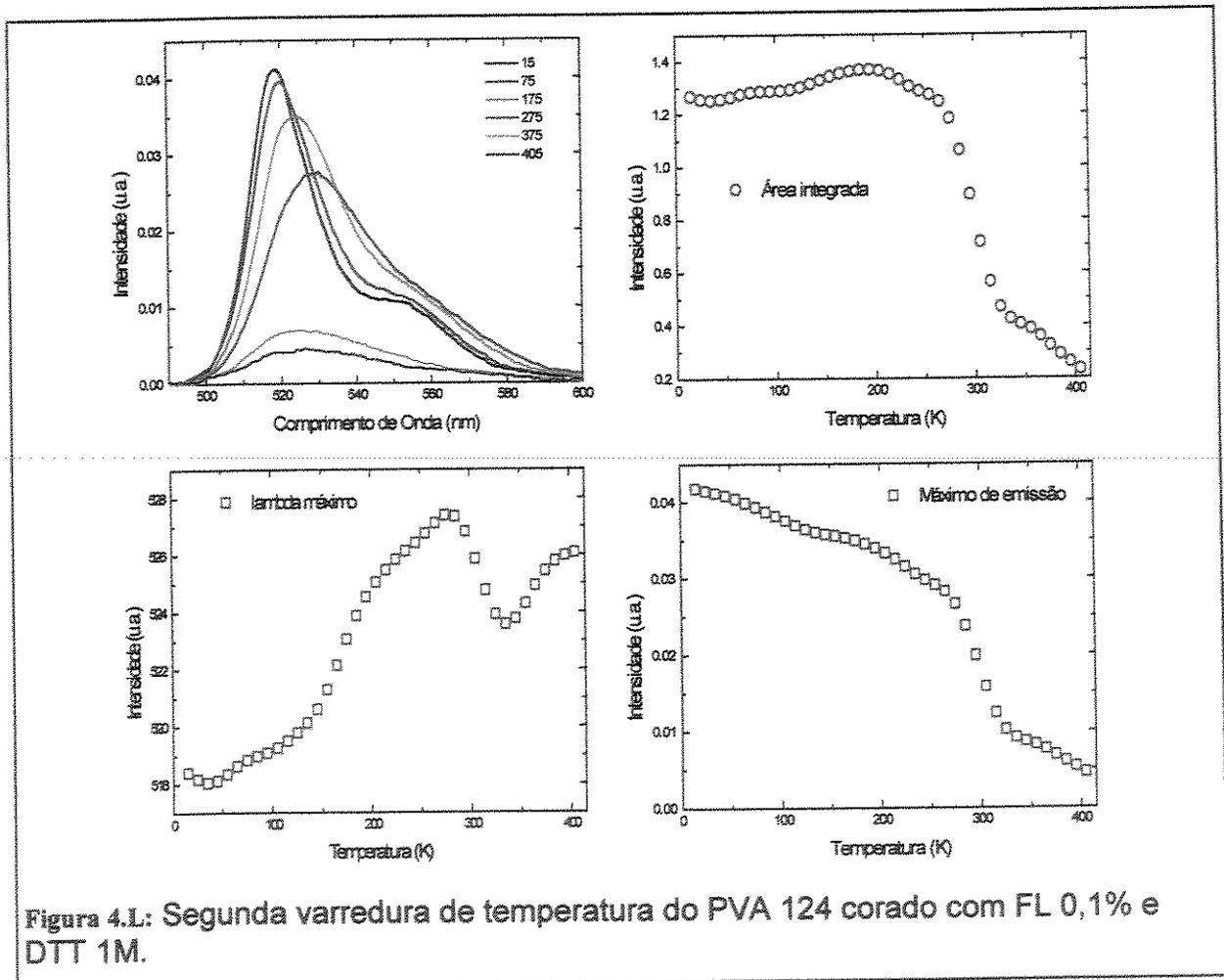
Figura 4.K: Primeira varredura de temperatura do PVA 124 corado com FL 0,1% e DTT 1M.

A comparação dos gráficos de área integrada versus temperatura para as três concentrações de FL e RB (figura 4.h e figura 4.i) mostra que a concentração é um fator importante na sensibilidade que as moléculas sonda tem para a detecção de relaxações do meio; de forma geral pode-se dizer que quanto maior a concentração das sondas, menor será a sua sensibilidade às modificações do meio.

Quando moléculas de um corante qualquer são dissolvidas em uma matriz polimérica estas tendem a se alojar preferencialmente em determinados sítios, estes locais são ocupados pelas sondas de acordo com suas características físico-químicas; assim sítios nos quais se dão interações

específicas mais fortes ou com geometria mais adequada às das moléculas sonda são ocupados preferencialmente àqueles com características distintas. Portanto, em sistemas diluídos, as sondas ocupam sítios similares entre si, pois a disponibilidade dos mesmos excede o número de moléculas a serem dissolvidas; o mesmo já não ocorre quando a concentração de sondas é elevada, e as moléculas são obrigadas a ocupar sítios com características tanto mais distintas quanto maior for a concentração.

Observando as curvas de área integrada versus temperatura e intensidade máxima versus temperatura verifica-se que a mudança das taxas de desativação não radiativa da FL e da RB são tanto mais pronunciadas quanto mais diluída for a solução, de forma que deve-se considerar que a FL e a RB ocupam primeiramente locais onde as transições poliméricas do PVA são mais intensamente percebidas. Trabalhos anteriores [15-17] indicam que moléculas dispersas em polímeros semi-cristalinos tendem a se alojar preferencialmente nas interfaces cristalino-amorfas do sistema, sendo que, após a saturação das interfaces as moléculas passam a ocupar regiões totalmente amorfas da matriz. Uma vez que as amostras mais diluídas são mais sensíveis às relaxações (observe-se especialmente a região entre 300-350K) do que as amostras concentradas, as primeiras é que serão consideradas para efeito das discussões sobre os processos de relaxações do PVA.



Considerando-se as curvas de intensidades integradas de fluorescência da FL e da RB 0,01% (figura 4.h e figura 4.i), verifica-se que as intensidades são aproximadamente constantes na faixa de temperatura entre 15 e 130-150K, sugerindo que todos os termos da equação 3.2, desprezados os termos bimoleculares (sistema diluído), são praticamente independentes da temperatura. A mudança de coeficiente angular das curvas que se inicia na temperatura próxima à 150K pode estar relacionada com o início dos processos de relaxações do PVA envolvendo movimentos de segmentos curtos da cadeia [58,59]. Uma segunda modificação de coeficiente angular é observada entre 260-270K sugerindo que existe o aparecimento de um segundo tipo de relaxação da cadeia do PVA o qual, segundo Garret e col. [58] envolve movimentos de segmentos que não estão presos por pontes de hidrogênio. Finalmente, uma terceira mudança de coeficiente angular é observada entre 330-350K, que tem sido associada à temperatura de transição vítrea do PVA.

Pode-se ainda comparar o efeito dos aditivos (dicromato de potássio e DTT) sobre estas temperaturas de relaxações, analisando-se a figura 4.j, a figura 4.k e a figura 4.l. Em primeiro lugar se nota na figura 4.j e na figura 4.k uma grande diferença dos gráficos para a primeira e segunda varredura de temperatura das amostras de PVA/FL/DTT. No caso da primeira varredura a amostra ainda não havia sido submetida ao recozimento no interior do criostato, de forma que a mesma deveria apresentar um alto grau de heterogeneidade, refletindo a história térmica do processo de preparação. Após o recozimento, que nesta amostra foi realizado dentro do compartimento do criostato, a amostra tornou-se bem mais homogênea, o que pode ser evidenciado pelas curvas obtidas na segunda varredura de temperatura. Outras duas características devem ser notadas nas curvas obtidas com a segunda varredura; a primeira delas é a diminuição da temperatura na qual ocorre a principal transição do sistema polimérico, a transição vítrea: para todas as outras amostras a transição aparece entre 320 e 350K, no caso da amostra contendo amina a transição está entre 280 e 300K; a outra característica é a definição com que esta transição aparece nos gráficos de área integrada e máximo de emissão versus temperatura.

A diminuição da  $T_g$  do PVA quando da adição da DTT indica que a amina, e também o etanol, plastificaram o polímero; a plastificação também pode explicar a melhor definição da região de relaxação observada nos gráficos, pois os sítios de sorção da matriz polimérica devem estar mais "maleáveis", fazendo com que todas as moléculas de Fluoresceína se encontrem em ambientes aproximadamente iguais e tenham, portanto, um comportamento fotofísico muito parecido.

#### 4.1.7. Supressores de estados eletrônicos triplete

Uma das etapas mais importantes do mecanismo de fotodecomposição dos corantes xantênicos parece ser a presença de espécies excitadas no estado triplete. Considerando-se esta hipótese, uma das formas de testar a presença destas espécies é se usar um supressor específico, e verificar se ocorrem ou não mudanças na fotofísica e na fotoquímica do sistema. Para efetuar este teste foi utilizado o supressor TIOL [1,60], e com esse fim foram obtidos espectros de fosforescência e curvas de decaimento de fosforescência de amostras de moléculas fosforescentes na ausência e na presença de TIOL.

Foram preparadas as seguintes amostras:

- FL  $3.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  em etanol contendo TIOL em diversas concentrações (5 amostras).
- Benzofenona  $5,5.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  em etanol com e sem TIOL (2 amostras).
- Íons térbio em água com e sem TIOL (2 amostras).
- RB-D  $1.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  em etanol com e sem TIOL (2 amostras).
- RB-D  $1.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  em PVA com e sem TIOL (2 amostras).

Na figura 4.m, estão os espectros de emissão de fluorescência da FL  $3.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  em etanol e com TIOL em diversas concentrações.

Como se pode perceber pela figura 4.m, a adição de TIOL não altera a intensidade de emissão de fluorescência da FL, e portanto, também não deve estar alterando significativamente o tempo de vida de fluorescência da amostra [1]. O mesmo comportamento já não é observado quando se trata de soluções de BZ em etanol, com e sem adição de TIOL, como pode ser visto na figura 4.n.

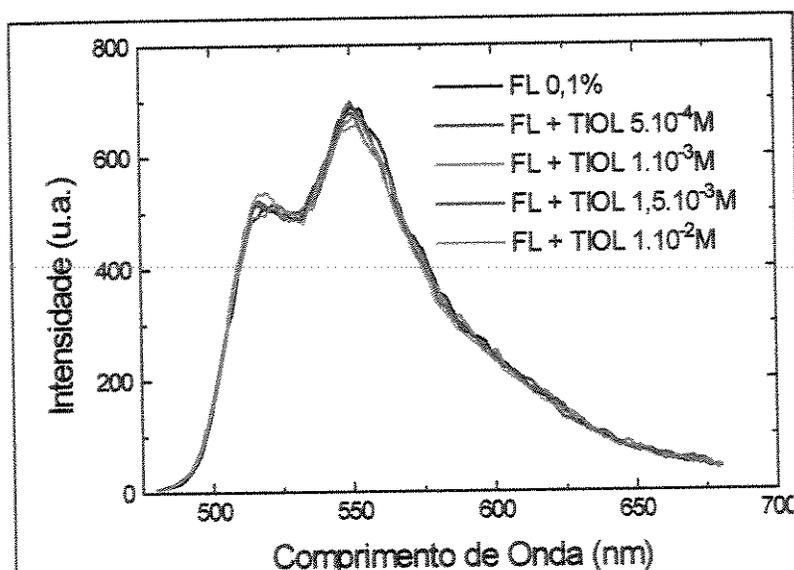
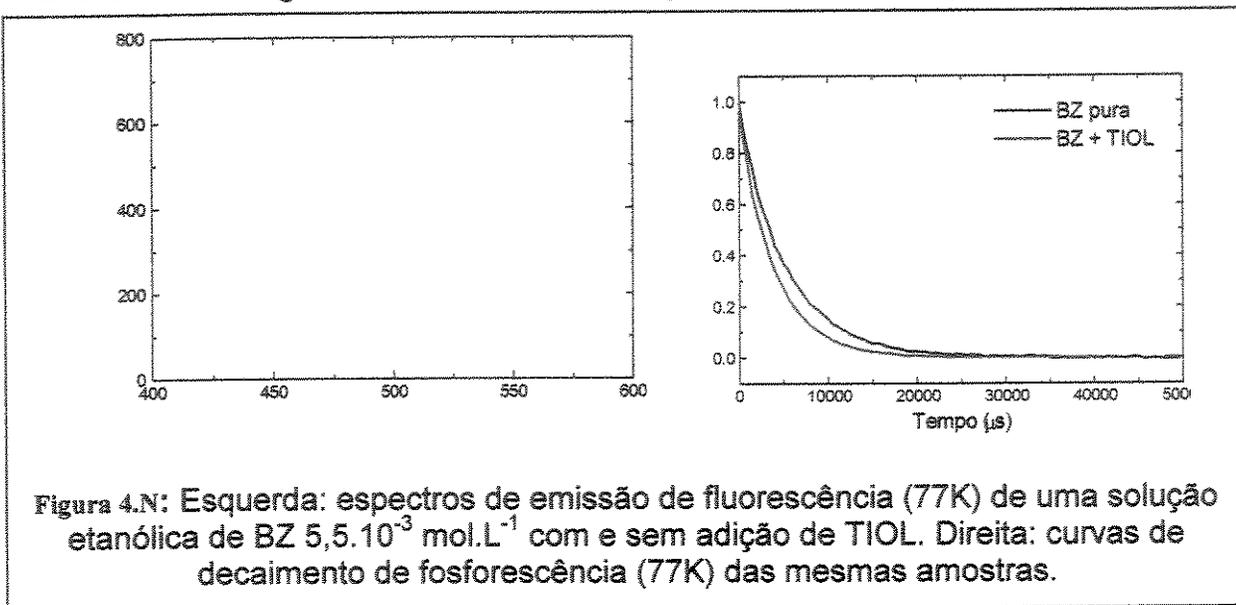
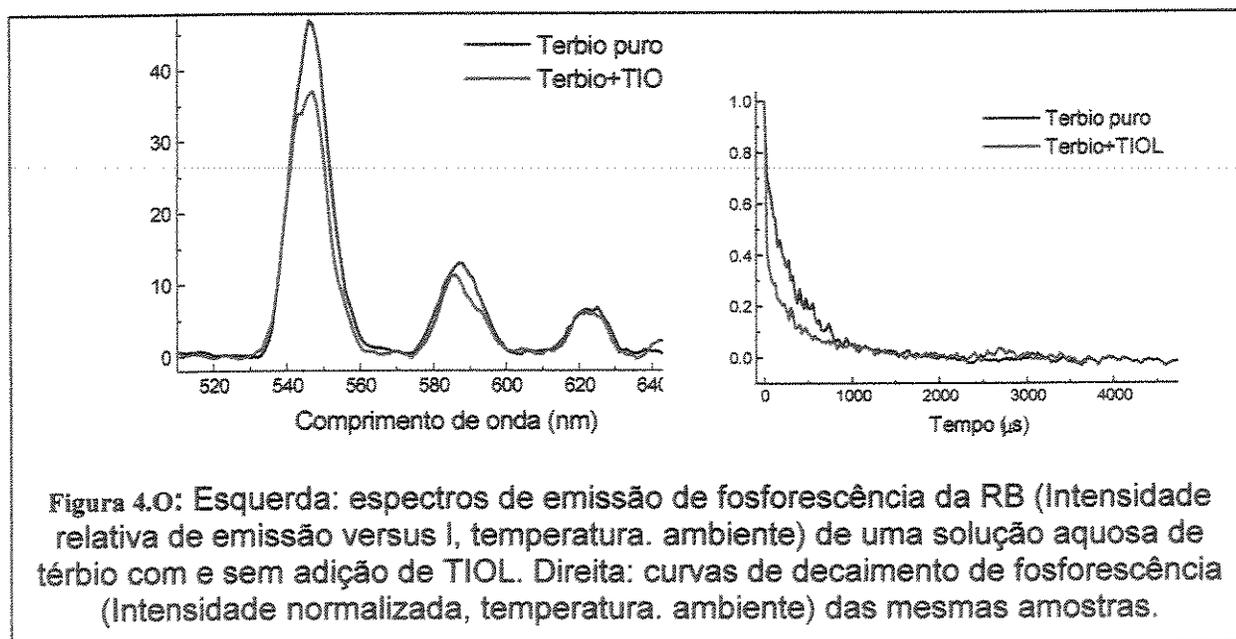


Figura 4.M: Espectros de fluorescência de uma solução etanólica de FL  $3.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ , com adições sucessivas de TIOL.

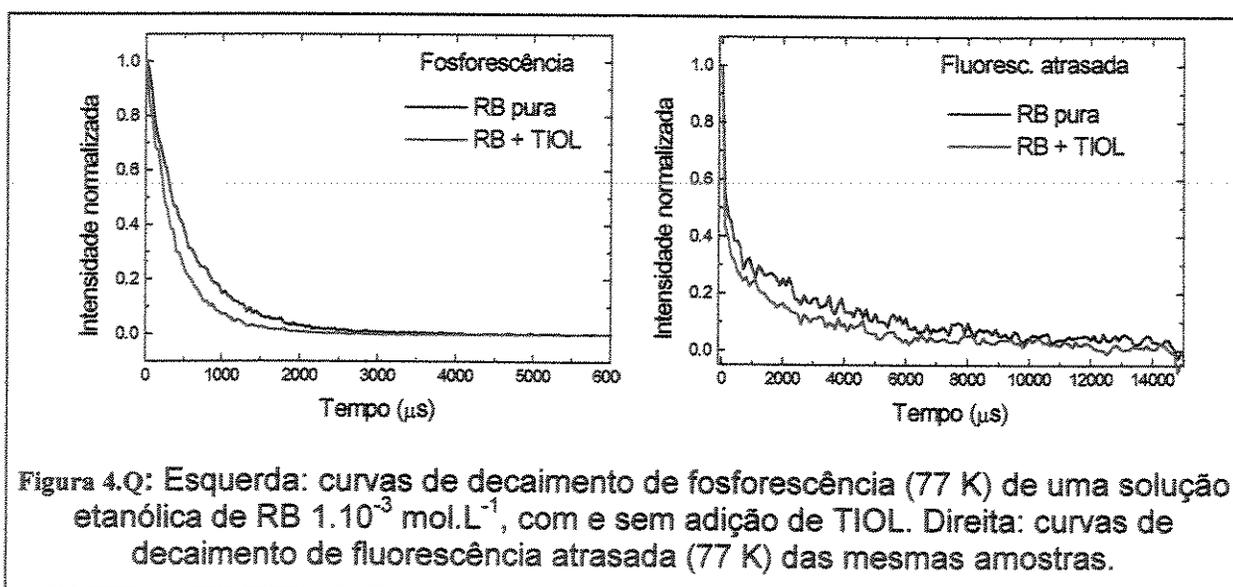
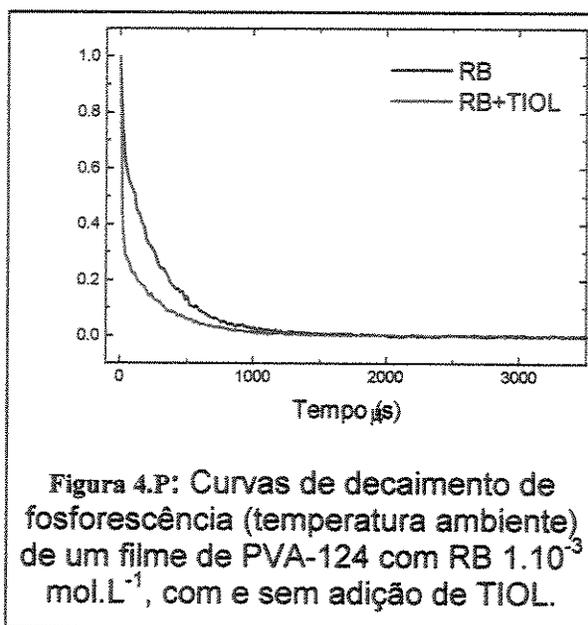
No caso da benzofenona os espectros de fosforescência foram adquiridos a 77K. Na figura 4.n se pode observar claramente a diminuição tanto da intensidade do espectro quanto do tempo de vida de fosforescência quando da adição do TIOL à amostra, que neste caso diminuiu de 5,2 milisegundos na amostra pura, para 3,9 milisegundos com adição de TIOL. Tais fatos indicam que o TIOL é capaz de suprimir seletivamente apenas emissões oriundas de estados tripletes, sendo indiferente aos singletes excitados, conforme já relatado por Song e col. [60].



Experimentos similares, à temperatura ambiente, foram realizados com as amostras contendo íons térbio e com filmes poliméricos contendo Rosa de Bengala. Os resultados estão mostrados na figura 4.o e figura 4.p.



No caso das amostras de RB em etanol foi também adquirido o tempo de vida da fluorescência atrasada da RB. A emissão de fluorescência atrasada aparece nas amostras de RB em baixas temperaturas devido a uma repopulação do estado singlete excitado a partir de algumas moléculas de RB que se encontrem no estado triplete excitado; como consequência o espectro de fluorescência atrasada apresenta o mesmo perfil que o espectro de fluorescência "normal", porém seu tempo de vida característico é próximo do tempo de vida de fosforescência da molécula (figura 4.q).



A modificação dos tempos de vida de vida das amostras analisadas está resumida na tabela 3.e, a seguir.

Tabela 3.E: Tempos de vida (milissegundos) de fosforescência e de fluorescência atrasada para as diversas amostras analisadas, com e sem adição de TIOL.

	Sem TIOL/(ms)	Com TIOL/(ms)
BZ $5,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> em etanol (77K)	5,2	3,9
TB em água (298K.)	0,33	0,17
RB $1 \cdot 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> em PVA (298K.)	0,26	0,12
RB $1 \cdot 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> em etanol (77 K)	0,71	0,50
RB $1 \cdot 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> em etanol (77 K) [fluorescência atrasada]	1,91	1,18

#### 4.2. Cinética de fotodecomposição

Para que o estudo das cinéticas de fotodecomposição dos corantes xantênicos na matriz de PVA pudesse ser feito, foi necessário o estabelecimento de alguns procedimentos experimentais para análise de parâmetros eventualmente importantes, bem como a definição de alguns modelos cinéticos para a descrição do fenômeno. Deste modo, antes da apresentação dos resultados das curvas cinéticas propriamente ditas, serão apresentados alguns resultados experimentais envolvidos nas definições dos parâmetros, serão também descritos os modelos cinéticos que foram testados neste trabalho.

##### 4.2.1. Dependência da fotodecomposição da FL 0,1% em PVA-124 com a frequência do "chopper"

Quando uma reação fotoquímica é realizada com radiação intermitente, a frequência desta intermitência pode, em princípio, afetar de modo não linear a taxa da reação [34].

Consideremos uma reação fotoquímica que tenha como taxa de formação do produto A, sob iluminação constante, a seguinte equação:

$$\left( \frac{d[A]}{dt} \right)_s = \beta I_a^n \quad \text{Equação 3.7}$$

onde  $\beta$  é uma constante,  $I_a$  é a intensidade da radiação e  $n$  é um número diferente de zero e um.

Caso a reação seja conduzida sob iluminação contínua, a taxa de formação de A será proporcional à intensidade elevada a potência  $n$ . Na

realidade a taxa de formação será proporcional ao fluxo de ftons elevado a  $n$ ; porém a substituição de fluxo por intensidade é válida.

Consideremos agora que a reação se processe por meio de irradiação intermitente; consideremos ainda que a intermitência da luz seja obtida pelo uso de um obturador ("chopper") que tem uma relação de setores abertos e fechados à irradiação dada por  $r$ .

Caso a reação seja conduzida com radiação intermitente, porém com o obturador em baixa velocidade em relação ao valor numérico de  $d[A]/dt$ , a taxa de formação passa a ser descrita por:

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{baixa} = \frac{\beta I_a^n}{r + 1} \quad \text{Equação 3.8}$$

e, caso a velocidade do obturador seja alta:

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{alta} = \beta \left(\frac{I_a}{r + 1}\right)^n \quad \text{Equação 3.9}$$

As taxas de reação podem, assim, serem fortemente dependentes da velocidade com que o chopper é operado, embora a média da quantidade de luz que chega à amostra seja sempre a mesma, seja qual for a frequência do obturador.

A fim de se verificar a possibilidade desta dependência nos sistemas em estudo, foram realizados alguns experimentos de fotodecomposição com variação da frequência do chopper; todos os experimentos foram realizados à mesma temperatura e com a mesma potência de irradiação. Três das curvas obtidas nos experimentos estão exibidas na figura 4.r.

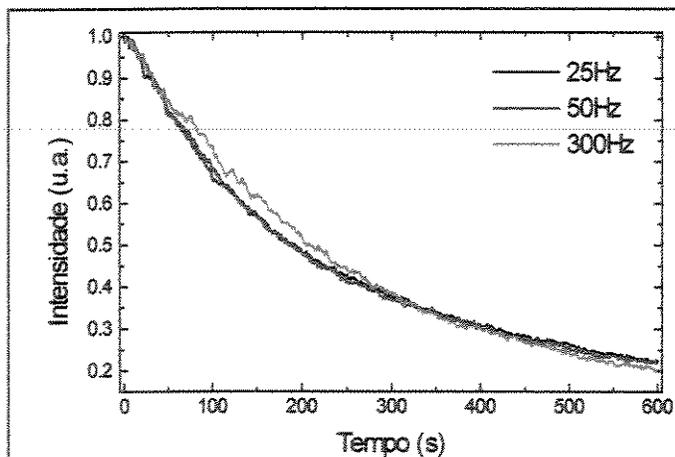


Figura 4.R: Curvas de fotodecomposição da FL 0,1%, em PVA-124, em diferentes frequências do obturador, à 380K e 75W de potência de excitação.

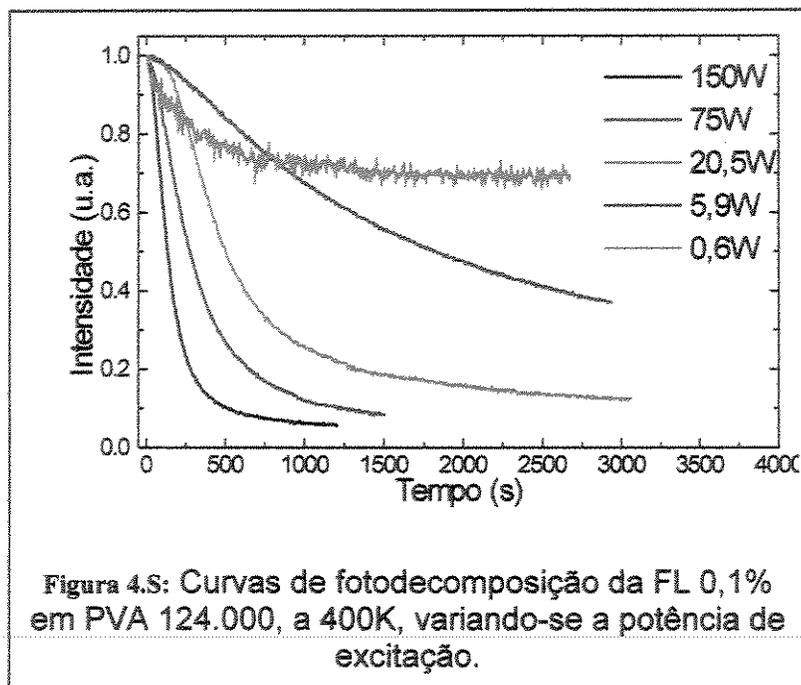
Conforme se pode observar, a velocidade de decomposição é independente da frequência do chopper; o experimento varreu frequências entre 25 e 800Hz, sendo que na figura estão exibidas apenas algumas curvas. A indicação a que este experimento leva é que a taxa de fotodecomposição da Fluoresceína é numericamente maior que a frequência mais elevada utilizada no obturador

(800Hz, ou  $800s^{-1}$ ); ou ainda que a taxa de fotodecomposição depende da intensidade de iluminação elevada à zero ou à primeira potência.

Os tempos de decaimento destas três curvas foram sempre mono-exponenciais, sendo:  $t_{(25Hz)}=195,7s$ ;  $t_{(50Hz)}=191,8s$  e  $t_{(300Hz)}=198s$ , o que resulta em uma média de 195,2s, desvio padrão de 3,1s e erro padrão de 1,8s.

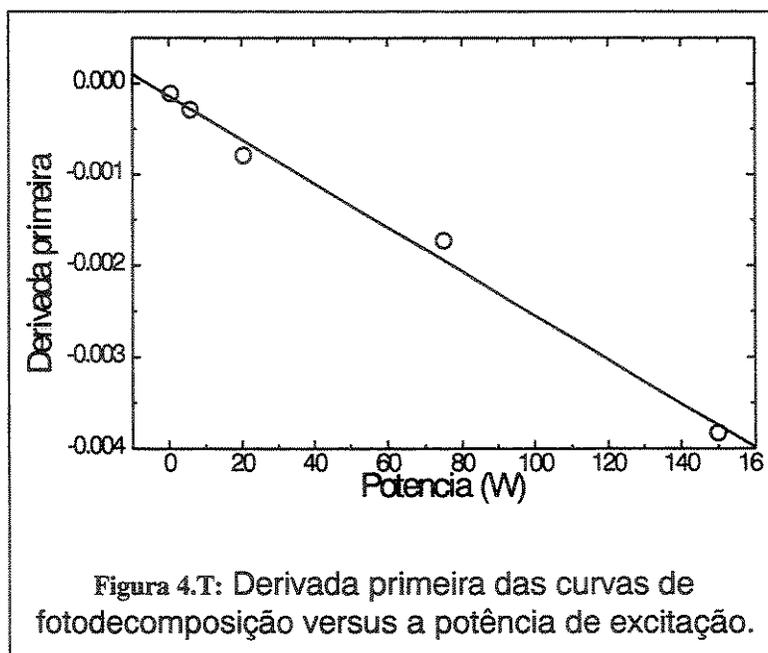
#### 4.2.2. Dependência da fotodecomposição da FL 0,1% em PVA-124 com a potência de excitação

A fim de se verificar a dependência das fotorreações com relação à quantidade de energia que incide sobre a amostra uma série de experimentos foi realizada. Nestes experimentos a temperatura e a concentração inicial das amostras foi mantida constante, porém a potência de irradiação foi variada; o resultado pode ser visto na figura 4.s e figura 4.t.



A figura 4.s mostra diversas curvas de fotobranqueamento da FL 0,1% a 400K, em diversas potências da lâmpada de excitação. Uma observação deve ser feita a respeito da curva obtida com potência de excitação de 0,6W: a lâmpada de Xe não é muito estável em baixas potências, assim o perfil diferenciado da referida curva pode ser atribuído à variações na intensidade de excitação.

Na figura 4.t é exibido um gráfico da inclinação média das curvas de fotodecomposição versus a potência de excitação; esta inclinação média foi obtida com a regressão linear feita com a primeira metade de cada curva.



Como se pode observar, há uma boa concordância entre os pontos experimentais e a reta obtida, indicando que, em 400K, a taxa de decomposição da Fluoresceína pode ser descrita por:

$$\frac{d[FL]}{dt} = \beta P^1 \quad \text{Equação 3.10}$$

onde  $P$  é a potência da lâmpada.

Nos parágrafos anteriores foi feita uma consideração implícita de que a lei de Beer-Lambert está sendo seguida, ou seja, a intensidade de emissão é linearmente proporcional à concentração atual de corante. Em soluções diluídas esta consideração é válida e permite que se conclua que a taxa  $d[FL]/dt$  é proporcional à grandeza medida experimentalmente  $d[I]/dt$ . Considerando-se ainda que a intensidade de iluminação é diretamente proporcional à potência do feixe de luz podemos afirmar que:

$$\frac{d[FL]}{dt} \propto \frac{d[I]}{dt} \propto I^1 \propto P^1 \quad \text{Equação 3.11}$$

onde  $[FL]$  é a concentração de Fluoresceína,  $I$  é a intensidade de emissão,  $I^1$  e  $P^1$  são a intensidade e a potência de excitação elevadas à primeira potência.

Este resultado nos permite afirmar que o fotobranqueamento é uma reação monofotônica, ou de primeira ordem com relação aos ftons. Este fato nos permite, a partir deste momento, manipular algumas curvas de cinética de fotobranqueamento para uma maior comodidade no que diz respeito ao trabalho

experimental: cinéticas que demandem muito tempo para serem finalizadas podem ter seu tempo reduzido através do aumento da potência de irradiação, a curva resultante pode depois ser normalizada através do aumento nos valores do eixo das abscissas (tempo); o mesmo processo pode ser aplicado para cinéticas muito rápidas, porém desta vez diminui-se a potência de irradiação, e para a análise final dos dados o eixo do tempo deve ser reduzido proporcionalmente.

Os experimentos de variação da frequência do chopper nos permitiram deduzir algumas das possíveis características da fotorreação: a etapa mais lenta da reação deve ter uma taxa maior que  $800\text{s}^{-1}$ ; a reação deve necessariamente ter ordem zero ou um com relação ao fluxo de ftons, nas condições experimentais utilizadas. Os experimentos de variação da potência de excitação fecharam um pouco mais as possibilidades; a união dos dois métodos nos permite afirmar que a reação é de primeira ordem com relação aos ftons.

#### 4.2.3. Modelos cinéticos para as reações fotoquímicas

As curvas experimentais de fotodecomposição foram ajustadas neste trabalho utilizando-se dois modelos cinéticos: um modelo que permite que se obtenha valores de rendimentos quânticos aparentes\* desenvolvido por Dubois e col. (aqui denominado *modelo B*) [61]. Este modelo foi originalmente desenvolvido para fotodecomposições com radiação monocromática e foi adaptado para sistemas em que se utiliza radiação policromática. O segundo modelo foi o de cinética de decomposição usando funções multi-exponenciais (aqui denominado *multi-exponencial*).

##### 4.2.3.1. Modelo B adaptado [55]

O termo "rendimento quântico" é aplicado a vários fenômenos relacionados a luminescência e espectroscopia; assim o rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ) é definido como o número de ftons de fluorescência emitidos dividido pelo número de ftons absorvidos pelo sistema. Uma definição similar pode ser dada para o rendimento quântico de fosforescência ( $\Phi_P$ ).

No presente caso conseguiu-se calcular, a partir das curvas de intensidade de emissão X tempo das amostras de FL/PVA, o rendimento quântico de fotodecomposição da Fluoresceína ( $\Phi_{FD}$ ), ou seja, o inverso do número de ftons que cada molécula de FL absorve antes de sua fotólise. Tal cálculo envolveu um tratamento matemático relativamente elaborado das curvas de fotodecomposição.

O primeiro modelo para o cálculo é uma adaptação daquele proposto por Dubois e colaboradores [61]. No modelo original utiliza-se radiação

---

\* os rendimentos quânticos referidos nessa tese são sempre aparentes, uma vez que não se conhece precisamente o mecanismo das reações envolvidas.

monocromática para a fotodecomposição; a presente adaptação exige algumas complicações devido à utilização de luz policromática.

Chamemos a molécula de FL não decomposta de (1) e sua forma leuco, a FL fotolisada, de (2), e consideremos que num tempo de irradiação  $t=0$  apenas a espécie (1) está presente em uma amostra de filme PVA/FL. Vamos considerar que (1) está uniformemente distribuída pelo filme com uma concentração volumétrica  $N_0$  e que a radiação incide perpendicularmente à superfície do filme, ao longo do eixo  $z$ . Durante o período de irradiação a espécie (1) se converte em (2). Considerando a densidade de moléculas de cada espécie como  $N_1(z,t)$  e  $N_2(z,t)$ , teremos:

$$\boxed{N_1(z, t) + N_2(z, t) = N_0} \quad \text{Equação 3.12}$$

o número de moléculas ao longo da espessura  $z$  do filme será:

$$\boxed{J_1(z, t) = \int_0^z N_1(z, t) dz}$$

$$\boxed{J_2(z, t) = \int_0^z N_2(z, t) dz}$$

$$\text{Equação 3.13}$$

Se  $z$  for igual à espessura total  $L$ :

$$\boxed{J_1(L, t) + J_2(L, t) = N_{0L} = J_0} \quad \text{Equação 3.14}$$

O fluxo local de ftons pode ser escrito como:

$$\boxed{n(z, t) = n_0 \exp[-\Delta\sigma j_1(z, t)] \exp(-\sigma_2 N_{0z})} \quad \text{Equação 3.15}$$

Onde  $n_0$  é o fluxo incidente com comprimento de onda  $\lambda$ ,  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  são as seções de choque de absorção, no comprimento  $\lambda$ , das moléculas não decompostas e decompostas, respectivamente; logo  $\Delta\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ .

Dubois e col. definem o número médio de ftons absorvidos por molécula antes que a mesma fotolise como  $B$ , portanto  $B^{-1}$  é o rendimento quântico de fotodecomposição  $\Phi_{FD}$ , e podemos escrever a taxa de fotobranqueamento local como:

$$\boxed{\frac{\partial N_1(z, t)}{\partial t} = -\sigma_1 N_1(z, t) B^{-1} n(z, t)} \quad \text{Equação 3.16}$$

Integrando os dois lados da equação 3.16 na espessura  $L$  tem-se a taxa total de fotodecomposição:

$$\frac{dJ_1(L, t)}{dt} = \int_0^L -\sigma_1 N_1(z, t) B^{-1} n(z, t) dz$$

Equação 3.17

Utilizando a equação 3.17 obtém-se:

$$\frac{dJ_1(L, t)}{dt} = -\sigma_1 B^{-1} n_0 \int_0^L N_1(z, t) \exp[-\Delta\alpha J_1(z, t)] \exp(-\sigma_2 N_0 z) dz$$

Equação 3.18

A integração da equação 3.18, considerando que  $J_1(L, 0) = J_0$ , fornece:

$$\frac{J_1(L, t)}{J_0} = \frac{\ln[1 + \exp(\Delta\alpha J_0 - 1) \exp(-\sigma_1 B^{-1} n_0 t)]}{\ln[1 + \exp(\Delta\alpha J_0 - 1)]}$$

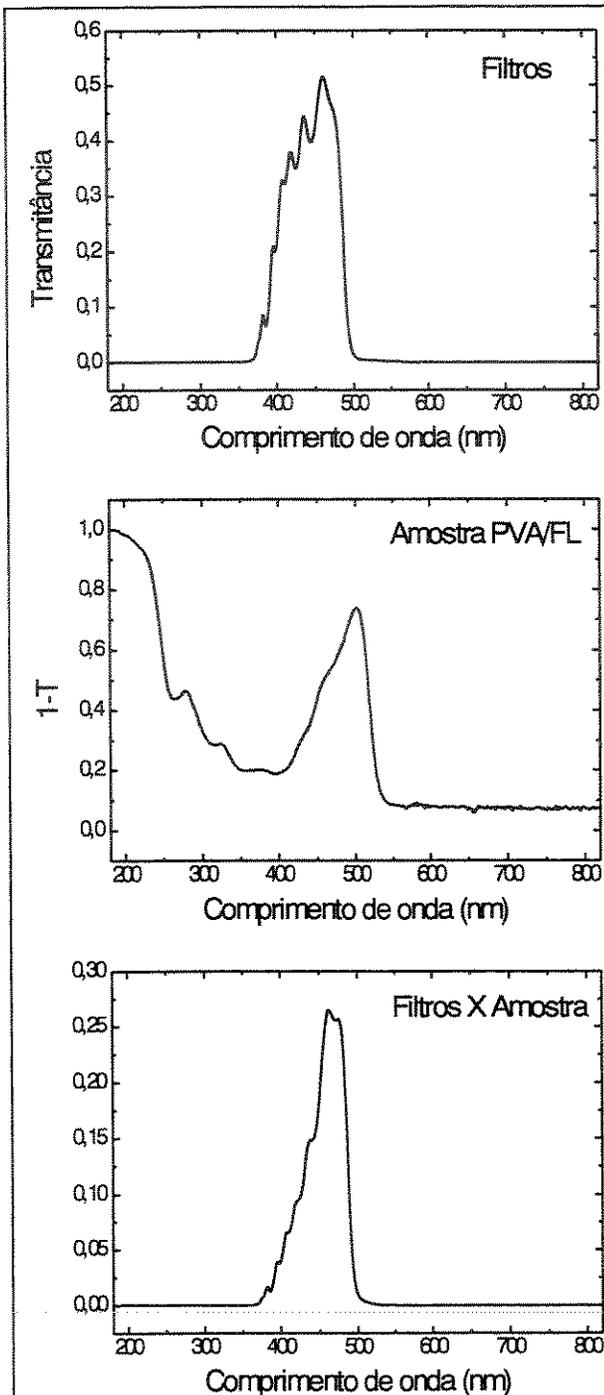
Equação 3.19

Neste ponto faremos duas considerações que diferenciam nosso modelo daquele proposto por Dubois: a amostra é delgada o suficiente para que se considere o fluxo independente da variável  $z$ ; e a molécula na forma leuco (2) não absorve a radiação utilizada para a fotodecomposição, ou seja,  $\sigma_2 = 0$  e  $\Delta\sigma = \sigma_1$ . A equação 3.19 pode ser reescrita como:

$$\frac{J_1(L, t)}{J_0} = \frac{\ln[1 + \exp(\sigma_1 J_0 - 1) \exp(-\sigma_1 B^{-1} n_0 t)]}{\ln[1 + \exp(\sigma_1 J_0 - 1)]}$$

Equação 3.20

À partir dos valores numéricos das seções de choque, do fluxo inicial, e dos gráficos de variação de concentração de FL versus tempo pode-se ajustar numericamente a equação 3.20 e computar-se o valor de  $B$ . Os experimentos realizados registram a variação da intensidade de emissão versus tempo, porém, como a intensidade de emissão é proporcional ao número de moléculas excitadas (em baixas concentrações de corante), a curva de intensidade normalizada versus tempo é idêntica à curva de concentração normalizada versus tempo.



**Figura 4.U:** Espectro de transmitância dos filtros de excitação (acima); espectro de % de absorção da amostra de PVA/FL 0,1% em PVA-124 (meio); multiplicação dos dois primeiros espectros (embaixo).

Ao contrário do modelo original, as fotodecomposições aqui apresentadas são obtidas com radiação policromática. Além disso a Fluoresceína (1) é capaz de absorver uma larga banda de comprimentos de onda. A fim de contornar este problema e evitar maiores complicações nas equações foram utilizados os espectros de transmissão dos filtros da excitação e o espectro de "porcentagem de absorção" da amostra para estimar a posição da máxima sobreposição entre as funções de transmissão dos filtros e absorção da amostra [55]. A figura 4.u mostra o espectro de transmissão dos filtros de excitação, a porcentagem de absorção da amostra e a curva que representa a média ponderada das duas curvas anteriores.

Para se avaliar o ponto de máxima sobreposição basta que se calcule o "centro de massa" da curva anterior pela integração numérica da equação 3.21:

$$\langle A \rangle = \int Af(A)dA$$

#### Equação 3.21

O valor encontrado é 445nm para a FI e 490nm para a RB; pode-se então considerar que o sistema policromático de irradiação/absorção se comporta como um sistema monocromático com comprimento de onda de 445nm, para a Fluoresceína. Utilizando um radiômetro calibrado da Applied

Physics com detector de semiconductor mediu-se a intensidade integrada de

fotons que atravessa os filtros (e portanto chega à amostra), e calculou-se o fluxo de fotons (de 445nm) como sendo  $4,7 \cdot 10^{24}$  foton.segundos<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>. A fim de se comparar os resultados do modelo apresentado com o tratamento por soma de exponenciais a equação 3.20 foi manipulada de forma a relacionar o tempo de meia vida (o tempo necessário para que a intensidade de emissão caia para 1/e vezes o valor inicial) com o valor de  $B$ ; para tanto o lado direito da equação é igualado a 1/e e a seguir isola-se a variável tempo ( $t$ ):

$$t_{1/e} = \frac{-B \ln \omega}{\sigma_1 n_0} \quad \text{Equação 3.22}$$

$$\text{onde } \omega = \frac{\exp(\gamma) - 1}{\exp[\sigma_1 j_0 - 1]}, \text{ e } \gamma = \frac{\ln[1 + \exp(\sigma_1 j_0 - 1)]}{2.718}$$

Quando se utiliza outro corante, como a RB, no lugar da FL, deve-se considerar as diferenças entre os espectros de absorção dos corantes quando da operação descrita na figura 4.u. O mesmo deve ser feito caso se modifique a bateria de filtros utilizados para a excitação da amostra.

#### 4.2.3.2. Modelo multiexponencial

Considerando-se que um processo de fotodecomposição pode ser cineticamente descrito como um processo unimolecular, e portanto, a concentração apresenta um comportamento exponencial com o tempo, e considerando-se que em sistemas micro-heterogêneos processos desse tipo podem ser considerados como uma soma de processos unimoleculares, tem-se que as velocidades e taxas de decomposição são obtidas através das regressões exponenciais das curvas:

$$I_t = Y_o + \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad \text{Equação 3.23}$$

onde  $A_i$  é a pré-exponencial da componente  $i$  da curva;  $\tau_i$  é o tempo de vida da componente  $i$ ;  $Y_o$  é um número qualquer utilizado para ajustar a posição da curva no eixo Y, e  $t$  é o tempo em segundos.

Note que o tempo de meia vida ( $t_{1/e}$ ) pode ser facilmente obtido por uma equação muito mais simples que a equação 3.22, basta realizar a regressão mono-exponencial da curva de fotodecomposição:

$$I_t = A \exp[-t / \tau] + C \quad \text{Equação 3.24}$$

no entanto a única maneira de se obter o valor do rendimento quântico de fotodecomposição é realizando todo o tratamento algébrico descrito até este ponto.

Os chamados "tempos de vida",  $\tau_i$ , podem ser interpretados como tempos característicos de fotodecomposição, ou seja, o tempo necessário para que a concentração de corante seja  $1/e$  vezes a concentração inicial. Desta maneira, pode-se fazer uma analogia com as equações utilizadas para se descrever tempos de vida de fluorescência [62] e se obter  $k=1/\tau$ , onde  $k$  é a constante de fotodecomposição.

De acordo com dados exibidos,  $k$  é um número que depende da potência da lâmpada utilizada para a fotólise e, obviamente, depende também da temperatura da amostra. Uma vez obtidas as constantes de velocidade em cada temperatura pode-se utilizar a equação de Arrhenius para se obter a energia de ativação aparente do processo de fotodecomposição [51,63]:

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad \text{Equação 3.25}$$

$$\text{ou } \ln k = \ln A - E_a / RT$$

S. Arrhenius sugeriu esta equação em 1889 baseado em estudos de equilíbrio gasosos; por analogia com algumas equações de equilíbrio Arrhenius postulou que:

$$d \ln k / dT = E_a / RT^2 \quad \text{Equação 3.26}$$

Esta equação, quando integrada, é igual à do parágrafo anterior, desde que se assuma que  $E_a$  é independente da temperatura. Na verdade os gráficos exibidos relacionam  $\ln(\tau)$  com  $1/T$ , porém, como  $\ln(\tau) = -\ln(k)$ , para se obter uma curva a partir da outra basta que se multiplique o eixo das ordenadas por (-1).

Na equação de Arrhenius  $E_a$  é a energia de ativação do processo em estudo, e  $A$  é o fator de frequência, que em reações químicas bimoleculares é interpretado como uma função do número de colisões moleculares, efetivas ou não; no presente caso  $A$  pode ser visto como uma função do número de fótons absorvidos pelo corante, causando, ou não, a decomposição da molécula.

No estudo de tempos de vida de fluorescência, velocidades de isomerização ou, no presente caso, velocidades de fotodecomposição de moléculas em matrizes sólidas, normalmente se observa que as velocidades de reação ou os tempos de vida radiativos obedecem a leis cinéticas mais complicadas do que as leis encontradas em sistemas fluidos e homogêneos

(soluções diluídas ou misturas de gases) [15,64]. Desta forma a necessidade de duas ou mais exponenciais para se ajustar as curvas de fotodecomposição é vista como uma indicação da existência de diferentes sítios de sorção nos quais a molécula de corante está inserida, levando a processos com energias de ativação aparentes diferentes.

#### 4.2.4. Avaliação dos modelos cinéticos

Na figura 4.v se pode comparar a qualidade do ajuste das curvas de fotodecomposição para a amostra de FL 0,1% em PVA-124 utilizando-se os dois modelos cinéticos apresentados: modelo B e modelo multi-exponencial. O ajuste foi realizado com os dois modelos cinéticos apresentados e está exemplificado em duas temperaturas diferentes, 400K e 280K:

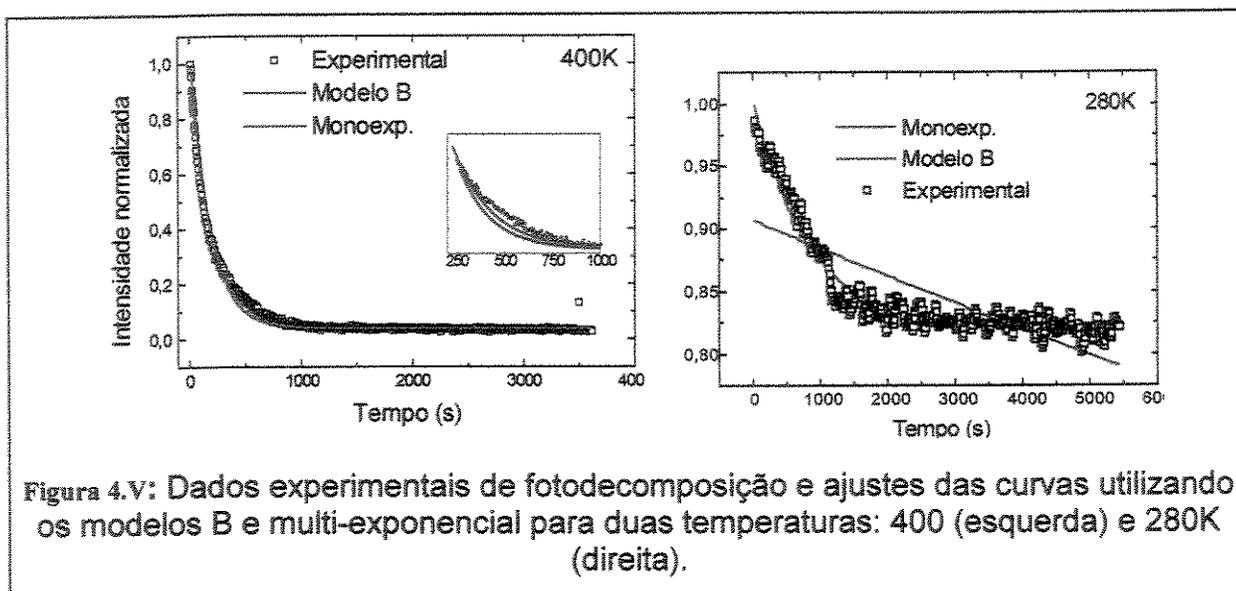


Figura 4.v: Dados experimentais de fotodecomposição e ajustes das curvas utilizando os modelos B e multi-exponencial para duas temperaturas: 400 (esquerda) e 280K (direita).

Como se pode notar, o modelo *multi-exponencial* fornece ajustes melhores que o *modelo B*. Na tabela 3.f estão listados os tempos de vida obtidos com os dois modelos em todas as temperaturas, para a amostra de FL 0,1% em PVA-124.

Tabela 3.F: Tempos de vida de fotodecomposição da amostra de FL 0,1% em PVA-124, obtidos com o modelo B e com regressão mono-exponencial.

Temperatura/K	$\tau$ (Modelo B)/s	$\tau$ (exponencial)/s
400	$1,66 \cdot 10^2$	$2,02 \cdot 10^2$
380	$2,33 \cdot 10^2$	$2,76 \cdot 10^2$
360	$2,36 \cdot 10^2$	$3,04 \cdot 10^2$
340	$2,38 \cdot 10^2$	$3,28 \cdot 10^2$
320	$3,59 \cdot 10^2$	$5,01 \cdot 10^2$
300	$3,73 \cdot 10^2$	$7,02 \cdot 10^2$
280	$4,05 \cdot 10^2$	$8,31 \cdot 10^2$
260	$3,51 \cdot 10^4$	$3,19 \cdot 10^4$

No entanto, apesar dos ajustes das curvas serem bastante diferentes entre os dois modelos, principalmente em baixas temperaturas, os valores dos tempos de vida são surpreendentemente próximos entre si, indicando uma auto-consistência nos modelos adotados. Os resultados da tabela podem ser melhor visualizados no gráfico logarítmico da figura 4.w, enquanto que os valores de  $B$  e os rendimentos quânticos de fotodecomposição encontram-se listados na tabela 3.7.

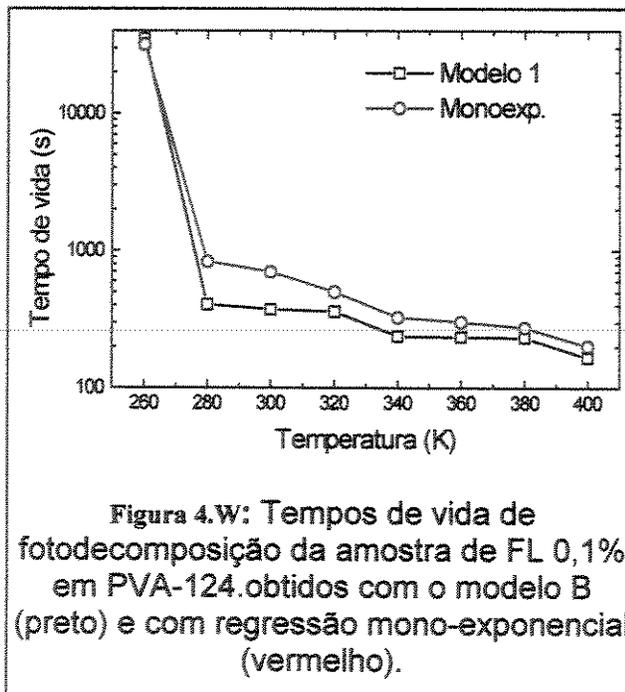
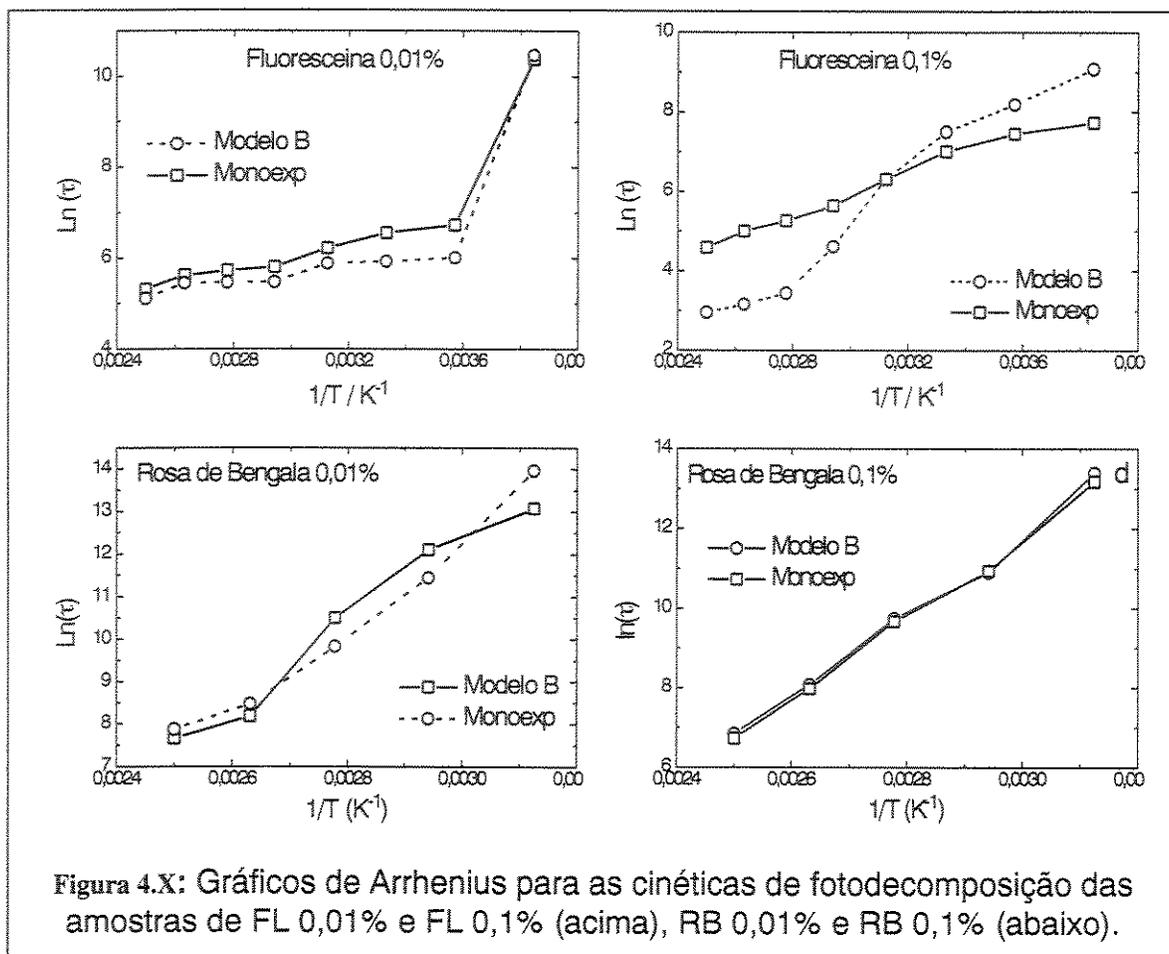


Tabela 3.G: Número de ftons absorvidos antes da fotodecomposição (B) e rendimentos quânticos de fotodecomposição da amostra FL 0,1% em PVA-124, obtidos com o modelo B e com regressão mono-exponencial.

Temperatura (K)	B (modelo B)	B (exponencial)	$\Phi_{FD}$ (modelo B)	$\Phi_{FD}$ (expon.)
400	$1,22 \cdot 10^4$	$1,49 \cdot 10^4$	$8,20 \cdot 10^{-7}$	$6,71 \cdot 10^{-7}$
380	$1,72 \cdot 10^4$	$2,04 \cdot 10^4$	$5,81 \cdot 10^{-7}$	$4,90 \cdot 10^{-7}$
360	$1,74 \cdot 10^4$	$2,24 \cdot 10^4$	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$4,46 \cdot 10^{-7}$
340	$1,76 \cdot 10^4$	$2,43 \cdot 10^4$	$5,68 \cdot 10^{-7}$	$4,12 \cdot 10^{-7}$
320	$2,65 \cdot 10^4$	$3,70 \cdot 10^4$	$3,77 \cdot 10^{-7}$	$2,70 \cdot 10^{-7}$
300	$2,76 \cdot 10^4$	$5,19 \cdot 10^4$	$3,62 \cdot 10^{-7}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$
280	$3,00 \cdot 10^4$	$6,16 \cdot 10^4$	$3,33 \cdot 10^{-7}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$
260	$2,60 \cdot 10^7$	$2,36 \cdot 10^7$	$3,80 \cdot 10^{-9}$	$4,20 \cdot 10^{-9}$

Uma comparação mais direta dos tempos de vida obtidos pelos dois modelos adotados pode ser obtida através dos gráficos de Arrhenius, que relacionam o logaritmo natural do tempo de vida obtido por cada modelo com o inverso da temperatura. Nos gráficos pode ser vista a boa concordância entre os tempos de vida obtidos pelos dois modelos (figura 4.x).



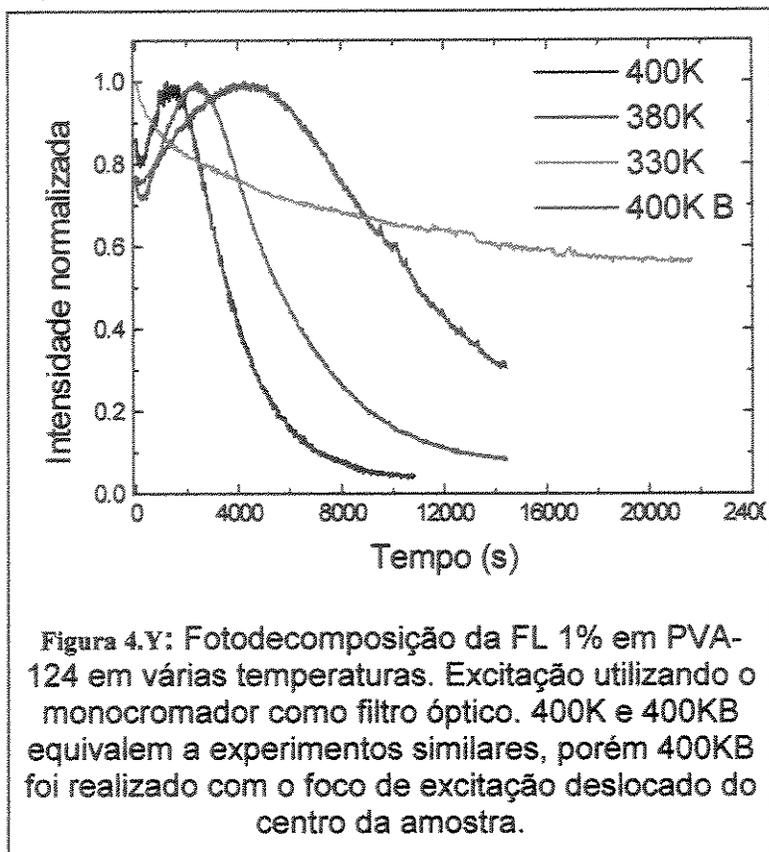
Nas demais curvas de fotodecomposição, exibidas nas próximas seções, será utilizado apenas o modelo exponencial, nos mesmos termos exibidos nesta seção e na anterior.

#### 4.2.5. Efeito da concentração sobre a fotodecomposição

##### 4.2.5.1. Fotodecomposições das amostras concentradas: FL e RB 1% em PVA-124

A figura 4.y e a figura 4.z mostram as curvas de variação da intensidade de fluorescência da FL 1% em PVA-124, em diversas temperaturas. Uma vez que a temperatura da amostra é mantida constante ( $\pm 0,05\text{K}$ ) durante todo o experimento, as variações de intensidade são devidas a fotodecomposição da Fluoresceína; sendo que ao o final dos experimentos, as amostras utilizadas se apresentavam completamente incolores. Conforme se pode observar, a temperatura é um fator importante na velocidade da fotodecomposição; para temperaturas maiores a velocidade da reação é maior. No caso das amostras contendo 1% de Fluoresceína observa-se inicialmente uma pequena diminuição na intensidade de emissão, seguido por um aumento significativo da intensidade

de fluorescência e, a seguir, uma nova diminuição, que segue uma curva aparentemente exponencial até o total branqueamento da amostra.



Se considerarmos que a intensidade de fluorescência ( $I_f$ ) é proporcional ao número de moléculas excitadas ( $N$ ), o qual por sua vez é proporcional à concentração de corante [ $C$ ]:

$$I_f \propto N \propto [C]$$

Equação 3.27

chega-se à conclusão de que a concentração de Fluoresceína aumenta durante o processo de fotodecomposição!

Uma vez que a geometria do sistema, que a intensidade da luz de excitação, que a temperatura são mantidas constantes, e que a Fluoresceína comprovadamente se decompõe, deve-se admitir que neste caso não existe uma relação tão simples entre  $I_f$  e concentração. Uma possível explicação para o fenômeno de aumento da intensidade de emissão é a existência de agregados de corante formados devido à alta concentração (1%); estes agregados teriam o rendimento de fluorescência menor que o rendimento da Fluoresceína livre (monômero não agregado). Assim, no início do experimento de decomposição tem-se um "rendimento médio de fluorescência" que é a soma ponderada das concentrações de FL livre e agregada; durante a fotodecomposição

agregados reagem preferencialmente e o resultado global (apenas no início experimento) é um aumento na intensidade absoluta de emissão.

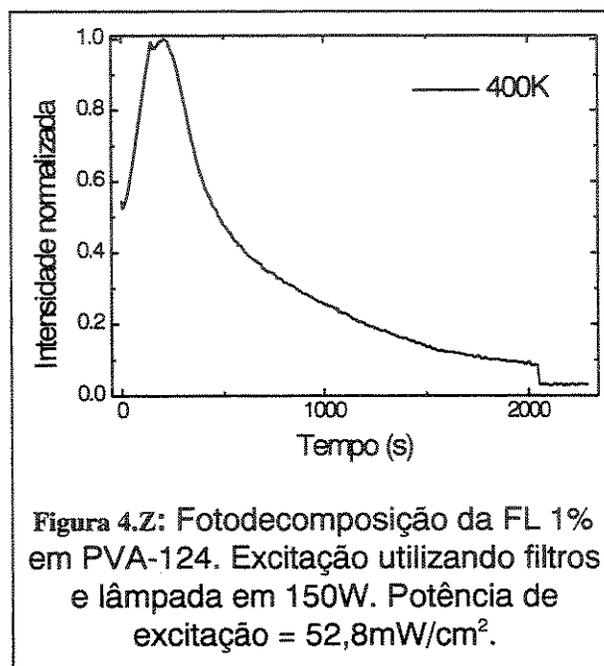
O efeito descrito acima seria também observado se, ao invés da reação preferencial dos agregados, ocorresse uma fotodecomposição não seletiva seguida de difusão do corante das regiões mais concentradas para as mais diluídas. A existência de processos de transferência estática de energia de excitação entre duas moléculas de Fluoresceína, possibilitados pela sobreposição entre os espectros de absorção e emissão, tem como conseqüência a diminuição de  $\Phi_f$ , uma vez que o tempo de vida das espécies excitadas aumenta [1]. A transferência estática é tanto mais eficiente quanto maior a proximidade

entre as moléculas doadora e receptora, tal proximidade é bastante elevada em um agregado. O presente raciocínio vem assim reforçar a hipótese da formação de agregados.

Ainda discutindo os dados obtidos com a concentração de Fluoresceína na faixa de 1% vê-se que a curva de intensidade de fluorescência obtida em 330K não apresenta a elevação na intensidade do sinal de emissão comum às outras temperaturas; é possível que nesta temperatura a velocidade de decomposição seja tão lenta que, no período de tempo sondado pelo experimento, se tenha observado apenas a região inicial das curvas obtidas nas outras temperaturas.

Durante o processo de fotobranqueamento ocorre, obviamente, a diminuição da concentração de cromóforos, com uma conseqüente redução nos processos de transferência de energia; assim, apesar da diminuição da concentração ocorre um aumento na intensidade de fluorescência, até uma dada concentração na qual o processo trivial seja pequeno o suficiente para que a intensidade total de emissão seja dependente apenas do número de moléculas que absorvem luz [54].

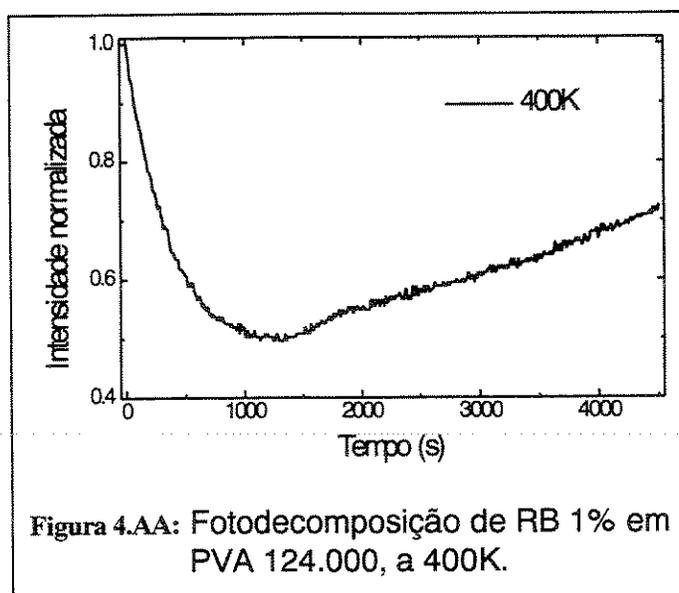
Pode-se na realidade chegar à conclusão de que são os dímeros que sofrem fotodegradação seletiva, pois, caso a difusão fosse um processo realmente importante, deveríamos observar, em altas temperaturas, a recuperação da fluorescência das regiões irradiadas devida à migração de moléculas de FL das vizinhanças do foco de irradiação (região escura) em



direção ao centro da região fotobranqueada. Na realidade este processo não é observado, mesmo quando se mantém a amostra já irradiada submetida a altas temperaturas, e protegida da luz, durante tempos da ordem de horas.

Reforçando esta idéia deve-se lembrar que, dentre os vários processos fotoquímicos possíveis para a molécula xantênica excitada, as reações de fotodecomposição são as mais favorecidas pela proximidade entre duas moléculas, como é o caso dos dímeros e agregados superiores [55].

A figura 4.z ilustra uma fotodecomposição similar às da figura 4.y, a única diferença é o uso de um sistema de filtros ao invés do monocromador para a seleção do comprimento de onda de excitação. Como se pode observar, com o uso dos filtros o experimento dura cerca de um décimo do tempo, porém o perfil da curva é aproximadamente o mesmo. A diferença entre os tempos de reação são explicadas pela diferença da potência de excitação, que é maior no segundo caso. Em todos os casos exibidos deste ponto em diante do texto os experimentos de fotodecomposição foram realizados utilizando-se o sistema de filtros descrito na parte experimental para a excitação da amostra. A utilização dos filtros tem uma dupla vantagem em relação ao monocromador: 1. O tempo necessário para cada experimento é grandemente diminuído, 2. O diâmetro do foco obtido com os filtros é maior que a área exposta da amostra, de forma que pequenos erros no posicionamento da mesma não terão efeito na velocidade de decomposição observada.



Na figura 4.aa é exibida uma curva de fotobranqueamento da amostra concentrada (1%) em Rosa de Bengala (RB); a temperatura da amostra foi mantida em 400K. Como se pode notar o experimento não foi conduzido até que ocorresse fotodecomposição total da RB, mas o tempo foi suficiente para revelar o mesmo comportamento observado nas amostras de PVA com Fluoresceína 1%, onde a intensidade de fluorescência

começa por diminuir, após certo tempo a intensidade aumenta e, num terceiro momento volta a diminuir, mantendo-se esta diminuição até o branqueamento total da amostra.

O comportamento da curva mostra que, de forma análoga à FI, os agregados de RB devem apresentar um rendimento quântico de emissão menor que as moléculas não agregadas (monômeros).

#### 4.2.5.2. Fotodecomposições das amostras diluídas: FL e RB 0,01% e 0,1% em PVA-124

Na concentração de 0,1% os agregados de moléculas de corante não estão mais presentes, com conseqüente minimização de migração de energia através do processo trivial; conseqüentemente a dependência da intensidade de fluorescência dependerá mais diretamente da concentração de corante na amostra. Quando a concentração de corante foi reduzida, a diminuição da intensidade de emissão em função do tempo assumiu um perfil aparentemente exponencial.

As curvas obtidas e apresentadas nesta seção relacionam intensidade de fluorescência com o tempo; para uma adequada análise e modelagem do sistema fotoquímico é necessário que se obtenham curvas de concentração versus tempo. Para isso é necessário que se conheça a relação entre a concentração de corante e o rendimento quântico de fluorescência do mesmo. A necessidade das correções aparentemente torna injustificado o uso da fluorescência para o acompanhamento das fotorreações; deve-se lembrar porém que a fluorescência é um método muito mais sensível que a absorvância, permitindo assim a sondagem de sistemas mais diluídos, além do acompanhamento do fotobranqueamento até um ponto mais próximo do seu final. Uma outra característica importante a ser ressaltada é que, ao se trabalhar com emissão, estamos monitorando o comportamento de uma população de moléculas excitadas, cujo comportamento é, em princípio, diferente daquele da população no estado fundamental, por exemplo: nas amostras de PVA/FL 1% a absorvância do sistema não revelaria o mesmo comportamento observado nas curvas de emissão, seria observada somente uma diminuição da absorção, pois esta é diretamente proporcional à concentração de corante.

As regressões exponenciais das curvas de fotodecomposição foram realizadas pelo programa Microcal Origin 3.5 utilizando-se a função multi-exponencial descrita anteriormente (equação 3.23); porém o Origin utiliza um termo de ajuste extra, o termo  $X_0$ :

$$y = y_0 + \sum A_i \exp\left(\frac{-(t - X_0)}{\tau_i}\right) \quad \text{Equação 3.28}$$

Observando-se os gráficos de Arrhenius de todas as amostras analisadas podemos verificar um bom comportamento linear dos mesmos. A amostra de PVA/FL 0,1%, no entanto, mostra um claro desvio, ou uma inflexão, por volta de  $0,00295 \text{ K}^{-1}$ . A regressão linear das duas partes da curva revela o ponto exato de mudança de comportamento:  $0,002929 \text{ K}^{-1}$ , ou  $341,4 \text{ K}$  uma temperatura muito próxima da  $T_g$  do PVA e também na mesma região onde aparece a principal

modificação fotofísica nas curvas de varredura de temperatura para esta amostra. Aparentemente, após a transição vítrea as moléculas de Fluoresceína se encontram em um ambiente tal que sua velocidade de fotodecomposição aumenta, ou, utilizando os dados mostrados no gráfico de Arrhenius para esta amostra, podemos dizer que a taxa de modificação do tempo de vida em função da temperatura (equação 3.28) ( $d\tau/dT$ ) é maior para regiões acima da  $T_g$  (curva mais inclinada) do que para regiões abaixo da mesma (curva menos inclinada), porém o valor absoluto do tempo de vida é maior em baixas temperaturas do que em altas.

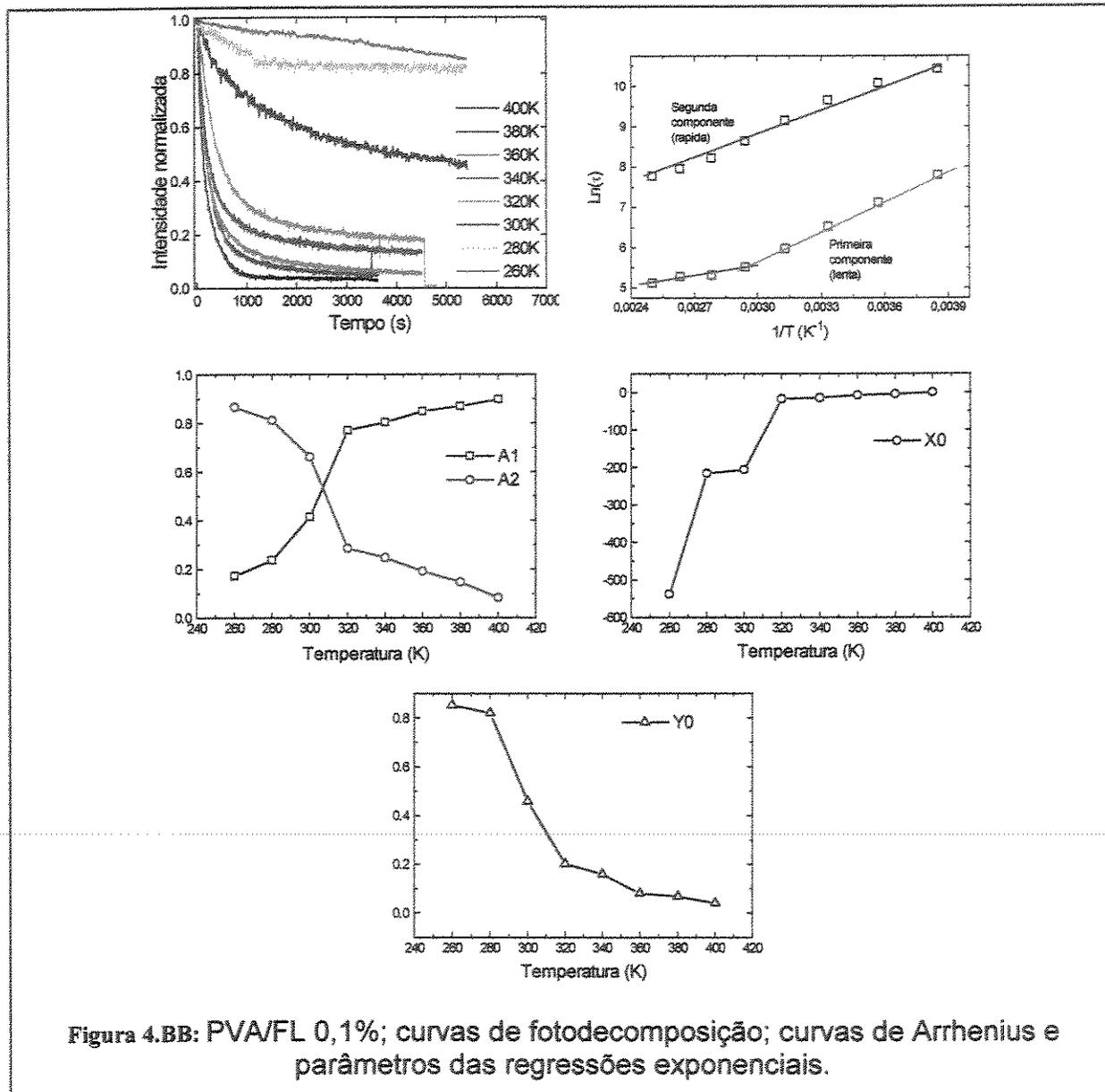
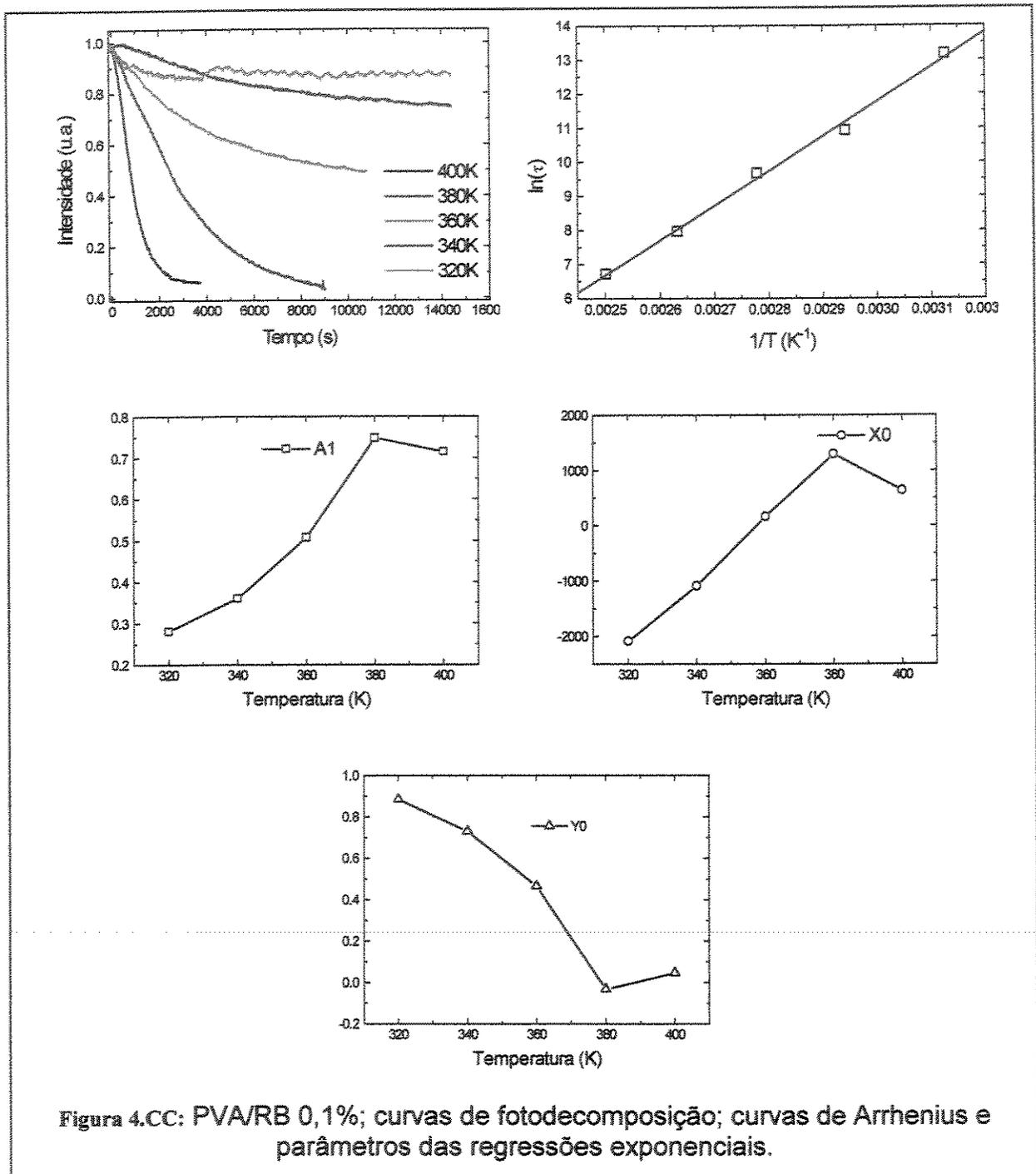


Figura 4.BB: PVA/FL 0,1%; curvas de fotodecomposição; curvas de Arrhenius e parâmetros das regressões exponenciais.

Normalmente as curvas se ajustam bem com uma exponencial, com exceção das amostras de PVA/FL 0,1% e PVA/FL 0,1% com DTT 1M, as quais são ajustadas com duas exponenciais. A tentativa de se separar as curvas de

Arrhenius em duas regiões de temperaturas não forneceu bons resultados para as demais amostras, como se pode ver na tabela 3.h (página 101).



Para as amostras de FL 0,01% e a amostra contendo amina a energia de ativação para altas temperaturas foi maior do que a energia de ativação para baixas temperaturas, o que não tem nenhum sentido, uma vez que quanto maior  $E_a$ , menor deve ser a velocidade da reação. Assim, com exceção da amostra de

PVA/FL 0,1%, as regressões lineares dos gráficos de Arrhenius foram realizadas utilizando-se todos os pontos da curva, e a energia de ativação da reação será considerada a mesma em toda a faixa de temperaturas do experimento. Uma discussão mais completa sobre os efeitos da DTT encontra-se no item 4.3.1.

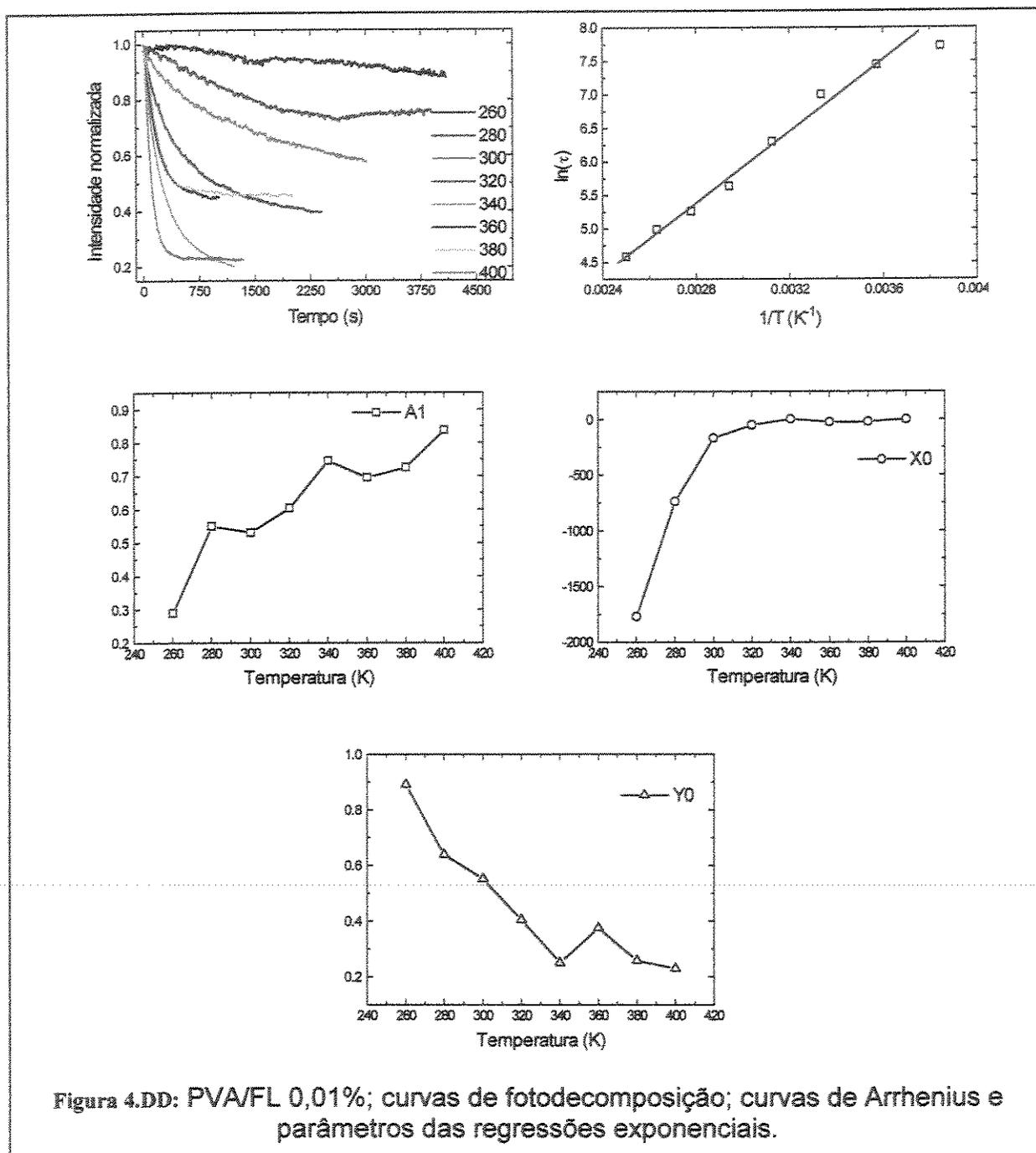


Figura 4.DD: PVA/FL 0,01%; curvas de fotodecomposição; curvas de Arrhenius e parâmetros das regressões exponenciais.

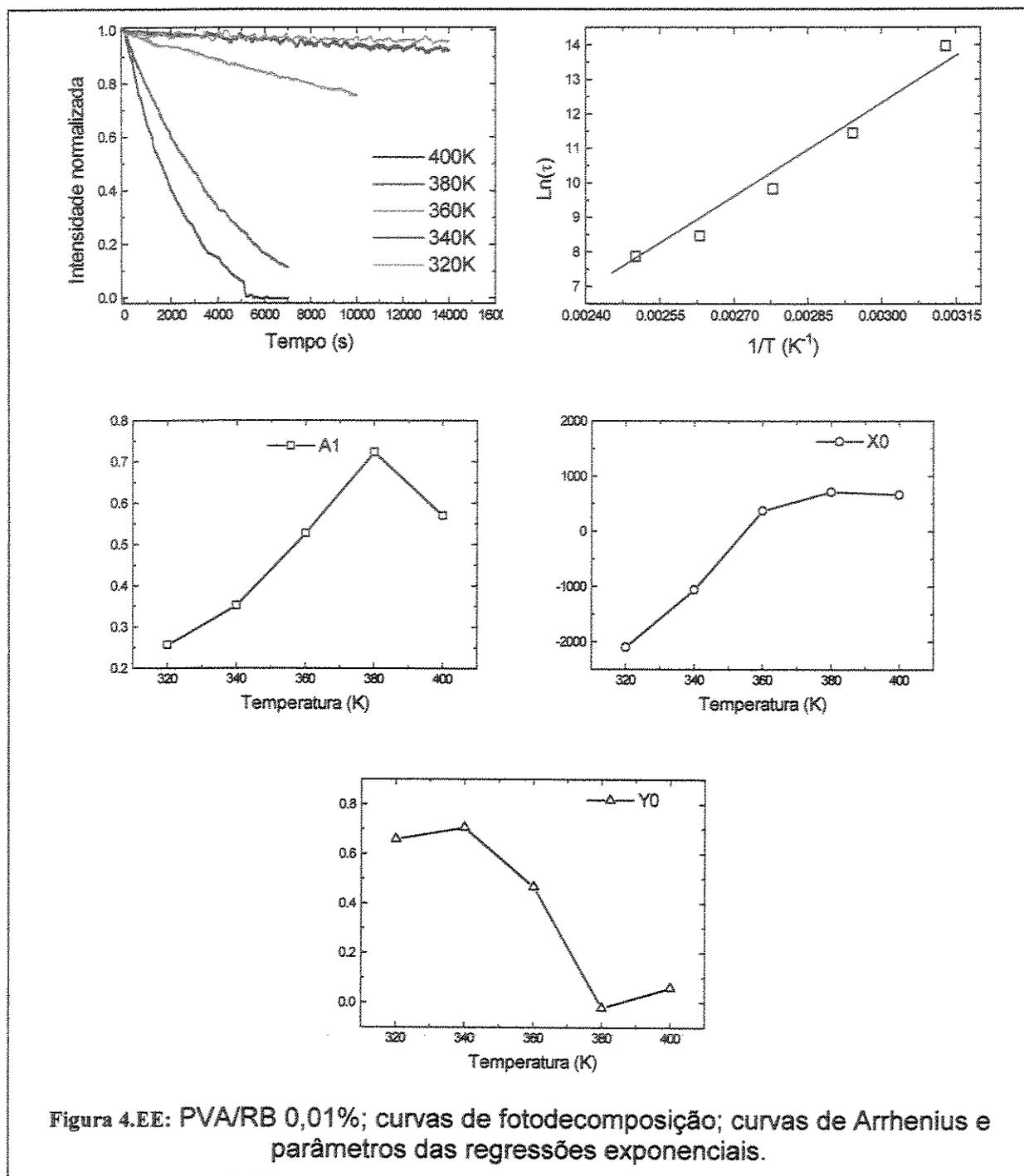


Figura 4.EE: PVA/RB 0,01%; curvas de fotodecomposição; curvas de Arrhenius e parâmetros das regressões exponenciais.

O comportamento das curvas de fotodecomposição da RB 0,1% (figura 4.cc) é similar ao das amostras de FL 0,1% (figura 4.bb), ou seja, com a diminuição de temperatura a taxa de degradação também diminui; porém, de uma maneira geral, em cada temperatura a velocidade de branqueamento da RB é menor que a da FL.

As regressões exponenciais para as curvas de fotodecomposição da RB são razoavelmente ajustadas com monoexponenciais; quando se utiliza biexponenciais o ajuste obtido é um pouco melhor, porém os tempos de vida para as duas componentes são praticamente iguais, e também iguais ao tempo obtido com a monoexponencial, de forma que a curva de Arrhenius para os dois métodos fornece a mesma  $E_a$ . Assim, a curva de Arrhenius para a amostra de RB foi construída com os tempos de vida MONOexponenciais.

A energia de ativação aparente obtida para o processo de fotodecomposição da RB 0,1% foi de 85 kJ/mol, 3,5 vezes maior que as energias encontradas para as amostras de Fluoresceína; esta  $E_a$  maior é um reflexo da velocidade de fotodecomposição da RB, a qual é menor que no caso da FL.

#### **4.3. Interpretação dos termos de ajuste exponenciais**

Observando os gráficos dos parâmetros exponenciais exibidos percebe-se que os mesmos tem sempre a mesma tendência: os valores de  $A_1$  e  $X_0$  sempre aumentam com a temperatura, enquanto que  $Y_0$  sempre diminui. Nos casos em que biexponenciais foram utilizadas,  $A_1$  aumenta com a temperatura, enquanto  $A_2$  diminui. Em algumas amostras a dispersão dos pontos é maior do que em outras, porém a tendência geral das curvas é sempre a mesma.

Uma interpretação física para este comportamento de  $Y_0$  pode ser feita considerando-se que à medida que a reação de fotodecomposição avança no tempo o termo exponencial da equação assume valores cada vez mais próximos de zero, de maneira que o termo  $Y_0$ , por ser aditivo, pode ser visto como um valor residual, uma concentração final de corante que não se decompõe mesmo sob irradiação exaustiva. Observa-se nas curvas experimentais em temperaturas baixas que o valor da intensidade de fluorescência tende a um valor constante para tempos muito longos.

Um dos efeitos do aumento de temperatura na matriz polimérica é o aumento na velocidade de difusão das moléculas dispersas nesta matriz; se considerarmos a existência de dois tipos de sítios de sorção no PVA, um deles favorecendo a fotodecomposição, e o outro desfavorecendo (ou favorecendo menos), a única maneira de se obter uma decomposição completa das sondas durante um processo de irradiação da amostra é a possibilidade das moléculas poderem difundir a partir de sítios não sujeitos à decomposição para sítios favoráveis à mesma durante o tempo em que a amostra está sendo irradiada, ou que os sítios se modificam pelo aumento da temperatura transformando-se em sítios mais reativos. Como a maior variação de  $Y_0$  se dá em temperaturas abaixo da  $T_g$  do polímero, e neste intervalo de temperatura os processos difusionais são restritos, pode-se concluir que a matriz tem uma importância grande nas

reações de fotodecomposição, descrita por um mecanismo que poderia ser chamado de D-P (dye-polymer interaction)\*.

Uma vez que, na realidade, já foi visto que a difusão a longas distâncias não é um processo muito importante nesses sistemas, a temperatura deve estar influenciando apenas a velocidade de fotodecomposição "local": em altas temperaturas praticamente todos os sítios de sorção tem características tais que permitem a fotodecomposição do corante durante o tempo de observação do experimento; em temperaturas mais baixas existem sítios onde o rendimento quântico de fotodecomposição é baixo o suficiente para que, durante o experimento não se verifique fotodecomposição eficiente dos corantes neles sorvidos.

O termo  $A_1$ , que é o fator pré-exponencial, aumenta com a temperatura, chegando a valores próximos da unidade para as curvas normalizadas e a altas temperaturas, ou seja, quanto maior a temperatura maior o caráter exponencial da fotodecomposição, e menor é a contribuição do termo residual  $Y_0$ . Em baixas temperaturas a importância do termo exponencial é pequena em comparação com o termo aditivo, noutras palavras, em intervalos de tempo pequenos (poucos segundos) a variação da intensidade de emissão versus o tempo tem comportamento linear, o caráter exponencial só é apreciável em escalas de tempo altas (centenas ou milhares de segundos).

Nas amostras contendo FL 0,1% e FL 0,1%/DTT 1mol.L<sup>-1</sup>, nas quais foram utilizadas equações biexponenciais, são necessários dois fatores pré-exponenciais multiplicativos nas equações:  $A_1$  e  $A_2$ . Como se pode notar na figura 4.bb e figura 4.gg, à medida que aumenta a temperatura na qual a fotodecomposição é realizada, o valor do termo  $A_2$  tende a diminuir, enquanto que o valor de  $A_1$  aumenta, ou seja, em baixas temperaturas existe uma predominância da segunda componente exponencial (a componente mais lenta), enquanto que em altas temperaturas o comportamento do sistema tem uma característica predominante da primeira componente exponencial (a mais rápida).

#### 4.3.1. Efeito da presença de aditivos

A fim de melhor elucidar a fotorreação responsável pelo branqueamento dos corantes xantênicos algumas substâncias foram adicionadas aos sistemas polímero/corante. Foram escolhidos três tipos de substâncias:

- um redutor (doador de eletrons) - dietilenotriamina (DTT)
- um oxidante (receptor de eletrons) - o dicromato de potássio
- um supressor específico de estados triplete - o 2-aminoetanotiol.HCl (TIOL)

---

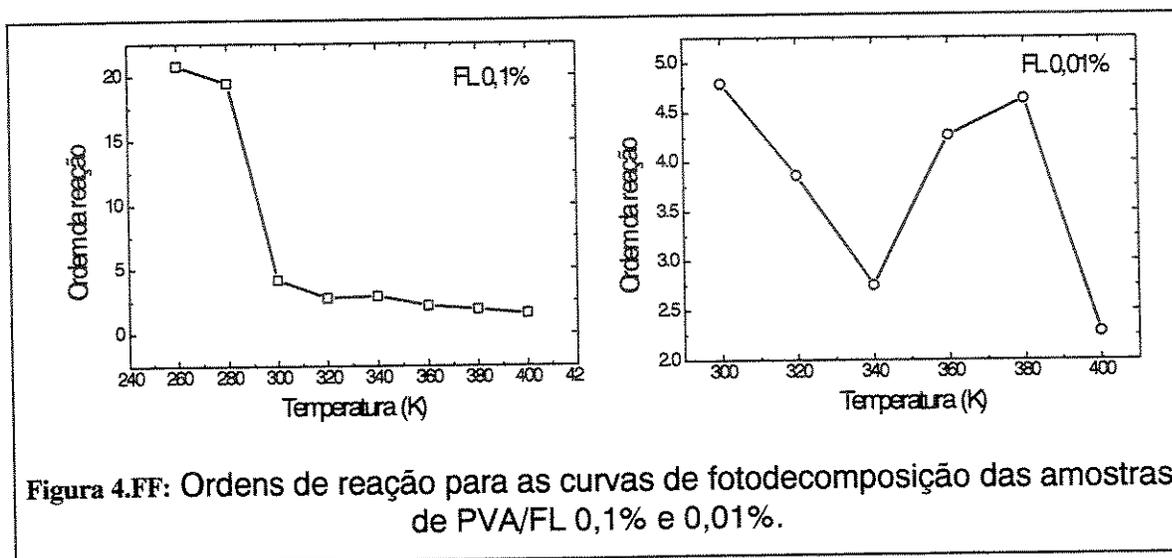
\* Optou-se aqui pela utilização das palavras inglesas POLYMER e DYE para que os termos D-P, P-P e D-D mantivessem sua equivalência com a literatura.

- um acceptor de energia - o DFA

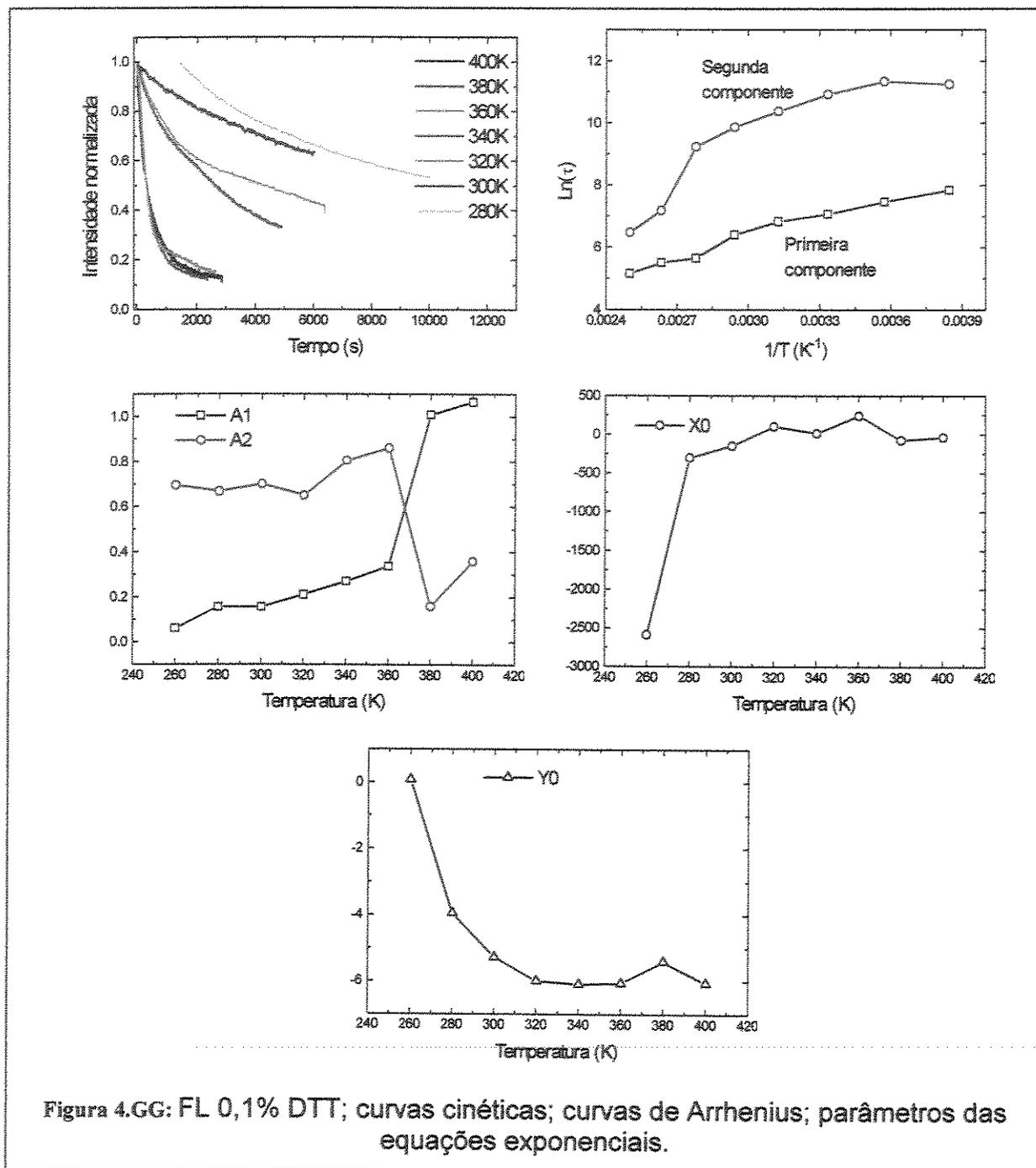
#### 4.3.1.1. Efeito da adição de DTT e dicromato de potássio

As adições de um agente redutor e de um oxidante podem, em princípio, afetar a fotorreação; assim caso o fotobranqueamento seja uma redução, a adição de um redutor ao meio reacional deve acelerar a taxa de branqueamento: e a adição de um oxidante deve diminuir a velocidade da reação.

A adição de um supressor de estados triplete deve diminuir a velocidade da reação, caso o fotobranqueamento se de a partir da molécula xantênica em seu primeiro estado excitado triplete. Caso a reação se de a partir do estado singlete excitado a velocidade da mesma não será alterada.



As curvas de fotodecomposição, com presença de aditivos, nas várias temperaturas se ajustam bem a uma função mono-exponencial, com exceção das amostras de PVA/FL 0,1% e PVA/FL 0,1%/DTT, as quais são ajustadas com duas exponenciais. Então, a amostra de PVA com apenas 0,01% de FL sofreu uma fotodecomposição que pode ser descrita como uma monoexponencial porque as moléculas de FL, que estão em pequena quantidade, puderam se encaixar todas em sítios muito parecidos entre si, de forma que o comportamento fotoquímico das moléculas foi também quase idêntico. Nas demais amostras, todas com concentração de FL igual a 0,1%, as curvas necessitaram de duas componentes exponenciais para o ajuste. Na realidade, um eventual tratamento das curvas de decomposição através de um algoritmo que utilize o método da máxima entropia e uma soma de algumas dezenas (ou centenas) de exponenciais talvez revele uma distribuição de tempos de vida, refletindo a existência de uma distribuição de sítios de sorção na matriz polimérica, e não apenas a existência de dois tipos de sítios, como ocorre no tratamento atual [64].



A partir dos dados da tabela 3.h pode-se notar que a adição de dicromato diminui a velocidade da reação de fotodecomposição (aumenta  $E_a$ ), enquanto a adição de amina aumenta a velocidade (diminui  $E_a$ ), estes dados estão de acordo, qualitativamente, com o observado por Leclere e col. [26-28]; os trabalhos de Leclere indicam que a presença de doadores de elétrons, como a dietilenotriamina, aumentam significativamente a velocidade de

fotodecomposição de corantes xantênicos dissolvidos em PVA, enquanto grupos receptores de elétrons desaceleram a fotodecomposição.

Tabela 3.H: Energias de ativação aparente para a reação de fotodecomposição da FL e RB na presença e ausência de aditivos.

	Baixas temp.	Altas temp.	Todos os pontos
FL 0,01%	12	22	21
FL 0,1%	21	7	---
FL 0,1%/dicrom.	---	---	29
FL 0,1%/DTT	12	23	17

A modificação nas energias de ativação com a adição de DTT ou dicromato não é muito grande em valores absolutos, porém é significativa em termos relativos:  $E_a$  aumentou 41% com a adição de dicromato e diminuiu 18% com a DTT (para as amostras de FL 0,1%). Vale ressaltar que a concentração de dicromato nas amostras foi de apenas 0,1M (0,2M em  $\text{Cr}^{6+}$ ), enquanto que a concentração de DTT foi de 1M, indicando que o dicromato é mais efetivo em desativar a reação do que a amina em ativá-la.

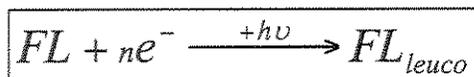
Ao se considerar o dicromato um aceptor de elétrons deve-se ter em conta que esta recepção de elétrons se dá com a conseqüente redução do número de oxidação do íon cromo, que passa de +6 para +3, e o caso inverso ocorre para a DTT, que atuando como doadora de elétrons será oxidada. Se levarmos em conta o resultado geral das fotodecomposições teremos a seguinte situação:

presença de um redutor (DTT)  $\Rightarrow$  fotodecomposição acelerada

presença de um oxidante (dicromato)  $\Rightarrow$  fotodecomposição lenta

Cabe ressaltar que o dicromato de potássio não atua como filtro interno nos sistemas estudados, assim a desativação da fotorreação não é devida à absorção de radiação pela espécie mencionada.

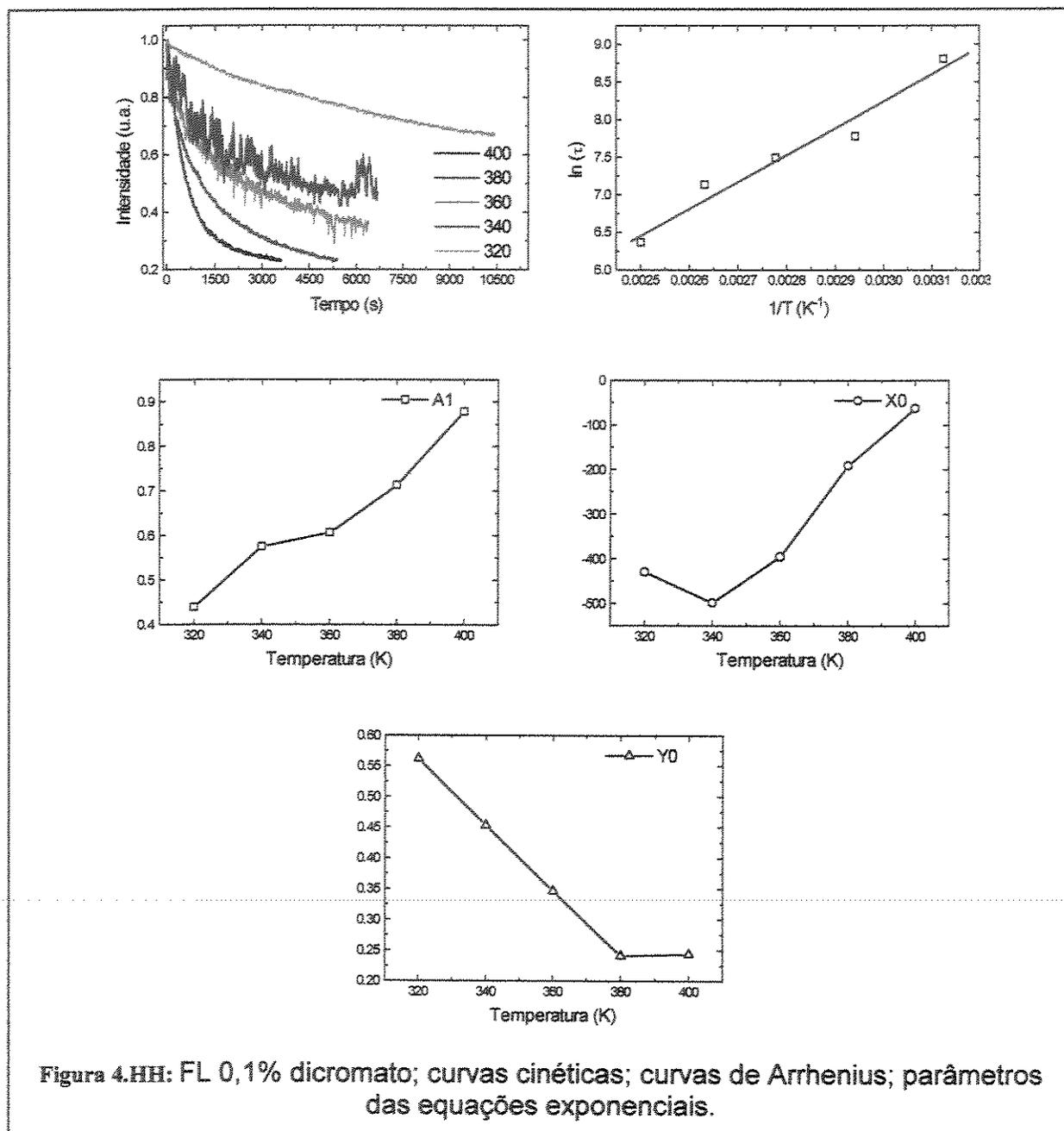
Os resultados acima indicam que a reação de fotodecomposição dos corantes xantênicos em PVA ocorre através de um mecanismo de redução do corante:



### Reação 3.2

A diminuição de  $E_a$  com a adição de amina pode ser influenciada ainda por um outro fator: a plastificação do polímero devida à adição de DTT e de etanol. A plastificação tem como efeito tornar a matriz menos rígida, o que pode permitir uma maior mobilidade das moléculas, aumentando a energia cinética média das mesmas, facilitando assim a fotodecomposição das mesmas quando da absorção de um fóton. Existem trabalhos [61] mostrando que o aumento na

rigidez da matriz aumenta a "resistência" dos corantes xantênicos à fotodecomposição; os resultados mostrados aqui concordam com este fato, o que leva ao seguinte raciocínio: quanto maior a rigidez, menor será a velocidade de fotodecomposição e maior o rendimento quântico de emissão.



As colisões intermoleculares são responsáveis pela distribuição da energia entre as moléculas de um sistema qualquer; como a fotodecomposição de uma molécula ocorre quando a mesma absorve um fóton e, além disso, adquire energia térmica suficiente para decompor, a ausência de colisões deve

diminuir a probabilidade de absorção seguida de decomposição [63]. Na verdade existe um outro mecanismo que pode levar à decomposição via estados eletrônicos excitados: a molécula no primeiro estado eletrônico excitado pode, durante o processo de retorno ao estado fundamental, sofrer um cruzamento inter-sistema para um estado descrito por uma curva de potencial dissociativa, o que leva à quebra da molécula; tais constantes de velocidade também seguem descrições do tipo Arrhenius, de forma que a existência ou não das mesmas não pode ser facilmente percebida pela análise das curvas de fotodecomposição em função do inverso da temperatura [1]. No entanto, mesmo que um certo número de moléculas excitadas sofra um cruzamento inter-sistema que as leve a estados dissociativos, a impossibilidade de difusão dos fragmentos da molécula acaba por favorecer a sua reintegração antes da perda da energia eletrônica de excitação.

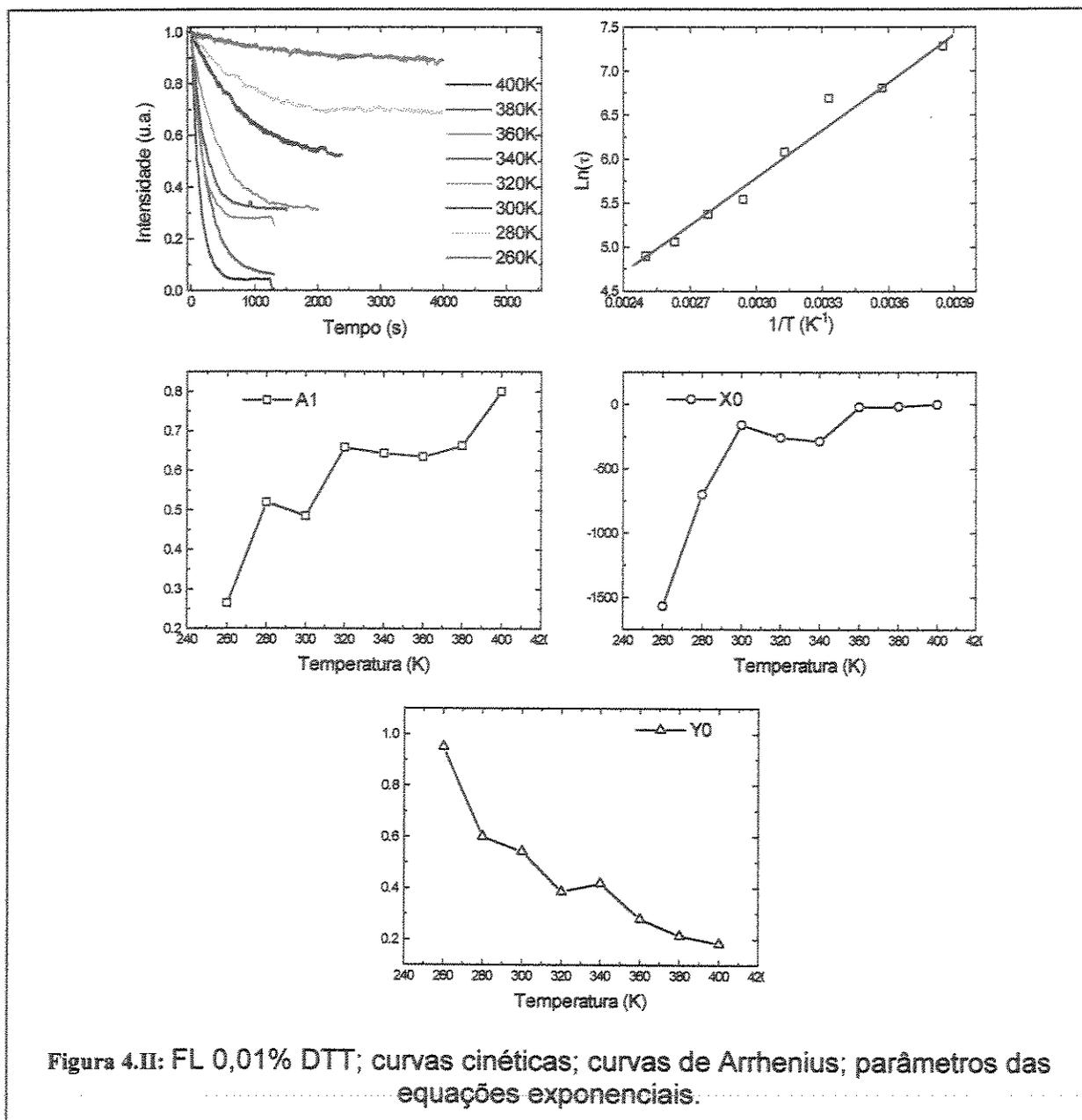


Figura 4.II: FL 0,01% DTT; curvas cinéticas; curvas de Arrhenius; parâmetros das equações exponenciais.

É interessante notar que mesmo com a plastificação do PVA devida à adição de etanol e de DTT, as curvas de fotodecomposição da Fluoresceína ainda necessitaram de duas exponenciais para o ajuste, o que indica que os sítios de sorção, apesar de estarem menos rígidos, ainda tem diferenças entre si, ou então que o fator determinante no número de exponenciais necessárias é na verdade a concentração local de Fluoresceína, e não a matriz onde a mesma se encontra.

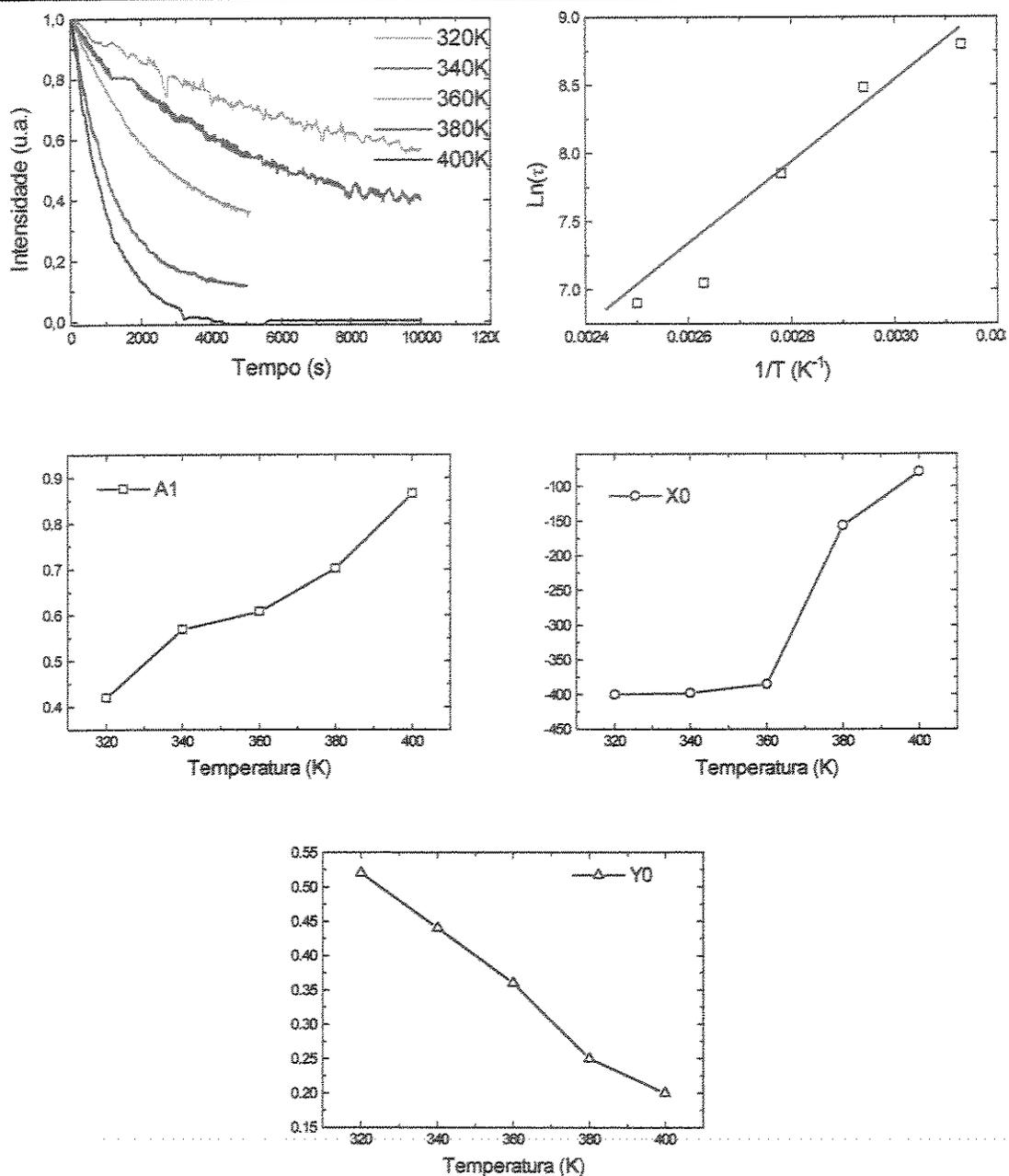
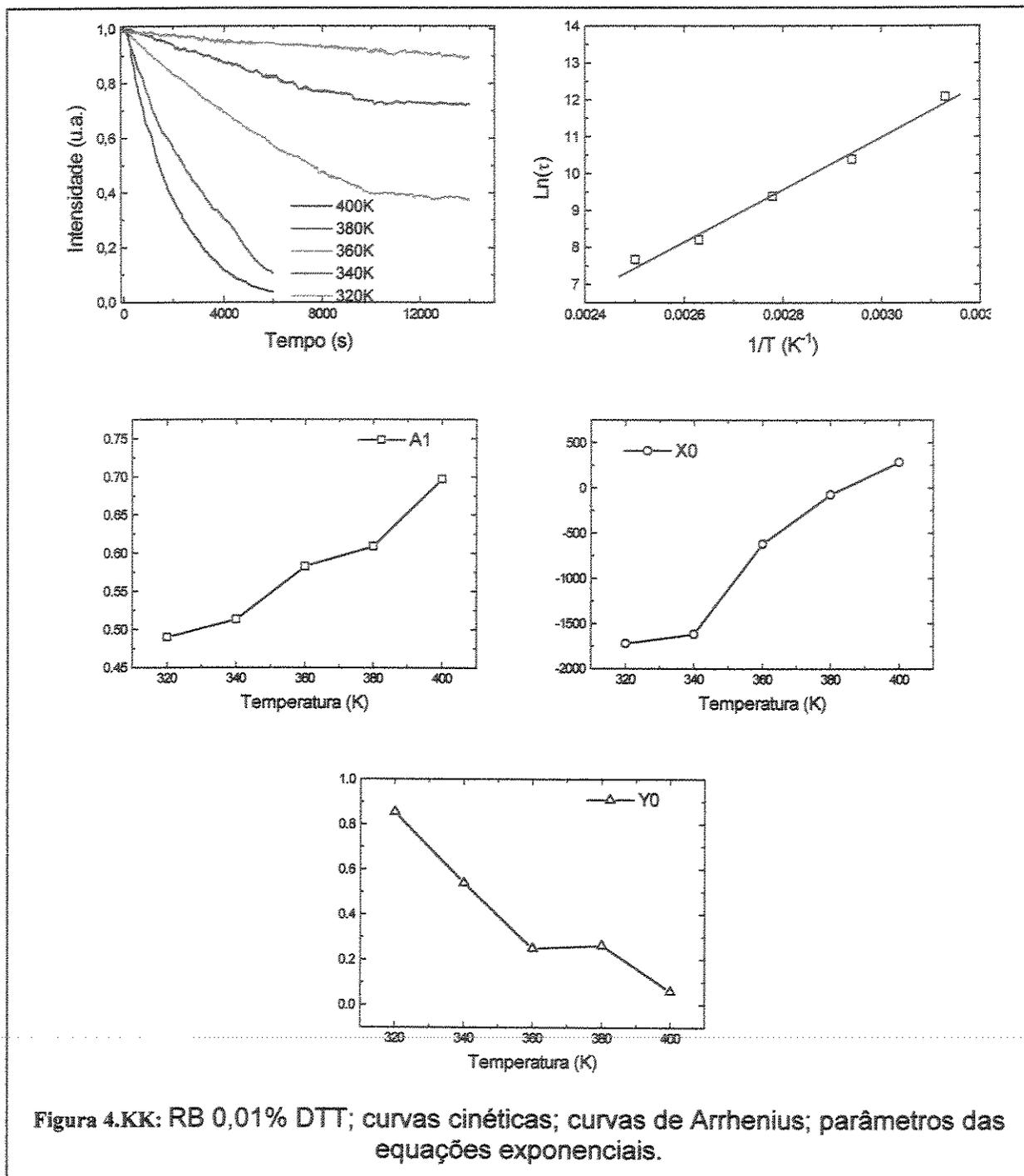


Figura 4.JJ: FL 0,01% dicromato; curvas cinéticas; curvas de Arrhenius; parâmetros das equações exponenciais.



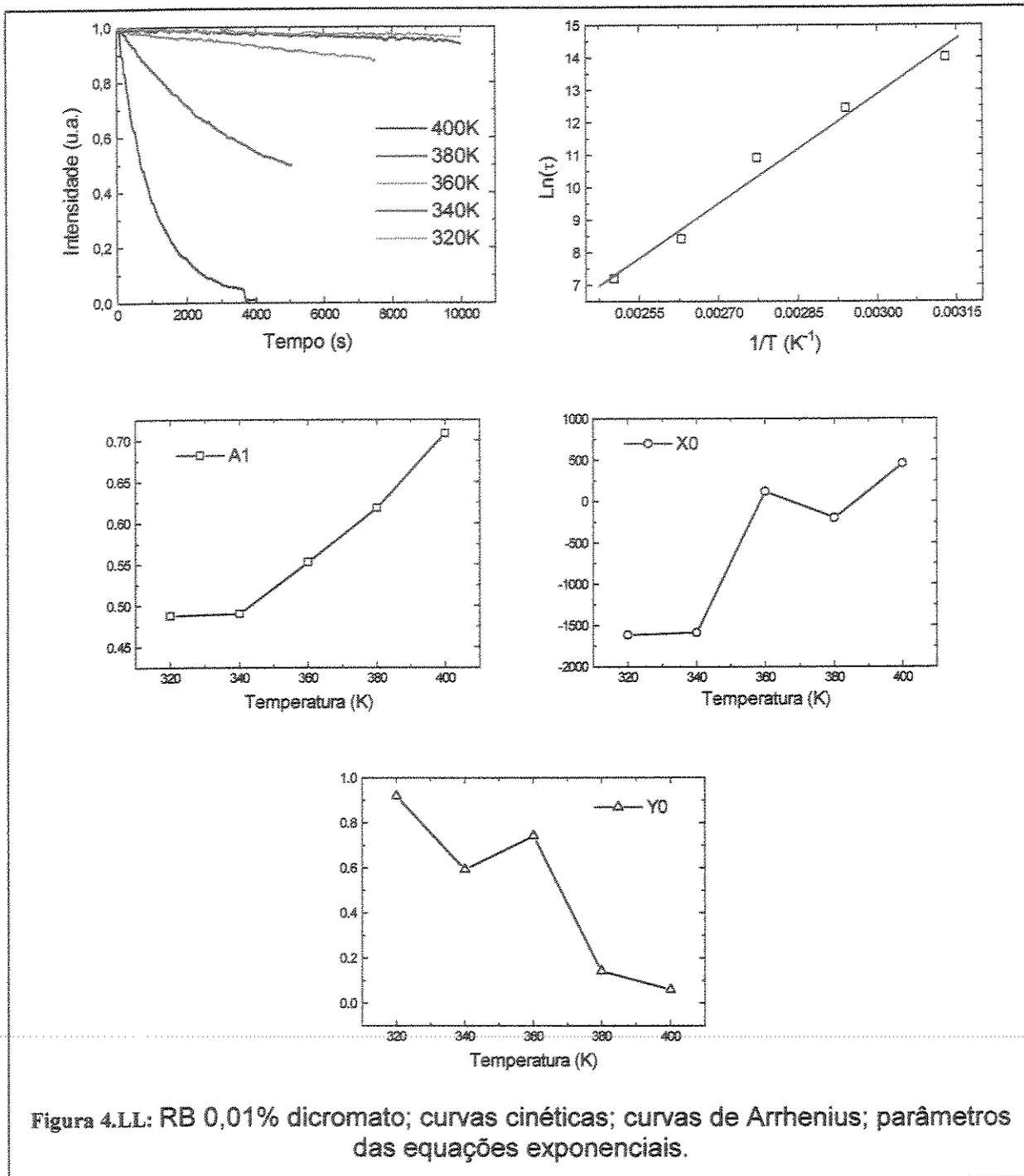


Figura 4.LL: RB 0,01% dicromato; curvas cinéticas; curvas de Arrhenius; parâmetros das equações exponenciais.

Além dos tratamentos numéricos descritos até agora, foi feita também a tentativa de se encontrar a ordem das reações de fotodecomposição. Para isso foi construída uma função no Microcal Origin 3.5 baseada na descrição integrada de cinéticas de reação:

$$kt = \ln \frac{[A_0]}{[A_0] - x}$$

para ordem=1

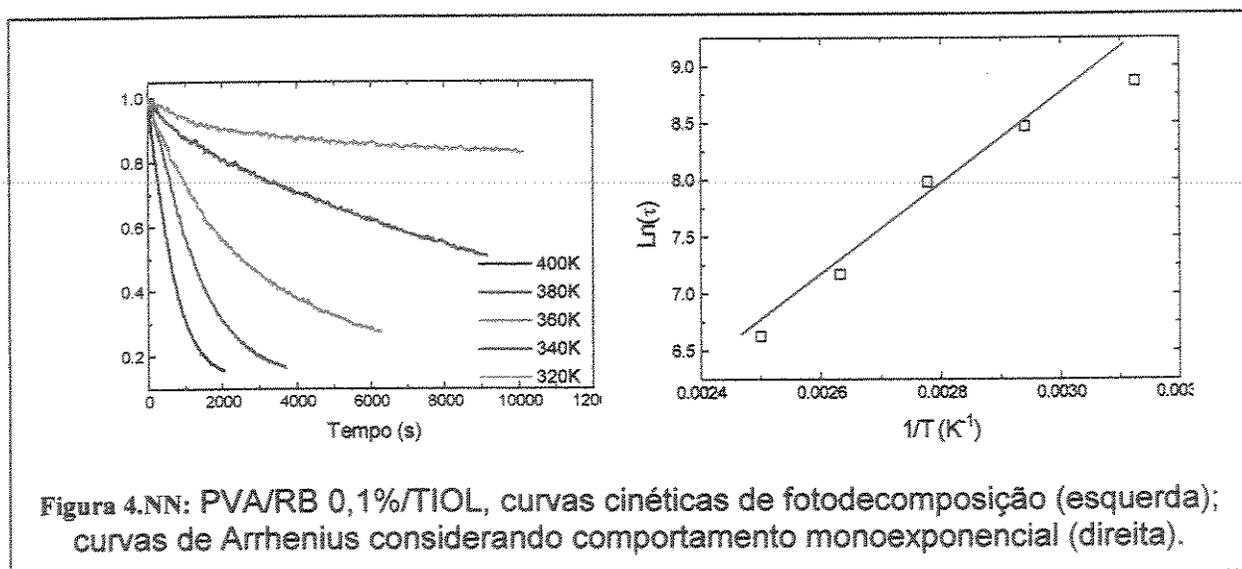
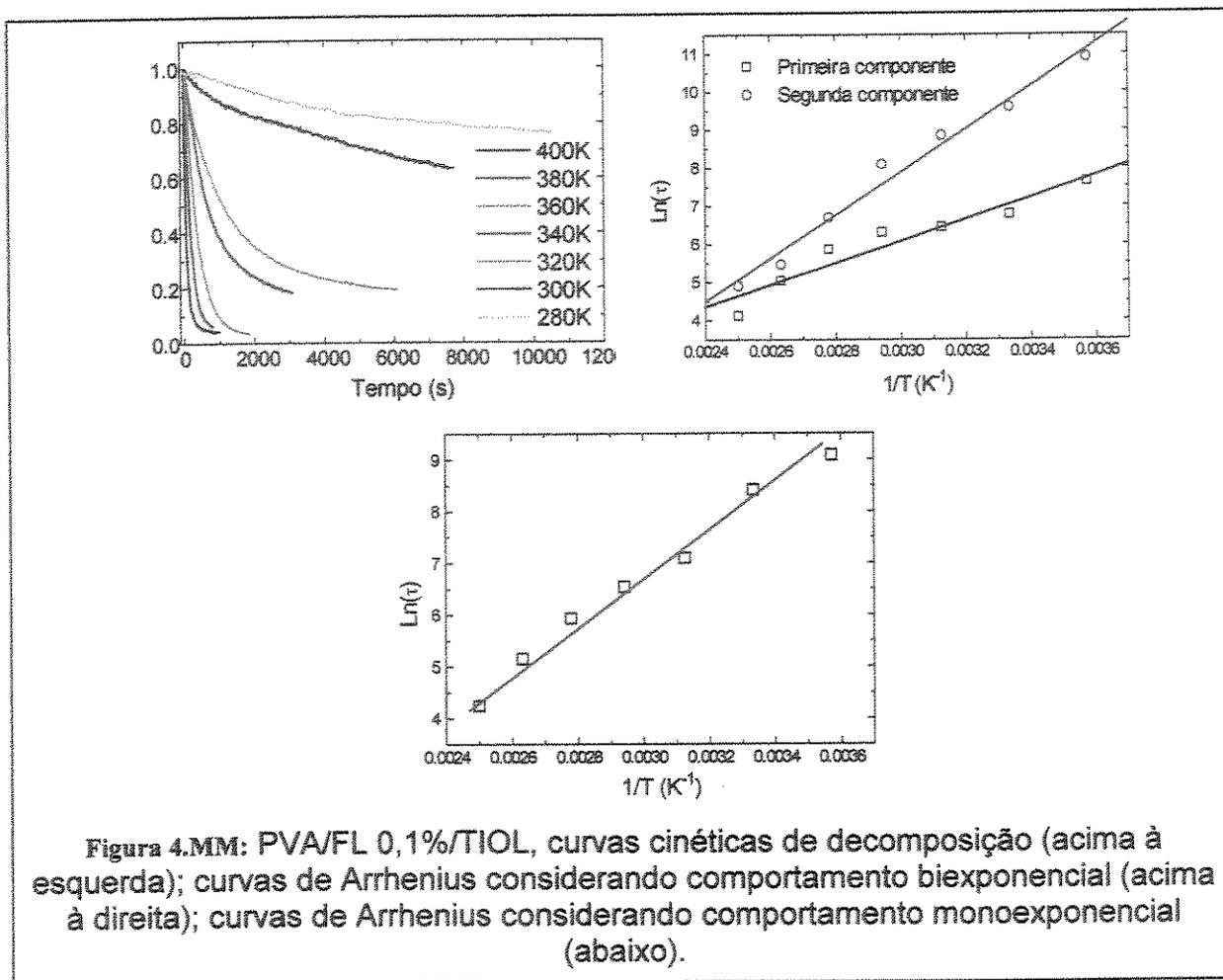
$$kt = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{([A_0] - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\}$$

para ordem  $\geq 2$ **Equação 3.29**

As regressões de equação de ordem para as curvas de decomposição da FL 0,01% e FL 0,1% estão mostradas na figura 4.ff; como se pode ver, a ordem encontrada para a fotodecomposição variou de valores menores que 1 até 20. Noutras palavras, o conceito clássico de ordem de reação não é adequado para as reações em estudo, assim, a obtenção das ordens não foi realizada para as demais amostras [51,52,65].

**4.3.1.2.Efeito da adição de TIOL**

A partir dos dados já mostrados em figuras anteriores (figura 4.m a figura 4.q) tornou-se evidente a capacidade do TIOL de suprimir seletivamente apenas moléculas excitadas no estado eletrônico triplete, em concordância com as informações da literatura [60]. Levando-se este fato em consideração foram realizados experimentos de fotodecomposição de amostras de PVA/FL 0,1% ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e PVA/RB 0,1% ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), ambas contendo TIOL  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Estes resultados foram comparados com os experimentos de fotodecomposição das amostras de PVA/FL e PVA/RB sem adição de TIOL, e estão mostradas na figura 4.mm, figura 4.nn e figura 4.oo.



Um dos efeitos observados quando da adição de TIOL à amostra de PVA/FL foi a alteração do perfil das curvas de Arrhenius biexponenciais; como se pode observar na figura 4.mm, não mais se observa a inflexão na região de temperatura próxima à  $T_g$  da matriz polimérica, ao invés disso pode-se observar que, em baixas temperaturas, a existência de duas componentes térmicas para o processo de fotodecomposição é clara, porém à medida que se aumenta a temperatura (região à esquerda no gráfico de  $\ln(\tau)X1/T$ , as duas componentes rapidamente convergem, indicando que o sistema passa a se comportar como se fosse monoexponencial.

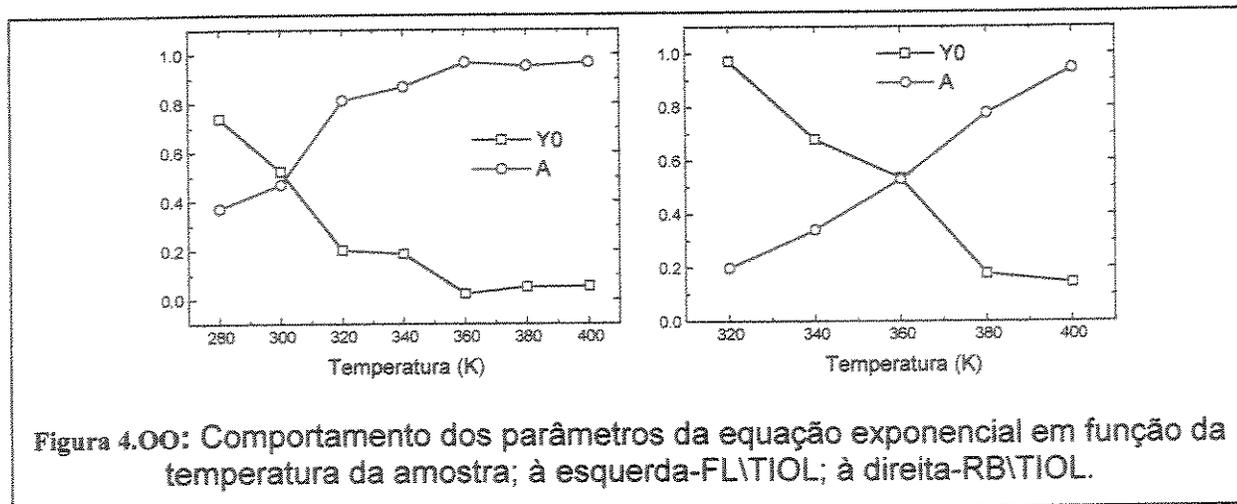
O segundo efeito da adição de TIOL, observado tanto para a amostra de PVA/FL quanto para PVA/RB, é a diminuição da velocidade de fotodecomposição dos xantenos; tal diminuição pode ser observada quando se comparam as energias de ativação para a reação de fotobranqueamento das amostras com e sem TIOL, como pode ser visto na tabela 3.i.

Tabela 3.I: Energias de ativação para a reação de fotobranqueamento de FL e RB com e sem adição de TIOL.

	1ª componente / kJ/mol	2ª componente / kJ/mol
<b>PVA/FL 0,1% (biexp)</b>	17,30	20,70 / 6,90
<b>PVA/FL 0,1%/TIOL (monoexp)</b>	34,58	
<b>PVA/FL 0,1%/TIOL (biexp)</b>	23,89	47,01
<b>PVA/RB 0,1% (monoexp)</b>	84,80	
<b>PVA/RB 0,1%/TIOL (monoexp)</b>	108,0	

Conforme se pode observar pela tabela, a presença do TIOL aumenta a energia de ativação para o processo em aproximadamente 25%. Cabe aqui enfatizar que o TIOL não absorve radiação na faixa de comprimentos de onda utilizada para a excitação dos xantenos, de forma que a diminuição da velocidade de fotobranqueamento não pode ser atribuída à absorção parcial da luz de excitação pelo TIOL presente na amostra.

Os demais parâmetros das equações exponenciais utilizadas no ajuste das curvas de fotodecomposição seguiram o mesmo comportamento já observado nas amostras anteriores, o fator pré-exponencial ( $A$ ) tende a aumentar com o aumento da temperatura, de forma que seu valor é praticamente igual à unidade nas amostras em 400K; ao mesmo tempo o termo residual ( $Y_0$ ) diminui com o aumento de temperatura, indicando que a fotodecomposição, em altas temperaturas, se dá em todos os sítios de sorção da matriz (figura 4.00).

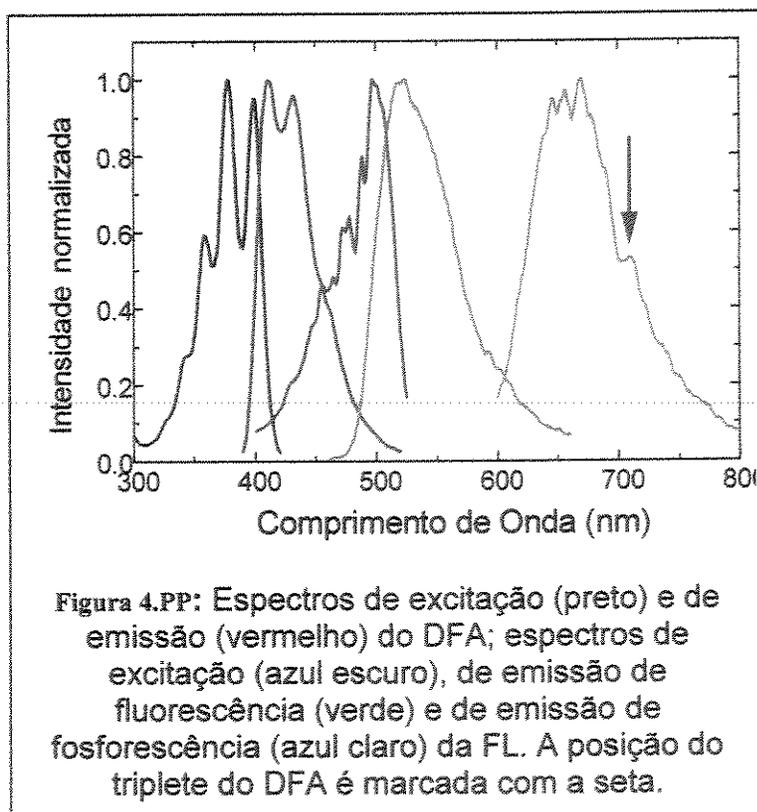


#### 4.3.1.3. Efeito da adição de DFA

Foram realizados também alguns experimentos na tentativa de se suprimir o estado triplete excitado da FL através da adição de 9,10-difenilantraceno (DFA) às soluções etanólicas de FL. A figura 4.pp mostra os espectros de excitação e de emissão de fluorescência do DFA e da FL, mostra também o espectro de emissão de fosforescência da FL e, marcado pela seta, a posição do primeiro estado eletrônico triplete do DFA (o qual não apresenta emissão de fosforescência).

As tentativas de se suprimir o estado triplete da FL através da transferência de sua energia de excitação para o triplete do DFA não foram bem sucedidas; a presença de DFA, mesmo em altas concentrações, não ocasionou uma diminuição significativa na emissão de fosforescência da FL, de forma que a idéia original de se conduzir experimentos de fotodegradação com amostras de FL/DFA não foi levada adiante.

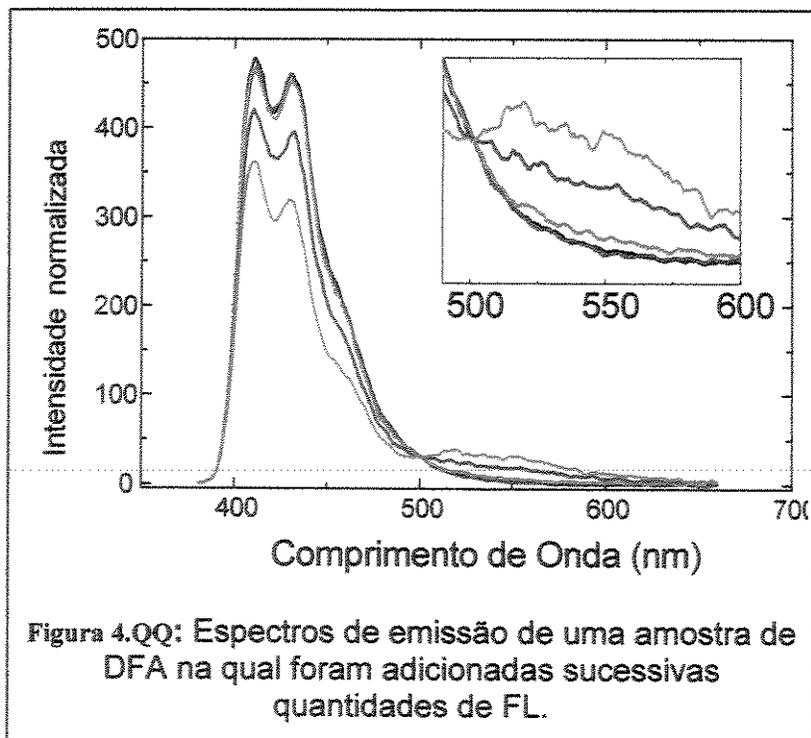
De acordo com a figura 4.pp, existe uma sobreposição parcial entre os espectros de emissão de fluorescência do



DFA e de absorção da FL; esta sobreposição abre a possibilidade de se realizar experimentos de sensibilização de fluorescência e de fosforescência da FL através de sua excitação "indireta", ou seja, excita-se o DFA (doador) em um comprimento de onda no qual a FL não absorva (por volta de 350nm, por exemplo), quando as moléculas excitadas de DFA emitirem fluorescência, parte dos fons emitidos (aqueles que tiverem seu  $\lambda$  na região de sobreposição espectral) poderão ser absorvidos pela FL (aceptor), a qual por sua vez poderá emitir fluorescência ou fosforescência, ou ainda sofrer fotodecomposição.

A partir do constatado no parágrafo anterior foram feitos alguns experimentos na tentativa de se verificar a possibilidade de se obter fotodecomposições dos corantes xantênicos irradiando-se a amostra em comprimentos de onda que não seriam absorvidos pelas moléculas citadas.

Foi observado que, nas amostras contendo FL/DFA em solução etanólica, a adição sucessiva de DFA ocasiona uma diminuição na intensidade de emissão da própria DFA e, concomitantemente, um aumento na emissão na região de fluorescência da FL, conforme pode ser visto na figura 4.qq. Deve-se frisar que os espectros da referida figura não estão normalizados, e representam portanto a variação real de intensidade de emissão das amostras. Na referida figura a concentração total de DFA variou de zero até  $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$ .



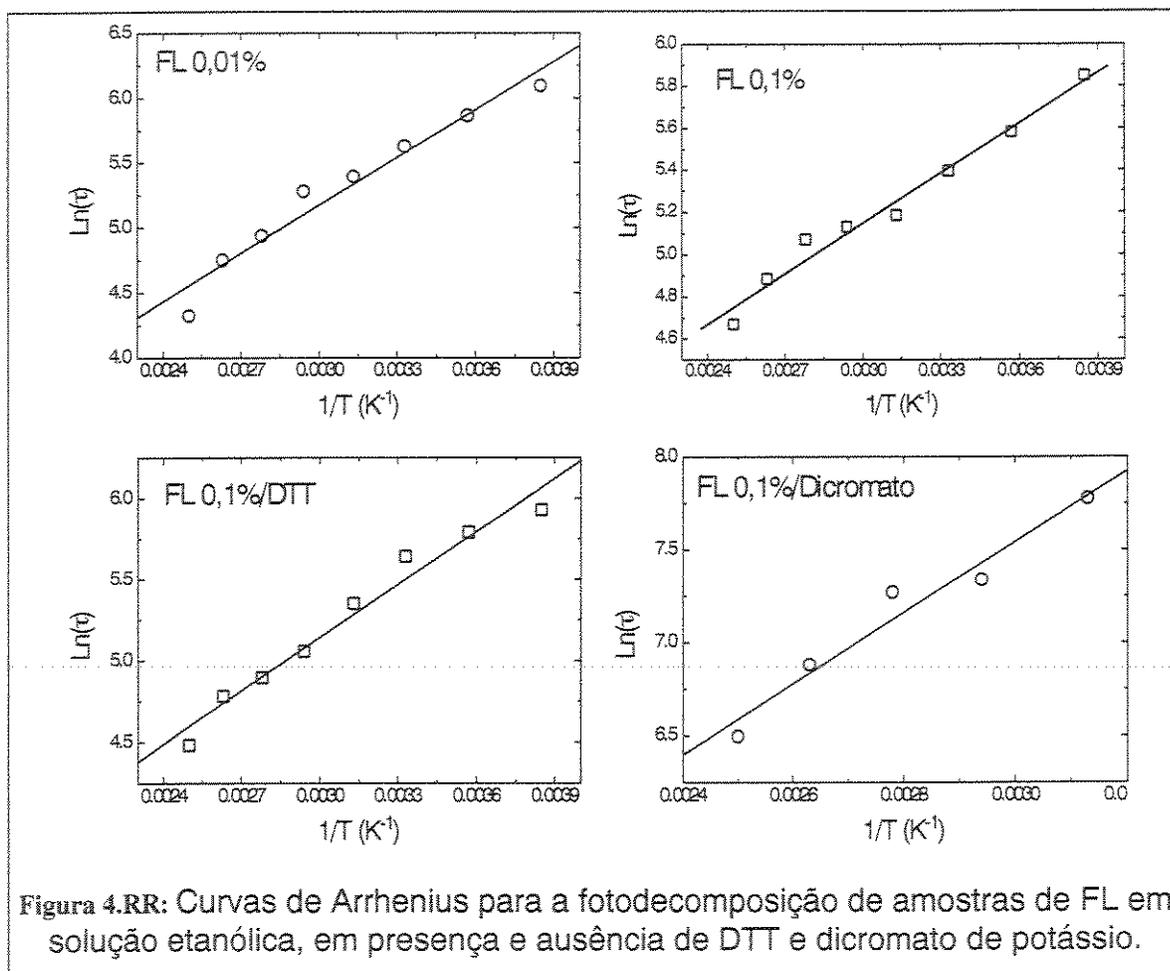
O fato da intensidade de emissão do DFA diminuir apesar do aumento de sua concentração na amostra indica a existência de um eficiente processo de transferência não radiativa de energia entre o DFA e a FL. O aumento da concentração de DFA diminui a distância média entre as moléculas de doador e

acceptor, aumentando assim a eficiência da sensitização, responsável pela transferência não radiativa de energia.

Apesar de confirmada a existência do processo de transferência de energia entre DFA e FL, a intensidade de emissão sensitizada de FL é muito baixa, de forma que a condução de experimentos de fotobranqueamento utilizando os sistemas de DFA/FL somente será possível com a utilização de lasers.

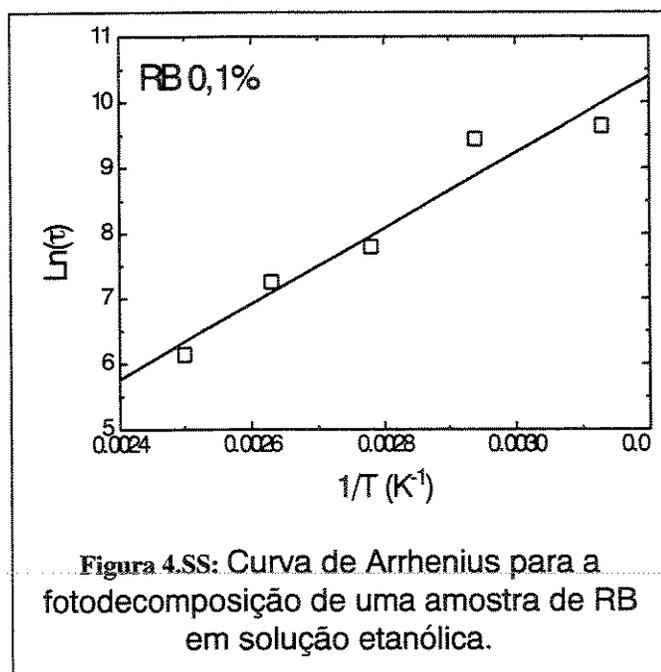
#### 4.3.2. Fotodecomposições em soluções etanólicas

Alguns experimentos de fotodecomposição dos corantes foram conduzidos com soluções etanólicas; estes experimentos foram realizados com a intenção de se verificar a verdadeira importância dos processos de difusão das moléculas na fotodecomposição, bem como de se avaliar o efeito dos aditivos DTT e dicromato de potássio.



Uma das maiores diferenças entre os experimentos realizados em matriz polimérica em comparação com aqueles em etanol é o comportamento monoexponencial da fotodecomposição em todas as amostras preparadas com o segundo solvente. Mesmo as amostras mais concentradas (0,1%) tiveram suas curvas cinéticas de fotodecomposição bem ajustadas com funções monoexponenciais, inclusive em baixas temperaturas.

A matriz de etanol é um meio homogêneo, enquanto que a matriz de PVA, mesmo nas temperaturas mais altas utilizadas é um sistema microheterogêneo. Dessa forma é de se esperar que todas as moléculas de corante na solução etanólica se encontrem solvatadas de modo idêntico entre si, e portanto tenham também o mesmo comportamento fotoquímico, o qual se traduz no comportamento monoexponencial das curvas cinéticas de fotodecomposição. Além disso nota-se que em nenhuma das amostras foi observada a inflexão na curva de Arrhenius que apareceu em algumas amostras com matriz de PVA, o que indica que a variação de temperatura não acarreta nenhuma mudança brusca nas características do solvente. Obviamente a diminuição da temperatura faz com que a viscosidade do etanol aumente, diminuindo assim o coeficiente de difusão das moléculas de corante, que se reflete na diminuição da velocidade da fotodecomposição.



Em todos os casos a energia de ativação da fotorreação em etanol foi significativamente menor do que no caso das amostras em PVA, como se pode ver pela tabela 3.j. Observa-se ainda que enquanto a adição de DTT diminui a  $E_a$  da reação, a adição de dicromato leva a um aumento da mesma, o que é um comportamento similar ao observado quando os corantes foram dissolvidos em PVA.

Uma vez que o mesmo efeito foi observado tanto em PVA quanto em etanol pode-se atribuir tais efeitos às propriedades oxi-redutoras dos aditivos, e não à plastificação do polímero ou aumento da rigidez do mesmo, como foi comentado anteriormente.

Tabela 3.J: Energias de ativação para a fotodecomposição dos corantes dissolvidos em etanol.

	FL 0,01%	FL 0,1%	FL 0,1%/DTT	FL 0,1%/Cr <sup>6+</sup>	RB 0,1%
Ea / (kJ/mol)	10,2	6,63	9,04	15,9	48,2

### 4.3.3. Acompanhamento da fotodecomposição através de absorbância

Os experimentos de fotodecomposição com as amostras de PVA124/FL 1% e 0,1% também foram acompanhados através de medidas de absorbância, sendo que para isso foi construído um adaptador com fibras ópticas para o espectrofotômetro. Devido às grandes perdas de intensidade que ocorrem nas fibras ópticas, a maioria dos espectros tem baixa relação sinal/ruído, de modo que para a aquisição das curvas de cinética foi calculada a média de absorbância entre 480 e 520nm, a fim de se minimizar os erros devidos ao ruído inerente das curvas. A média foi calculada na região mencionada pois esta região envolve o máximo de absorbância da Fluoresceína.

Na figura 4.tt pode-se ver uma superfície que relaciona a variação dos espectros de absorbância de uma amostra de PVA/FL 0,1% ao longo do tempo; a amostra foi termostatazada a 360K e irradiada da mesma forma já descrita.

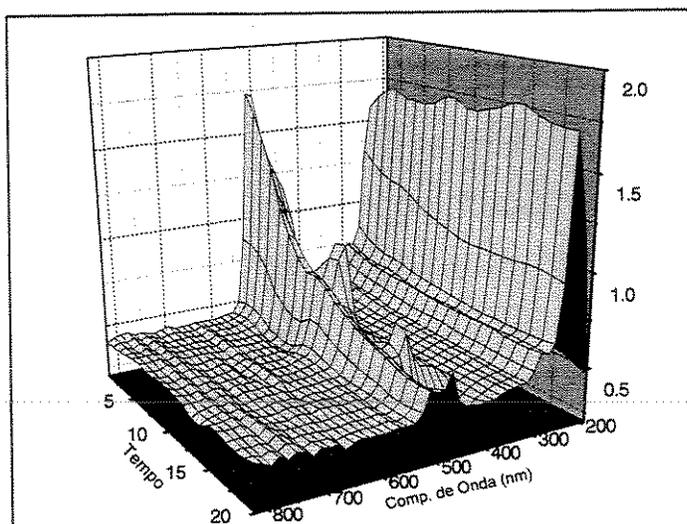


Figura 4.TT: Superfície Absorbância X Tempo X  $\lambda$ (nm) para uma amostra de PVA/FL 0,1% a 360K irradiada com lâmpada de Xe 150W e com os filtros do microscópio de fluorescência. Obs: a escala de tempo real vai de 0 a 100 minutos, e não de 0 a 20, conforme o gráfico.

Como se pode ver, a decomposição da FL é evidente, porém deve-se ter em conta que a superfície foi suavizada através de um filtro de transformada de Fourier, sendo que a superfície real é muito mais ruidosa que a apresentada aqui.

O mesmo experimento que gerou os dados da figura 4.tt foi repetido para diversas temperaturas da amostra (de 400 a 320K); a partir de cada superfície, obtida para cada temperatura, fez-se a média da absorbância entre 480 e

520nm (em cada tempo de aquisição); esta absorvância média foi então inserida em um gráfico como uma função do tempo, gerando assim as curvas de cinética de fotodecomposição mostradas na figura 4.uu.

As curvas da figura 4.uu foram ajustadas utilizando equações monoexponenciais, caso se utilize biexponenciais para o ajuste o resultado obtido é sempre o mesmo: o segundo tempo de vida aparece com um fator pré-exponencial muito menor que aquele do primeiro tempo de vida, além disso o segundo tempo de vida apresenta valores numéricos muito próximos dos valores da primeira componente, indicando que as curvas são basicamente monoexponenciais.

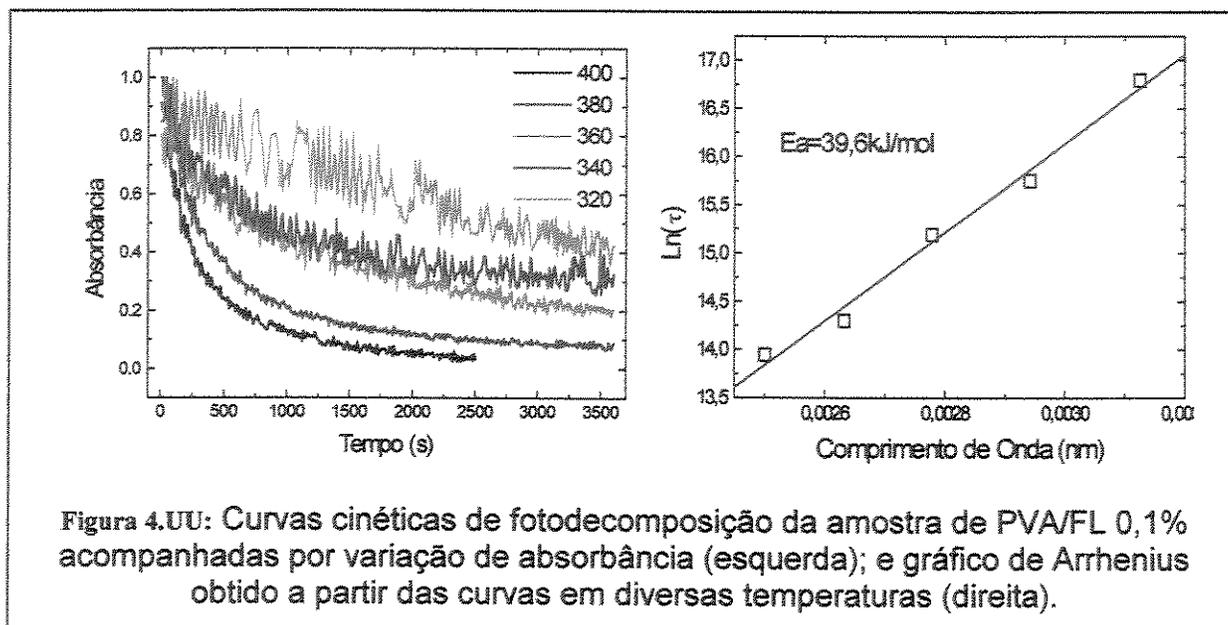


Figura 4.UU: Curvas cinéticas de fotodecomposição da amostra de PVA/FL 0,1% acompanhadas por variação de absorvância (esquerda); e gráfico de Arrhenius obtido a partir das curvas em diversas temperaturas (direita).

Na tabela 3.k estão os tempos de vida de fotodecomposição, em diversas temperaturas, obtidos com o acompanhamento por absorvância e também os tempos de vida das componentes rápida e lenta da regressão biexponencial do mesmo experimento monitorado por fluorescência.

Tabela 3.K: Tempos de vida de fotodecomposição obtidos por absorvância e por fluorescência, em diversas temperaturas, para a amostra de PVA/FL 0,1%.

Temperatura / (K)	$t_{1/e}(\text{abs}) / (\text{s})$	$t_{1/e}$ rápido(flouor) / (s)	$t_{1/e}$ lento(flouor) / (s)
320	5465	373	9037
340	2500	216	6345
360	1099	197	3100
380	451	210	2899
400	316	174	2535

Como pode ser visto pela tabela, o tempo de vida monoexponencial obtido por absorvância está sempre entre os valores dos tempos rápidos e lentos obtidos por fluorescência; entretanto cabe frisar que o valor obtido por absorvância não é o valor médio dos tempos obtidos por fluorescência, como é evidenciado pela figura 4.vv. Ao que indicam os resultados, a utilização da absorvância é menos sensível que a fluorescência para a sondagem dos processos de fotodecomposição, pois a mesma indica apenas um comportamento monoexponencial, enquanto que a fluorescência mostra um claro comportamento biexponencial para as amostras com concentração 0,1%.

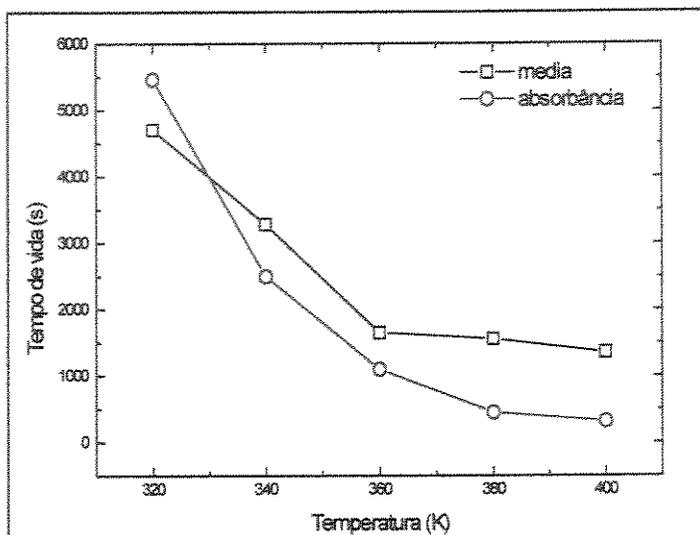
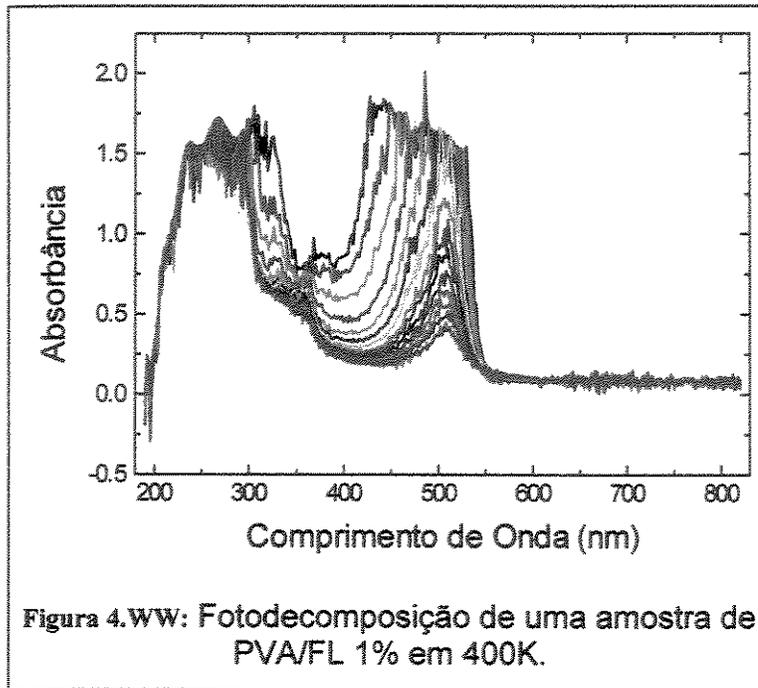


Figura 4.vv: Tempos de vida obtidos por absorvância e a média dos valores obtidos por fluorescência, para a amostra de PVA/FL 0,1%.

Na figura 4.ww estão espectros de absorbância de uma amostra de PVA/FL 1%, adquiridos durante uma fotólise em 400K, os espectros foram obtidos em intervalos de 5 minutos durante 180 minutos, e evidenciam novamente a fotodecomposição da Fluoresceína.



O aparente deslocamento do espectro de absorção da FL para maiores comprimentos de onda com o passar do tempo é devido na verdade à decomposição preferencial dos agregados de Fluoresceína; se observarmos apenas os espectros nos quais a absorbância em 500nm é menor ou igual a 1 veremos que não ocorre nenhum deslocamento espectral com o decorrer da fotodecomposição, possivelmente porque a partir daquela concentração já não existam mais agregados na amostra [18,37,66].

É esperado que, com o decorrer da fotodecomposição, sejam formados produtos que absorvam em comprimentos de onda menores que o reagente inicial (a Fluoresceína); este fato deve ocorrer devido principalmente à quebra das conjugações ou das ligações capazes de absorver radiação visível, resultando em fotoprodutos com menor massa molar ou com menos insaturações; infelizmente este comportamento não pode ser observado com clareza nos espectros de absorção, pois na região de maior energia, no ultravioleta, encontram-se bandas fortes de absorção da matriz de PVA e também de ligações químicas que já estavam presentes na Fluoresceína antes do início da fotólise [1,34].

O acompanhamento da fotodecomposição por absorbância não foi realizado para nenhuma outra amostra; entretanto fica evidente, apenas pelos resultados mostrados, a menor sensibilidade do uso de absorbância quando

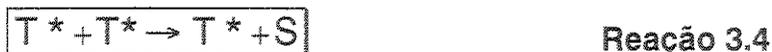
comparada com o uso de fluorescência, bem como a incapacidade da absorvância em sondar os mesmos processos fotoquímicos e fotofísicos que o uso da espectroscopia de emissão permite.

#### 4.4. *Mecanismos de reação de fotodecomposição dos corantes xantênicos - considerações globais*

A fim de explicar a grande diferença entre as taxas de fotodecomposição da FL e da RB em PVA consideraremos um modelo cinético similar ao proposto por Lindqvist [50] e mais tarde por Song e colaboradores [60]. Tal modelo considera que a espécie fotorreativa é a molécula xantênica no estado triplete excitado; a partir deste estado diversos processos fotofísicos e fotoquímicos podem ocorrer (ver item 1.3):



(desativação não radiativa -  $k_1$ )



(desativação não radiativa -  $k_2$ )



(desativação não radiativa -  $k_3$ )



(transferência de elétron -  $k_4$ )



(transferência de elétron -  $k_5$ )



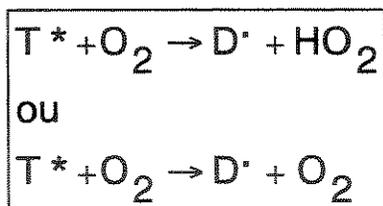
(desativação pela molécula semioxidada -  $k_6$ )



(desativação pela molécula semirreduzida -  $k_7$ )



(desativação física por oxigênio -  $k_8$ )



Reação 3.11

(desativação química por oxigênio -  $k_9$ )

Nas reações acima  $S$  é a molécula no estado eletrônico fundamental,  $D^*$  e  $DH$  são as formas semioxidada e semirreduzida da molécula, respectivamente.

Nas condições experimentais as duas últimas reações (3.10 e 3.11) podem ser desconsideradas, uma vez que a amostra está sempre em um ambiente de baixa pressão. Assumiremos, portanto, que três mecanismos principais estão envolvidos na fotorreação:

- (1). desativação do estado triplete (reações 3.3, 3.4 e 3.5) sem ocorrência de fotobranqueamento.
- (2). mecanismo  $D-D$  (interação "Dye-Dye" - reação 3.6), com formação dos intermediários semirreduzido e semioxidado do corante.
- (3). reação de fotobranqueamento na presença de doadores ou aceptores de elétron (reações 3.7, 3.8 e 3.9).

Considerando a necessidade de uma transferência de elétron para a produção do corante em sua forma leuco, podemos também assumir a existência de um quarto processo: o já citado mecanismo  $D-P$  ("Dye-Polymer"). Neste mecanismo o PVA atua como o doador de elétrons para o corante, especialmente nas amostras onde não existem aditivos na matriz. Esta é provavelmente a maior contribuição para as taxas lentas de fotodecomposição em baixas concentrações de corante [54].

Em baixas concentrações o terceiro mecanismo é o predominante. Tal mecanismo é um processo lento, pouco dependente das relaxações da matriz polimérica, de forma que a cinética de fotodecomposição pode ser modelada por uma função monoexponencial.

Em concentrações mais altas de corante os dois primeiros mecanismos também se tornam importantes, dando origem então a processos mais rápidos de fotobranqueamento, os quais são mais dependentes de relaxações da matriz do que o processo (3).

Uma vez que os processos difusionais a longa distância não são tão importantes nos sistemas estudados, principalmente em temperaturas abaixo da  $T_g$  do PVA, é postulada a existência de um mecanismo  $D-D$  estático operando em altas concentrações de corante. Assim, a eficiência da reação de fotobranqueamento em concentrações elevadas depende da relação entre as eficiências de desativação bimolecular triplete-triplete e da eficiência da

interação *D-D*, produzindo os intermediários da reação que conduz à fotodecomposição.

Considerando-se que é o triplete o estado reativo da molécula xantênica deveríamos esperar que a RB apresentasse taxas de fotorreação maiores que a FL, uma vez que a constante de cruzamento intersistema ( $k_{ISC}$ ) para a RB é necessariamente maior que a da FL, devido principalmente ao efeito da presença de átomos pesados na molécula de RB [67].

Não se dispõe dos valores de  $k_{ISC}$  para a Rosa de Bengala e Fluoresceína em matrizes de PVA, entretanto os valores dessa constante em metanol são duas ordens de magnitude maiores para a RB com relação à FL [67,68]. Considerando-se ainda que as velocidades dos processos radiativos para ambos os corantes tem a mesma ordem de grandeza (nanossegundos para fluorescência e milissegundos para fosforescência) a diferença de três ordens de magnitude para as taxas de fotobranqueamento de FL/PVA e RB/PVA devem envolver a existência de etapas de reação lentas após a população do estado triplete. Além disso, uma vez que a taxa de decomposição da RB/PVA é pouco dependente da concentração do corante, quando comparado com a taxa da FL/PVA, o mecanismo de reação *D-D* (reação 3.6) não deve atuar de forma significativa para a RB/PVA.

O mecanismo da fotodecomposição de Rosa de Bengala em soluções líquidas já foi parcialmente estudado [39,69,70]. Sabe-se que durante o fotobranqueamento a RB perde sequencialmente os átomos de hologêneo ligados à molécula original; assim, o produto final da fotodecomposição da Rosa de Bengala é a Fluoresceína em sua forma leuco. Conseqüentemente, para se chegar ao produto final (a FL-leuco) a partir da RB, a molécula deve absorver uma quantidade de ftons maior do que a molécula de FL em condições similares.

Além disso devemos considerar outro fator para a menor taxa de fotodegradação da RB: a alta viscosidade do polímero, principalmente em temperaturas abaixo da  $T_g$ , aumenta a possibilidade da recombinação dos radicais intermediários, regenerando a molécula em seu estado fundamental e em sua forma não decomposta. Esta probabilidade é maior para moléculas de grande volume, como a Rosa de Bengala, em comparação com moléculas menores, como a Fluoresceína.

Não é possível, no presente momento, demonstrar qual é o mecanismo com maior contribuição para a maior resistência à fotodecomposição da RB em comparação à FL em PVA. Existem, como acaba de ser visto, três fatores que competem para este fato:

- (1). a necessidade de um maior número de ftons para a dehalogenação sequencial da Rosa de Bengala;
- (2). os processos de desativação de triplete levando a molécula ao estado fundamental e à forma não decomposta;

(3). as interações *D-D*, que tendem a retornar a molécula excitada à sua forma não decomposta.

Apesar disso existem evidências experimentais da importância do mecanismo *D-D* para as amostras mais concentradas:

(1). a existência de fluorescência atrasada em baixas temperaturas, devida a aniquilação triplete-triplete;

(2). a presença de emissão de fosforescência, indicando uma apreciável população de estado triplete;

(3). um tempo de vida de fluorescência relativamente baixo, indicando a presença de processos de auto desativação;

(4). a existência de processos de fotodecomposição biexponenciais para as amostras de PVA/FL mais concentradas.

## 5. Conclusões

As amostras foram preparadas de forma conveniente e reprodutível.

O espectrofluorímetro montado mostrou ser eficiente e sensível, sendo também de fácil utilização. O aparelho permite a aquisição de diversos formatos espectrais, sendo que sua construção “aberta” torna fácil o aperfeiçoamento tanto da parte instrumental quanto dos programas de controle.

As aquisições dos diferentes formatos espectrais descritos na tese permitiram concluir que:

- Os corantes dissolvidos em matrizes de PVA sofrem um processo de fotodecomposição cuja velocidade é dependente da intensidade de luz de excitação e da temperatura.
- A utilização de espectroscopia de absorção UV/VIS permite a sondagem do processo de fotodecomposição do sistema PVA/FL, porém a sensibilidade desta técnica é inferior à da espectroscopia de emissão. O acompanhamento da cinética de fotodecomposição da Fluoresceína por meio da intensidade de fluorescência é um método que permite acesso a fenômenos diferentes daqueles monitorados através da intensidade de transmitância/absorbância.
- Interações específicas da molécula de corante com a matriz polimérica são um fator importante na velocidade de degradação dos corantes xantênicos; da mesma forma a população de estados excitados tripleto, embora fundamental para o processo de fotorreação, não é o único fator fotofísico importante, uma vez que existem etapas posteriores à esta população que influenciam a velocidade da fotodecomposição.
- A formação de agregados de corante, devido à alta concentração, modifica os espectros de absorção e excitação, bem como o perfil das curvas de fotodecomposição.
- Os dímeros de Fluoresceína e de Rosa de Bengala tem rendimento quântico de emissão menor que os monômeros de cada molécula.
- A concentração do corante xantênico é um fator importante para a distinção dos sítios de sorção da matriz polimérica.
- Observou-se, para algumas das amostras analisadas, a existência de duas energias de ativação para o processo de fotodecomposição; para outras amostras, notadamente as amostras de Rosa de Bengala, foi observada a presença de apenas uma energia de ativação.
- A modelagem matemática permitiu o cálculo do número médio de fótons absorvidos antes da decomposição (B) e do rendimento quântico de

fotodecomposição ( $\Phi_{FD}$ ) da FL e da RB em matrizes de PVA em diversas temperaturas, e com a adição de DTT, dicromato de potássio, ou TIOL.

- As energias de ativação para a fotodecomposição da Fluoresceína são sempre menores que aquelas para a decomposição da Rosa de Bengala. Da mesma forma, o número médio de fótons absorvidos para fotodecompor a RB é sempre maior que aquele absorvido pela FL em condições similares.

- A adição de doadores de elétron (DTT) tem como efeito a diminuição da energia de ativação e o conseqüente aumento da velocidade de fotodecomposição; a adição de aceptores de elétron (dicromato) tem efeito exatamente contrário, enquanto que a adição do supressor de tripletes (TIOL) causa a diminuição das velocidades de decomposição. Estes fatos indicam que a fotorreação é uma redução da molécula e também que o estado excitado triplete está diretamente envolvido no processo.

## 6. Bibliografia

---

- 1- Birks, J.B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*; Willey-Interscience, London (1970).
- 2- Sakurovs, R. and Ghiggino, K.P.; *Aust. J. Chem.*; **34**, 1367 (1981).
- 3- Calvert, J.G. and Pitts, J.N.Jr; *Photochemistry*; John Wiley & Sons, (1966).
- 4- Sabadini, E.; *Tese de Mestrado*; IQ-UNICAMP (1988).
- 5- Hoyle, C.E.; "Overview of Polymer Photophysics" in: Hoyle, C.E. and Torkelson, J.M. (eds) *Photophysic of Polymers. ACS Symposium Series, 358*, American Chemical Society, Washington, cap. 1, 2-7 (1987).
- 6- Winnik, M.A.; "Luminescence Techniques Applied to Polymer Surfaces" in Feast, W.J. and Munro, H.S. (eds) *Polymer Surfaces and Interfaces*, John Wiley & Sons, Chichester, 1-31 (1987).
- 7- Itagaki, H., Horie, K. and Mita, I.; *Prog. Polym. Sci.*; **15**, 361-424 (1990).
- 8- Atvars, T.D.Z., Sabadini, E. and Martins-Franchetti, S.M.; *Eur. Polym. J.*; **29**, 1259-64 (1993).
- 9- Somersall, A.C., Dan, E. and Guillet, J.E.; *Macromolecules*; **7**, 233-44 (1974).
- 10- Guillet, J.E.; "Mass Diffusion in Solid Polymers" in Winnik, M.A. (ed) *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*; Riedel, Dordrecht, The Netherlands, 467-94 (1986).
- 11- Atvars, T.D.Z.; Talhavini, M.; Sabadini, E. and Martins-Franchetti, S.; "Studies of Polymer Relaxation Processes Using Luminescent Probes" in *Trends in Photochemistry and Photobiology*; Council of Scientific Research, **3** (1994).
- 12- Talhavini, M.; *Dissertação de Mestrado*; UNICAMP (1995).
- 13- Elias, C.A.B., Talhavini, M. e Atvars, T.D.Z.; *Anais do 20 Congresso Brasileiro de Polímeros V2*; (1993), 1054.

- 
- 14- Talhavini, M., Atvars, T.D.Z., Elias, C.A.B., Coltro, L. de Oliveira, M. and Dibbern-Brunelli, D.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **3**(2), 127 (1995).
  - 15- de Oliveira, M.G.; *Tese de Doutorado*; IQ-UNICAMP (1995).
  - 16- Coltro, L.; *Tese de Doutorado*; IQ-UNICAMP (1994).
  - 17- Yamaki, S.B., Prado, E. and Atvars, T.D.Z.; *J. Appl. Polym. Sci.*, aceito para publicação (1999).
  - 18- Bortolato, C.A., Atvars, T.D.Z. and Dibbern-Brunelli, D.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **59**(1), 123 (1991).
  - 19- Volman, D.H.; Hammond, G.S and Neckers, D.C. (eds), *Advances in Photochemistry VI8*; Wiley-Interscience Publication (1994).
  - 20- Yang, N.L and Oster, G.; *J. Phys. Chem.*; **74**, 856 (1970).
  - 21- Neckers, D.C. and Linden, S.M.; "US Patent" in Volman, D.H., Hammond, G.S and Neckers, D.C. (eds); *Advances in Photochemistry VI8*; Wiley-Interscience Publication (1994).
  - 22- Johansen, O., Launikonis, A., Loder, J.W., Mau, A.W.H., Sasse, W.H.F., Swift, J.D. and Wells, D.; *Aust. J. Chem.*, **34**(5), 981 (1981).
  - 23- Getsie, G.A., Lveshi, L.V. and Sokolva, L.K.; *Opt. Spectrosc.*; **47**, 494 (1979).
  - 24- Mau, A.W., Johansen, O and Sasse, W.H.F.; *Photochem. Photobiol.*, **41**, 503 (1985).
  - 25- Grätzel, M. (ed); *Energy Resources Trough Photochemistry and Catalysts*, Academic Press, NY, 1983.
  - 26- Leclère, P.; Manivannan, G. et All.; *3rd International Conference on Polymer Photochemistry*; Genova-Italy, pp 80-3 (1993).
  - 27- Leclère, P.; Renotte, Y. and Lion, Y.; *Appl. Opt.*; **31**, 4725 (1992).
  - 28- Manivannan, G.; Leclere, P.; Semal, S. et al.; *Appl Phys B-Lasers*, **58**(1), 73-77 (1994).

- 
- 29- Mark,H.F.; Othmer,D.F.; Overberger,C.G. and Seaborg,G.T. (Ed.); *Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons - New York - **23**, 710 (1983).
- 30- Peppas,N.A. and Hansen,P.J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **27**, 4787 (1982).
- 31- Hopfinger,A.J.; Koehler,M.G.; Pearlstein,R.A. and Tripathy,S.K.; *J. Polym. Sci. B*; **26**, 2007 (1988).
- 32- Manual de operações do amplificador “lock-in” SR-530 Stanford Research Systems.
- 33- Manual de operações do amplificador “lock-in” 5209 EG&G Princeton Applied Research.
- 34- Rabek,J.F.; *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*; John Willey & Sons, Avon (1982).
- 35- Talhavini,M. e Atvars,T.D.Z.; *Química Nova*, **21**(3), 332 (1998).
- 36- Talhavini,M. e Atvars,T.D.Z.; *Química Nova*; **3**(18), 298 (1995).
- 37- Dibbern-Brunelli,D.; *Tese de Doutorado*; IQ-UNICAMP, (1994).
- 38- Dibbern-Brunelli,D, Atvars,T.D.Z., Joekes,I. and Barbosa,V.C.; *J. Appl Polym Sci*; **69**, 645 (1998).
- 39- Dibbern-Brunelli,D., de Oliveira,M.G. and Atvars,T.D.Z.; *J. Photochem Photobiol. A: Chem.*; **85**, 285 (1995).
- 40- Talhavini,M., Atvars,T.D.Z., Sabadini,E., Elias,C.A.B. and Martins-Franchetti,S.M.; “Studies of Polymer Relaxation Processes Using Luminescent Probes” in *Trends in Photochemistry and Photobiology*; **3**, 39-53 (1994), Council of Scientific Research Integration.
- 41- Pant,D.D. and Pant,H.C.; *Indian J. Pure Appl. Phys.*; **6**, 238 (1968).
- 42- Pant,D.D., Bhagghandani, C.L., Pant, K.C. and Verna, S.P.; *Chem. Phys. Lett.*; **9**, 546 (1971).
- 43- Rohatgi,K.K. and Mukhopalhyay,A.K.; *J. Phys. Chem.*; **76**, 3970 (1972).

- 
- 44- Arbeloa,I.L.; *J. Photochem.*; **14**, 97 (1980).
- 45- Arbeloa,I.L.; *J. Photochem.*; **18**, 161 (1982).
- 46- Arbeloa,I.L.; *J. Chem. Soc. Far. Trans 2*; **77**, 1725 (1981).
- 47- Rohatgi,K.K.; *J. Mol. Spectrosc.*; **27**, 545 (1968).
- 48- Kasha,M., Rawls,H.R. and El-Bayoumi,M.A.; *Pure Appl. Chem.*; **11**, 371 (1965).
- 49- Arbeloa,F.L. and Arbeloa,I.L.; *Chem. Phys.*; **103**, 371 (1989).
- 50- Martin,M.M. and Lindqvist, *J. Luminescence*; **10**, 381 (1971).
- 51- Atkins,P.W.; *Physical Chemistry*; 5a ed, Oxford University Press, UK (1994).
- 52- Levine,I.N.; *Physical Chemistry*; 2a ed, McGrall Hill Book Co., NY (1983).
- 53- McGlynn,S.P., Azumi,T. and Kinoshida,M.; *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*; Prentice-Hall, NJ, (1979).
- 54- Talhavini,M. and Atvars,T.D.Z.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **114**, 65 (1998).
- 55- Talhavini,M. and Atvars,T.D.Z.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem*; **120**, 141 (1999).
- 56- Dibbern-Brunelli,D.; *Tese de Mestrado*; IQ-UNICAMP, (1989).
- 57- Dibbern-Brunelli,D. and Atvars,T.D.Z.; *J. Appl. Polym. Sci.* aceito para publicação (2000).
- 58- Garret,P.D., Grubb,D.T.; *J Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*; **26**, 2509 (1988).
- 59- Nagai,A. and Takayanagi,M.; *Rep. Progr. Polym. Sci. Jpn.*; **8**, 249 (1964).
- 60- Song,L., Varma,A.G.O., Verhoeven,J.W. and Tanke,H.J.; *Biophys. J.*; **70**, 2959 (1996).
- 61- Dubois,A., Canva,M., Brun,A., Chaput,F. and Boilot,JP.; *Appl. Optics*; **35**(18), 3193 (1996).
- 62- Demas,J.N.; *Excited State Lifetime Measumerent*; Academic Press, NY, (1983).

- 
- 63- Glasstone,S.; *Text-Book of Physical Chemistry*; 11a ed, D. Van Nostrand Company, (1940).
- 64- De Oliveira,V.A., Tiera,M.J., Gehlen,M.H. and Neuman,M.G.; *Photochemistry and Photobiology*; 6, **63**; 779-83, (1996).
- 65- Logan,S.R.; *J. Chem. Educ.*, **74**(11), 1003 (1997).
- 66- Atvars,T.D.Z., Bortolato,C.A. and Dibbern-Brunelli,D.; *J. Photochem. Photobiol. A*; **69**, 41 (1993).
- 67- Richter,R.; *Chem. Phys. Lett.*; **118**, 534 (1985).
- 68- Bötcher,H., Buchhammer,H., Knupfer,L. and Müller,F.W.; *Z. Chem.*; **26**, 443 (1986).
- 69- Tanigami,T., Shirai,Y., Yamura,Y. and Matsuzawa,S.; *Polymer*; **35**, 1970 (1994).
- 70- Peppas,N.A. and Merril,E.; *J. Polym. Sci.*; **14**, 441 (1976).
-