

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da tese, defendida por Leda Coltro, e aprovada pela comissão julgadora.

*Teresa Dib Zambon Atvars  
30/06/94*

ESTUDO ESTRUTURAL DE SUPERFÍCIE DE POLIETILENO  
EMPREGANDO SONDA LUMINESCENTE

Tese de Doutorado

LEDA COLTRO *n / 722 / tc* *01000232281*  
*0722.C.TM(A) 19707 EC*

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon *[Atvars]*

Campinas

1994

**A IMAGINAÇÃO É MAIS IMPORTANTE QUE  
O CONHECIMENTO.**

(A. Einstein)

aos meus pais e irmãos.

ao meu esposo e meu filho.

---

## **AGRADECIMENTO ESPECIAL**

à Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars pela orientação segura e crítica, amizade, compreensão e apoio nos momentos mais difíceis.

---

## AGRADECIMENTOS

às amigas Déborah e Sandra pela amizade, apoio, discussões e sugestões valiosas;

à amiga Adriana pela amizade, apoio e pelos esclarecimentos quanto ao redator;

aos amigos do laboratório: Ana Marta, Carmen, Claudia, Edson, Edvaldo, Idé, João, José Antônio, Lauro, Leandro, Márcio, Marcelo e Reinaldo pela convivência e amizade;

aos Prof. Drs. C.A. Bertran e F.B.T. Pessine pelo apoio;

ao Prof. Dr. C. Pasquini pela elaboração do Digigraf;

ao Ronei pelas adaptações do Digigraf;

ao André pelos esclarecimentos quanto ao manuseio do SigmaPlot;

à Maria do Carmo pela medida de área superficial;

à Poliolefinas S/A e Polialden Petroquímica S/A pela doação dos filmes de polietileno de baixa densidade e de alta densidade, respectivamente;

a todos os funcionários que contribuíram para a realização desse trabalho;

à Iara, pela compreensão e dedicação;

à direção do Instituto de Química pela oportunidade;

ao CNPq, FAPESP, PADCT e FINEP - Programa Nacional de Polímeros pelos auxílios financeiros.

---

# ÍNDICE

## RESUMO

## ABSTRACT

## 1. INTRODUÇÃO

1.1. Sondas luminescentes . . . . .	1
1.1.1. Sítios de localização da sonda na matriz polimérica . . . . .	6
1.2. Espectro eletrônico do antraceno . . . . .	12
1.3. Transferência de energia . . . . .	17
1.3.1. Cinéticas de transferência de energia . . . . .	18
1.3.2. Transferência de energia em sistemas hetero- gêneos . . . . .	23
1.4. Estrutura do polietileno . . . . .	24
1.5. Superfície de filmes poliméricos . . . . .	28
1.5.1. Adsorção em superfícies reais . . . . .	29
1.5.2. Métodos para a determinação da área superfi- cial . . . . .	31
1.6. Objetivos . . . . .	32

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização das amostras de polietileno . . . . .	33
2.1.1. Espectrofotometria no infravermelho . . . . .	33
2.1.2. Difração de raios-X . . . . .	34
2.1.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) . . . . .	35
2.1.4. Determinação da densidade . . . . .	36
2.1.5. Espectrofotometria de emissão . . . . .	37
2.1.6. Microscopia ótica de fluorescência . . . . .	38
2.2. Preparação das amostras . . . . .	38
2.2.1. Deposição a partir de vapor . . . . .	39
2.2.2. Sorção a partir de solução . . . . .	39
2.3. Supressão da emissão do antraceno (An) pelo alaran- jado de acridina (AA) . . . . .	40
2.6. Quantificação do antraceno depositado em polietileno . . . . .	40

---

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo estrutural da superfície de filmes de polietileno. . . . .	42
3.1.1. Espectroscopia de emissão de fluorescência. . . . .	42
3.1.1.1. Polietileno de baixa densidade . . . . .	42
3.1.1.2. Polietileno de alta densidade. . . . .	48
3.1.2. Espectrofotometria de absorção no infravermelho. . . . .	53
3.1.3. Modelo de distribuição de soluto em polímeros semi-cristalinos. . . . .	57
3.2. Supressão da emissão de fluorescência do An nas amostras de An-PEBD. . . . .	65
3.2.1. Processo de supressão em solução. . . . .	65
3.2.2. Processo de supressão nos sistemas heterogêneos An-PEBD. . . . .	71
3.3. Determinação da área superficial de filmes poliméricos. . . . .	76
3.3.1. Polietileno de baixa densidade . . . . .	76
3.3.2. Polietileno de alta densidade . . . . .	79
4. CONCLUSÕES . . . . .	82
5. PERSPECTIVAS . . . . .	84
6. REFERÊNCIAS . . . . .	85

## TESE DE DOUTORADO

### ESTUDO ESTRUTURAL DE SUPERFÍCIE DE POLI- ETILENO EMPREGANDO SONDA LUMINESCENTE.

Aluna: Leda Coltro

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

#### Resumo

O emprego de sondas luminescentes para investigar movimentos e micro-estruturas de macromoléculas tem sido bastante explorado nos últimos anos devido a alta sensibilidade do método. Uma vez que as características superficiais de filmes poliméricos estão intimamente relacionadas com sua aplicabilidade e a adsorção de moléculas numa superfície é influenciada pela rugosidade superficial, por defeitos na rede e pela composição química superficial, o objetivo desse trabalho consistiu no desenvolvimento de duas metodologias, bastante simples, para se estudar a superfície de polímeros: 1) estudo estrutural da superfície de polietileno pela deposição de molécula sonda (antraceno) com características espectrais bem definidas; 2) estimativa da área superficial de filmes poliméricos (polietileno de baixa densidade e de alta densidade) a partir da deposição da sonda em sua superfície. Os resultados obtidos da deposição de antraceno por sublimação em filmes de polietileno mostraram que: a espectroscopia de emissão de fluorescência pode ser uma técnica útil para o estudo dos processos de adsorção de filmes finos em um substrato; o adsorvato pode ter acesso a diferentes micro-ambientes tanto na região superficial quanto em regiões mais internas do substrato; no caso específico de antraceno depositado em polietileno, os diferentes sítios de localização da sonda promovem a resolução vibrônica da banda de fluorescência em: a 380 nm, a sonda possivelmente situa-se na interfase entre as regiões amorfa e cristalina, e a 385 nm, em região amorfa; a deposição de moléculas de antraceno em filmes de polietileno por sublimação se restringe à superfície do filme (para tempos de deposição  $\leq 8$  horas), o que pode ser facilmente confirmado pelo processo de supressão de emissão usando um corante receptor (alaranjado de acridina); a área superficial de filmes poliméricos pode ser estimada a partir da adsorção de moléculas nestes filmes, por sublimação.



# LUMINESCENT PROBE STUDY OF THE SURFACE STRUCTURE OF POLYETHYLENE.

Author: Leda Coltro

Adviser: Teresa Dib Zambon Atvars

## Abstract

The surface of polymer films determines several applications. Adsorption of molecules on polymer films is governed by roughness, lattice defects and chemical composition of the surface. Thus, the objective of this work has been devoted to develop two methods to study polymer surface: 1) structural study of polyethylene surface putting in a probe molecule (anthracene) with very well defined spectrum; and 2) surface area estimation of polymer films (low density and high density polyethylenes) by vapour deposition of the probe on their surfaces. The results have been shown that: the fluorescence emission spectroscopy is a very useful technique to study adsorption processes of molecular thin films on a substrate; the adsorbate could interact with different micro-domains on the surface and in inner regions of the substrate; in the case of anthracene deposited on polyethylene, the different location sites of the probe have been caused by a vibronic resolution of the 0,0 band in: at 380 nm, the probe is probably located at the interface between amorphous and crystalline regions, and at 385 nm, in amorphous region; the vapour deposition of anthracene molecules on polyethylene films has been restricted to the film surface (for deposition times  $\leq 8$  hours), that has been easily confirmed by fluorescence quenching process (acceptor = acridine orange); the surface area of polymer films could be estimated by vapour deposition of molecules on these films.

## INTRODUÇÃO

Neste trabalho empregou-se antraceno como sonda luminescente dispersa em polietileno a fim de se investigar possíveis mudanças estruturais ao longo da espessura do filme. Como metodologia optou-se por espectroscopia de emissão de fluorescência por ser uma técnica muito sensível e muito explorada, ultimamente, no estudo estrutural de polímeros.

A fim de se avaliar se a incorporação do antraceno no polietileno era somente superficial ou abrangia uma profundidade maior do filme foram efetuadas medidas de supressão da emissão do antraceno e, comprovou-se que ocorre somente a adsorção do antraceno no polietileno (segundo o método de preparação das amostras empregado neste trabalho).

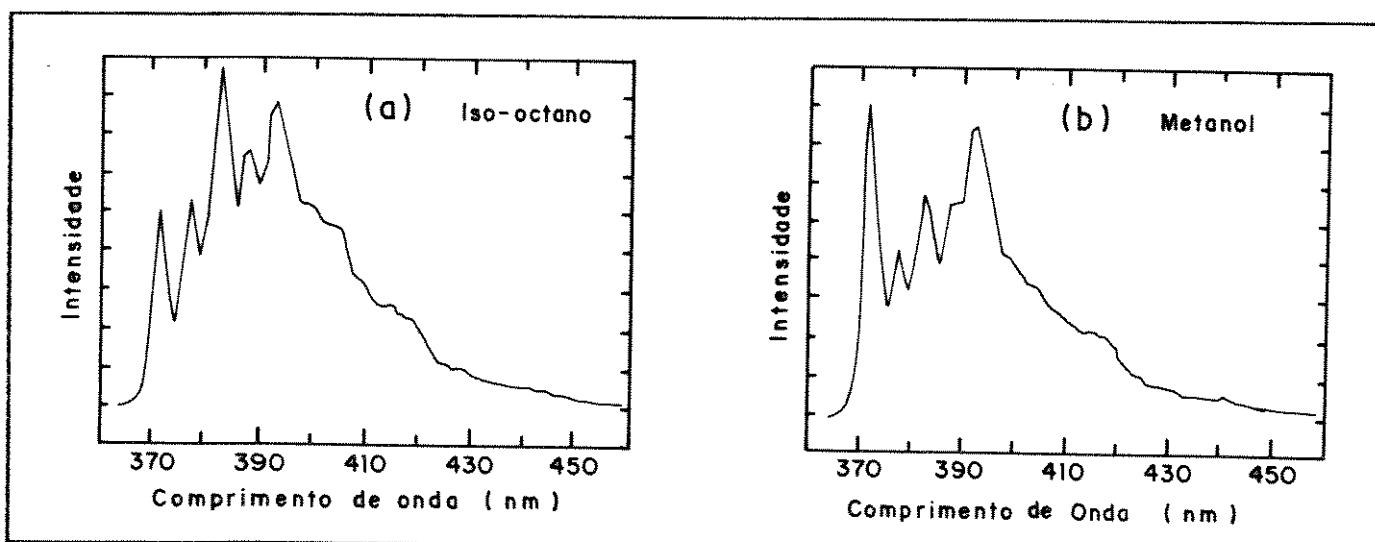
Uma vez que o antraceno depositado se restringe à superfície do filme, tentou-se desenvolver uma metodologia para a determinação da área superficial de filmes poliméricos baseada na adsorção de antraceno, uma vez que é notória a dificuldade de se determinar a área superficial de materiais cuja área superficial específica seja muito baixa. No caso específico de filmes poliméricos, que apresentam gases dissolvidos em seu interior, o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é inviável justamente por se basear na adsorção de gases na amostra.

### 1.1. Sondas luminescentes

O emprego de moléculas luminescentes (sondas) para investigar movimentos e micro-estruturas de macromoléculas tem sido bastante explorado nos últimos anos. Em decorrência da alta sensibilidade do método luminescente pode-se investigar propriedades físicas de um sistema sem perturbá-lo ou influenciá-lo pela adição da sonda luminescente à amostra, uma vez que não há necessidade de se adicioná-la

em grande quantidade. Dependendo do processo fotofísico envolvido e do tipo de molécula selecionada como sonda, pode-se obter informações sobre interações a curta ou longa distância (de  $\approx 3$  a 100 Å) e numa escala de tempo bastante ampla (de  $10^{-12}$  a segundos) [1].

Uma molécula sonda é aquela cujas propriedades fotofísicas são dependentes do ambiente em que a mesma se encontra. Cite-se como exemplo o pireno, para o qual tanto o tempo de vida de fluorescência como as intensidades relativas de sua estrutura vibracional são alteradas quando a molécula se encontra em meio polar, em oposição ao que ocorre em meio apolar (fig. 1.1). Dessa forma, a partir das características espectrais da sonda pode-se obter informações a cerca da polaridade do micro-domínio de localização da mesma na matriz polimérica, tanto no estado sólido como em solução [2].



**Figura 1.1.** Espectro de fluorescência do pireno em: (a) iso-octano; (b) metanol. Notar como a banda 0,0 a 370 nm tem sua intensidade relativa aumentada no solvente mais polar [3].

Uma sonda dispersa num polímero sólido sofre influência da matriz polimérica da seguinte forma: a molécula sonda apresenta rotação livre se a mesma estiver dispersa numa região com volume livre grande o suficiente para permitir sua mobilidade, ao passo que essa mobilidade da sonda é suprimida se o volume livre for reduzido. No primeiro caso, a sonda libera a energia de excitação através de decaimento não-radiativo (termicamente) por rotação e vibração, o que acarreta numa emissão fraca. Já no caso de volume livre pequeno, a

sonda não dispõe mais do mecanismo térmico de decaimento de modo que a energia de excitação é liberada via decaimento radiativo, observando-se um aumento da intensidade de emissão.

Essa característica das sondas luminescentes permite que se determine as temperaturas de transição da matriz ( $T_g$ ,  $T_B$ ,  $T_Y$ ) fazendo-se o acompanhamento da intensidade da emissão da sonda em função da temperatura (fig. 1.2)<sup>1</sup>: nas temperaturas de transição ocorre uma mudança no grau de interação entre a sonda e a matriz polimérica, que é detectada através da alteração na inclinação da curva de Arrhenius para a dependência com a temperatura [4, 5].

Da mesma forma que as medidas de luminescência são empregadas para detectar as transições nos polímeros, nas quais modos específicos de movimento molecular tornam-se observáveis, constituem-se em métodos sensíveis para medir a difusão e a permeabilidade em polímeros sólidos e em solução. A difusão em polímeros ocorre através do volume livre gerado por pequenos deslocamentos de grupos laterais ou segmentos de cadeia, sem que ocorra movimento translacional do centro de massa do polímero [6].

As constantes de difusão são normalmente obtidas a partir de medidas de supressão de luminescência onde uma sonda (doador de energia) é ligada covalentemente ao polímero e uma segunda molécula (supressor de energia) difunde-se através do polímero. Assumindo que a difusão do segmento de cadeia é

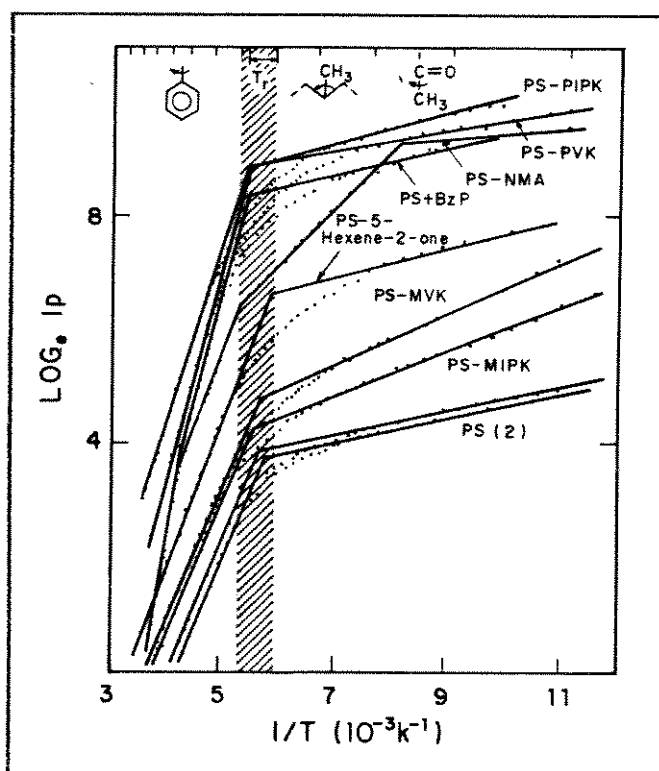


Figura 1.2. Curvas de Arrhenius para fosforescência ( $I_P$ ) de filmes de poliestireno (PS) e copolímeros de estireno [5].

<sup>1</sup> metil vinil cetona (MVK), metil isopropenil cetona (MIPK), benzofenona (BzP), 1-naftil metracrilato (NMA), ou fenil vinil cetona (PVK) [5].

pequena quando comparada à molécula de supressor, a constante de difusão  $D$  da molécula no polímero pode ser obtida da 2ª lei de Fick:

$$M_t / M_\infty = (4/1) \sqrt{(D/\pi)} \sqrt{t} \quad (1.1)$$

onde:  $M_t$  e  $M_\infty$  são as concentrações do supressor no filme no instante  $t$  e no equilíbrio, respectivamente;  $l$  é a espessura do filme, e  $D$  o coeficiente de difusão do supressor.  $M_t / M_\infty$  pode ser substituído pelas intensidades de fluorescência da sonda ligada ao polímero, como segue:

$$(I_0 - I_t) / (I_0 - I_\infty) = (4/1) \sqrt{(D/\pi)} \sqrt{t} \quad (1.2)$$

onde:  $I_0$ ,  $I_t$  e  $I_\infty$  são as intensidades de fluorescência da sonda antes do contato com o supressor, no instante  $t$  depois do contato com o supressor e no equilíbrio, respectivamente [7, 8].

A quantidade de volume livre e sua distribuição num polímero sólido pode ser monitorada através do grau de agregação da sonda na matriz, bem como a partir de suas dimensões moleculares inerentes. Law e Loutfy [9] mostraram que deve haver uma quantidade de volume livre constante na matriz, e que a molécula sonda se distribui na matriz seguindo um equilíbrio termodinâmico. Uma vez que o volume livre esteja ocupado, adição posterior das moléculas sonda induz à formação de dímeros e agregados maiores.

Além disso, estudos realizados com poli(acetato de vinila) usando a técnica de aniquilação de pósitrons mostraram que o aumento do volume livre total do polímero fundido com o aumento da temperatura deve-se ao crescimento do tamanho dos buracos, enquanto que para o polímero no estado vítreo o processo primário de variação no volume livre deve-se à formação de buracos [10].

Morawetz *et al.* [11, 12] desenvolveram o método de transferência de energia não-radiativa para o estudo da compatibilidade de polímeros. Segundo esse método, uma sonda fluorescente é ligada covalentemente a cada polímero componente da mistura. No caso de uma blenda binária (A + B), o espectro de emissão da sonda (doador)

ligada ao polímero A deve sobrepor-se, ao menos parcialmente, ao espectro de absorção da sonda (receptor) ligada ao polímero B para que a transferência de energia não-radiativa seja efetuada.

Uma vez que a eficiência da transferência de energia depende da distância entre o doador e o receptor, é de se esperar que a transferência de energia seja favorecida quando os polímeros A e B puderem se interpenetrar numa única fase. Por outro lado, se ocorrer separação de fase, a transferência de energia é possível somente na interfase entre A e B. Portanto, o espectro de emissão dessa blenda fornece informações sobre a compatibilidade das duas espécies poliméricas envolvidas. Os resultados fornecidos por esse método encontram bom paralelo com aqueles obtidos por RMN, pois ambos são sensíveis a escala de dimensão molecular [13], ao passo que os métodos clássicos de DSC e turbidimetria [14] detectam separação de fase quando os domínios já são bem maiores ( $\approx 1000 \text{ \AA}$ ).

Winnik [3, 15], empregando espectroscopia de emissão, obteve informações sobre a morfologia e a dinâmica de sistemas poliméricos complexos (dispersões empregadas industrialmente), numa escala de 5 a 50 nm, complementando os dados fornecidos por RMN no estado sólido, microscopia eletrônica e espalhamento de nêutrons e de raios-X. Dispersões não-aquosas, estabilizadas estericamente foram analisadas segundo dois métodos: 1) estudo da morfologia da partícula via supressor móvel e, 2) caracterização da interfase via supressão da fluorescência por oxigênio.

Na primeira metodologia, a partícula foi *marcada* com uma sonda luminescente (naftaleno) e o supressor (antraceno) foi dissolvido na fase contínua. Como a cinética de supressão mostrou-se obediente à relação de Stern-Volmer (dependente da difusão das espécies [16]), concluiu-se que o estabilizante estendia-se também para o interior da partícula e não se situava apenas em sua superfície, o que foi confirmado por análise química.

Na segunda metodologia, a sonda (fenantreno) ligada covalentemente ao estabilizante da partícula apresentou velocidade de supressão não-uniforme, o que foi atribuído a uma ampla distribuição de ambientes, ou seja, o fenantreno ora portou-se tão acessível ao  $O_2$  quanto ligado ao estabilizante livre em solução e ora muito escondido

na superfície ou dentro da partícula e, portanto, menos acessível ao supressor (fig. 1.3). Complementando, a sonda foi ligada covalentemente à partícula e foi examinada a suscetibilidade dos grupos fenantreno à supressão por  $O_2$ . Concluiu-se que 50 % da partícula constitui-se numa interfase de copolímero enxertado.

Os exemplos que foram citados acima compreendem uma pequena parcela das possíveis aplicações de sondas luminescentes no estudo de polímeros. A variedade de situações que são estudadas empregando-se luminescência é decorrência do grande número de processos foto-físicos disponíveis.

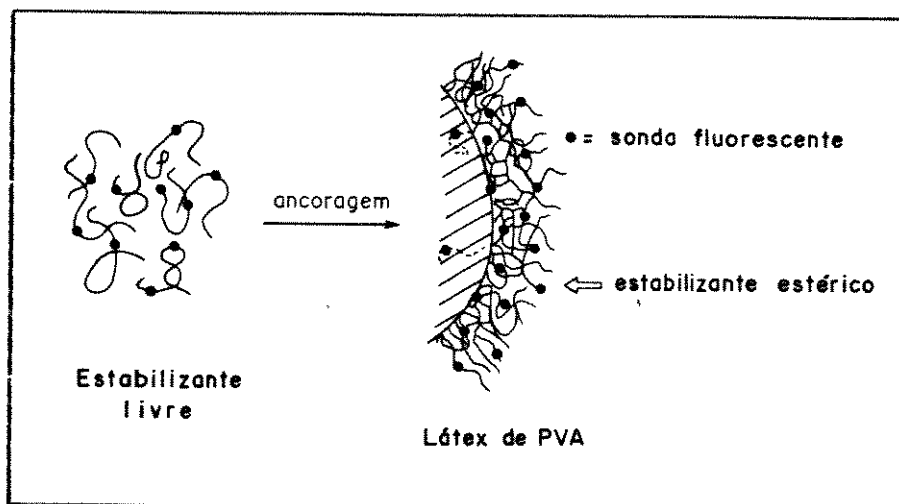


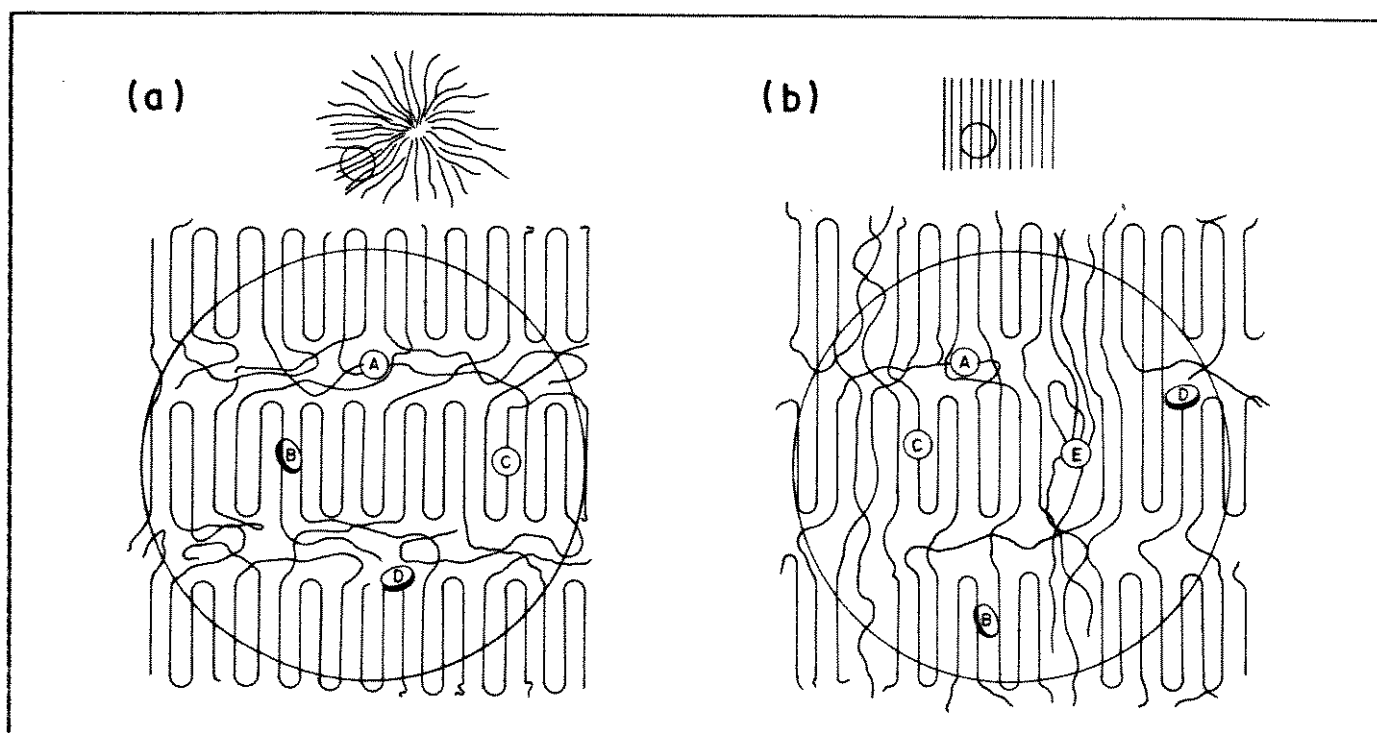
Figura 1.3. Representação da superfície de uma dispersão estabilizada estericamente com o estabilizante marcado com grupos fluorescentes [3].

### 1.1.1. Sítios de localização da sonda na matriz polimérica

Poliétileno estirado (até 600 %) tem sido largamente empregado como substrato para orientação de moléculas orgânicas com o objetivo de se investigar a distribuição de orientação molecular na amostra, bem como as propriedades ópticas anisotrópicas das moléculas [17, 18]. Essas informações são obtidas a partir das direções do momento de transição das transições eletrônicas e vibracionais nas moléculas que são determinadas a partir de medidas de dicroísmo linear (absorção polarizada) na região do UV-visível [19], do infra-vermelho [20] e fluorescência polarizada [21].

Sendo o polietileno um polímero semi-cristalino, as moléculas orgânicas introduzidas no mesmo, via deposição a partir de vapor ou por sorção a partir de solução, têm quatro sítios potenciais de localização no polímero não-orientado e cinco no polímero orientado

(fig. 1.4). Estes sítios são denotados na fig. 1.4, a como: (A) fase amorfa; (B) interior do cristal; (C) superfície lateral dos cristais; e (D) superfície com dobras (*folded*) dos cristais. Desses quatro sítios, somente os sítios (A) e (C) são passíveis de localização da sonda na matriz, pois a rugosidade do sítio (D) torna-o uma possibilidade remota, bem como o sítio (B), onde a molécula estaria inserida no interior dos cristais [22].



**Figura 1.4.** Representação esquemática, juntamente com os sítios potenciais de adsorção, de: (a) estrutura esferulítica de um polímero cristalino não-orientado; (b) estrutura fibrilar de um polímero orientado [22].

Durante o processo de estiramento do polietileno, os esferulitos são destruídos e as lamelas cristalinas se separam. Os sub-cristais se reorganizam em microfibrilas. Isto gera um sítio de localização potencial adicional para as moléculas orgânicas, denominado de fase amorfa interfibrilar, que provavelmente é orientada (sítio E, fig. 1.4, b). Então, há duas regiões amorfas, sendo que uma delas é essencialmente não-orientada (fase interlamelar, sítio A, fig. 1.4, b).



Medidas de relaxação dielétrica de polietileno contendo 1-bromonaftaleno mostraram forte evidência de que as moléculas aromáticas orientadas não se encontram dentro dos cristais. Durante o processo de estiramento, ocorre alguma orientação da fase amorfa e das moléculas aromáticas presentes nessa fase, entretanto, a localização mais provável das moléculas aromáticas é nos sítios de adsorção presentes na superfície lateral dos cristalitos [22].

A localização de moléculas em sítios diferentes faz com que suas energias de excitação sejam ligeiramente diferentes e, num solvente isotrópico, o que se observa são bandas largas e não-homogêneas. Num solvente anisotrópico, como o polietileno estirado, as moléculas localizadas em sítios diferentes apresentam graus de alinhamento diversos, ou seja, têm seus momentos de transição inclinados diferentemente dependendo do sítio.

Knonwerska-Hrabowska [23], através de espectroscopia de absorção e de excitação com luz polarizada do antraceno disperso em polietileno estirado, mostrou que esse sistema não é homogêneo, e que há pelo menos dois grupos distintos de moléculas responsáveis pela absorção da radiação incidente: moléculas menos orientadas rodeadas por um meio semelhante à nujol (situadas na fase amorfa) e moléculas com um grau de orientação maior, sujeitas a interações mais intensas com a matriz (situadas na superfície dos cristalitos).

Langklide *et al.* [21] empregando pireno disperso em polietileno estirado e efetuando a excitação do pireno em quatro comprimentos de onda diferentes da banda larga e não-homogênea referente à transição  $L_b$ , demonstraram experimentalmente a ocorrência de sítios de localização distintos na matriz. Como resultado foram obtidos quatro espectros de emissão deslocados diferentemente (fig. 1.5), cujas razões da fluorescência polarizada eram muito diferentes para cada um deles (fig. 1.6). Segundo esses dados, pelo menos uma parte da variação da razão do dicroísmo através da linha de absorção observada para algumas moléculas dispersas em polímero estirado é devido a existência de sítios diferentes (ambientes diferentes) caracterizados por energias de excitação distintas.

Portanto, o polímero estirado apresenta um ambiente típico de solvente anisotrópico. O solvente afeta tanto as energias de tran-

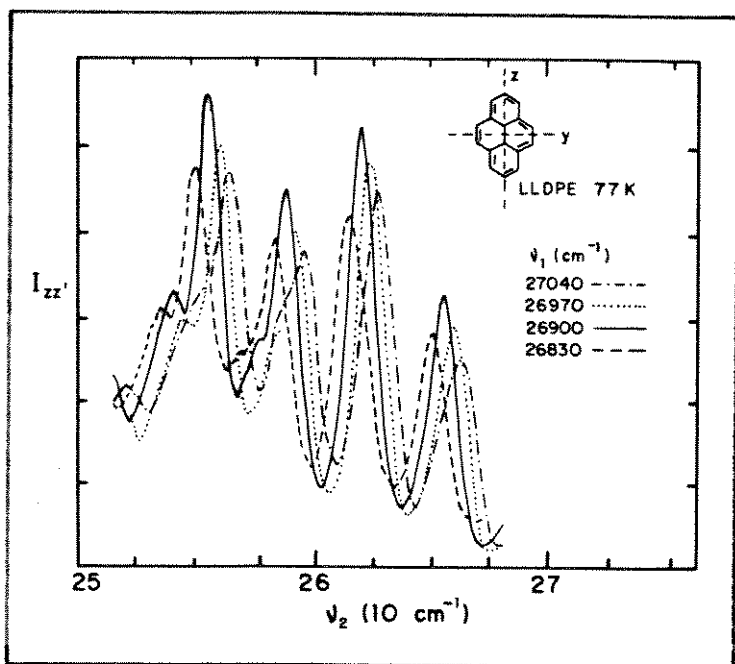


Figura 1.5. Distinção de sítios na fluorescência de pireno em polietileno de baixa densidade linear estirado a  $-196^{\circ}\text{C}$  para quatro energias de excitação para a banda de absorção 0,0 [22].

sição do soluto quanto seus momentos de transição. Os efeitos do solvente nas energias de transição são mais acentuados para transições intensas, sendo mais fácil de detectar a anisotropia destes efeitos nessas transições. Por exemplo, no caso do antraceno, as posições dos máximos de absorção em  $E_z(\nu)$  e  $E_y(\nu)^z$  não são coincidentes [17].

Este efeito parece estar associado à diferença nos índices de refração macroscópicos,  $n_z$  e  $n_y$ . Microscopicamente, este efeito é atribuído à diferença na natureza das interações entre o soluto e os sítios com diferentes orientações no polímero. Ou seja, o envelope da banda larga e não-homogênea pode

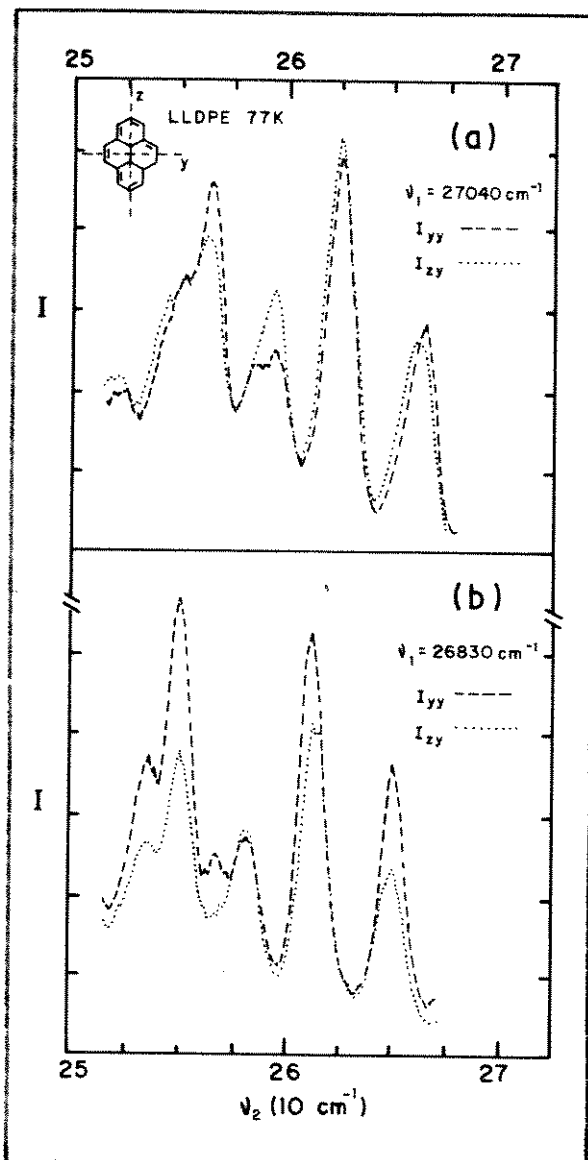


Figura 1.6. Fluorescência polarizada de sítios distintos de pireno em PEBDL, a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Excitação na região de: (a) maior energia da banda de absorção 0,0; (b) menor energia da banda 0,0 [21].

<sup>z</sup> Espectros de absorção polarizados paralelamente (Z) e perpendicularmente (Y) ao estiramento do polímero.

ter formato diferente em  $E_z$  e  $E_y$  se a estrutura dos sítios que orientam as moléculas numa certa direção, com relação à  $Z$ , for diferente da estrutura dos sítios que orientam as moléculas numa direção distinta [17].

Para explicar os diferentes graus de orientação das moléculas orgânicas dispersas em polietileno estirado, Thulstrup e Michl [24, 25] investigaram mais de uma centena de compostos orgânicos planares e resumiram os fatores de orientação num triângulo de orientação (fig. 1.7), onde a orientação da molécula na matriz polimérica está intimamente relacionada ao seu formato molecular.

Neste triângulo têm-se os fatores de orientação  $K_z$  em função de  $K_y$ , característicos respectivamente dos eixos maior e menor da molécula de soluto, no plano. O eixo  $z$  é a direção de estiramento do polímero, e os fatores de orientação são definidos como a média dos quadrados dos cossenos do ângulo de orientação,  $K_j = \langle \cos^2 w_j \rangle$ . Os fatores de orientação são obtidos da razão dicróica ( $d_j$ ), como  $K_j = d_j / (2 + d_j)$ , onde as razões são obtidas a partir da intensidade de um pico de absorção paralelo à direção de estiramento dividida pela intensidade perpendicular à direção de estiramento.

O vértice inferior do triângulo ( $K_x = K_y = K_z = 1/3$ ) corresponde a uma solução isotrópica, enquanto que o vértice superior ( $K_z = 1$ ;  $K_x = K_y = 0$ ) corresponde a uma orientação perfeitamente uniaxial. Na prática, a maioria das moléculas encontra-se localizada dentro de um triângulo menor formado da junção dos pontos  $K_z = 0,9$  e  $K_y = 0,45$  (linha pontilhada na fig. 1.7).

Qualitativamente, esses dados podem ser resumidos da seguinte forma: para moléculas aproximadamente planares, um aumento na di-

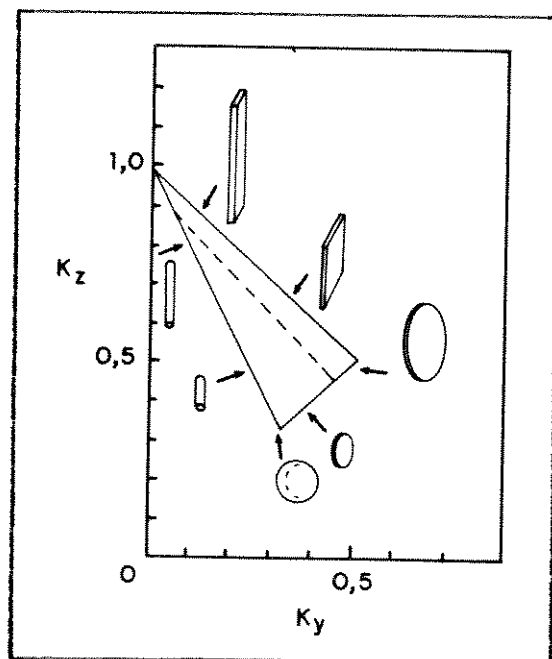


Figura 1.7. Triângulo de orientação de Thulstrup e Michl [18].

mentação molecular ao longo da direção u (x, y ou z) causa um aumento no valor de  $K_u$ .

Como os fatores de orientação apresentam uma certa dependência do grau de orientação da matriz polimérica, o triângulo de orientação tem sido considerado como específico somente para o polímero, usado nas mesmas condições de orientação ou grau de estiramento.

A mesma dependência do grau de orientação do soluto com o formato molecular foi obtida por Matsuoka [26], empregando moléculas orgânicas iônicas dispersas em poli(álcool vinílico) estirado. No entanto, estudo realizado por Konwerska-Hrabowska [27] empregando três famílias de compostos (tipo cilindro, retângulo e triângulo) mostrou que nem sempre o modelo baseado no formato molecular é satisfatório.

A autora propôs, então, o modelo de polarizabilidade para explicar a orientação das moléculas na matriz polimérica, que leva em consideração o balanço entre as forças repulsivas e atrativas. Dessa forma, a orientação relativa específica entre as moléculas de soluto e a cadeia polimérica é determinada pelo mínimo na energia de interação. No entanto, distinguir a influência do formato molecular ou da polarizabilidade na orientação das moléculas de soluto não é fácil, pois a polarizabilidade aumenta na mesma direção do tamanho da molécula.

Quando a orientação das moléculas orgânicas relativamente ao eixo da cadeia polimérica ou algum outro elemento estrutural é conhecida, é possível se tirar conclusões sobre a orientação dos elementos estruturais dos polímeros. No caso de pireno disperso em polietileno, o ângulo entre o eixo maior da molécula de pireno e o eixo da macromolécula de polietileno é de  $35^\circ 16'$ . Isto sugere que as moléculas de pireno estão orientadas com seu eixo maior paralelo à direção das ligações da cadeia principal do polímero. Uma vez que as moléculas de pireno acompanham a reorientação dos cristalitos na matriz de polietileno durante o estiramento, estas moléculas podem ser usadas como indicadores de mudanças estruturais ocorridas no polímero decorrentes da deformação [28].

Quanto ao antraceno, sua localização no triângulo de orientação (fig. 1.7) é  $K_z \approx 0,78$  e  $K_y \approx 0,13$ , indicando que esta molécula apre-

se apresenta a tendência de se orientar com seu eixo maior paralelamente à direção de estiramento, estando entre as moléculas que apresentam os melhores graus de orientação. Por esse motivo, juntamente com o fato de seu espectro de emissão ser sensível ao micro-ambiente de localização da mesma, é uma molécula fluorescente muito interessante para ser empregada como sonda.

## 1.2. Espectro eletrônico do antraceno

Espectro eletrônico com estrutura vibracional bem resolvida é uma característica de hidrocarbonetos aromáticos. No caso específico do antraceno, grupo pontual  $D_{2h}$ , o espectro de absorção apresenta duas transições eletrônicas na faixa de 25000 a 47000  $\text{cm}^{-1}$  (200 a 400 nm). A transição de menor energia, em  $\approx 25000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 380 \text{ nm}$ ), é do tipo  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$  (banda  $\beta$ ), cujo momento de transição é polarizado no plano, ao longo do menor eixo molecular. Esta transição tem uma estrutura vibracional bem resolvida, onde os modos totalmente simétricos de frequências 390 e 1401  $\text{cm}^{-1}$  são os mais intensos.

A segunda banda de absorção, em  $\approx 40000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 260 \text{ nm}$ ), do tipo  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$  (banda  $\alpha$ ), é polarizada no plano, ao longo do maior eixo molecular. Nesta segunda banda, a contribuição vibracional é bastante pequena, sendo uma transição quase puramente eletrônica. Devido sua intensidade reduzida (cerca de 1/10 da intensidade da transição  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ ), essa transição não é observada no espectro de absorção, pois é encoberta pela banda de absorção mais intensa (banda  $\beta$ ) [29, 30].

A emissão de fluorescência do antraceno de cor azul-violeta corresponde à transição  ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1B_{2u}$  e também apresenta uma estrutura vibracional bem resolvida, sendo mais intensos os modos totalmente simétricos de frequências 403 e 1416  $\text{cm}^{-1}$ . Na tabela 1.1 são apresentadas as atribuições das frequências vibracionais do antraceno nos estados  ${}^1A_{1g}$  e  ${}^1B_{2u}$ .

A posição da banda 0,0 da transição  ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1B_{2u}$  do antraceno, bem como a resolução vibrônica do espectro, dependem fortemente do ambiente em que a molécula se encontra. No caso de vapor de antraceno, o espectro de emissão é constituído por quatro grupos de linhas

Tabela 1.1. Atribuições vibracionais para o antraceno [29].

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) estado eletrônico <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) estado eletrônico <sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	atribuição / simetria
403	399	deformação angular do esqueleto, a <sub>g</sub>
752	739 ?	deformação angular do esqueleto, a <sub>g</sub>
1003	1031 ?	<i>breathing</i> do esqueleto, a <sub>g</sub>
1165	1164	<i>breathing</i> do esqueleto e deformação angular CH, a <sub>g</sub>
1264		deformação angular CH, a <sub>g</sub>
1416	1401	estiramento do C gama, a <sub>g</sub>
1567		estiramento CC, a <sub>g</sub>
1645		estiramento CC, a <sub>g</sub>

separadas por 1405 cm<sup>-1</sup>, onde as linhas de maior intensidade obedecem a progressão  $\bar{\nu} = \bar{\nu}_{0,0} + 1405 n$  ( $\bar{\nu}_{0,0} = 27685$  cm<sup>-1</sup>). Cada grupo de linhas corresponde a uma banda individual do espectro difuso do antraceno, que prevalece sobre o espectro de estrutura fina quando a pressão de vapor é maior que 1 mm Hg e quando a temperatura é superior a 150°C.

Essa dependência com relação a temperatura é causada por processos de relaxação intramoleculares, uma vez que o intervalo entre as colisões é mais de cem vezes maior do que o tempo de vida do estado eletrônico excitado. Portanto, o aparecimento do espectro de estrutura fina só é possível se houver uma barreira de potencial

presente, que impessa o desenvolvimento de processos de relaxação [31, 32].

Os espectros eletrônicos de absorção e de emissão de fluorescência do antraceno em solução apresentam os máximos das bandas 0,0 não coincidentes, o que normalmente é atribuído ou ao efeito do solvente ou a auto-absorção. No primeiro caso, o deslocamento das bandas 0,0 é uma consequência da influência do campo intrínseco do solvente, uma vez que a localização do máximo da banda corresponde à configuração nuclear mais provável da molécula, o deslocamento relativo das bandas 0,0 reflete configurações nucleares distintas dos estados eletrônicos fundamental e excitado [33].

Para soluções de antraceno com concentração  $\leq 10^{-5}$  M os espectros são típicos da molécula isolada<sup>3</sup>. Com o aumento da concentração tem início a formação de dímeros, seguido pela formação de agregados maiores. Estas soluções mais concentradas apresentam em seus espectros o fenômeno de auto-absorção (ou filtro interno): devido a sobreposição parcial das bandas 0,0, com o aumento da concentração ocorre também o aumento da probabilidade de que a emissão de uma molécula de antraceno seja absorvida por outra molécula de antraceno presente em sua vizinhança. Como consequência, o que se observa no espectro de emissão é um deslocamento das bandas para comprimento de onda maior devido a queda na intensidade relativa da banda 0,0 [34].

Chandross *et al.* [35] analisando espectros de absorção e de emissão de soluções de antraceno em metilciclohexano e isopentano-metilciclohexano 3:1 concluíram que a configuração mais provável para os dímeros de antraceno (com emissão a  $24875\text{ cm}^{-1}$ , ou 402 nm) seria tal que os eixos moleculares maiores são paralelos, ou aproximadamente paralelos, enquanto que o ângulo formado entre os eixos menores no plano é de  $\approx 55 \pm 5^\circ$  (fig. 1.8). Esta configuração é muito próxima da orientação relativa de duas moléculas de antraceno na cela unitária do cristal.

A atribuição dessa banda a 402 nm foi contestada por Klimova *et al.* [36] que repetiu o experimento de Chandross, porém adicionando naftaceno ao sistema a fim de investigar a natureza dos agregados. No

---

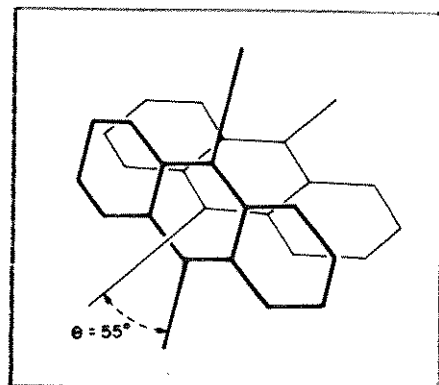
<sup>3</sup> aqui denominado de monômero.

caso das misturas de isopentano-metilciclohexano, as moléculas de naftaceno mostraram-se rodeadas por agregados estruturalmente semelhantes a agregados em hidrocarbonetos alifáticos e a cristais mistos de antraceno e naftaceno a uma concentração relativa de  $5 \times 10^{-2}$  M, que corresponde a  $\approx 100$  moléculas de antraceno para cada molécula de naftaceno ocluída. Assim, os autores interpretaram o deslocamento dos espectros de absorção e de emissão para comprimento de onda maior com o aumento da concentração não à formação de dímeros, mas à formação de agregados de antraceno consistindo de um grande número de moléculas.

Enquanto a emissão do antraceno na forma monomérica num solvente rígido apresenta a banda 0,2 a  $\approx 23500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 425 \text{ nm}$ ), no cristal esta banda é deslocada para comprimento de onda maior, situando-se a  $22500 \text{ cm}^{-1}$  (444 nm). Como a auto-absorção é muito intensa, as bandas 0,0, 0,1 e 0,2 são fortemente atenuadas mesmo nos cristais com menos de  $10 \mu\text{m}$  de espessura. Assim, o perfil do espectro de emissão de fluorescência apresenta grande dependência da espessura dos cristais e da direção na qual a fluorescência é observada [37].

A fim de investigar a estrutura vibracional das moléculas, Shpolskii desenvolveu uma técnica espectral onde a molécula de interesse (normalmente compostos aromáticos) é dissolvida no solvente líquido (geralmente um n-alcano) e a solução é, então, resfriada. A baixas temperaturas ( $\leq -196^\circ\text{C}$ ) os espectros de absorção e de emissão dessas moléculas apresentam uma estrutura fina bem resolvida, na qual as bandas vibracionais relativamente largas do espectro da solução são desdobradas numa série de linhas com largura de  $\approx 2 - 20 \text{ cm}^{-1}$  [34].

O aparecimento desse espectro quase-linear ocorre quando os comprimentos do eixo maior da molécula de soluto e da molécula de solvente são coincidentes (tabela 1.2). O espectro quase-linear melhor resolvido (linhas mais finas) é obtido quando o espaço ocupado pela molécula de soluto corresponde precisamente àquele ocupado pela



**Figura 1.8.** Representação esquemática da configuração do dímero de antraceno no estado fundamental [35].



Tabela 1.2. Comprimentos moleculares das combinações soluto-solvente que fornecem os espectros quase-lineares de melhor resolução [34].

molécula de soluto	comprimento molecular (Å)	molécula de solvente	comprimento molecular (Å)
pireno	7,0	n-hexano	8,75
naftaleno	7,2	n-pentano	7,36
antraceno	10,0	n-heptano	10,0
3,4-benzo-pireno	10,0	n-heptano	10,0
		n-octano	11,0
tetraceno	12,8	n-nonano	12,8

molécula de solvente da matriz cristalina.

Alguns espectros quase-lineares apresentam uma estrutura de multiplete, ou seja, os espectros consistem de várias séries de linhas, deslocadas de  $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$  entre si. Segundo Shpolskii, estes multipletes estariam associados a diferenças locais na rede cristalina onde as moléculas de soluto podem ser alocadas. Assim, cada sítio pode perturbar os níveis de energia do soluto diferentemente, e como resultado obtém-se diversos espectros idênticos com intensidades diferentes, deslocados entre si.

O espectro quase-linear se sobrepõe a um espectro difuso, cuja intensidade diminui apreciavelmente com a temperatura, sendo negligenciável a 4 K. Para explicar a presença dessas bandas difusas foi proposto que durante a cristalização parte das moléculas de soluto são incorporadas na matriz do solvente, sendo responsáveis pelo espectro quase-linear, enquanto as demais moléculas de soluto são deslocadas para a superfície dos cristalitos do solvente, produzindo agregados de moléculas de soluto responsáveis pelo espectro difuso [38, 39].

### 1.3. Transferência de energia

Energia de excitação eletrônica absorvida por um cromóforo D (doador) pode ser transportada para outra molécula ou grupo R (receptor). Quando D e R são moléculas de espécie diferente o processo é denominado de transferência de energia, e quando D e R são de mesma espécie o processo é descrito como migração de energia.

Os processos de transferência ou migração de energia são normalmente intermoleculares, no entanto processos intramoleculares também podem ocorrer, como por exemplo migração de excitação entre os segmentos de um polímero contendo grupos aromáticos. Os fenômenos de supressão e sensibilização são idênticos do ponto de vista fotofísico: ambos envolvem transferência de energia de um doador para um receptor. Durante a transferência de energia ocorre supressão da emissão do doador enquanto a emissão do receptor é sensibilizada [40].

A migração ou transferência de energia pode ocorrer via um processo radiativo, onde um fóton é emitido pelo doador e é absorvido subsequentemente pelo receptor. A probabilidade de sua ocorrência é dada aproximadamente por

$$a_{DR} = (2,303 [R] x / q_{FD}) \int F_D(\bar{\nu}) \epsilon_R(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (1.3)$$

onde: [R] é a concentração molar do receptor (se for da mesma espécie do doador, tem-se migração de energia; se for de espécie diferente, tem-se transferência de energia); x é a espessura da amostra; e a integral representa a sobreposição do espectro de fluorescência do doador  $F_D(\bar{\nu})$  e o espectro de absorção do receptor  $\epsilon_R(\bar{\nu})$ .

Portanto, um aumento na concentração do doador (R = D na eq. 1.3) normalmente é acompanhado de um aumento na eficiência do processo de migração de energia radiativa (auto-absorção). Como consequência, é observada uma redução na intensidade relativa da banda 0,0 do espectro de fluorescência do doador.

Ou, então, a migração ou transferência de energia pode ocorrer via um processo não-radiativo, decorrente da interação entre doador e

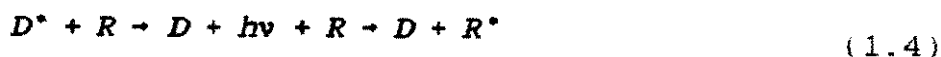
receptor durante o tempo de vida de excitação do doador, antes que este emita um fóton.

Os processos não-radiativos que não envolvem difusão e colisão dos cromóforos podem ocorrer ou por interação de ressonância Coulômbica ou por interação de troca de elétrons. A interação Coulômbica (dipolo-dipolo) pode ocorrer a distâncias intermoleculares ( $\approx 20-60 \text{ \AA}$ ) que são grandes quando comparadas com o diâmetro molecular, enquanto que a interação de troca de elétrons abrange distâncias ( $\approx 6-15 \text{ \AA}$ ) ligeiramente maiores que o diâmetro molecular ( $\approx 6 \text{ \AA}$ ). Já em soluções fluidas a interação colisional devido a interações Coulômbica, de troca de elétrons, de ressonância de excitons e de troca de carga, pode gerar excímeros ou exciplexos, onde a dissociação destes últimos fornece um outro mecanismo de migração ou transferência de energia não-radiativo.

Considerando-se a viscosidade do solvente, pode-se identificar dois processos de supressão: 1) um processo independente da viscosidade, denominado de supressão estática; e 2) um processo controlado por difusão, denominado de supressão dinâmica. Tem-se uma supressão estática quando complexos DR (doador-receptor), presentes no estado eletrônico fundamental, competem pela radiação de excitação incidente gerando complexos DR excitados (e supressão) diretamente por absorção. Já a supressão dinâmica ocorre quando são formados complexos excitados (exciplexos) por encontros controlados por difusão entre  $D^*$  e R, posteriormente à excitação de D [41].

### 1.3.1. Cinéticas de transferência de energia [16, 40, 41]

O processo de transferência de energia radiativa, também denominado de mecanismo *trivial*; devido a simplicidade do processo físico envolvido, pode ser dividido em duas etapas: 1) uma molécula (doador, D) emite um fóton; e 2) uma outra molécula (receptor, R) absorve a radiação emitida; ou seja,



Como não há interação direta entre o doador e o receptor, o tempo de decaimento do doador não é afetado pelo processo ou pela concentração de receptor. Dessa forma, a eficiência do processo de transferência é governada pelo grau de sobreposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do receptor, e pelo valor do coeficiente de extinção molar do espectro de absorção do receptor.

Assim, um aumento na concentração do receptor provoca uma redução do rendimento quântico de fluorescência do doador, mas o tempo de decaimento do doador permanece inalterado. Esse processo independe da viscosidade do meio e, uma vez que a probabilidade da transferência de energia radiativa diminui com a distância ( $r$ ), segundo  $r^{-2}$ , a distância entre doador e receptor pode ser muito grande, sendo limitada somente pelas dimensões físicas do recipiente.

Considerando o processo de transferência de energia não-radiativa



onde doador e receptor,  $E_R < E_D$ , estão a uma distância  $r$  entre si, num solvente inerte rígido, a transferência pode ocorrer devido a interações de ressonância Coulômbica e/ou de troca de elétrons e, portanto, envolve transições não-radiativas isoenergéticas em  $D^*$  e  $R$ .

Normalmente a transferência de energia é lenta quando comparada a relaxação vibracional, correspondendo a um acoplamento intermolecular fraco, de modo que o processo (1.5) é irreversível e pode ser descrito pela teoria de perturbação dependente do tempo.

A teoria da transferência de energia dipolo-dipolo foi desenvolvida por Förster, que exprimindo os parâmetros em termos de quantidades experimentais, derivou a relação

$$\begin{aligned} k_{DP} &= (9000 \ln 10) K^2 \Phi_{FD} \int F_D(\bar{\nu}) \epsilon_R(\bar{\nu}) d\frac{\bar{\nu}}{\nu^4} \\ &= 128 \pi^5 n^4 N_R r^6 \tau_D \end{aligned} \quad (1.6)$$

onde:  $n$  é o índice de refração do solvente;  $\tau_D$  é o tempo de vida de fluorescência do doador  $D^*$  na ausência do receptor  $R$ ;  $K$  é um fator de orientação entre os vetores dos momentos de transição  $M_D$  e  $M_R$ , sendo o valor médio para uma distribuição aleatória de orientação  $K^2 = \frac{2}{3}$ ;  $\Phi_{FM}$  é o rendimento quântico de fluorescência do doador na ausência do receptor.

A equação (1.6) pode ser escrita da seguinte forma

$$k_{DR} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1.7)$$

onde:  $R_0$  é a distância de transferência crítica na qual a transferência de energia (1.5) e a desativação de  $D^*$  por emissão de fluorescência ou supressão interna têm igual probabilidade.

A partir das equações (1.6) e (1.7) tem-se que um valor grande de  $R_0$  depende dos seguintes fatores: 1) uma sobreposição acentuada entre os espectros eletrônicos de emissão do doador e de absorção do receptor; 2) um elevado coeficiente de extinção molar do receptor,  $\epsilon_R$  e 3) um grande valor do rendimento quântico de fluorescência do doador,  $\Phi_{FD}$ . Portanto, o valor de  $R_0$  é afetado pela intensidade das transições do doador e do receptor através dos valores de  $\Phi_{FD}$  e  $\epsilon_R$ , respectivamente.

Enquanto o mecanismo de Förster descreve a transferência de energia de excitação singlete a *longa distância* (até 100 Å) devido a interação dipolo-dipolo, a interação de troca de elétrons requer a sobreposição das funções de onda eletrônicas de  $D^*$  e  $R$  e é, então, uma transferência de energia de excitação tripleto de *curta distância* ( $\leq 15$  Å). Dexter descreveu a probabilidade de transferência de energia por interação de troca de elétrons da seguinte forma

$$k_{DR} = (2\pi/h) Z^2 \int F_D(\bar{\nu}) \epsilon_R(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (1.8)$$

onde:  $F_D$  e  $\epsilon_R$  são os espectros de fosforescência do doador e de absorção do receptor, respectivamente; e  $Z^2$  é um parâmetro que não pode ser diretamente relacionado às quantidades ópticas. Embora a interação de troca de elétrons apresente dependência da sobreposição

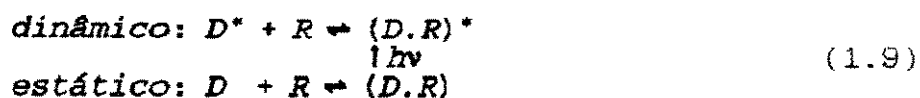
espectral (i.e., função de onda), ela difere da interação Coulômbica e da transferência radiativa, pois é independente dos momentos de transição ópticos.

Foi considerado, até o momento, a transferência de energia entre duas moléculas estacionárias isoladas  $D^*$  e  $R$ . No entanto, Förster e Galanin estenderam a transferência dipolo-dipolo para soluções onde as duas espécies moleculares  $D$  e  $R$  estão distribuídas aleatoriamente. Considerou-se uma solução de viscosidade suficientemente alta onde a distância de difusão das espécies  $(2D\tau_D)^{1/2} \ll R_0$ , de modo que as moléculas permanecem no estado estacionário durante o processo de transferência, mas no qual a rotação molecular Browniana é muito mais rápida que a velocidade de transferência, sendo usado um fator de orientação de  $K^2 = 2/3$ .

Para uma solução semelhante de baixa viscosidade, onde  $(2D\tau_D)^{1/2} \gg R_0$ , de modo que ocorre uma mistura eficiente das moléculas, a transferência de energia obedece a cinética de Stern-Volmer, na qual a velocidade de transferência independe do tempo. A distância de transferência crítica efetiva  $(R_0)_{\text{eff}}$  nestas condições excede o valor de  $R_0$  para a transferência entre moléculas estacionárias.

A cinética de Stern-Volmer foi originalmente observada para supressão colisional bimolecular em gases, mas é normalmente válida para processos colisionais bimoleculares em soluções fluidas; para processos de supressão e transferência de energia em soluções fluidas de baixa viscosidade, onde ocorre difusão molecular eficiente; e também para processos de supressão e transferência de energia em líquidos e cristais aromáticos, onde ocorre migração de excitação eficiente. Portanto, esta cinética está associada a processos dinâmicos.

A distinção entre processo de supressão dinâmico e estático pode ser entendida a partir dos dois modos possíveis de formação de um complexo no estado eletrônico excitado



A fração  $\alpha$  da intensidade de luz incidente  $I_0$  que é absorvida por (D.R) é dada por

$$\begin{aligned} \alpha &= \epsilon' K_0 [R] / (\epsilon + \epsilon' K_0 [R]) \\ &= \epsilon' K_0 [R] / \epsilon = K [R] \end{aligned} \quad (1.10)$$

onde:  $\epsilon$  e  $\epsilon'$  são os coeficientes de extinção molar de D e (D.R), respectivamente, no comprimento de onda de excitação; e  $K_0$  é a constante de equilíbrio molar do complexo não-excitado.

Sob condições fotoestacionárias, o rendimento quântico de fluorescência relativo é dado por

$$\Phi_{FD} / (\Phi_{FD})_0 = (1 - \alpha p) / (1 + \tau_D p k_{ED} [R]) \quad (1.11)$$

onde:  $p$  é a probabilidade de supressão por encontro; e  $k_{ED}$  é a constante de velocidade de formação do exciplexo (D.R)\*.

Se  $\alpha = 0$ , a equação (1.11) se reduz à relação de Stern-Volmer

$$\Phi_{FD} / (\Phi_{FD})_0 = 1 / (1 + \tau_D k_{RD} [R]) \quad (1.12)$$

onde:  $k_{RD} = p k_{ED}$  e o coeficiente de supressão  $k$  é dado por

$$k = ((\Phi_{FD})_0 / (\Phi_{FD} - 1)) / [R] = \tau_D k_{RD} \quad (1.13)$$

Enquanto o componente da supressão estática,  $K$ , é independente da viscosidade do meio,  $\eta$ , o componente da supressão dinâmica  $\tau_D k_{RD}$  varia não-linearmente com  $T/\eta$  para situações de alta viscosidade, mas é aproximadamente proporcional a  $D_D$ , o coeficiente de difusão do doador. Portanto, a supressão dinâmica é controlada por difusão, mas há um desvio da relação de Stokes-Einstein<sup>4</sup> a altas viscosidades.

Então, os estudos de transferência de energia podem ser divididos em 3 regimes: 1) uma região controlada por difusão ou de Stern-Volmer, onde  $r > R_0$ ; 2) uma região intermediária, onde  $r \approx R_0$ ; e 3) uma região de ressonância indutiva ou de Förster, quando  $r < R_0$ . Os experimentos normalmente se enquadram na região 1 ou 3.

---

<sup>4</sup>  $D = kT / 6\pi\eta b$

### 1.3.2. Transferência de energia em sistemas heterogêneos<sup>6</sup>

Em sistemas heterogêneos os reagentes encontram-se confinados em espaços pequenos, ou seja, há uma distribuição finita dos reagentes, o que é responsável pelo aparecimento de características específicas na descrição da cinética de reação [42]. A velocidade de reação observada é descrita pela integral da velocidade de reação dos pares individuais de reagentes sobre o tamanho e o formato do espaço que os abriga.

Considerando a reação de supressão de fluorescência num espaço confinado, a lei de velocidade depende da distribuição das espécies nesse espaço. Por exemplo, se os reagentes estiverem confinados num cilindro onde as moléculas do supressor estão distribuídas aleatoriamente, a velocidade da reação será diferente para os doadores localizados ao longo do eixo do cilindro comparativamente àqueles localizados na superfície.

De modo geral, o que se observa é um aumento da eficiência do processo de transferência de energia em sistemas heterogêneos quando comparados a sistemas homogêneos. Esse aumento da eficiência é atribuído ao processo de adsorção das moléculas de doador e/ou receptor nas partículas de látex [43 - 45] ou micelas [46, 47], o que possibilita à molécula do receptor estar próxima da molécula do doador no momento da excitação, facilitando a ocorrência da reação.

Miyashita *et al.* [44] empregando partículas de látex polimérico contendo carbazol observaram que a fração máxima de carbazol suprimido é influenciada pelo comprimento da cadeia alquila do supressor (cátions viologênicos), onde HV<sup>2+</sup> (hexil) e BV<sup>2+</sup> (butil) suprimiram cerca de 80 % das unidades de carbazol. Esse aumento na eficiência da supressão foi atribuído à interação hidrofóbica entre o supressor e a partícula de látex que foi favorecida com o aumento da cadeia hidrocarbônica do supressor, permitindo sua difusão no interior das partículas pelo deslocamento da água de hidratação. Foi proposto, então, que as partículas de látex empregadas são porosas e flexíveis.

---

<sup>6</sup> micelas, látexes poliméricos, polieletrólitos, géis.



Também foi observado um aumento na eficiência de supressão em sistemas contendo solução de polieletrólitos. A maior eficiência do sistema foi atribuída à concentração dos cátions dos doadores e dos receptores em domínios do polímero aniônico devido a interações eletrostáticas e/ou hidrofóbicas (fig. 1.9). Foi estimado que esses microdomínios seriam formados por  $\approx 43$  unidades monoméricas do polieletrólito. Estes microdomínios seriam destruídos e formados novamente durante os movimentos da cadeia polimérica, entretanto os microdomínios ofereceriam um ambiente de reação estático ao menos durante o tempo de vida do doador no estado eletrônico excitado [48].

No entanto, em sistemas micelares a interação hidrofóbica pode se tornar um efeito desfavorável para o processo de supressão. Nestes sistemas, um aumento da cadeia hidrocarbônica do supressor tem como consequência a ancoragem desta cadeia no interior da micela, criando uma barreira de energia para a difusão superficial do supressor e, dessa forma diminuindo a reatividade do mesmo. Portanto, a interação hidrofóbica pode atuar como um fator favorável, ou desfavorável, para a eficiência da supressão dependendo do ambiente [46].

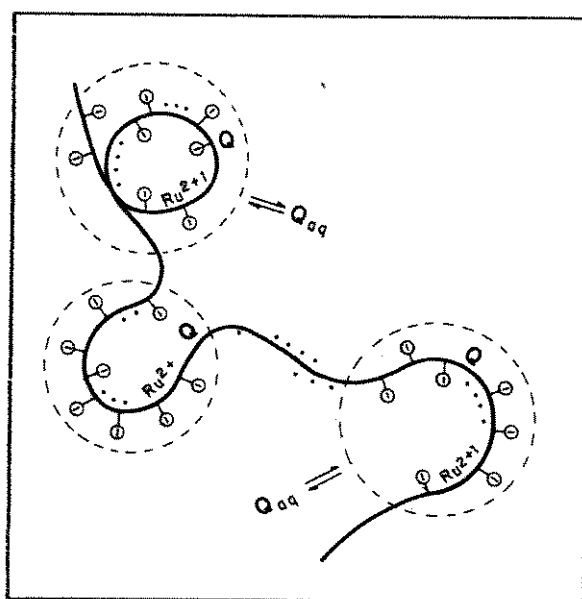


Figura 1.9. Ilustração dos microdomínios formados numa cadeia de polieletrólito em solução [48].

#### 1.4. Estrutura do polietileno

Polietileno é um polímero semi-cristalino cuja fase cristalina tem estrutura esferulítica. Um esferulito é uma formação simétrica esférica formada pelo crescimento radial de lamelas cristalinas separadas por camadas amorfas de espessura aproximadamente constante que têm a aparência de camadas alternadas justapostas, se considerada uma escala de 500 a 1000 Å (fig. 1.4) [49]. Tanto a espessura da camada

amorfa quanto da lamela cristalina aumentam linearmente com a raiz quadrada da massa molar do polímero [50].

Segundo Flory [51], as cadeias poliméricas que emergem da face de uma lamela em direção à região amorfa (entre as lamelas), que normalmente têm a espessura de 50 - 200 Å, passam através de uma interfase, de  $\approx 10 - 12$  Å de espessura, antes de atingirem o estado isotrópico ou desordenado. Nesta interfase, cerca de 70 % das cadeias retornam à lamela origem, de modo que somente  $\approx 30$  % das cadeias atingem a fase amorfa.

Assim, as cadeias podem ser subdivididas em duas classes: 1) *loops*, i.e. cadeias que retornam à face da lamela da qual emergiram, e 2) pontes, i.e. cadeias que atingem a face da lamela adjacente. Lacher *et al.* [52], através de simulações em computador, mostraram que a medida que a distância entre lamelas adjacentes aumenta há uma redução na densidade de cadeias tipo ponte, porém aumenta o entrelaçamento entre *loops* das duas lamelas.

A estrutura de polímeros semi-cristalinos é controlada por fatores cinéticos e não termodinâmicos. Na cristalização a partir do fundido, forma-se uma estrutura de camadas cristalina e amorfa. No entanto, este modelo de duas fases para a estrutura de polímeros semi-cristalinos é somente uma aproximação: os cristalitos podem ter defeitos internos, com conseqüente redução na densidade, e podem ocorrer regiões de transição nas suas superfícies. Embora a estrutura global seja metaestável, há observações que sugerem a existência de equilíbrio local, que seria responsável pela espessura da camada amorfa.

Mutter *et al.* [53], empregando espectroscopia Raman, observaram em amostra de polietileno a ocorrência de regiões onde as cadeias encontram-se em conformação *trans* sem, no entanto, mostrarem o empacotamento ortorrômbico regular. Fazendo a decomposição dos espectros empregando funções de Voigt, os autores concluíram que a representação do espectro Raman do polietileno parcialmente cristalino requer quatro partes: uma fase cristalina ortorrômbica,  $\alpha_c$ ; uma fase amorfa,  $\alpha_a$ ; e duas regiões de transição, uma adjacente aos cristalitos,  $\alpha_b$ , e outra adjacente ao fundido,  $\alpha'_b$ .

Para uma amostra de polietileno linear de massa molar alta cristalizada a partir do fundido a  $T_c = 128^\circ\text{C}$ , as quatro regiões citadas acima têm os seguintes pesos:  $\alpha_c = 66\%$ ;  $\alpha_b = 8\%$ ;  $\alpha'_b = 5\%$ ; e  $\alpha_a = 21\%$ , ou seja, as regiões de transição correspondem a 13% do total e, juntamente com a fase cristalina, contribuem para a entalpia de fusão da amostra.

Em contraste às regiões  $\alpha_c$  e  $\alpha_a$  que mostram grandes variações com a temperatura, as frações  $\alpha_b$  e  $\alpha'_b$  permanecem essencialmente constantes. As mudanças em  $\alpha_c$  e  $\alpha_a$  refletem uma fusão superficial contínua, enquanto os valores constantes para  $\alpha_b$  e  $\alpha'_b$  indicam que o processo está associado com um deslocamento da região interfacial, com pequena variação na espessura (fig. 1.10).

No entanto, a espessura dessa região interfacial não é exatamente constante, havendo uma tendência para que a mesma torne-se menos espessa com o tratamento térmico. Provavelmente existe um limite inferior para a espessura interfacial, correspondendo a um equilíbrio local. O recozimento da amostra promoveria o ajuste desta estrutura interfacial ótima.

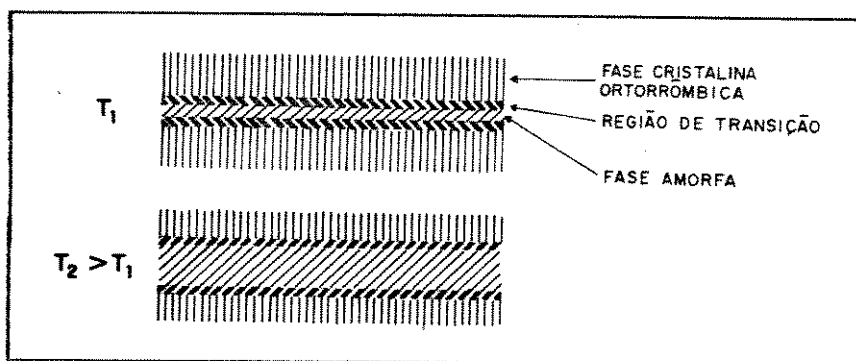


Figura 1.10. Modelo de estrutura e fusão superficial num polímero semi-cristalino com regiões de transição [53].

Filmes de polietileno produzidos comercialmente empregando processamentos como sopro ou evaporação do solvente (*casting*) resultam em filmes muito finos ( $\approx 15 - 50 \mu\text{m}$ ) com propriedades que diferem consideravelmente daquelas apresentadas por outras técnicas de preparação, p.e. moldagem por compressão. Portanto, o processamento determina a morfologia do filme e, conseqüentemente, suas propriedades finais.

Daly [54] empregando espectroscopia mecano-dinâmica e calorimetria diferencial de varredura investigou as mudanças morfológicas provocadas por alterações nas condições de sopro de filmes de polie-

tileno linear de baixa densidade. O autor atribuiu as diferenças entre os espectros de filme moldado por compressão e filme obtido por sopro à mudanças nas dimensões dos cristalitos causadas pelas condições de processamento. No caso do confronto entre filmes obtidos por sopro, em diferentes condições, as dimensões dos cristais permaneceram inalteradas, bem como o grau de cristalinidade das amostras, porém foram observadas diferenças no grau de orientação e anisotropia das mesmas.

Durante o processo de sopro, o polímero no estado fundido é submetido a tensões que são resultantes da combinação das condições de sopro e da reologia da resina. Então, é a história termomecânica do fundido que determina a morfologia e a orientação das fases cristalina e amorfa. O processo de cristalização do filme tem início com o material de massa molar maior e prossegue dentro de um intervalo de temperatura até que o material de massa molar menor tenha solidificado. Nestas condições, a reorientação das cadeias pode ocorrer facilmente, de modo que o eixo  $c$  (cadeia carbônica) é desviado da direção da máquina (DM).

Haber e Kamal [55] associaram ao modelo de cristalização as propriedades reológicas da resina e sua dependência com a temperatura, conseguindo obter dados sobre o grau de tensão durante a cristalização e, portanto, sobre a orientação dos cristais. Das resinas estudadas, o polietileno de alta densidade mostrou um grau de orientação induzido por tensão pequeno enquanto o polietileno de baixa densidade mostrou uma orientação um pouco maior.

No entanto, Choi *et al.* [56] calcularam os fatores de orientação biaxial a partir das tensões presentes na bolha, durante a cristalização, via a lei reo-óptica e compararam com aqueles obtidos por análise de figuras de pólo geradas a partir de difração de raios-X para filmes de polietileno de alta densidade obtidos por sopro. Os resultados mostraram que a cristalização do polietileno fundido orientado causa um aumento no grau de orientação das cadeias poliméricas e uma tendência elevada à biaxialidade. O aumento no grau de orientação é provocado pela nucleação e crescimento de cristais orientados. Uma vez que um cristal orientado foi nucleado, ele cresce

pela adição de cadeias oriundas do fundido menos orientado, acarretando num aumento líquido da orientação molecular da amostra.

A elevada biaxialidade em filmes provavelmente está relacionada com a morfologia de crescimento de cristais que, por sua vez está associada tanto à transferência de calor quanto à média das tensões no filme. Uma vez que a transferência de calor da bolha ocorre na direção radial ou normal do filme, e a direção de crescimento das lamelas nos cristais corresponde ao eixo-b, há uma tendência do eixo-b se alinhar com a normal do filme. Assim, as diferenças observadas entre o grau de orientação em polietileno de alta densidade, de baixa densidade e linear de baixa densidade podem ser atribuídas a cristalização durante o processamento e ao maior grau de cristalinidade da amostra de polietileno de alta densidade.

### 1.5. Superfície de filmes poliméricos

Similarmente às misturas de moléculas pequenas, sistemas poliméricos também respondem a diferenças na energia superficial. Copolímeros bloco apresentam enriquecimento superficial do bloco de menor tensão superficial [57] e copolímeros ao acaso mostram tendência dos segmentos de menor tensão superficial em migrar para a interface polímero - ar. Da mesma forma, a superfície de homopolímeros semi-cristalinos pode ser controlada pelo substrato que induz diferentes graus de cristalinidade superficial, numa tentativa de minimizar a energia interfacial [58].

Mirabella [59] investigando filmes de polipropileno orientados uniaxial e biaxialmente, empregando espectroscopia de refletância no infra-vermelho (ATR / FTIR), demonstrou que os filmes têm orientação semelhante na superfície e no interior, apesar da possível diferença estrutural existente entre essas duas regiões.

Blendas compatíveis de homopolímeros são potencialmente sistemas de duas fases uma vez que a interação de um componente na superfície com seus vizinhos difere daquela com o interior. A energia superficial mínima, que resulta da alocação do componente de menor energia superficial na superfície, é conseguida às custas de um gradiente de composição entre a superfície e o interior. Embora a

força motriz seja a diferença de tensão superficial, a composição superficial de equilíbrio resulta de uma minimização da energia livre do sistema como um todo, estando a termodinâmica do interior da fase aliada significativamente ao fenômeno de enriquecimento superficial [60].

### 1.5.1. Adsorção em superfícies reais

O grande interesse em se elucidar as características superficiais de filmes poliméricos está relacionado ao fato de que estas características estão intimamente interligadas com sua aplicabilidade. Existem inúmeros tratamentos superficiais que visam adequar a superfície à aplicação final ou por inserção de grupos reativos (hidroperóxido, carbonila, carboxila, entre outros [61]) ou por reticulação das cadeias superficiais do polímero [62].

Não somente a composição química e a estrutura da superfície do filme polimérico são determinantes em seu desempenho como também a área superficial do mesmo, uma vez que uma maior área superficial implica num aumento do grau de interação entre o polímero e o meio, o que o torna mais reativo.

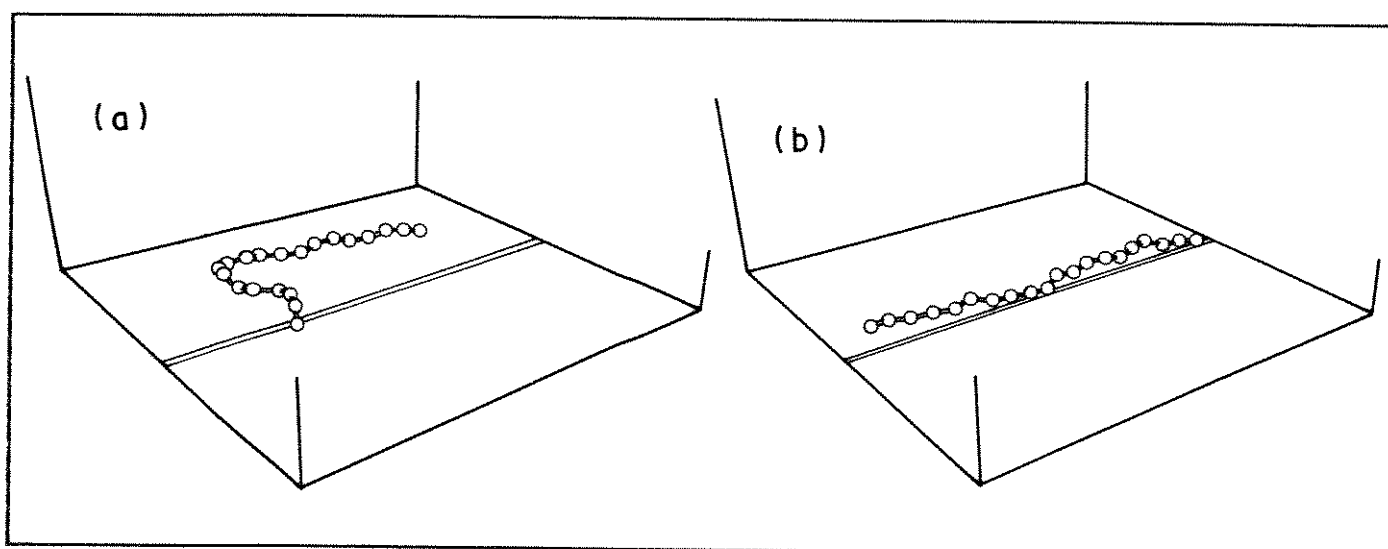
As superfícies reais são geralmente rugosas e heterogêneas, por isso os trabalhos mais recentes [63 - 68] têm investigado o efeito da estrutura e da composição superficial na adsorção. Considerando-se átomos e moléculas pequenas, tem sido observado nucleação preferencial de *clusters* próximo a defeitos [63] e reestruturação e relaxação da superfície pela quimisorção de átomos e moléculas em metais e cristais [64].

No caso da adsorção de macromoléculas em superfícies rugosas [65, 66] e superfícies com sítios de adsorção heterogêneos [67], trabalhos teóricos, empregando simulação de Monte Carlo, têm previsto um aumento da capacidade de adsorção em superfícies rugosas, bem como segregação de moléculas entre os sítios de adsorção.

A maior capacidade de adsorção da superfície rugosa decorre principalmente do fato de que esta interface tem uma área superficial maior do que a superfície plana e, então, apresenta maior número de sítios de adsorção disponíveis [65].

No entanto, segundo Douglas [66], a maior adsorção em superfície rugosa é originada pelo aumento da probabilidade de intersecção da macromolécula com a superfície fractal rugosa e não devido ao aumento da área absoluta dessa superfície. De acordo com seu modelo de superfície efetiva, um aumento da rugosidade proporciona uma redução da interação polímero-superfície crítica, ou seja, a cadeia polimérica necessita perder menor quantidade de entropia configuracional para adsorver numa superfície rugosa. Então, aumentando a rugosidade superficial é possível se converter uma interface repulsiva numa interface adsorvente sem modificar a composição química da superfície!

Pontos de defeito numa superfície induzem a adsorção preferencial nesses pontos por terem energia potencial superior à superfície plana. Wattenbarger *et al.* [68] mostraram que uma cadeia formada de 20 monômeros pode adsorver preferencialmente ao longo de uma linha de defeito ao invés de uma área uniformemente plana quando a energia da linha é no mínimo 6,5 vezes maior que a energia superficial (fig. 1.11). Para cadeias maiores, a energia de transição para adsorção diminui uma vez que há mais monômeros disponíveis para interagir com a superfície.



**Figura 1.11.** Configurações típicas de cadeias adsorvidas: (a) superfície plana, com energia  $E_s / kT = 1,0$ , sem linha de defeito; (b) linha de defeito, com energia  $E_l / kT = 7,24$ .  $N = 20$  monômeros [68].

### 1.5.2. Métodos para a determinação da área superficial

O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tornou-se o procedimento mais usado para a determinação da área superficial de adsorventes, desde que foi proposta a isoterma de adsorção polimolecular, em 1938. Normalmente emprega nitrogênio líquido como adsorvato, mas a equação de BET pode ser aplicada a qualquer sistema que siga a isoterma de adsorção tipo II (adsorção monocamada-multicamada). No entanto, a região linear do gráfico é bastante restrita, compreendendo  $P / P_0$  de 0,05 a 0,3 [69].

A faixa reduzida de aplicabilidade da equação de BET é decorrente das simplificações feitas durante sua dedução, que acabaram por se transformar em fontes potenciais de erro no método. Assim, recentemente surgiram diversos modelos de isoterma de adsorção polimolecular que têm por base um modelo mais realístico (interfaces heterogêneas, com movimentos laterais e verticais das moléculas adsorvidas nas camadas subsequentes à monocamada) e por isso mesmo abrangem uma faixa mais ampla de concentração [70], bem como as áreas superficiais medidas para um mesmo adsorvente são menos dependentes da natureza do adsorvato [71].

Os processos de adsorção são muito sensíveis à composição química, homogeneidade e, então, à pureza da superfície considerada. Gozdz e Weigmann [72] propuseram o emprego de cromatografia gasosa reversa para a determinação da área superficial específica de uma variedade de fibras têxteis (PET, nylon 6, rayon, algodão) usando n-alcenos como sonda. Os resultados obtidos mostraram boa concordância com os valores obtidos a partir da geometria das fibras e com aqueles obtidos pelo método de BET, porém foi observado que o procedimento de purificação é uma etapa crucial para o sucesso da técnica uma vez que as fibras são revestidas com resina na etapa de acabamento.

Krejčí e Kourilová [73] empregaram o método cromatográfico de desorção dinâmica (aplicado anteriormente para medir a área superficial interna de materiais granulados como catalisadores e pigmentos finamente granulados) para a determinação de áreas específicas pequenas usando grandes volumes de gases. O erro na determinação da área superficial específica de materiais como couro, metal, papel cromato-



gráfico e plástico foi de 9 - 15 %, sendo considerado como aceitável tendo em vista o tipo dos objetos medidos e a área superficial absoluta máxima que pode ser medida pelo equipamento.

A estimativa da área superficial para materiais cuja área superficial é muito pequena empregando o método de BET pode ser muito difícil mesmo empregando gravimetria precisa a temperatura do nitrogênio líquido. Nonaka [74] usou o método de gradiente na porção linear da isoterma de adsorção de vapores de benzeno e de tolueno em amostras de mica e de alumínio obtendo, para ambas as amostras, estimativas de área superficial com erro < 10 %, se a rugosidade das mesmas for igual a unidade ou ligeiramente maior.

## 1.6. Objetivos

O objetivo desse trabalho consiste no estudo da superfície de polímeros através do desenvolvimento de duas metodologias diferentes:

1) O estudo estrutural da superfície de polietileno efetuado através da introdução de sonda luminescente (antraceno) no filme polimérico, via deposição a partir de vapor. Uma vez que o espectro de emissão da sonda depende do micro-ambiente de localização da mesma na matriz, foi possível perceber-se variações na cristalinidade do polímero ao longo da espessura do filme a partir da análise dos dados espectrais;

2) Estimativa da área superficial de filmes de polietileno de baixa e de alta densidade a partir da deposição de vapor de antraceno em suas superfícies. A formação da monocamada foi monitorada a partir de alterações nas relações das bandas do espectro eletrônico de emissão do antraceno (indicativas da formação de agregados). Também foi possível observar-se adsorção preferencial do antraceno em regiões de defeito da superfície dos filmes por microscopia óptica de fluorescência.

Com esta finalidade foram selecionadas duas amostras de polietileno comerciais (de baixa e de alta densidades).

## PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Caracterização das amostras de polietileno

Na tabela 2.1. estão relacionadas algumas características das amostras de polietileno utilizadas nesse trabalho.

Tabela 2.1. Discriminação das amostras de PE empregadas.

amostra (a)	PEAD (b)	PEBD (c)
fabricante	Polialden Petr. S/A	Poliolefinas S/A
densidade (g/cm <sup>3</sup> )	—	0,94
cristalinidade	0,91	0,59
espessura (µm)	17	38

- (a) filmes obtidos por sopro;  
(b) copolímero eteno-buteno 3%, especificação ES 300;  
(c) especificação NA 203.

A caracterização das amostras de polietileno de alta densidade, PEAD, e de polietileno de baixa densidade, PEBD (tabela 2.1) foi efetuada empregando-se as seguintes técnicas:

#### 2.1.1. Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro FTIR 1600, Perkin Elmer. Foram obtidos espectros por transmitância e por refletância, empregando-se um acessório de reflexão interna múltipla (MIR), com cristal de KRS-5, de 40° [75].

Para a obtenção dos espectros de refletância foram recortadas amostras de  $(5 \times 2,5)$  cm<sup>2</sup>, paralela e perpendicularmente à direção de sopro dos filmes.

A comparação entre as amostras de PEBD e PEAD foi efetuada a partir de relações de bandas de um mesmo espectro, eliminando-se assim diferenças oriundas de heterogeneidade da amostra e o problema de diferença na área de contato entre a amostra e o cristal (na refletância), entre dois espectros diferentes.

### 2.1.2. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos empregando-se o difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XD-3A, com fonte de CuK $\alpha$ , numa faixa de  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , corrente de 20 mA e tensão de 30 kV.

A decomposição dos difratogramas em seus picos de reflexão foi efetuada utilizando-se o programa SigmaPlot (fig. 2.1). Os parâmetros relativos a cada pico de reflexão assim obtidos estão listados na tabela 2.2.

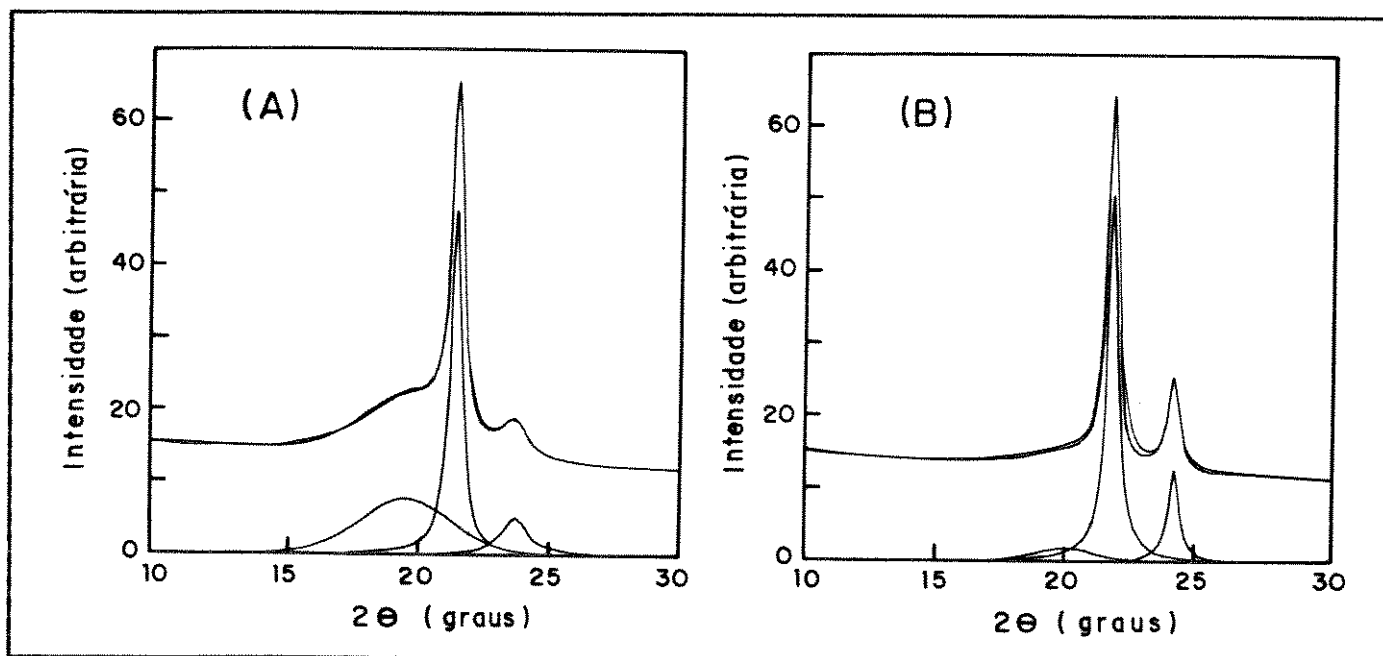


Figura 2.1. Decomposição dos difratogramas de raios-X em seus picos de reflexão para amostras não-tratadas de: (A) PEBD; (B) PEAD.

Tabela 2.2. Decomposição dos difratogramas de raios-X.

atribuição	amostra de PEBD	amostra de PEAD
halo amorfo	(a) 9,3 (b) 19,5 (c) 2,5	(a) 2,9 (b) 20,0 (c) 1,6
pico 110	(a) 47,9 (b) 21,4 (c) 0,3	(a) 50,9 (b) 21,8 (c) 0,3
pico 200	(a) 5,2 (b) 23,7 (c) 0,6	(a) 12,6 (b) 24,2 (c) 0,3

onde: (a) intensidade; (b) posição ( $2\theta$ ); (c) largura a  $\frac{1}{2}$  altura. Esses parâmetros foram calculados empregando-se o programa SigmaPlot.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado a partir da seguinte expressão:

$$\alpha = (A_{110} + A_{200}) / (A_{110} + A_{200} + A_{am}) \quad (2.1)$$

onde:  $\alpha$  = grau de cristalinidade relativa; A = área integrada dos picos de reflexão: 110 ( $2\theta \approx 21,5^\circ$ ) e 200 ( $2\theta \approx 24^\circ$ ) atribuídos aos domínios cristalinos do polímero, e am = halo amorfo ( $2\theta \approx 19,7^\circ$ ) [4, 76].

### 2.1.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os termogramas de DSC das amostras foram obtidos utilizando-se o termoanalisador Dupont, modelo 9900, abrangendo a faixa de temperatura de 20°C a 200°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min., sensibilidade de 0,5 mcal/s e massa da amostra da ordem de 10 mg. A calibração do aparelho foi efetuada empregando-se índio como padrão ( $\Delta H_f = 28,4$  J/g;  $T_f = 158,6^\circ\text{C}$ ).

#### 2.1.4. Determinação da densidade

A densidade das amostras foi determinada pelo método de deslocamento de líquido [77]. O líquido escolhido foi metanol, uma vez que o mesmo não intumesce o polietileno, mas é capaz de molhá-lo, além de ter densidade inferior à das amostras. As medidas foram efetuadas a 20°C, utilizando-se um picnômetro com volume determinado de (34,975 ± 0,003) ml, e massa da amostra de ≈ 2 g (recortada em pedaços pequenos, a fim de serem inseridos no picnômetro).

A calibração do picnômetro foi efetuada empregando-se água como padrão ( $\rho = 0,99821 \text{ g/cm}^3$  [78]), sendo as pesagens feitas em balança analítica com incerteza de ± 0,0001g. Calculou-se, então, a gravidade específica do metanol,  $d_1$ , como segue:

$$d_1 = (b-e) / (w-e) \quad (2.2)$$

onde: b = massa aparente do picnômetro cheio com o metanol, a 20°C; e = massa aparente do picnômetro vazio; w = massa aparente do picnômetro cheio com água, a 20°C. A gravidade específica do metanol, a 20°C, assim calculada foi de 0,7911.

Dispondo do valor de  $d_1$ , pode-se calcular a gravidade específica das amostras de polietileno,  $d_2$ , a partir da seguinte expressão:

$$d_2 (20/20^\circ\text{C}) = (a \times d_1) / (a+b-c) \quad (2.3)$$

onde: a = massa aparente da amostra, no ar;  $d_1$  = gravidade específica do metanol, a 20°C; b = massa aparente do picnômetro cheio com o metanol, a 20°C; c = massa aparente da amostra imersa e do picnômetro cheio com o metanol, a 20°C.

A gravidade específica pode ser convertida em densidade empregando-se a equação abaixo:

$$\rho^{20} (\text{g/cm}^3) = d_2 (20/20^\circ\text{C}) \times 0,9975 \quad (2.4)$$

onde:  $\rho^{20}$  = densidade da amostra, a 20°C;  $d_2 (20/20^\circ\text{C})$  = gravidade específica da amostra, a 20°C [77].

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado a partir da seguinte expressão:

$$\alpha = (\rho_{obs} - \rho_{am}) / (\rho_{cr} - \rho_{am}) \quad (2.5)$$

onde:  $\alpha$  = grau de cristalinidade relativa;  $\rho_{obs}$  = densidade da amostra de PE;  $\rho_{am}$  = densidade do PE amorfo (0,852 g/cm<sup>3</sup>); e  $\rho_{cr}$  = densidade do PE 100% cristalino (1,00 g/cm<sup>3</sup>) [79].

### 2.1.5. Espectrofotometria de emissão

Os espectros eletrônicos de emissão de fluorescência das amostras de An-PE foram obtidos num espectrofluorímetro composto de diversos módulos [80]. Os espectros de emissão de fluorescência das amostras com diferentes tempos de envelhecimento<sup>1</sup> (1, 7, 14 e 28 dias) foram obtidos nas temperaturas ambiente (296 ± 2) K e 77 K (um tubo de quartzo contendo a amostra foi imerso em N<sub>2</sub> liq., num frasco de Dewar com janela de quartzo) após degaseificação das amostras por 1 hora, a pressão reduzida de ≈ 50 mtorr. A excitação das amostras foi efetuada na faixa de comprimento de onda de ≈ 310 a 340 nm, empregando-se filtros de solução de NiSO<sub>4</sub> e de vidro UG-1. Os espectros de fluorescência foram analisados considerando-se a intensidade relativa das bandas.

Os espectros eletrônicos de excitação e de emissão de fluorescência de soluções metanólicas de antraceno (An) e de alaranjado de acridina (AA) (tabela 2.3) foram obtidos empregando-se o espectrofluorímetro SLM-Aminco SPF-500C (lâmpada de xenônio de 250 W).

Os espectros eletrônicos de emissão de fluorescência a várias temperaturas foram obtidos colocando-se as amostras num suporte óptico FMX-1E, sob vácuo, do criostato Displex, modelo DE-204S, bombeado com gás hélio a pressão reduzida por um sistema cíclico fechado do compressor APD Cryogenics, modelo HC-4 MK1. A temperatura

---

<sup>1</sup> será denominado de envelhecimento o acondicionamento das amostras embaladas em envelopes de alumínio, a temperatura ambiente, por períodos de tempo diferentes.

das amostras foi controlada por um controlador de temperatura digital Scientific Instruments, modelo 9650.

**Tabela 2.3.** Condições experimentais utilizadas para a obtenção dos espectros eletrônicos de excitação e de emissão de soluções de An e de AA.

amostra <sup>(a)</sup>	$\lambda$ emissão (nm) <sup>(b)</sup>	$\lambda$ excitação (nm) <sup>(c)</sup>
$1,0 \times 10^{-5}$ M An	402	355
$6,0 \times 10^{-5}$ M AA	520	390

(a) solvente empregado na preparação das duas soluções: metanol saturado com hidróxido de sódio;

(b) comprimento de onda empregado na obtenção dos espectros de excitação;

(c) comprimento de onda empregado na obtenção dos espectros de emissão.

#### 2.1.6. Microscopia ótica de fluorescência

O monitoramento da deposição de An nas amostras foi realizado através de microscopia ótica de fluorescência. As fotomicrografias das amostras de An-PE foram obtidas empregando-se o microscópio ótico de fluorescência Carl Zeiss, Jenalumar, equipado com lâmpadas de xenônio (luz UV incidente) e de halogênio (luz branca transmitida) [81-84]. As fotomicrografias foram obtidas de duas maneiras: i) somente com luz UV incidente, o que permite localizar na amostra as regiões onde há ocorrência de An depositado, pois o que se vê nessa configuração é a emissão azul-violeta do An; e ii) com luz UV incidente e luz branca transmitida, o que possibilita ofuscar a emissão de fundo da amostra (mais fraca) e ressaltar somente os pontos onde a concentração de An é maior (defeitos na superfície do filme e cristais de An).

## 2.2. Preparação das amostras

As amostras de PE contendo antraceno (An-PE) foram preparadas por dois métodos distintos:

### 2.2.1. Deposição a partir de vapor

A deposição de antraceno, An (Merck, p.a.) em PE foi efetuada colocando-se o filme de PE como a tampa de um frasco contendo An em forma de cristais. O frasco foi parcialmente imerso num banho termostaticado a  $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$  a fim de que o filme de PE não fosse aquecido durante a preparação das amostras, e os tempos de deposição variaram entre 15 minutos e 12 horas. Nestas condições, a pressão de vapor do An é  $\approx 0,8 \times 10^{-4}$  cm Hg [85]. Foi observado que para tempos de deposição  $\geq 1$  h ocorre o crescimento de cristais de An na superfície das amostras de An-PE. Adotou-se, então, uma lavagem exaustiva das amostras com metanol (até que todos os cristais fossem removidos). O controle do experimento foi feito sublimando-se An sobre quartzo ópticamente polido, por 1 e 4 horas, nas mesmas condições de temperatura.

As amostras não-envelhecidas cujas medidas espectroscópicas não eram possíveis de serem efetuadas no mesmo dia em que foram preparadas (tempos longos de deposição) foram embaladas isoladamente em envelopes de alumínio, colocadas num dessecador e armazenadas em geladeira até o dia seguinte.

### 2.2.2. Sorção a partir de solução

A sorção de An em PE foi efetuada colocando-se o filme de PE imerso em solução de An  $1,0 \times 10^{-3}$  M, em xileno, a temperatura ambiente, por 70 horas, com agitação esporádica. Após a sorção, as amostras de An-PE foram lavadas rapidamente com metanol para remover o excesso de An da superfície das mesmas e secas sob pressão reduzida. Posteriormente, essas amostras foram submetidas a um processo de recozimento, por 30 minutos, nas seguintes temperaturas: PEBD, a 380 K ( $107^\circ\text{C}$ ) e PEAD, a 395 K ( $122^\circ\text{C}$ ).



### 2.3. Supressão da emissão do antraceno (An) pelo alaranjado de acridina (AA)

Para verificar se esta supressão obedece a relação de Stern-Volmer [16] foram preparadas soluções metanólicas contendo concentração constante de An ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) e concentração variável de AA (entre  $1.0 \times 10^{-5}$  e  $1.6 \times 10^{-4}$  M); e o comprimento de onda de excitação escolhido foi  $(340 \pm 4)$  nm.

Para as amostras de An-PEBD, as intensidades da emissão de fluorescência foram medidas como segue (fig. 2.2): cada amostra de An-PEBD (tempos de deposição = 1, 4 e 8 horas) foi montada num suporte de vidro e colocada numa cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico contendo solução aquosa de NaOH  $3.0 \times 10^{-2}$  M. A intensidade da emissão de fluorescência do An a

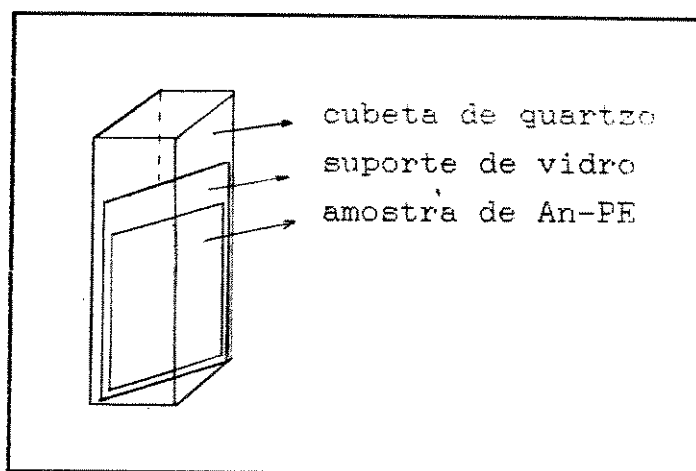


Figura 2.2. Montagem experimental para medidas de supressão de amostras de An-PEBD.

$\lambda = 402$  nm foi monitorada em função do tempo e o espectro ( $I_0$ ) foi registrado quando não se observou mais alteração apreciável na intensidade ( $\approx 3$  horas). Então, a solução foi removida da cubeta e esta foi completada com solução aquosa de AA ( $6.0 \times 10^{-4}$  M,  $3.0 \times 10^{-2}$  M NaOH), a intensidade da emissão de fluorescência foi monitorada e o espectro ( $I_1$ ) registrado quando um valor constante fora atingido (após  $\approx 3$  horas).

### 2.6. Quantificação do antraceno depositado em PE

O An depositado em PE (An-PE), para diversos tempos de deposição (entre 0,5 e 8 horas), foi extraído do filme por imersão em metanol, a temperatura ambiente. As amostras de An-PE foram imersas em metanol por  $\approx 20$  horas. Decorrido esse tempo, as amostras foram removidas da solução, lavadas rapidamente com metanol e secas com

papel absorvente. Foram registrados os espectros de emissão de fluorescência das soluções de extração e das amostras de An-PE submetidas à extração. O número de moles de An depositado por área de amostra (moles/(cm<sup>2</sup> de PE)) foi determinado a partir de uma curva de calibração de An em metanol, para amostras cuja extração foi  $\geq 95\%$  do An depositado (tomando por base a intensidade da banda de emissão a 402 nm).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Estudo estrutural da superfície de filmes de polietileno.

#### 3.1.1. Espectroscopia de emissão de fluorescência.

##### 3.1.1.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD).

Os espectros eletrônicos de fluorescência do antraceno depositado em PEBD por sublimação, An-PEBD, obtidos a  $-196^{\circ}\text{C}$  (fig. 3.1, B), apresentam bandas vibrônicas com estrutura fina para a primeira banda, situada a  $26233\text{ cm}^{-1}$  ( $381,2\text{ nm}$ ). Conforme exposto no item I.2, o espectro eletrônico do antraceno, correspondente à transição  $^1L_a$  polarizada ao longo do eixo molecular menor, apresenta uma estrutura vibracional bem resolvida, sendo mais intensos os modos totalmente simétricos de frequências  $403$  e  $1416\text{ cm}^{-1}$  [29]. Essa resolução vibracional do espectro depende, dentre outros fatores, do ambiente em que a molécula se encontra (efeito Shpolskii) [38,39]. Na tabela 3.1 são apresentadas as atribuições da análise vibracional do espectro de fluorescência do antraceno depositado em PEBD por sublimação (fig. 3.1, B).

A redução da largura à meia altura das bandas dos espectros eletrônicos de fluorescência obtidos a  $-196^{\circ}\text{C}$  (fig. 3.1, B), com relação àqueles obtidos a temperatura ambiente (fig. 3.1, A), se deve à eliminação das *bandas quentes* com o resfriamento das amostras. As *bandas quentes* representam transições rotacional e vibracionalmente excitadas do estado eletrônico excitado para o estado eletrônico fundamental da molécula [30].

Os espectros eletrônicos de fluorescência do antraceno depositado em PEBD por sublimação mostram que o aumento no tempo de deposi-

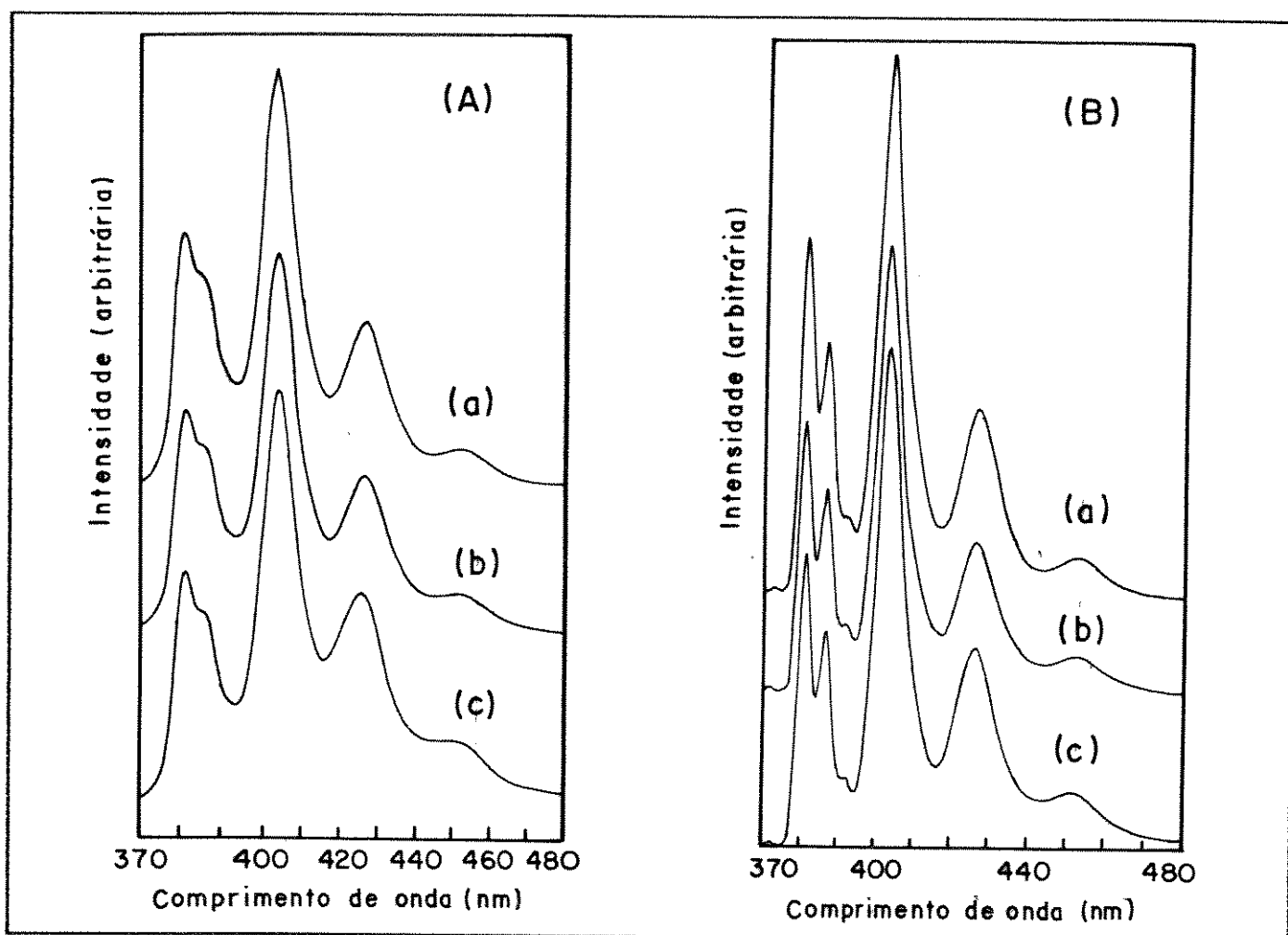


Figura 3.1. Espectros de fluorescência do antraceno depositado em PEBD, por sublimação, a  $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ , durante: (a) 1h; (b) 8 h; (c) 12 h. Tempo de envelhecimento = 1 dia. (A) a temperatura ambiente; (B) a  $-196^\circ\text{C}$ .

Tabela 3.1. Atribuições vibracionais para o antraceno depositado em PEBD por sublimação.

$\lambda$ (nm)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{0,0} - \bar{\nu}$	atribuição
381,2	26233	—	banda 0,0
386,4	25880	353	deformação angular do esqueleto
402,6	24839	1394	banda 0,1; estiramento do C gama
426,2	23463	$2770 \div 2 = 1385$	banda 0,2
452,5	22099	$4134 \div 3 = 1378$	banda 0,3

ção é acompanhado de uma redução na intensidade relativa da banda 0,0 (fig. 3.2, a). O aumento no tempo de deposição induz a um aumento da concentração de antraceno depositado e, conseqüentemente, favorece o fenômeno de migração de energia (auto-absorção) através de processos radiativos e não-radiativos, que dependem da concentração das espécies, ou da formação de dímeros, trímeros e agregados maiores. Portanto, essa alteração dos espectros em função do tempo de deposição pode ser explicada pela formação de dímeros e, posteriormente agregados maiores do antraceno depositado no PEBD.

Observando ao microscópio ótico de fluorescência as amostras de PEBD contendo antraceno depositado (fig. 3.3, A), pode-se notar uma emissão uniforme de todo o filme, com intensificação da emissão nos pontos de defeito do filme (riscos gerados durante as etapas de produção, armazenagem e manuseio). Essa deposição preferencial é decorrente da maior energia potencial desses pontos com relação à superfície plana [68], conforme discutido no item I.5.1.

Também foi observado que com o aumento do tempo de deposição ocorre um aumento na quantidade de antraceno na forma de cristais sobre a superfície do PEBD (fig. 3.3, B). Esse comportamento provavelmente está associado a uma saturação da superfície da amostra com o antraceno, favorecendo o crescimento de cristais para tempos de deposição longos, em regiões de maior probabilidade de nucleação.

Para a remoção dos cristais de antraceno depositados nas amostras, as mesmas foram lavadas com metanol. Comparando-se difratogramas de raios-X de amostras de An-PEBD não-lavadas e lavadas exaustivamente com metanol observou-se que: as amostras não-lavadas, com tempo de deposição superior a 1h, apresentam um pico de reflexão em

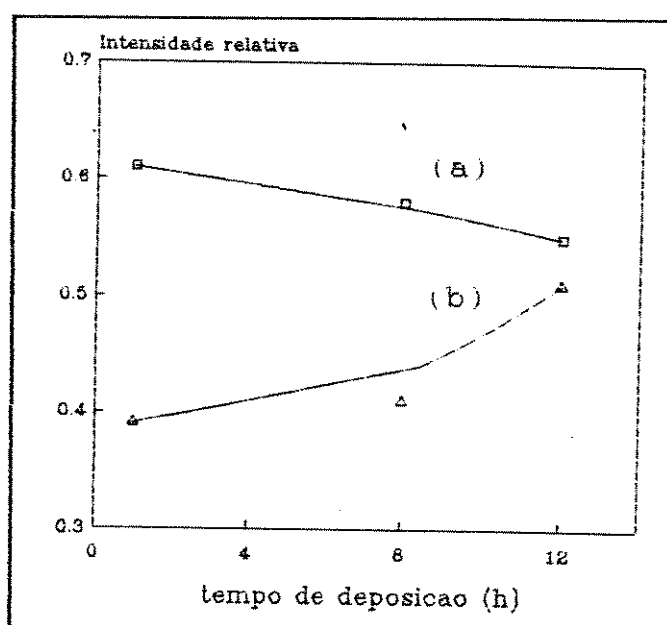
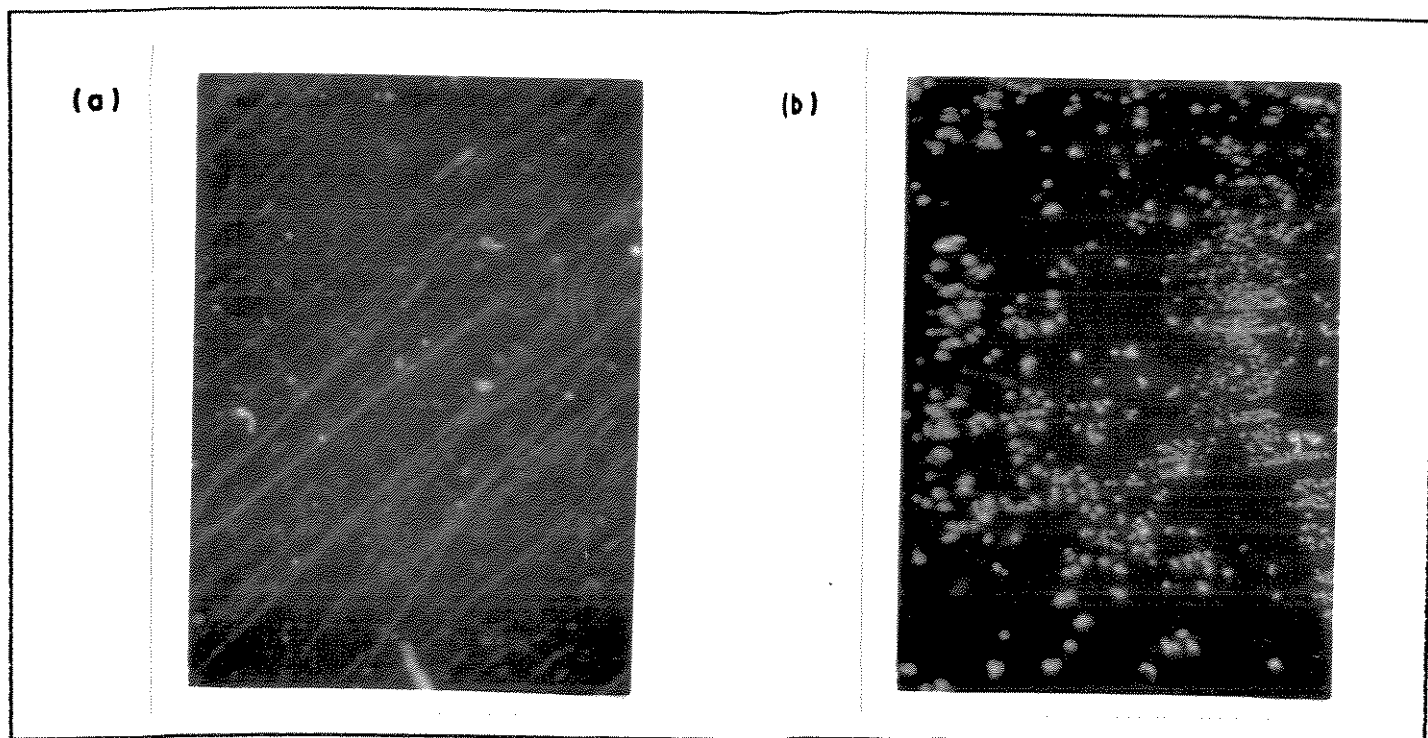


Figura 3.2. Intensidades relativas das bandas de emissão do An em PEBD (fig. 3.1), para a banda a: (a) 380 nm; (b) 424 nm.

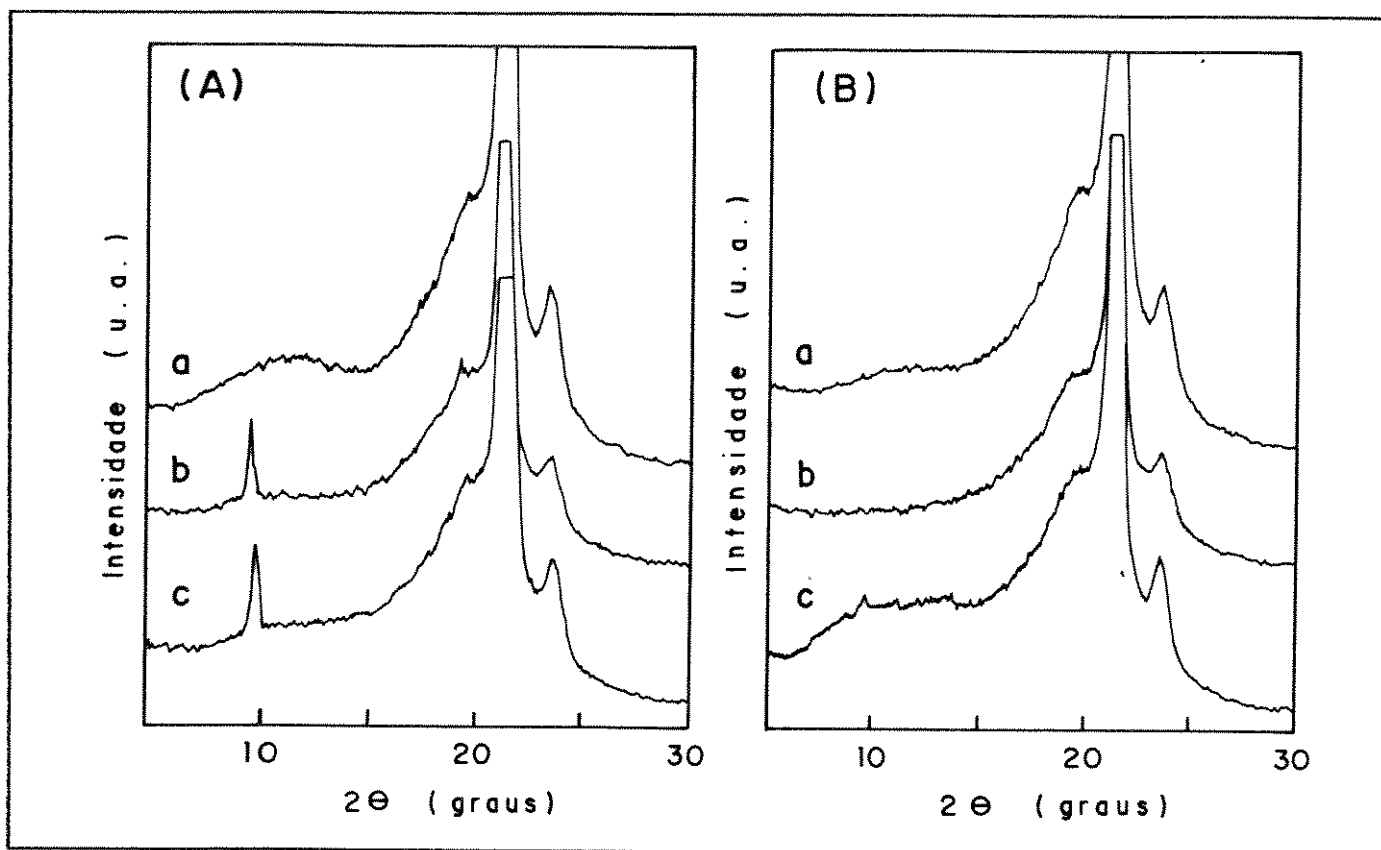


**Figura 3.3.** Micrografias ópticas de fluorescência de PEBD submetido à deposição de antraceno, por sublimação, a  $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ , durante: (a) 15 min.; (b) 8 h. Amostras não-lavadas. (1 cm = 50  $\mu\text{m}$ ).

$2\theta = 9,5^\circ$  que é característico de cristais de antraceno (fig. 3.4,A), ao passo que as amostras lavadas não apresentam esse pico de reflexão (fig. 3.4, B). Os demais picos de reflexão são característicos do polietileno, conforme indicado na tabela 2.2, no item 2.1.2.

Espectros eletrônicos de fluorescência de amostras de An-PEBD lavadas meticulosamente com metanol (fig. 3.5) mostraram-se bem distintos daqueles obtidos anteriormente (fig. 3.1), observando-se também aumento na eficiência do processo de auto-absorção com o tempo de deposição (fig. 3.6, b). Após a lavagem exaustiva das amostras não foi observada uma intensificação muito significativa das bandas de menor energia (fig. 3.6, a) e tampouco o desdobramento da banda 0,0 dos espectros obtidos a  $-196^\circ\text{C}$ , havendo apenas o aparecimento de um ombro a 380 nm (fig. 3.5, B).

Os diversos processos fotofísicos que envolvem a redução da intensidade relativa da banda 0,0 dependem da distância dos cromóforos, da orientação dos momentos de transição e da interação vibracional com a matriz sólida. O resfriamento das amostras é acompanhado de uma redução na largura à meia altura (fig. 3.5), como resultado da



**Figura 3.4.** Difrátogramas de raios-X de PEBD submetido à deposição de antraceno, por sublimação, a  $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ , durante: (a) 1 h; (b) 4 h; (c) 8 h. (A) amostras não-lavadas; (B) amostras lavadas exaustivamente com metanol.

remoção das *bandas quentes* e do acoplamento vibracional com a matriz. Este mesmo efeito também se reflete no aumento da intensidade relativa da banda 0,0 com o abaixamento da temperatura, indicando uma menor eficiência dos processos de migração de energia.

Entretanto, a resolução vibrônica da banda 0,0 (fig. 3.1, B) não é mais observada (fig. 3.5, B), o que indica que os processos de migração de energia (radiativos e não-radiativos) são mais eficientes nestas amostras do que nas amostras anteriores. Portanto, os cristais removidos com a lavagem das amostras não eram os responsáveis pela perda da estrutura vibracional. Provavelmente, a lavagem promove uma reorganização das moléculas de antraceno depositadas no filme de polietileno de modo que a distância média entre as mesmas seja pequena o suficiente (da ordem do raio de Förster) de modo a promover um aumento na eficiência do processo de migração de energia.

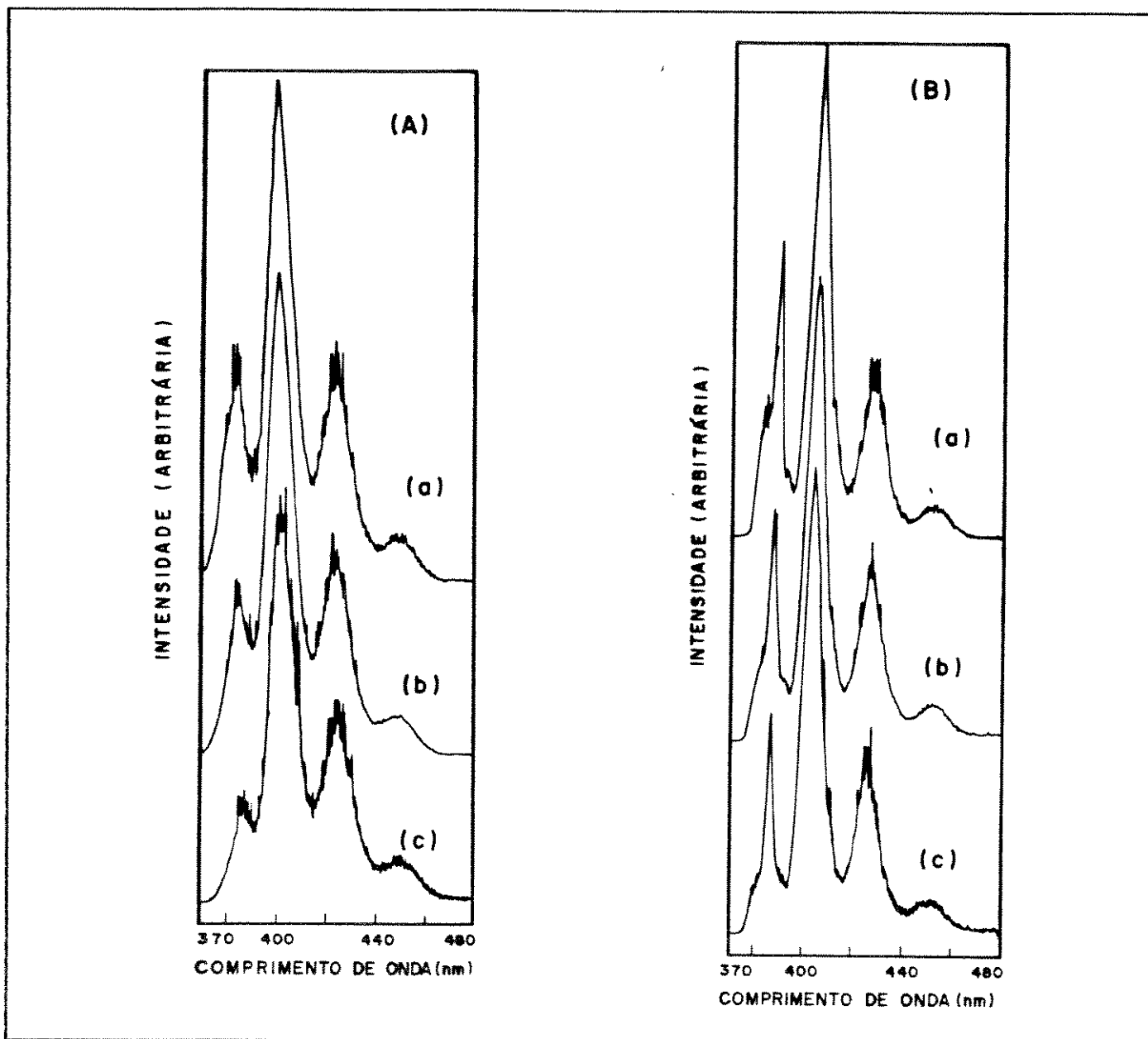
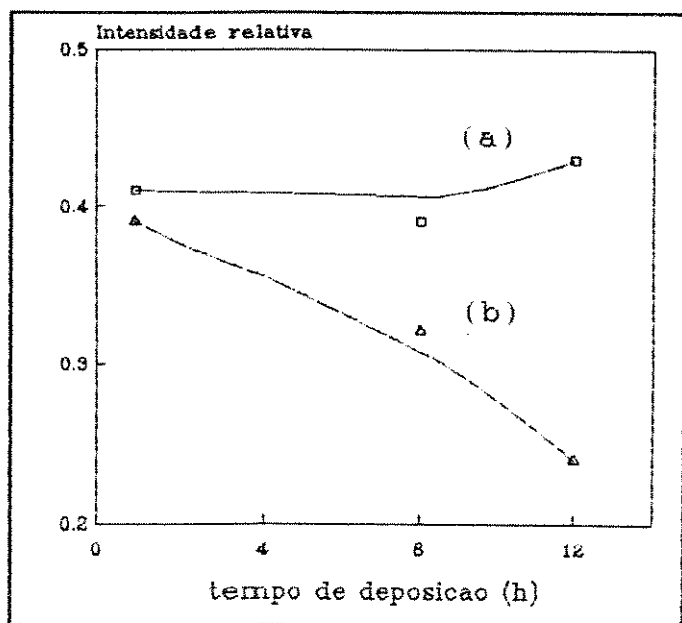


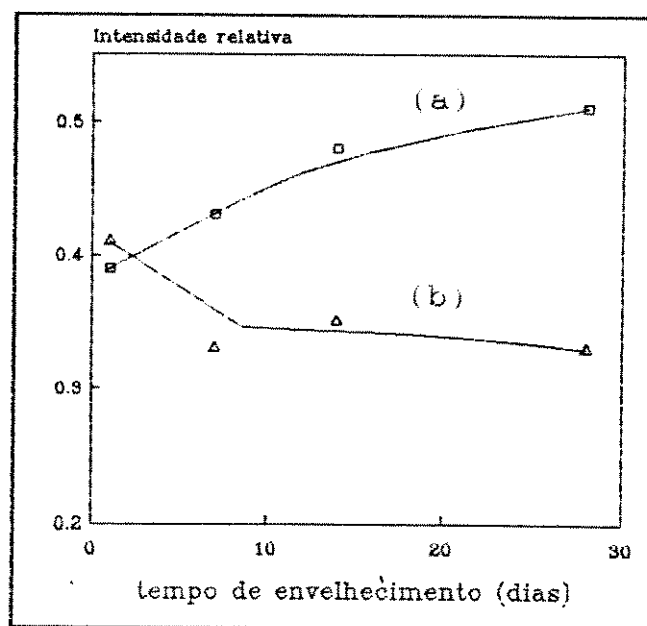
Figura 3.5. Espectros de fluorescência de amostras de An-PEBD de: (a) 1 h; (b) 8 h; (c) 12 h. Após lavagem exaustiva com metanol, Tempo de envelhecimento = 1 dia. (A) a temperatura ambiente; (B) a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Com o envelhecimento das amostras de An-PEBD lavadas exaustivamente foi observada uma intensificação da banda 0.0 dos espectros de emissão de fluorescência, acompanhada de uma redução na intensidade relativa das bandas de menor energia (fig. 3.7 e 3.8), o que pode ser explicado pela difusão do antraceno na matriz polimérica com consequente dispersão do soluto, acarretando um aumento de intensidade relativa da banda de maior energia. Por sua vez, os espectros obtidos





**Figura 3.6.** Intensidades relativas das bandas de emissão do An em PEBD (fig. 3.5), para a banda a: (a) 424 nm; (b) 380nm.



**Figura 3.7.** Intensidades relativas das bandas de emissão do An em PEBD, em função do envelhecimento, para a banda a: (a) 380 nm; (b) 424 nm.

a  $-196^{\circ}\text{C}$  apresentam um aumento na intensidade relativa do pico de maior energia do duplete, havendo a resolução completa dessas bandas vibrônicas para tempos de deposição curtos (fig. 3.8, B).

### 3.1.1.2. Polietileno de alta densidade (PEAD).

Os espectros eletrônicos de fluorescência do antraceno depositado em PEAD por sublimação, obtidos a temperatura ambiente, mostram que o aumento no tempo de deposição também favorece o processo de auto-absorção com redução da intensidade relativa da banda 0,0, acompanhado da intensificação relativa da banda a 424 nm (fig. 3.9 e 3.10), porém essas alterações espectrais em função do tempo de deposição são menos acentuadas que no caso das amostras de PEBD (fig. 3.5). Considerando essas alterações como decorrência da agregação das moléculas de antraceno, esse resultado indica que a formação de agregados é mais eficiente nas amostras de PEBD que PEAD.

Mesmo para tempos de deposição longos, a intensidade relativa da banda 0,0 das amostras de PEAD é maior do que das amostras de PEBD. Esse resultado possivelmente está associado com o fato do PEAD

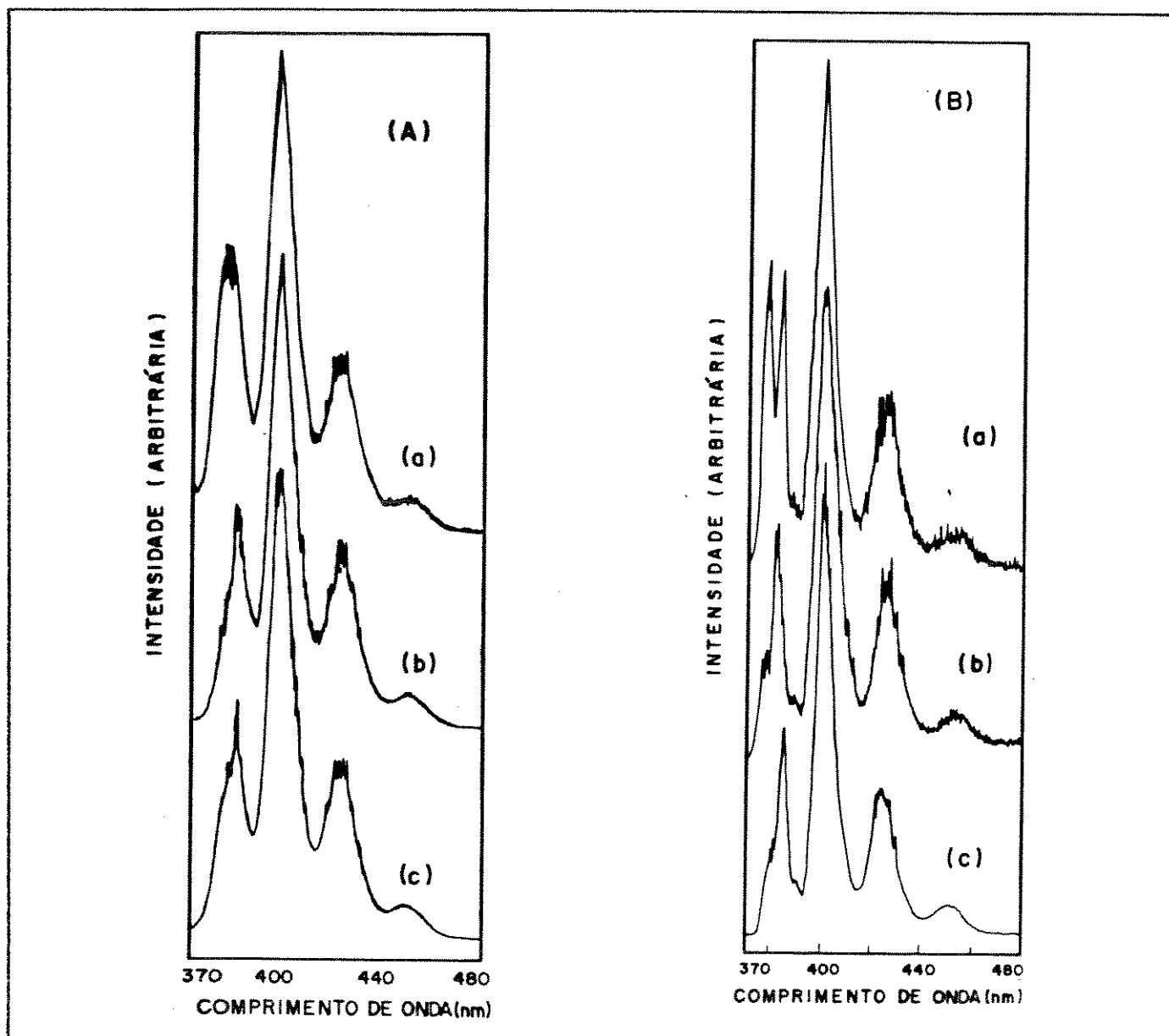


Figura 3.8. Espectros de fluorescência de amostras de An-PEBD de: (a) 1 h; (b) 8 h; (c) 12 h. Após lavagem exaustiva com metanol. Tempo de envelhecimento = 28 dias. (A) a temperatura ambiente; (B) a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

ser um melhor solvente Shpolskii [34] para o antraceno que o PEBD. Uma vez que a cadeia de PEAD não tem ramificações longas em sua estrutura molecular, as moléculas de antraceno situam-se provavelmente em "caixas mais ideais" que no PEBD, permitindo um melhor isolamento das moléculas de antraceno, com conseqüente redução do processo de acoplamento vibracional com a matriz.

Os espectros eletrônicos de fluorescência do antraceno depositado em PEAD, obtidos a  $-196^{\circ}\text{C}$ , apresentam desdobramento da banda 0,0

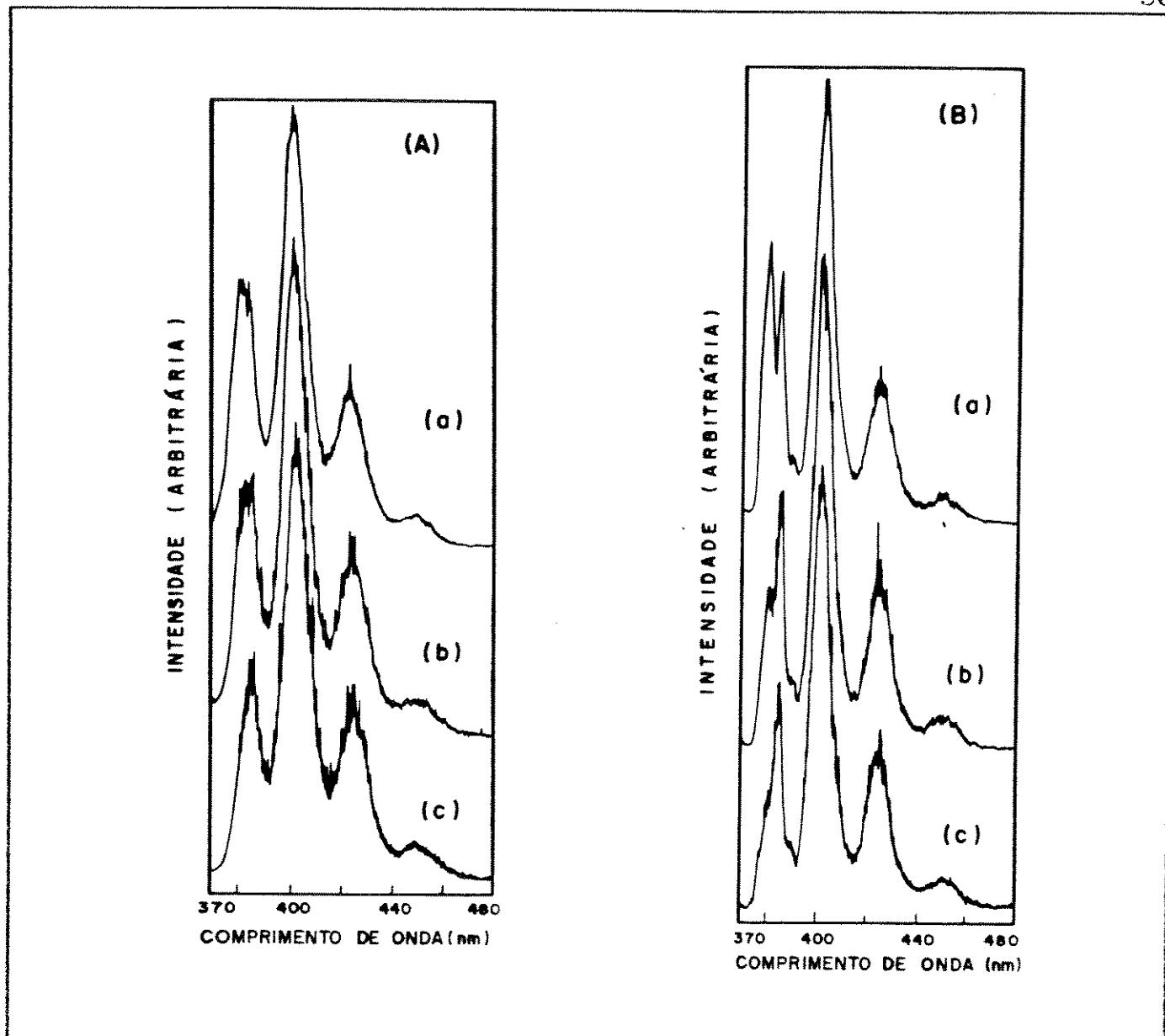


Figura 3.9. Espectros de fluorescência de amostras de An-PEAD de: (a) 1 h; (b) 8 h; (c) 12 h. Após lavagem exaustiva com metanol. Tempo de envelhecimento = 1 dia. (A) a temperatura ambiente; (B) a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

em um duplete para tempo de deposição curto (fig. 3.9), sendo que esse desdobramento se acentua com o envelhecimento das amostras (fig. 3.11). A resolução desse desdobramento a temperaturas mais baixas se deve, como comentado anteriormente, à redução das bandas quentes e ao menor acoplamento vibracional com a matriz.

Uma vez que durante o envelhecimento há a possibilidade de difusão das moléculas de antraceno para o interior do filme, devido ao gradiente de concentração entre a superfície e o interior, pode ocorrer

rer uma dispersão do antraceno na matriz. A difusão do antraceno pode ser acompanhada espectrofotometricamente pelo aumento da intensidade relativa da banda 0.0 como consequência da redução da eficiência dos processos radiativos e não-radiativos de migração de energia (fig. 3.12, a).

Esse resultado indica que, durante o envelhecimento das amostras, provavelmente as moléculas de antraceno em difusão para o interior das mesmas experimentam diferentes ambientes de localização, acarretando no desdobramento da banda 0.0 de maneira análoga ao

ocorrido com as amostras de PEBD. No entanto, o desdobramento ocorre mais rapidamente para as amostras de PEAD, sendo observado para amostras com 7 dias de envelhecimento, contra 28 dias para as amostras de PEBD.

Como mostrado anteriormente, o espectro eletrônico do antraceno apresenta uma estrutura vibrônica que é muito bem resolvida para a molécula isolada num solvente Shpolskii (fig. 3.13) e pode ser descrita pela seguinte progressão

$$\bar{\nu}_M = \bar{\nu}_{00} - n_1 \bar{\nu}_1 - n_2 \bar{\nu}_2 \quad (3.1)$$

onde:  $\bar{\nu}_{00}$  é a banda 0.0;  $\bar{\nu}_1 \approx 1412 \text{ cm}^{-1}$  e é atribuído ao modo de vibração de estiramento C-C totalmente simétrico, com  $n_1 = 0, 1, 2, 3, 4$ ;  $\bar{\nu}_2 \approx 396 \text{ cm}^{-1}$  e corresponde ao modo de vibração de deformação do esqueleto, com  $n_2 = 1, 2$  [86]. Ambas as frequências são modos normais  $a_g$ . Esta série de bandas é polarizada ao longo do menor eixo da molécula.

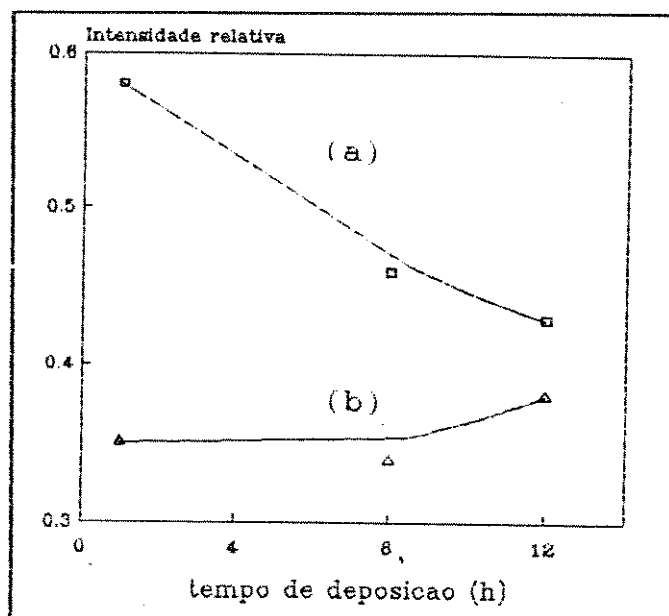


Figura 3.10. Intensidades relativas das bandas de emissão do An em PEAD (fig. 3.9), para a banda a: (a) 380 nm; (b) 424 nm.

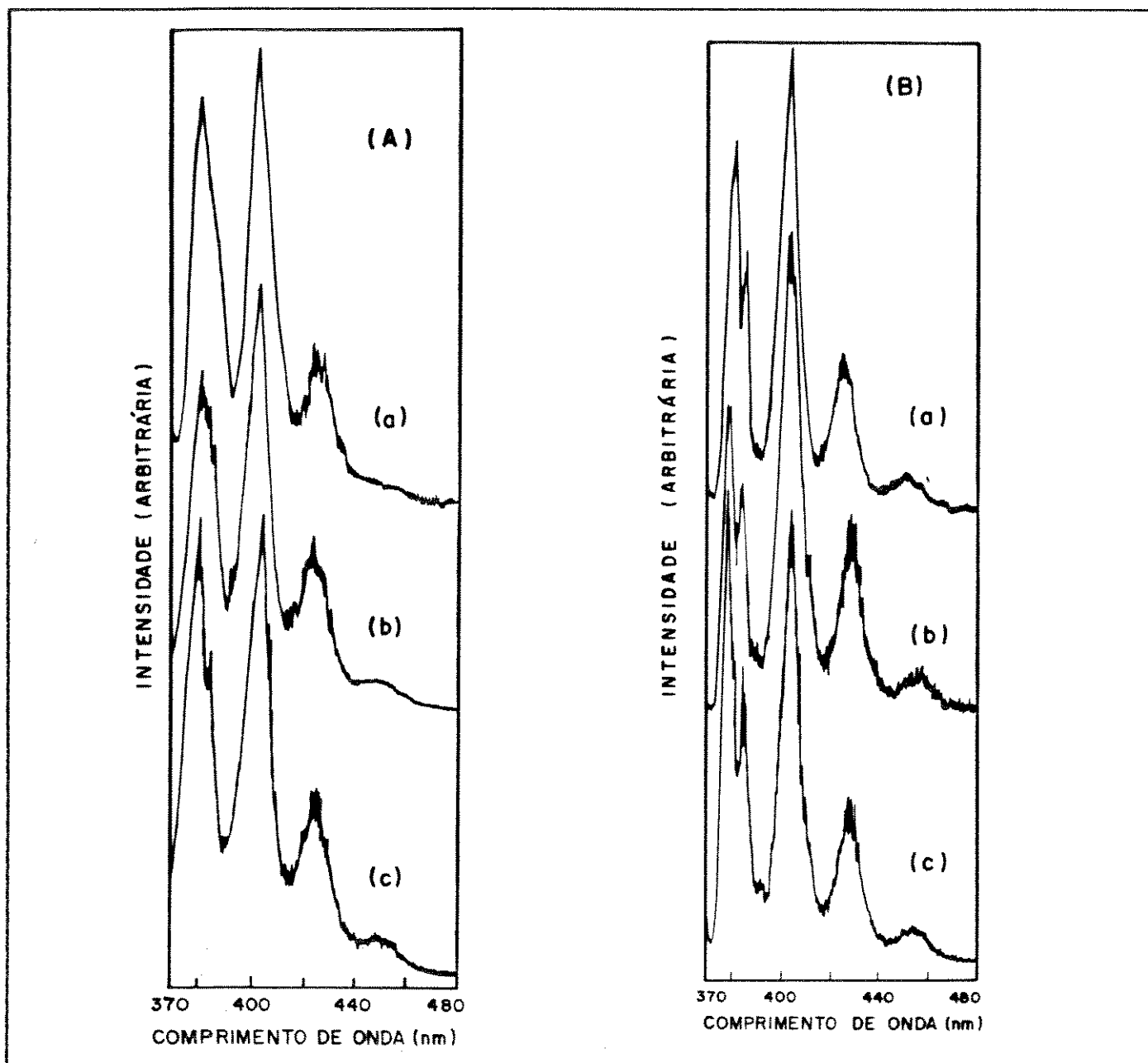


Figura 3.11. Espectros de fluorescência de amostras de An-PEAD de: (a) 1 h; (b) 8 h; (c) 12 h. Após lavagem exaustiva com metanol. Tempo de envelhecimento = 28 dias. (A) a temperatura ambiente; (B) a  $-196^{\circ}\text{C}$ .

O fato desta progressão vibrônica ser observada, a baixas temperaturas, para moléculas de antraceno isoladas dissolvidas em polietileno está associado à estrutura do polímero que apresenta a cadeia polimérica com segmentos de dimensão semelhante a de um solvente Shpol'skii (n-heptano) para esta molécula, o que faz com que a banda 0,0 da emissão do antraceno em polietileno ( $26233\text{ cm}^{-1}$ ) tenha

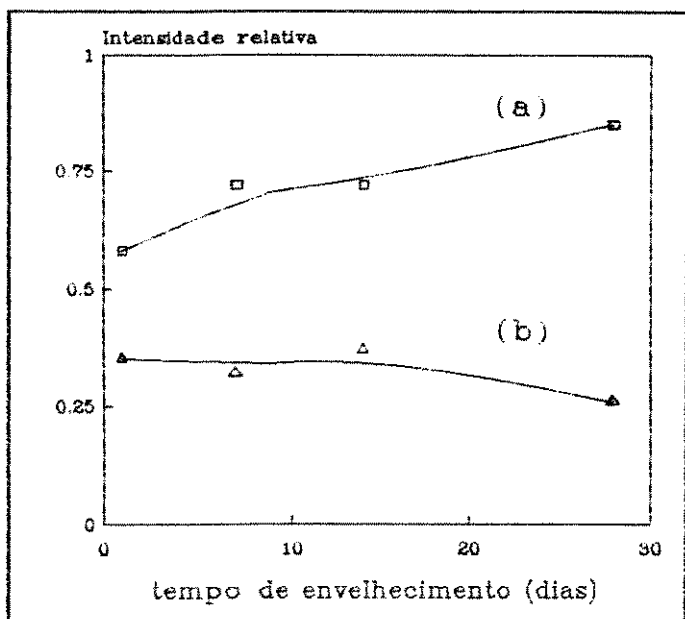


Figura 3.12. Intensidades relativas das bandas de emissão do An em PEAD, em função do envelhecimento, para a banda a: (a) 380 nm; (b) 424 nm.

energia próxima daquela observada em n-heptano ( $26164 \text{ cm}^{-1}$ ). A resolução vibrônica do espectro nessas condições ocorre porque a rede cristalina do solvente congelado impõe uma barreira de potencial aos processos de relaxação do antraceno [87].

### 3.1.2. Espectrofotometria de absorção no infravermelho.

Uma possível explicação para as alterações dos espectros eletrônicos de fluorescência observadas para o sistema An-PE com o envelhecimento das amostras é que a deposição do antraceno ocorra em região essencialmente amorfa, tanto nas amostras de PEBD como PEAD, uma vez que a superfície dos filmes deve ser basicamente amorfa em decorrência do próprio processo de obtenção dos mesmos (por sopro).

Conforme comentado no item 1.4, o processo de cristalização do filme obtido por sopro tem início com o material de massa molar maior e prossegue dentro de um intervalo de temperatura até que o material

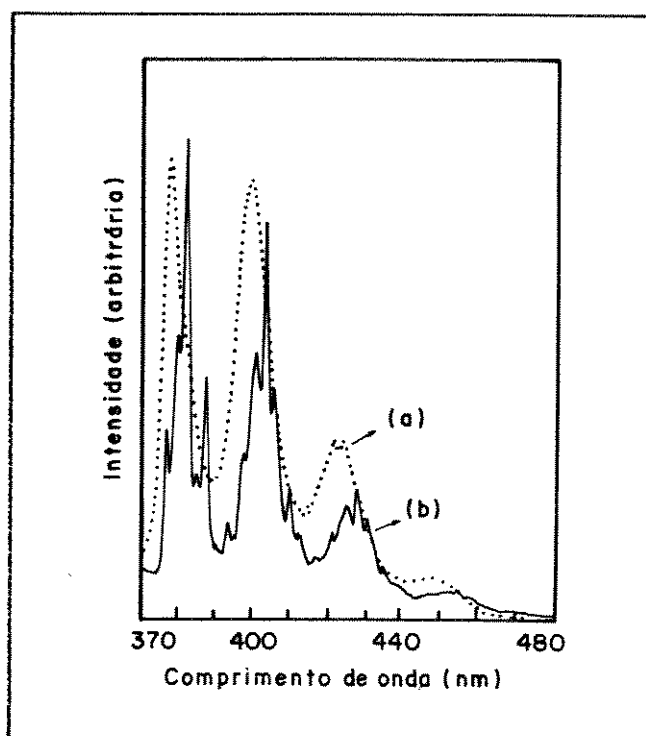


Figura 3.13. Espectros de emissão de fluorescência de antraceno  $10^{-5} \text{ M}$  em n-heptano: (a) a temperatura ambiente; (b) a  $-196^\circ\text{C}$ .

de massa molar menor tenha solidificado [54]. Como há um gradiente de temperatura entre a superfície do filme e seu interior provocado pelo jato de ar soprado contra o polímero fundido para a solidificação do filme na saída da matriz, possivelmente há um gradiente de cristalinidade ao longo da espessura do filme.

Coltro [88], através de micrografias eletrônicas de varredura de amostras de filme de PEBD obtido por sopro não-tratadas e submetidas à erosão com ácido permangânico, mostrou que a superfície desses filmes é composta essencialmente de material amorfo, sendo os esferulitos observados somente após a remoção dessa camada amorfa pelo ácido permangânico.

Fina e Chen [89] empregando espectroscopia de refletância no infravermelho (FTIR-ATR) com ângulos variados ( $\theta = 40-60^\circ$ ) examinaram a ocorrência de gradientes de concentração conformacional em polietileno tereftalato sujeito a tratamentos de cristalização superficial. Amostrando numa profundidade variável de 1 a 9  $\mu\text{m}$ , demonstraram que a aplicação do método estabelece o gradiente de estrutura conformacional a medida que se aprofunda na amostra, havendo uma diminuição na concentração dos conformêros trans a medida que se distancia da superfície da mesma.

A banda de absorção na região do infravermelho do polietileno a  $730\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao "rocking" de grupos metileno perpendiculares à direção da cadeia, é originada do desdobramento da banda de absorção a  $720\text{ cm}^{-1}$  devido a interação dos grupos metileno na região cristalina. No entanto, os componentes deste dublete não são independentes: enquanto a banda de absorção a  $730\text{ cm}^{-1}$  é originada somente por regiões cristalinas, a banda de absorção a  $720\text{ cm}^{-1}$  é originada a partir das regiões cristalinas e amorfas [90, 91]. Desse modo, comparando-se a relação dessas bandas é possível obter-se informações sobre a cristalinidade relativa das amostras.

Confrontando-se os espectros de transmitância com os de refletância (fig. 3.14 e 3.15), pode-se notar uma redução na intensidade relativa da banda de absorção a  $730\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de refletância (tabela 3.2).

A diferença observada para a razão das bandas a  $730$  e  $720\text{ cm}^{-1}$  para os espectros de refletância de amostras recortadas paralela e

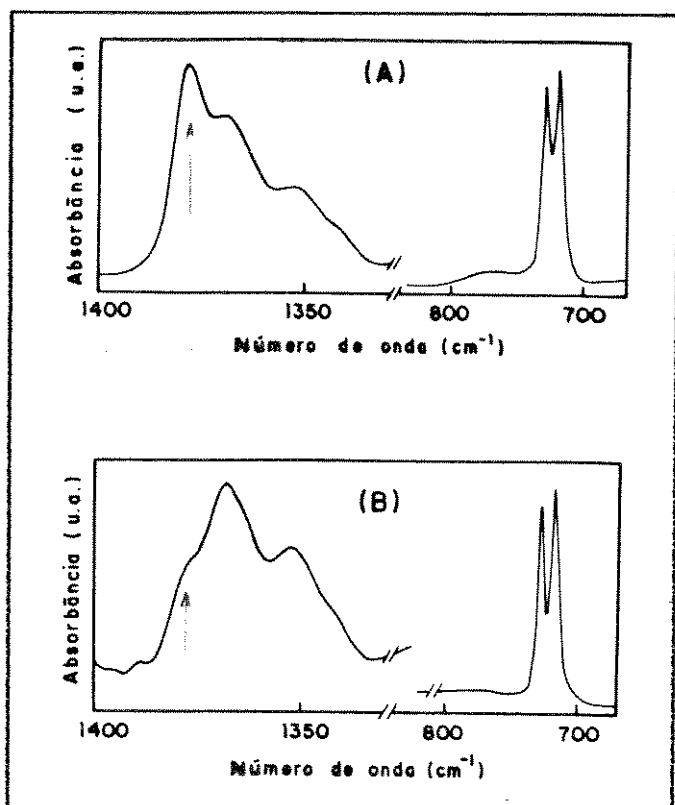


Figura 3.14. Espectros de absorção na região do infravermelho, obtidos por transmitância, para amostras de: (A) PEBD; (B) PEAD.

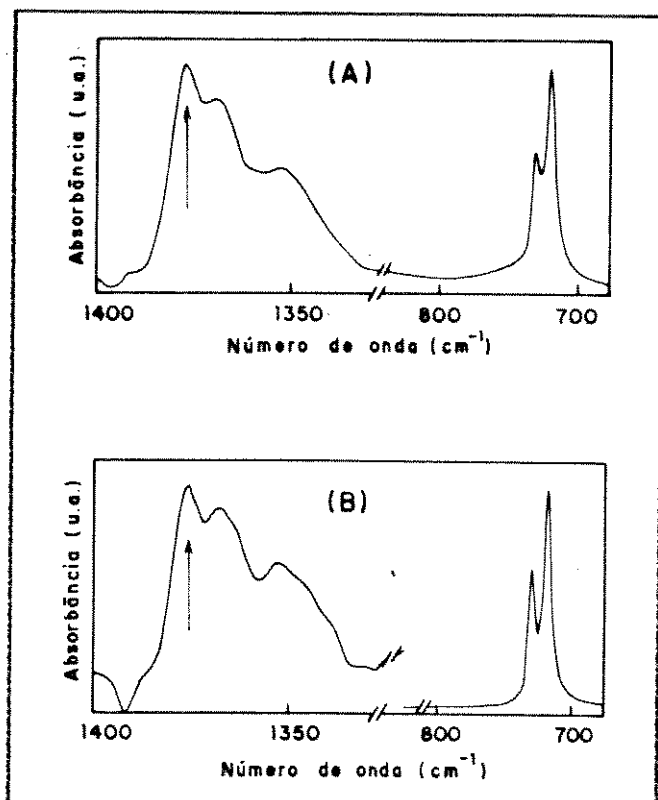


Figura 3.15. Espectros de absorção na região do infravermelho, obtidos por refletância, de amostras de: (A) PEBD; (B) PEAD.

Tabela 3.2. Razão das bandas de absorção a 730 e 720  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{730}/A_{720}$ ) para as amostras de PEBD e PEAD (valores médios).

espectros no IV	PEBD	PEAD
transmitância	0.92	0.92
refletância	(a) 0.47 (b) 0.78	(a) 0.61 (b) 0.92

(a) amostras de (5 x 2.5)  $\text{cm}^2$ , recortadas paralelamente à direção das linhas de sopro dos filmes.

(b) amostras de (5 x 2.5)  $\text{cm}^2$ , recortadas perpendicularmente à direção das linhas de sopro dos filmes.

perpendicularmente à direção de sopro dos filmes decorre do fato dessas bandas apresentarem dicroísmo perpendicular, i.e., o máximo de absorção ocorre quando a radiação é polarizada perpendicularmente à direção das cadeias do polímero [91].



O dicroísmo é calculado pela relação abaixo

$$D = A_{\parallel} / A_{\perp} \quad (3.2)$$

onde  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  são as densidades ópticas da banda examinada para a radiação vibrando paralela e perpendicularmente à direção de sopro do filme, respectivamente [28].

Considerando a banda de absorção a  $730 \text{ cm}^{-1}$  para o cálculo do dicroísmo, a amostra de PEBD apresentou um valor de 0,58 enquanto que a amostra de PEAD apresentou um valor de 0,86. Esse resultado indica que a amostra de PEAD apresenta um maior grau de orientação das cadeias paralelamente à direção de sopro do filme.

Como os espectros obtidos por transmissão não foram obtidos com luz polarizada, o que se observa é uma somatória dos modos vibracionais alinhados paralela e perpendicularmente à direção de sopro dos filmes. Por esse motivo, ao compararmos os espectros de transmissão com aqueles de refletância foram utilizados os espectros de refletância das amostras recortadas perpendicularmente ao sopro dos filmes devido ao dicroísmo perpendicular das bandas de interesse.

Nas condições em que foram obtidos os espectros de refletância ( $\theta = 40^\circ$ ) a profundidade de penetração,  $d_p$ , da radiação na amostra é de  $\approx 7.5 \text{ }\mu\text{m}$ , para a região de número de onda  $730\text{-}720 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto, segundo estudo realizado por Mirabella [92], empregando amostras de polipropileno e poliestireno, a região que realmente é amostrada é  $\approx 3$  vezes maior que o valor de  $d_p$  calculado. Considerando que o polietileno tem índice de refração ( $n \approx 1,52$ ) bastante próximo àquele do polipropileno ( $n \approx 1,50$ ), multiplicou-se  $d_p$  por 3 e obteve-se, assim, uma profundidade amostrada de  $\approx 23 \text{ }\mu\text{m}$ .

A amostra de PEAD utilizada nesse trabalho tem espessura de  $\approx 17 \text{ }\mu\text{m}$  de modo que, se a profundidade amostrada for realmente de  $\approx 23 \text{ }\mu\text{m}$ , não deve haver distinção entre os espectros de refletância e de transmissão uma vez que os espectros de refletância também estariam amostrando toda a espessura do filme. Isso foi confirmado pelos espectros de refletância das amostras recortadas perpendicularmente ao sopro do filme que apresentaram a mesma razão das bandas a  $730$  e

720  $\text{cm}^{-1}$  que os espectros obtidos por transmissão (tabela 3.2), indicando que toda a espessura do filme está sendo amostrada.

Comparando-se os espectros de refletância entre si, pode-se notar que a intensidade relativa da banda de absorção a 730  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de PEBD é menor que para as amostras de PEAD (fig. 3.15 e tabela 3.2). Esse resultado indica que a superfície do PEAD é mais cristalina que do PEBD. O fato da diferença de cristalinidade entre as amostras não ficar evidente nos espectros de transmissão (fig. 3.14 e tabela 3.2) provavelmente está associado com a diferença de espessura dos filmes e a ocorrência de franjas de interferência nessa região espectral, afetando a intensidade relativa das bandas.

Corroborando com esse resultado tem-se a banda de absorção a 1378  $\text{cm}^{-1}$  (atribuída à deformação simétrica de grupos metila e indicativa de ramificação) intensa nos espectros de transmissão das amostras de PEBD (fig. 3.14, A) e praticamente ausente nas amostras de PEAD (fig. 3.14, B). No entanto, quando está em consideração os espectros de refletância (fig. 3.15) essa diferença não mais existe, o que indica que a superfície de ambas as amostras tem grau de ramificação semelhante e, portanto, ambas apresentam superfície essencialmente amorfa. Foi também determinado, por Oliveira et al. [93], por espectroscopia fotoacústica, que as camadas próximas à superfície de filme de PEBD são mais ricas que o interior do filme em grupos - $\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{OH}$ .

Essas diferenças estruturais observadas para as amostras de PEBD e PEAD devem-se às diferentes condições de processamento dos filmes estudados neste trabalho, bem como às diferenças no grau de ramificação das cadeias, massa molar e distribuição de massa molar.

### 3.1.3. Modelo de distribuição de soluto em polímeros semi-cristalinos.

Os difratogramas de raios-X das amostras submetidas à sorção (fig. 3.16, b) não apresentam distinção daqueles obtidos para as amostras não-tratadas (fig. 3.16, a), o que indica que o grau de cristalinidade das mesmas não foi alterado durante o processo de sorção. Esse resultado foi confirmado por medidas calorimétricas (tabela

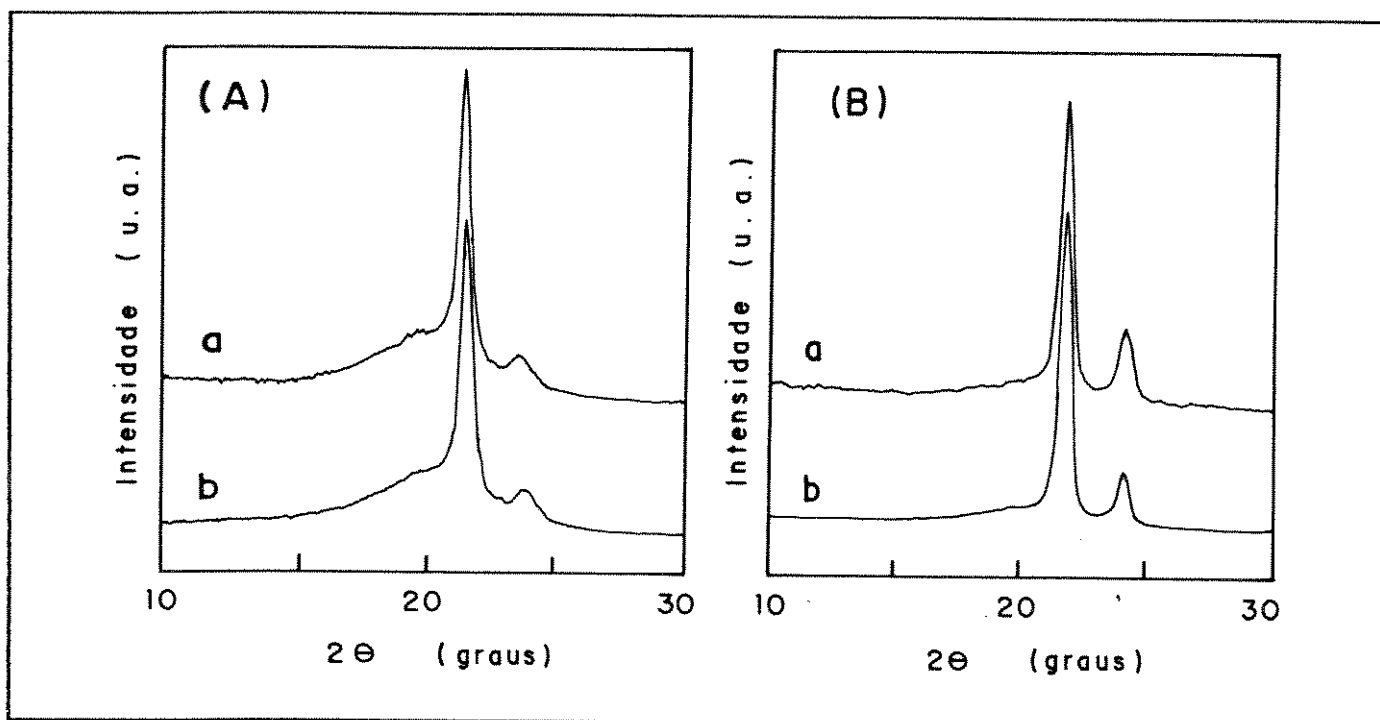


Figura 3.16. Difrátogramas de raio-X de amostras de PE: (a) não-tratadas; (b) submetidas à sorção de antraceno a partir de solução  $10^{-3}$  M, em xileno, a temperatura ambiente, por 70 h. (A) PEBD; (B) PEAD.

Tabela 3.3. Parâmetros calorimétricos das amostras.

amostra	$T_f$ ( $^{\circ}$ C)	$\Delta H$ (J/g)
PEBD não-tratado	107.0	96.6
PEBD, An/xileno, 70 h (a)	105.9	102.6
(a) após recozimento	106.6	99.9
PEAD não-tratado	133.3	190.1
PEAD, An/xileno, 70 h (b)	132.7	199.3
(b) após recozimento	130.7	174.2

3.3), para as quais não se observou variações significativas nos valores das temperaturas e das entalpias de fusão das amostras.

Um forte indicativo de que as moléculas de antraceno inseridas no polietileno não se situam dentro dos cristais de polietileno, é o fato de não haver modificação dos parâmetros calorimétricos das amostras de An-PE (tabela 3.3), nem tampouco alteração dos difratogramas de raios-X com relação às amostras não-tratadas (fig. 3.16, a).

Uma vez que o filme de polietileno é um polímero semi-cristalino e, conforme os resultados apresentados no item anterior (3.1.2), possivelmente possui uma superfície mais rica em material amorfo que o interior do filme, a deposição de antraceno a partir de vapores nesses filmes deve se processar via sítios de localização situados na fase amorfa. Posteriormente, havendo difusão do soluto para o interior das amostras, deve ocorrer uma distribuição de moléculas de soluto entre sítios localizados na fase amorfa e na superfície lateral dos cristais, os dois sítios passíveis de localização da sonda na matriz, conforme comentado no item 1.1.1.

Com base no perfil dos espectros de emissão do antraceno nas duas matrizes (PEBD e PEAD) em função da possibilidade de difusão da sonda para o interior das mesmas (com o envelhecimento das amostras) possivelmente a resolução da progressão vibrônica da banda 0,0 pode ser atribuída à sonda localizada em dois sítios distintos: i) região predominantemente amorfa, sítios flexíveis, com emissão a 385 nm, pois esse pico é predominante nas amostras recém-preparadas (fig. 3.5 e 3.9), ou seja, o antraceno situa-se na superfície da amostra que é composta essencialmente de material amorfo; e ii) interfase das regiões amorfa e cristalina, sítios rígidos, com emissão a 380 nm, e que pode eventualmente ser detectada em amostra de An-PEAD recém-preparada (fig. 3.9) uma vez que sua cristalinidade é muito elevada (0,91, tabela 2.1), o que acarreta uma espessura de camada amorfa superficial muito reduzida.

Nas amostras de An-PEBD esse pico a 380 nm só aparece com o envelhecimento das amostras (fig. 3.7), quando houve tempo suficiente para que ocorresse a difusão das moléculas de antraceno para o interior da amostra e, assim, atingissem os sítios mais rígidos na interfase das regiões amorfa e cristalina.

Com o envelhecimento das amostras de An-PEBD (fig. 3.7) e An-PEAD (fig. 3.11) ocorre um aumento na intensidade relativa do pico

de maior energia do dublete, o que pode ser explicado por um aumento relativo de moléculas de antraceno que se situam em sítios mais rígidos na matriz. A medida que se caminha em direção ao interior do filme, o grau de cristalinidade aumenta. Assim, se a observação da intensificação relativa do pico de maior energia do dublete está associada com sítios mais rígidos no polímero deve-se pressupor que, com o envelhecimento, ocorre difusão das moléculas de antraceno para o interior do filme.

Essa difusão do antraceno para o interior das amostras pode ser acelerada se as mesmas forem preparadas por sorção a partir de uma solução de antraceno ( $\delta = 9,9 \text{ H}$ )<sup>1</sup> num solvente que intumesca o polietileno ( $\delta = 7,7 - 8,4 \text{ H}$ ) ao invés de deposição a partir de vapor. Com esse objetivo empregou-se xileno ( $\delta = 8,8 \text{ H}$ ) como solvente.

Os espectros de emissão de fluorescência das amostras de PEBD (fig. 3.17, A) e PEAD (fig. 3.17, B) preparadas por sorção são bastante semelhantes entre si, a única diferença sendo a menor intensidade relativa da banda 0,0 para a amostra de PEBD. Esse resultado indica que a auto-absorção é mais acentuada nas amostras de PEBD que naquelas de PEAD e que, portanto, as moléculas de antraceno encontram-se mais isoladas na matriz de PEAD, cujo espectro é típico de soluções bastante diluídas, corroborando os dados obtidos anteriormente por deposição a partir de vapor.

Como não houve alteração da cristalinidade, o fato da intensidade do pico a 380 nm ser pronunciada nos espectros obtidos a  $-196^\circ\text{C}$  (fig. 3.16) indica que a presença do solvente intumescendo o polímero possibilitou a difusão das moléculas de antraceno para o interior das amostras permitindo o acesso da molécula sonda a sítios que, na preparação anterior, só era possível após vários dias de envelhecimento (fig. 3.7, B e 3.11, B).

Comparando-se o perfil dos espectros numa varredura de temperatura, de  $-196^\circ\text{C}$  até a fusão (fig. 3.17), nota-se que a partir de uma determinada temperatura não há mais uma resolução espectral que permita observar o desdobramento da banda 0,0. Essa temperatura pode ser identificada pelos espectros como sendo: PEBD  $\approx -50^\circ\text{C}$  e PEAD  $\approx$

---

<sup>1</sup>parâmetro de solubilidade de Hildebrand:  $H = (\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$

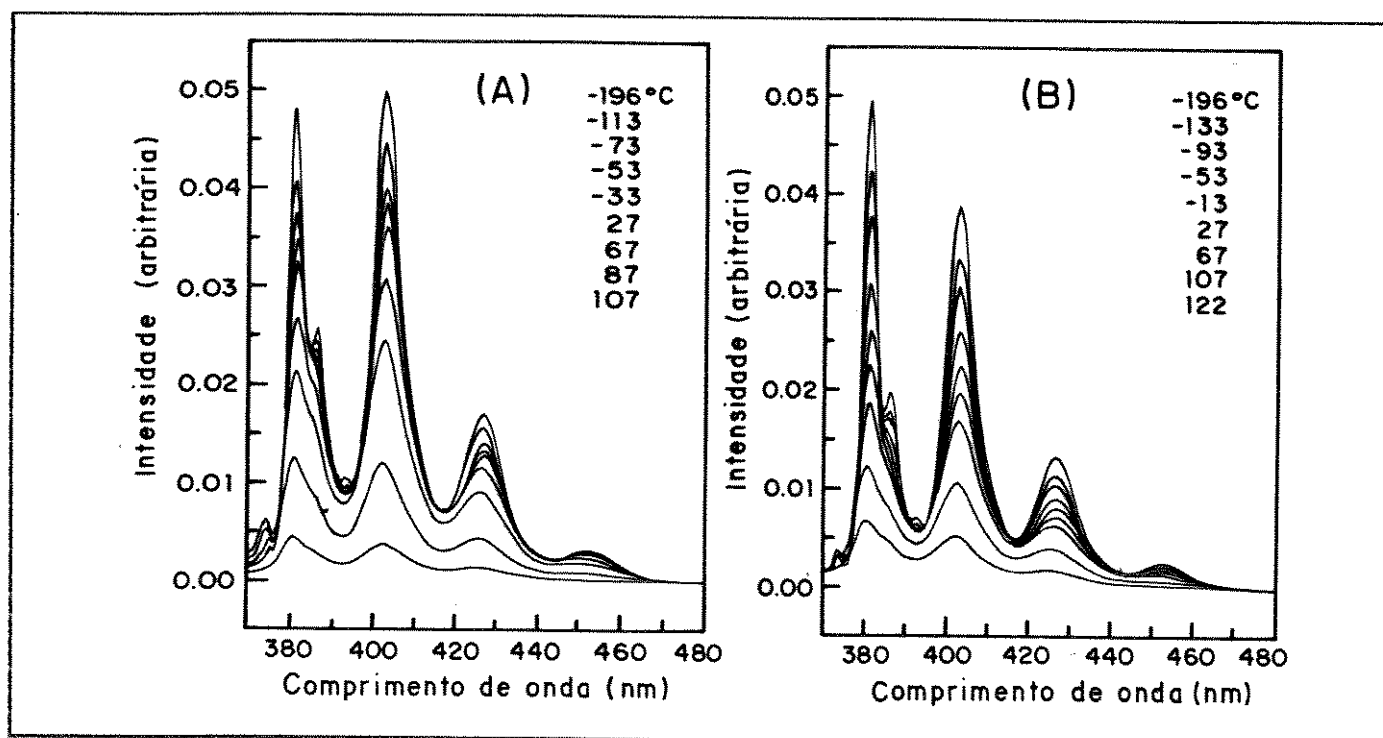


Figura 3.17. Espectros de emissão de fluorescência de antraceno sorvido em polietileno, a partir de solução  $10^{-3}$  M, em xileno, a temperatura ambiente, durante 70 h. (A) PEBD; (B) PEAD.

$-30^{\circ}\text{C}$ , e coincide com o valor da temperatura de transição vítrea do polietileno ( $T_g \approx -40^{\circ}\text{C}$  [4]).

Esse resultado indica que acima de  $T_g$  não há mais distinção entre os diversos sítios de localização da sonda na matriz devido, justamente, a mobilidade das cadeias poliméricas acima de  $T_g$ , corroborando com a atribuição de sítios flexíveis e rígidos feita anteriormente.

A perda da resolução vibrônica associada ao alargamento das bandas a temperaturas superiores a  $T_g$  é uma evidência de que as moléculas de antraceno estão localizadas em domínios predominantemente amorfos da matriz de polietileno. Resultados semelhantes foram obtidos anteriormente através de estudos envolvendo processos de relaxação de polietileno empregando espectroscopia de fluorescência [94].

Os espectros eletrônicos de fluorescência dessas amostras após recozimento (fig. 3.18), apresentaram uma intensificação da banda 0,0, indicando diluição da sonda na matriz sem, no entanto, provocar mudança na entalpia de fusão e, portanto, no grau de cristalinidade

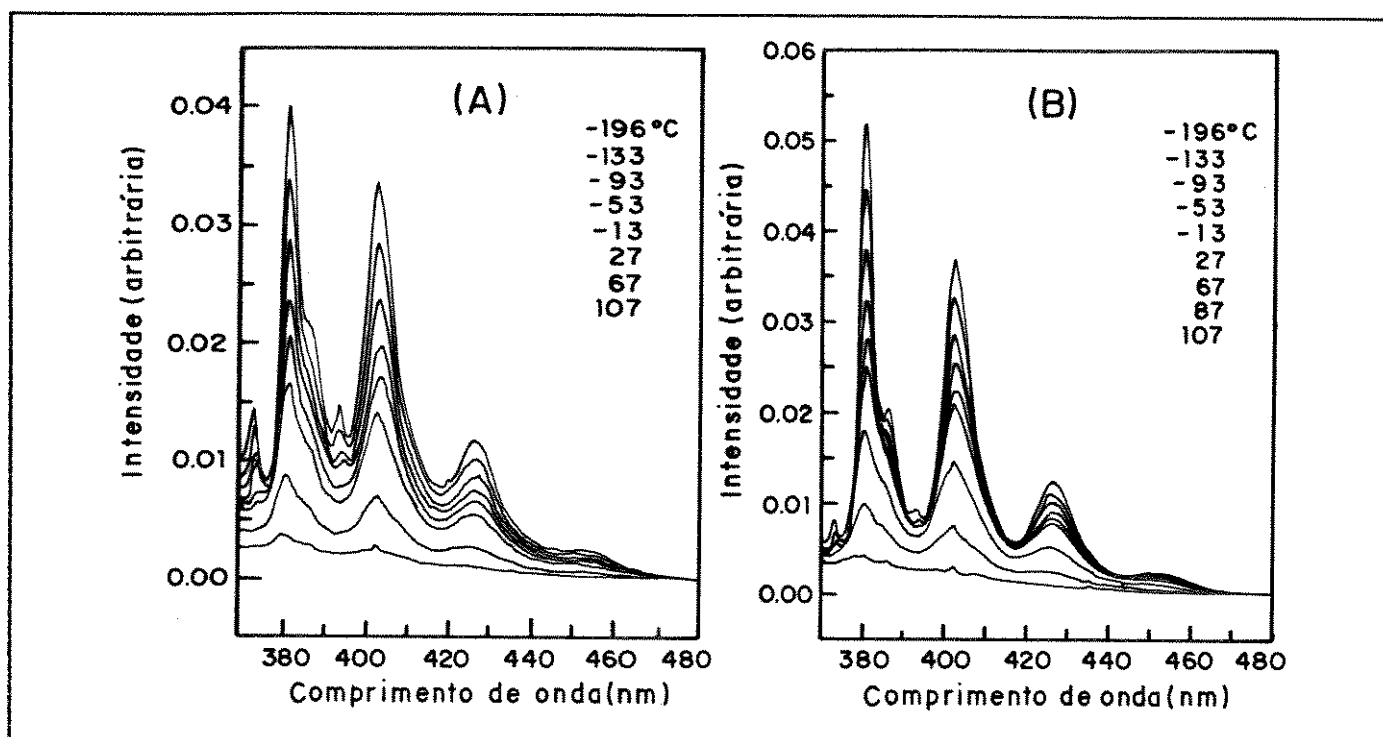


Figura 3.18. Espectros de fluorescência de antraceno sorvido em polietileno, a partir de solução  $10^{-3}$  M, em xileno, a temperatura ambiente, durante 70 h, submetido a recozimento: (A) a  $107^{\circ}\text{C}$ , PEBD; (B) a  $122^{\circ}\text{C}$ , PEAD.

(tabela 3.3). Assim, a intensificação do pico a 380 nm, dos espectros obtidos a  $-196^{\circ}\text{C}$ , possivelmente está associada ao fato das moléculas sonda se redistribuírem na matriz durante o recozimento, aumentando a quantidade relativa de moléculas situadas nos sítios mais rígidos e, portanto, de acesso mais difícil por simples intumescimento.

Este aumento da concentração relativa de antraceno nos sítios mais rígidos provavelmente é responsável pela ausência da resolução vibrônica no espectro da amostra de PEBD submetida ao recozimento a  $T = 107^{\circ}\text{C}$ ,  $T = T_f$  (fig. 3.18, A) e redução do desdobramento da amostra de PEAD após o recozimento a  $T = 122^{\circ}\text{C}$ ,  $T < T_f$ <sup>2</sup> (fig. 3.18, B). Com o aumento da concentração relativa de antraceno nestes sítios mais rígidos, não ocorre mais o efeito Shpolskii, que é justamente indicativo da molécula no estado isolado.

<sup>2</sup> não foi efetuada a medida do espectro eletrônico de fluorescência a  $T = T_f$  por limitação do aparelho.

A presença ou não do pico da banda 0,0 a 380 nm nos espectros de emissão de fluorescência do antraceno depositado em polietileno possivelmente está associada a um processo de transferência de energia vibracional das moléculas de antraceno para a matriz de polietileno: sendo a banda 0,0 aquela de maior energia no espectro de emissão, é possível que, por acoplamento com os níveis vibracionais da matriz, parte da sua energia seja transferida para a matriz e o restante seja redistribuído entre as demais transições vibrônicas do espectro do antraceno, produzindo seu desaparecimento ou uma redução na sua intensidade relativa. Por exemplo, a banda 0,0 ( $26233\text{ cm}^{-1}$ ) pode ser desmembrada em  $1440\text{ cm}^{-1}$  (deformação do grupo metileno, -GG-, no polietileno [95]) e  $24793\text{ cm}^{-1}$  (transição 0,1 do espectro de emissão do antraceno, tabela 3.1).

Tomando por base esse modelo, essa transferência de energia do antraceno para a matriz de polietileno mostrou-se mais eficiente quando a matriz é PEBD, pois a banda 0,0 só aparece nas amostras com envelhecimento de 28 dias. Ou seja, a matriz de PEBD cujas cadeias poliméricas são ramificadas parecem favorecer o processo de transferência de energia. Considerando-se que o antraceno [86] e a cadeia planar (-TTT-) da fase cristalina do polietileno [95] pertencem ao mesmo grupo pontual ( $D_{2h}$ ) pode-se inferir que as moléculas de antraceno situadas em região de cadeias mais ordenadas (interfase amorfo/cristalino) são impedidas de desenvolver um processo de relaxação vibracional, pois encontram-se em situação semelhante àquela das moléculas de soluto incorporadas na rede cristalina do solvente (efeito Shpolskii).

Conseqüentemente, a emissão da banda 0,0 das amostras de PEAD é bastante pronunciada, enquanto que no PEBD, onde há perda da simetria devido às ramificações, ocorre predominância do processo de relaxação por acoplamento vibracional.

A definição do pico de maior energia do dublete ocorre mais rapidamente nas amostras de PEAD (com 7 dias de envelhecimento) do que nas amostras de PEBD (com 28 dias de envelhecimento). Se esse pico a 380 nm corresponde à emissão das moléculas de antraceno situadas mais próximas aos cristalitos, esse resultado indica que as moléculas de antraceno percorrem uma distância menor em direção ao interior do



filme de PEAD para atingirem uma região de maior cristalinidade que no filme de PEBD. Ou seja, a espessura da camada amorfa na superfície do filme de PEAD deve ser bem menor do que no filme de PEBD, em decorrência da própria diferença de grau de cristalinidade entre as amostras: o grau de cristalinidade do PEAD é de 0.91, enquanto que do PEBD é de 0.59 (tabela 2.1), o que também foi observado por espectroscopia na região do infravermelho, bem como devido às diferentes condições de processamento dos filmes.

Os resultados obtidos indicam que a superfície de filmes de polietileno obtidos por sopro é essencialmente amorfa (fig. 3.19), sendo que a espessura dessa camada amorfa para filmes de PEAD é menor do que para filmes de PEBD. Entre o interior do filme (formado principalmente por esferulitos) e a superfície, possivelmente há uma região trans-cristalina, constituída por lamelas dispostas perpendicularmente à superfície devido a nucleação muito próxima dos esferulitos provocada pelo resfriamento da superfície do polietileno durante o sopro [96].

Assim, os sítios rígidos experimentados pela sonda (antraceno) durante sua difusão para o interior do filme provavelmente são os sítios localizados na interface amorfa-cristalina da região trans-cristalina, mais próxima da superfície e, portanto, mais acessível à sonda.

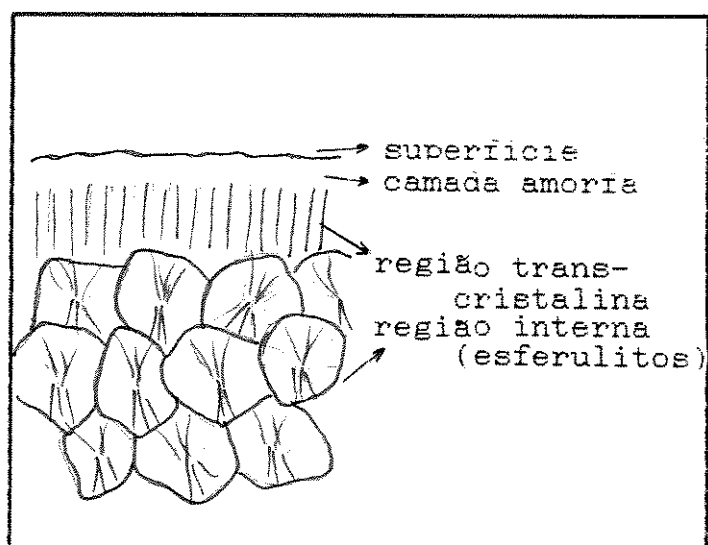


Figura 3.19. Representação esquemática da estrutura de filmes de polietileno obtidos por sopro.

### 3.2. Supressão da emissão de fluorescência do An nas amostras de An-PEBD.

Foram efetuados experimentos de supressão de emissão com o objetivo de investigar se a deposição do antraceno se restringe à superfície ou se há difusão das moléculas de antraceno através da sub-superfície do filme, uma vez que o processo de supressão de energia começa a atuar somente a uma distância mínima entre o doador (D) e o receptor de energia (R), permitindo um monitoramento da distribuição de distância entre D e R [41].

#### **3.2.1. Processo de supressão em solução.**

A supressão da emissão de fluorescência do antraceno pode ser efetuada pela forma neutra do alaranjado de acridina em soluções diluídas (fig. 3.20). Na obtenção desses espectros foi empregado metanol saturado com NaOH como solvente a fim de se induzir o deslocamento do equilíbrio químico de dissociação do alaranjado de acridina da forma catiônica monovalente ( $\lambda_{\text{máx.}} = 490 \text{ nm}$ ) para a forma neutra ( $\lambda_{\text{máx.}} = 430 \text{ nm}$ ) [97], produzindo o deslocamento do espectro de absorção para comprimento de onda menor.

Este deslocamento no espectro eletrônico de absorção resulta num aumento considerável da sobreposição entre a banda de absorção do alaranjado de acridina e algumas bandas vibrônicas do espectro eletrônico de fluorescência do antraceno. Além disso, pela disposição dos espectros pode-se excitar as moléculas de antraceno em 340nm com um mínimo de excitação do alaranjado de acridina (fig. 3.20).

A partir da razão da intensidade da banda de emissão do antraceno na ausência do supressor ( $I_0$ ) pela intensidade da mesma banda na presença do supressor ( $I_a$ ) em função da concentração do supressor (alaranjado de acridina) pode-se construir o gráfico de Stern-Volmer para o processo de supressão de energia do antraceno pelo alaranjado de acridina (fig. 3.21), que mostra um desvio da linearidade para concentrações  $> 8 \times 10^{-5} \text{ M}$  do supressor.

O desvio da linearidade pode ser explicado pela contribuição de

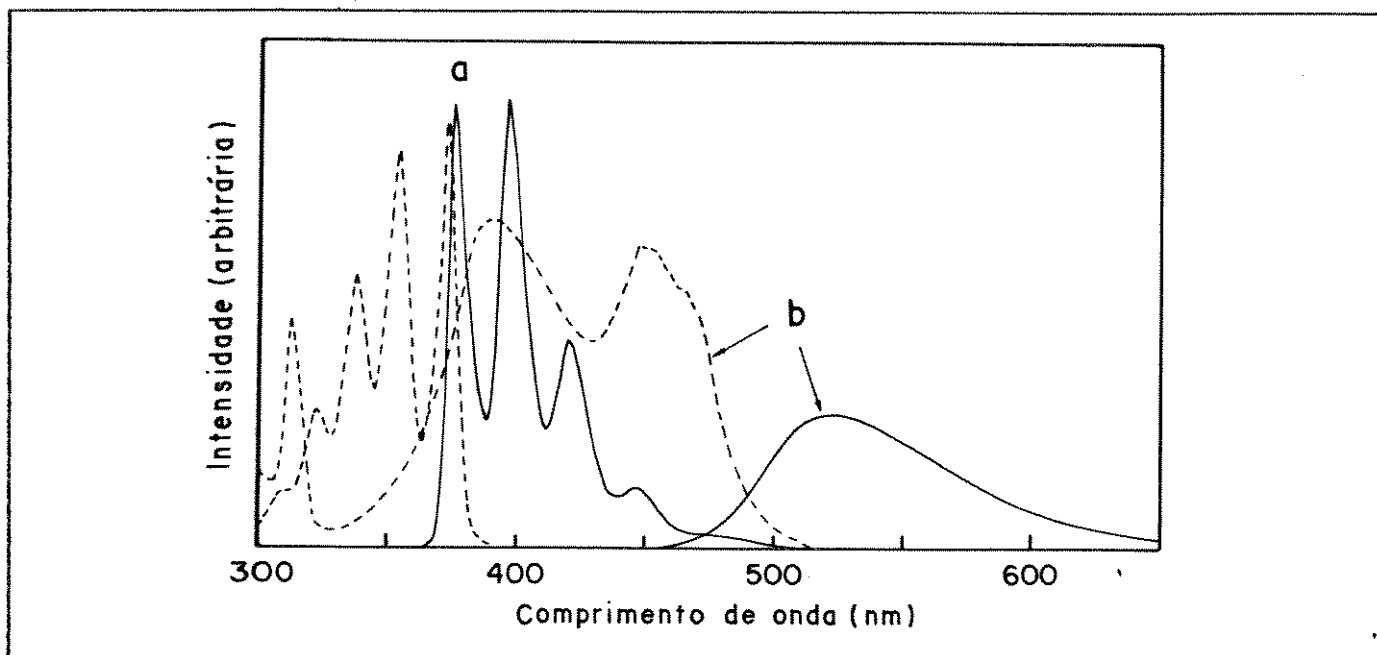


Figura 3.20. Espectros eletrônicos de emissão (—) e de excitação (- -) de: (a) antraceno ( $1 \times 10^{-5}$  M); (b) alaranjado de acridina ( $6 \times 10^{-5}$  M). Solvente: metanol saturado com hidróxido de sódio.

quatro mecanismos possíveis: 1) transferência de energia radiativa, onde a emissão de fluorescência do antraceno é absorvida pelo alaranjado de acridina, também chamado de mecanismo *trivial*; 2) transferência de energia do tipo dipolo-dipolo do antraceno no estado eletrônico excitado para o alaranjado de acridina; 3) formação de agregado no estado eletrônico fundamental entre antraceno e alaranjado de acridina; e 4) agregação do supressor, que reduz a sua concentração em solução.

Algumas considerações podem ser feitas a partir dos resultados experimentais, que permitem avaliar a probabilidade de cada um dos processos acima.

1) transferência de energia radiativa: conforme mostrado no item 1.3.1, esse processo de transferência de energia envolve a emissão de um fóton pelo doador e a subsequente absorção desse fóton pelo receptor. Isto exige que haja uma forte superposição entre os espectros eletrônicos de fluorescência do doador e de absorção do receptor.

A redução na intensidade da emissão do antraceno aumenta com o comprimento de onda considerado (fig. 3.22) devido a grande super-

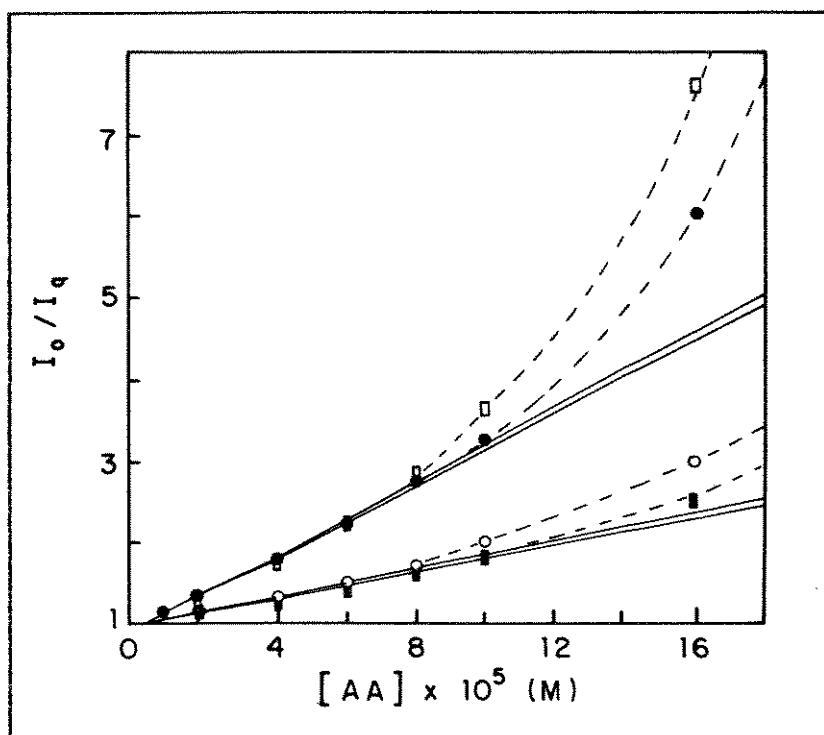


Figura 3.21. Gráfico de Stern-Volmer para o sistema antraceno e alaranjado de acridina (AA).  $I_0 / I_a$  foi obtido da intensidade da banda a: (□) 402 nm; (■) 380 nm; (○) 402/380; (●) área total do espectro.

posição com o espectro de excitação do alaranjado de acridina, cuja intensidade da banda de excitação cresce nessa mesma direção (fig. 3.20), sugerindo a possibilidade de ocorrer transferência radiativa.

Assim, o desvio da linearidade do gráfico de Stern-Volmer (fig. 3.21) para concentrações elevadas de supressor deve ter uma grande contribuição do efeito de transferência de energia radiativa provocado pelo aumento da concentração de alaranjado de acridina e, portanto, pelo aumento da absorvância.

O efeito da transferência radiativa pode ser estimado a partir do aumento na absorvância provocado pela adição de alaranjado de acridina na região de comprimento de onda de emissão de fluorescência do antraceno. Avaliou-se a contribuição desse efeito colocando-se uma

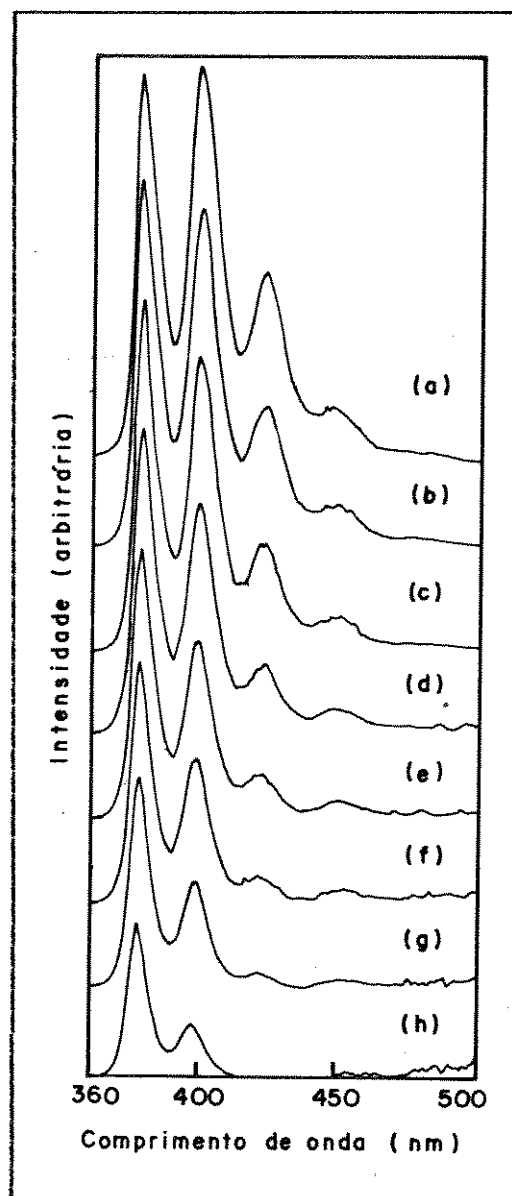


Figura 3.22. Espectros de fluorescência de antraceno-alaranjado de acridina (AA), em metanol.  $[AA] \times 10^5$  M: (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 4; (e) 6; (f) 8; (g) 10; (h) 16.

cubeta contendo solução de alaranjado de acridina no caminho óptico entre a cubeta contendo solução de antraceno e o detector do fluorímetro, ou seja, como um filtro de detecção. Observou-se uma redução progressiva nas intensidades das bandas de emissão de fluorescência do antraceno (tabela 3.4), evidenciando que o processo de transferência de energia radiativa do antraceno para o alaranjado de acridina é importante.

Tabela 3.4. Avaliação do efeito de filtro do alaranjado de acridina.

$\lambda_{em}$ do antraceno (nm)	redução na intensidade do $\lambda_{em}$ (%) <sup>(a)</sup>
380	29
402	54
424	76

(a)  $[AA] = 3 \times 10^{-5}$  M.

2) transferência de energia do tipo dipolo-dipolo: conforme mostrado no item 1.3.1, os processos não-radiativos de transferência de energia por interações do tipo dipolo-dipolo podem ocorrer via um mecanismo dinâmico (colisional), dependente da concentração de supressor (no caso, o alaranjado de acridina) e da viscosidade do meio, ou via um mecanismo estático (do tipo de Förster), independente da viscosidade.

Para concentrações mais elevadas de supressor ( $[AA] > 8 \times 10^{-5}$  M), a transferência de energia dipolo-dipolo do antraceno (doador) para o alaranjado de acridina (receptor) também pode torna-se importante, devido à grande superposição espectral entre o espectro de emissão do antraceno e o espectro de excitação do alaranjado de acridina (fig. 3.20). Isto pode favorecer a transferência de energia dipolo-dipolo uma vez que a constante de velocidade para esse processo depende da sobreposição espectral entre doador e receptor, como mostrado no item 1.3.1, eq. I.5.

Outro fator que determina a eficiência do processo de transferência de energia dipolo-dipolo é a viscosidade do solvente, que deve ser suficientemente alta para que a difusão molecular seja pequena

quando comparada com  $R_0$ , durante o tempo de vida de fluorescência do doador. Como exemplo, cite-se a transferência de energia entre pireno (doador) e alaranjado de acridina (receptor), em etileno glicol, onde a elevada viscosidade do solvente dificulta a difusão molecular das espécies, fazendo com que a transferência de energia seja do tipo Förster [98].

É possível se estimar a contribuição dos processos dinâmico e estático para o sistema investigado relacionando-se a constante de supressão de Stern-Volmer,  $K_S$  (obtida a partir do gráfico de Stern-Volmer), com as constantes de velocidades individuais, a partir da seguinte expressão [99]:

$$k_{dif} + k_{DR} = K_S k_f \quad (3.3)$$

onde  $k_{dif}$  e  $k_{DR}$  são as constantes de velocidade para os processos de transferência de energia colisional e dipolo-dipolo, respectivamente; e  $k_f$  é a constante de velocidade de decaimento de fluorescência do doador, sendo igual a  $1/\tau_0\Phi_f$  ( $\tau_0$  = tempo de vida de fluorescência natural; e  $\Phi_f$  = rendimento quântico de fluorescência) [99].

No caso do antraceno em metanol,  $\tau_0 = 12,5$  ns [41] e  $\Phi_f = 0,27$  [100], o que fornece um  $k_f \approx 3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Sendo  $K_S = 3,9 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}$  (tabela 3.5), para o sistema antraceno - alaranjado de acridina / metanol, segundo a equação (3.3) tem-se que  $k_{dif} + k_{DR} = 1,17 \times 10^{21}$ .

A partir da viscosidade do metanol pode-se calcular  $k_{dif}$  de acordo com a equação abaixo:

$$k_{dif} = 8RT / 3\eta \quad (3.4)$$

que fornece um valor para  $k_{dif} = 1,21 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , para  $T = 298 \text{ K}$ ; ou seja,  $\approx 0 \%$  da somatória de  $k_{dif}$  e  $k_{DR}$ . Esse resultado, aliado à baixa concentração de supressor empregada nos experimentos ( $1$  a  $16 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) que favorece a transferência de energia radiativa [41], indica que o mecanismo de transferência de energia radiativa é o processo dominante para a desativação do antraceno no estado eletrônico singlete excitado pelo alaranjado de acridina.

3) Transferência de energia por formação de complexos doador-receptor: esse tipo de processo exige a presença de um complexo doador - receptor (antraceno - alaranjado de acridina) no estado eletrônico fundamental.

Pode-se verificar a ocorrência do processo de transferência de energia pela formação de complexo doador-receptor no estado eletrônico fundamental através da espectroscopia eletrônica de absorção. Aplicando-se a lei de Beer-Lambert para a faixa de concentração investigada (fig. 3.23), observa-se que não há indicativo de formação de agregado entre doador e receptor. Portanto, o terceiro mecanismo proposto para o desvio da linearidade não deve ter contribuição significativa neste sistema.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que o mecanismo mais provável para a transferência de energia do antraceno para o alaranjado de acridina em metanol básico é o radiativo. diferentemente do sistema pireno / alaranjado de acridina em etileno glicol [98], onde a elevada viscosidade do meio e a reduzida absorção do receptor na região de emissão do doador favorecem a participação do mecanismo de transferência de energia não-radiativo.

A inclinação das curvas da fig. 3.21, que é igual a  $k_{ST}$  para esse sistema, depende da banda vibrônica do espectro de emissão de fluorescência do antraceno que é considerada no cálculo de intensidade relativa  $I_0/I_a$ , ou seja, o valor da constante de supressão de Stern-Volmer depende da banda vibrônica analisada (tabela 3.5).

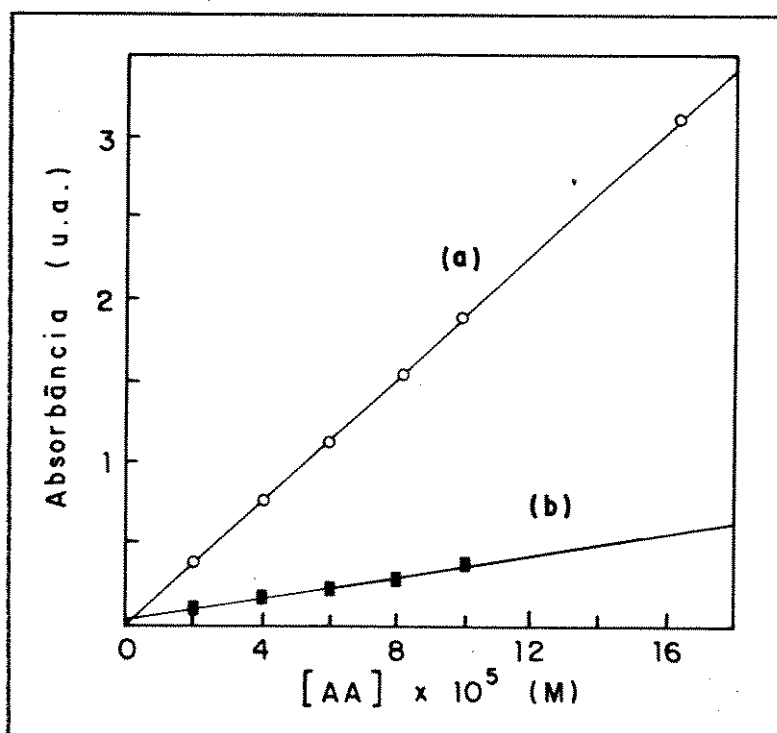


Figura 3.23. Lei de Beer-Lambert para o sistema antraceno ( $1 \times 10^{-5}$  M) e alaranjado de acridina, em metanol, para absorbância a: (a) 430 nm (AA); (b) 375 nm (An).

Tabela 3.5. Constantes de velocidade (  $K_s$  ) para o processo de supressão da emissão do antraceno pelo alaranjado de acridina. Solvente: metanol saturado com hidróxido de sódio.  $[An] = 1 \times 10^{-5}$  M.

$\lambda$ (nm) considerado no cálculo de $I_0 / I_a$	$K_s \times 10^{-12}$ ( $M^{-1}$ )(a)
402	3.9
380	1.5
402/380	1.5
área total	3.8

(a) para  $\tau_{An} \approx 5.7$  ns [34].

Este comportamento está associado ao efeito de filtro provocado pelo alaranjado de acridina e, que por sua vez depende da sobreposição dos espectros, que não é a mesma para toda a faixa de comprimentos de onda. No caso de haver transferência de energia, o que deveria ser observado seria uma redução global da intensidade do espectro de emissão do antraceno, i.e., um mesmo percentual para todas as bandas vibrônicas, se a superposição fosse igual para toda a faixa de comprimentos de onda.

A constante de supressão obtida a partir da intensidade da banda vibrônica a 402 nm é semelhante àquela obtida a partir da área integrada do espectro de emissão de fluorescência (tabela 3.5) e, portanto, deve corresponder à supressão da emissão do antraceno pelo alaranjado de acridina. Desta forma, a intensidade da banda vibrônica a 402 nm foi adotada como referência para se investigar o processo de supressão das amostras de An-PEBD por moléculas de alaranjado de acridina em solução.

### 3.2.2. Processo de supressão nos sistemas heterogêneos An-PEBD.

Os experimentos de supressão da emissão das amostras de An-PEBD pelo alaranjado de acridina foram efetuados com solução aquosa do supressor e não metanólica, uma vez que o metanol possibilitou extração



parcial das moléculas de antraceno depositadas nas amostras de An - PEBD durante o período de tempo que as mesmas permaneceram na solução de supressor. Empregando água como solvente, a fração de antraceno extraída pela solução de supressor foi menor que 1 % da concentração total de antraceno nas amostras, podendo ser desprezada.

O processo de supressão da emissão do antraceno pelo alaranjado de acridina é aparentemente  $\approx 30\%$  mais eficiente se as moléculas de antraceno estão depositadas na superfície do PEBD do que em solução homogênea (tabela 3.6). Este comportamento possivelmente está associado ao fato do mecanismo de supressão no sistema homogêneo (p.e., solução metanólica de antraceno / alaranjado de acridina saturada com NaOH) ser diferente daquele observado em sistema heterogêneo (An-PEBD / solução aquosa de alaranjado de acridina,  $3.0 \times 10^{-2}$  M NaOH).

**Tabela 3.6.** Fração (f) de antraceno suprimido<sup>(a)</sup> pelo alaranjado de acridina em solução aquosa ( $[AA] = 6 \times 10^{-5}$  M,  $3.0 \times 10^{-2}$  M NaOH) para as amostras de An-PEBD<sup>(b)</sup>.

tempo de deposição (h)	f 1 dia <sup>(c)</sup>	f 55 dias
1	0.73	0.61
4	0.73	0.63
8	0.78	0.63

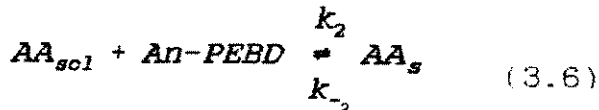
(a) f = redução na intensidade da banda a 402 nm ( $I_0$ ) provocada pela presença do supressor ( $I_s$ );

(b) f para solução homogênea = 0.55;

(c) tempo de envelhecimento das amostras.

No sistema homogêneo (solução de An e AA, não-viscosa), o mecanismo principal de supressão é o processo radiativo. No entanto, o mecanismo de supressão no sistema heterogêneo envolve também reações de adsorção das moléculas de alaranjado de acridina na superfície das amostras de An-PEBD. O processo de adsorção pode explicar a presença da banda do espectro eletrônico de absorção a 430 nm para as amostras que ficaram por 3 horas em contato com solução aquosa de alaranjado de acridina (fig. 3.24).

As reações de adsorção podem ser descritas como segue



onde:  $AA_{sol}$  são as moléculas de alaranjado de acridina em solução;  $AA_{ads}$  são as moléculas de alaranjado de acridina adsorvidas nos sítios de adsorção do PEBD localizados além da distância característica mínima para o processo de supressão;  $AA_s$  são as moléculas de alaranjado de acridina adsorvidas nos sítios de supressão do polímero. A concentração de  $AA_{ads}$  e  $AA_s$  pode ser descrita em número de moles de moléculas / área superficial.

A concentração de moléculas de alaranjado de acridina nos sítios de supressão  $[AA]_s$  pode ser obtida a partir das equações (3.5) e (3.6) em condições de equilíbrio, e a concentração total de alaranjado de acridina pode ser descrita por

$$[AA]_0 = [AA]_{sol} + [AA]_{ads} + [AA]_s \quad (3.7)$$

onde:  $[AA]_0$  é a concentração inicial de alaranjado de acridina e  $[AA]_{sol}$  é a concentração de alaranjado de acridina que permanece em solução.

Em condições de equilíbrio, é possível se deduzir a equação (3.8) para a concentração de  $[AA]_s$ , i.e., a concentração de moléculas

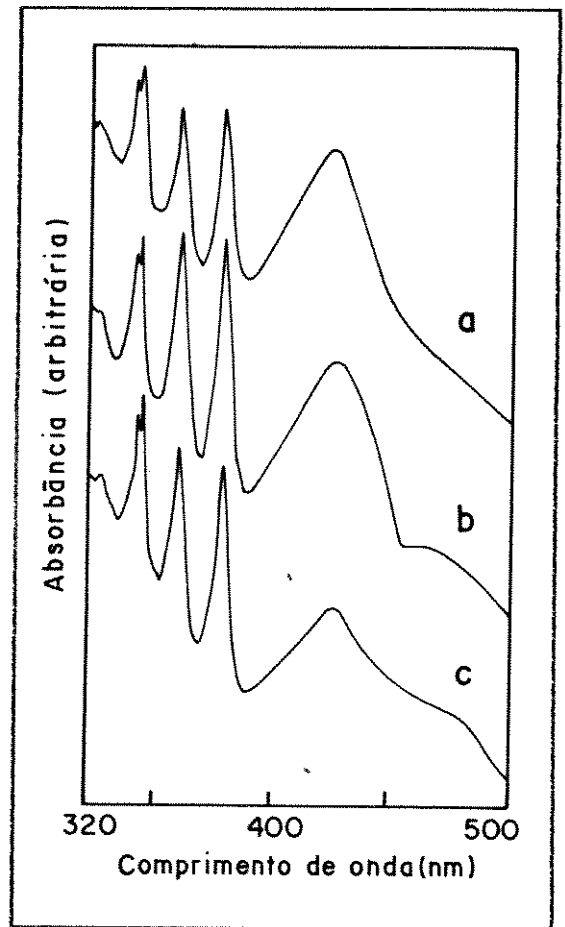


Figura 3.24. Espectros eletrônicos de absorção de amostras de An-PEBD após 3 h de contato com solução de alaranjado de acridina. Tempo de deposição de antraceno no PEBD: (a) 1 h; (b) 4 h; (c) 8 h.

de alaranjado de acridina adsorvidas nos sítios de supressão na superfície das amostras

$$[AA]_s = \frac{K_2 [AA]_0 [An-PEBD]}{1 + K_1 [PEBD] + K_2 [An-PEBD]} \quad (3.8)$$

onde:  $K_2 = k_2 / k_{-2}$  ;  $K_1 = k_1 / k_{-1}$  ;  $[An-PEBD]$  é a concentração de antraceno depositado no PEBD;  $[PEBD]$  são os sítios de adsorção do PEBD sem antraceno. A partir da equação (3.8), obtém-se que a concentração de moléculas de alaranjado de acridina adsorvidas que suprimem a emissão do antraceno  $[AA]_s$  depende: da concentração inicial de alaranjado de acridina  $[AA]_0$  , e da área superficial do polímero.

Uma vez que as condições de supressão foram mantidas constantes (concentração inicial de alaranjado de acridina  $[AA]_0$  , área superficial do polímero, temperatura e tempo de contato entre os filmes de An-PEBD e a solução de supressor), pode-se concluir, a partir da equação (3.8), que a concentração de supressor adsorvido depende unicamente da concentração dos sítios de supressão  $[An-PEBD]$  para as diversas amostras.

Por outro lado, a concentração de sítios de supressão  $[An-PEBD]$  é uma função da área superficial do PEBD e da concentração de antraceno depositado na superfície, que por sua vez depende do tempo de deposição no limite de formação da monocamada.

De acordo com a tabela 3.6, a fração de antraceno suprimido (f) não depende do tempo de deposição do antraceno no PEBD, o que sugere que a concentração de antraceno depositado também é constante, ou seja, não depende do tempo de deposição, nos tempos de deposição utilizados. Uma vez que a concentração de antraceno das amostras permanece constante durante os experimentos, a mesma condição se aplica para a concentração dos sítios de supressão  $[An-PEBD]$  e para a concentração de alaranjado de acridina adsorvido nos sítios de supressão  $[AA]_s$  .

Se ocorresse difusão do antraceno para o interior do filme de PEBD durante a deposição, os tempos de deposição mais longos deveriam mostrar uma fração menor de antraceno suprimido (f), uma vez que a distância doador-receptor haveria excedido o valor do raio característico  $R_0$ . Portanto, este resultado mostra que a deposição das molé-

culas de antraceno no PEBD ocorre somente na superfície do filme (adsorção) e a difusão das mesmas para o interior do filme não ocorre como no caso da sorção a partir de solução, pelo menos para os tempos de deposição estudados.

Essa difusão para o interior das amostras somente ocorre após o envelhecimento das mesmas, quando se observa uma redução na fração de antraceno suprimido (tabela 3.6). No caso da sorção a partir de solução, a difusão das moléculas para o interior da amostra irá ocorrer no caso do solvente intumescer o polímero [8, 101].

Durante os experimentos de supressão das amostras de PEBD foi observado que quando as mesmas eram colocadas em contato com a solução de supressor uma fração grande da emissão do antraceno ( $\approx 40\%$ ) era imediatamente suprimida ( $t_0$ ). Um sinal de emissão estacionário do sistema era atingido somente 3 horas depois, o que foi considerada condição de equilíbrio.

Este comportamento pode ser explicado por dois processos distintos: i) para  $t < 3$  horas, as moléculas do supressor estão na solução, e a redução instantânea na intensidade da emissão que se observa deve estar associada ao efeito de filtro do receptor relacionado com a transferência de energia radiativa; e ii) para  $t \geq 3$  horas, completa-se o processo de equilíbrio de adsorção das moléculas do supressor na superfície do PEBD. Neste momento, a condição de equilíbrio foi atingida e o processo de supressão pelo mecanismo estático se torna atuante.

Como a redução inicial na intensidade da emissão do antraceno está associada à transferência de energia radiativa (processo *trivial*), a maior eficiência deste sistema sobre o sistema de solução (tabela 3.6) é atribuída à adsorção das moléculas de supressor na superfície da amostra, que acrescenta ao sistema heterogêneo mais um mecanismo de supressão (estático).

Devido ao tempo de vida de emissão do doador ser reduzido ( $\tau_{an} \approx 5,7$  ns) [34], as moléculas do supressor devem estar próximas do doador no momento do processo de excitação. Em condições de equilíbrio, as moléculas de antraceno e de alaranjado de acridina adsorvidas no PEBD devem estar dentro do raio característico  $R_0$ , uma vez que neste caso o mecanismo de supressão estático é controlado pela

formação de complexos de contato estáveis no estado eletrônico fundamental.

No sistema An-PEBD / alaranjado de acridina em solução, bem como em outros sistemas heterogêneos (micelas [45-47], látexes poliméricos [43, 44], polieletrólitos [48]) um dos fatores mais importantes no controle da eficiência do processo de supressão é a interação entre o suporte do doador (a fase que contém o doador, p.e. micela, látex polimérico) e o supressor [44, 45]. Uma vez que o alaranjado de acridina é um composto polar [97] e as superfícies do PEBD e An-PEBD são regiões apolares, as forças de interação entre as moléculas de doador e receptor devem ser forças fracas, do tipo de dispersão ou dipolo-dipolo induzido. Entretanto, mesmo neste caso, estas forças são intensas o suficiente para estabilizar o complexo doador-receptor no estado eletrônico fundamental, dando lugar ao processo de supressão estático.

### 3.3. Determinação da área superficial de filmes poliméricos.

#### 3.3.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD).

Uma vez que ficou comprovado através do experimento de supressão de emissão que as moléculas de antraceno estão adsorvidas na superfície das amostras de PEBD, é preciso agora que se saiba quando ocorre a formação de uma monocamada de moléculas de antraceno adsorvidas, para que se possa estimar a área ocupada por essas moléculas e, portanto, a área superficial dos filmes de polietileno.

Os espectros eletrônicos de fluorescência das amostras de An-PEBD mostram uma diminuição na intensidade relativa da banda 0-0 com o aumento do tempo de deposição. Considerando-se a razão das intensidades das bandas a 380 e 402 nm para os diversos tempos de deposição (fig. 3.25), pode-se notar que para tempos  $\geq 1$  h há uma mudança na inclinação da curva que possivelmente está associada ao crescimento de cristais de antraceno na superfície do PEBD, o que acarreta num aumento na eficiência do processo de auto-absorção e, conseqüentemente, uma redução da razão  $I_{380} / I_{402}$ .

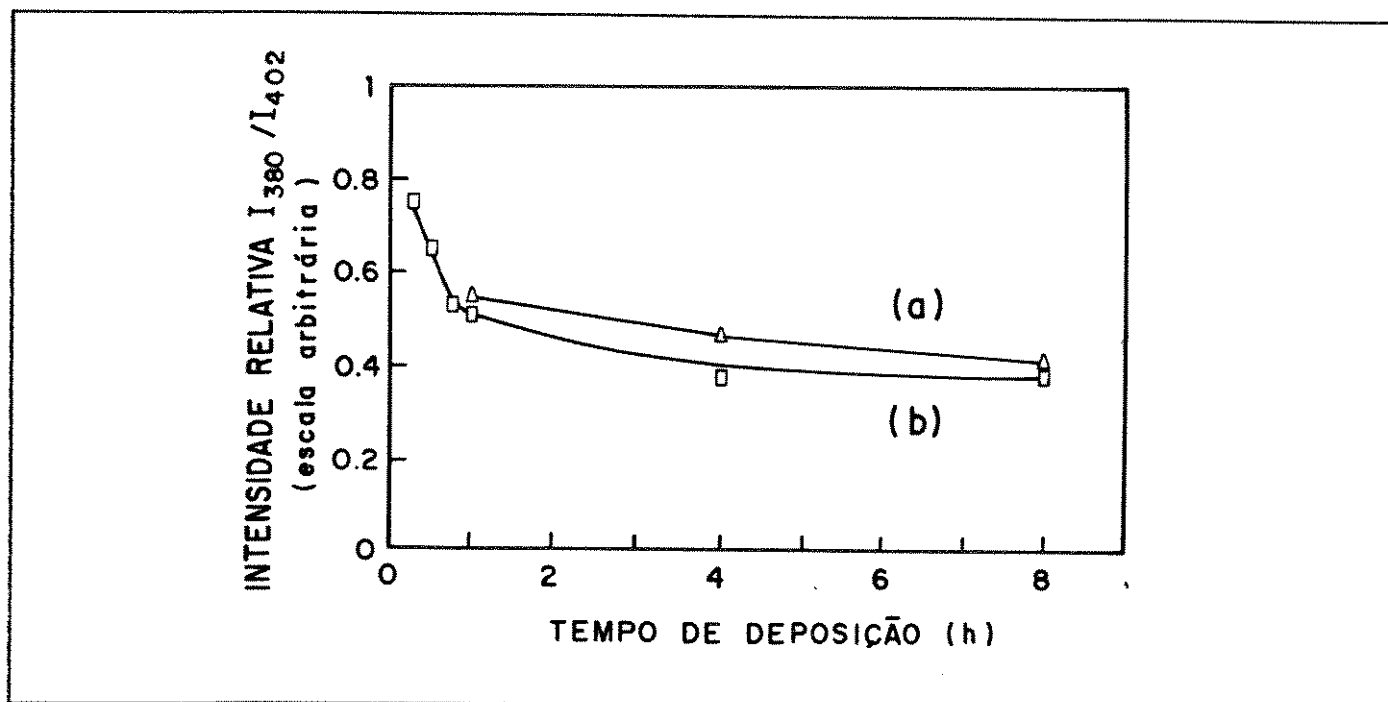


Figura 3.25. Razão da intensidade das bandas a 380 e 402 nm em função do tempo de deposição para as amostras de An-PEBD: (a) lavadas exaustivamente com metanol; (b) não-lavadas.

A formação de cristais de antraceno sobre a superfície das amostras de An-PEBD foi confirmada por microscopia ótica de fluorescência (fig. 3.3) e por difração de raios-X (fig. 3.4) para as amostras com tempos mais longos de deposição (4 e 8 h).

Conforme comentado no item 3.1, a auto-absorção da emissão indica um aumento na concentração local de antraceno. Porém, como o número de moles de antraceno adsorvido nas amostras de PEBD é praticamente constante para os tempos de deposição  $\geq 1$  h (tabela 3.7), esse aumento na concentração local de antraceno possivelmente está relacionado com amostras cujas superfícies apresentam uma densidade maior de defeitos, que por induzirem adsorção preferencial do antraceno resultam numa localização das moléculas nestes pontos, acarretando em auto-absorção.

A partir do perfil da curva para a isoterma de adsorção do antraceno em PEBD (fig. 3.26, a) pode-se classificá-la como sendo do tipo D, uma variação da isoterma de Langmuir, que é característica de sistemas onde há agregação do corante [102]. Confrontando a isoterma de adsorção para a deposição em PEBD das amostras lavadas exaustivamente com metanol (fig. 3.26, b) com aquelas não-lavadas (ou seja,

Tabela 3.7. Quantificação do antraceno depositado por unidade geométrica de área de PEBD. Temperatura de deposição =  $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ .

tempo de deposição (h)	núm. moles de An / $\text{cm}^2$ de PEBD (amostras lavadas) $\times 10^9$	núm. moles de An / $\text{cm}^2$ de PEBD (am. não-lavadas) $\times 10^9$
0.5	$(4.47 \pm 0.38)$	$(4.47 \pm 0.38)$
1.0	$(6.30 \pm 0.75)$	$(10.60 \pm 0.60)$
4.0	$(8.95 \pm 1.60)$	$(33.50 \pm 1.70)$
8.0	$(6.65 \pm 1.85)$	$(47.70 \pm 3.85)$

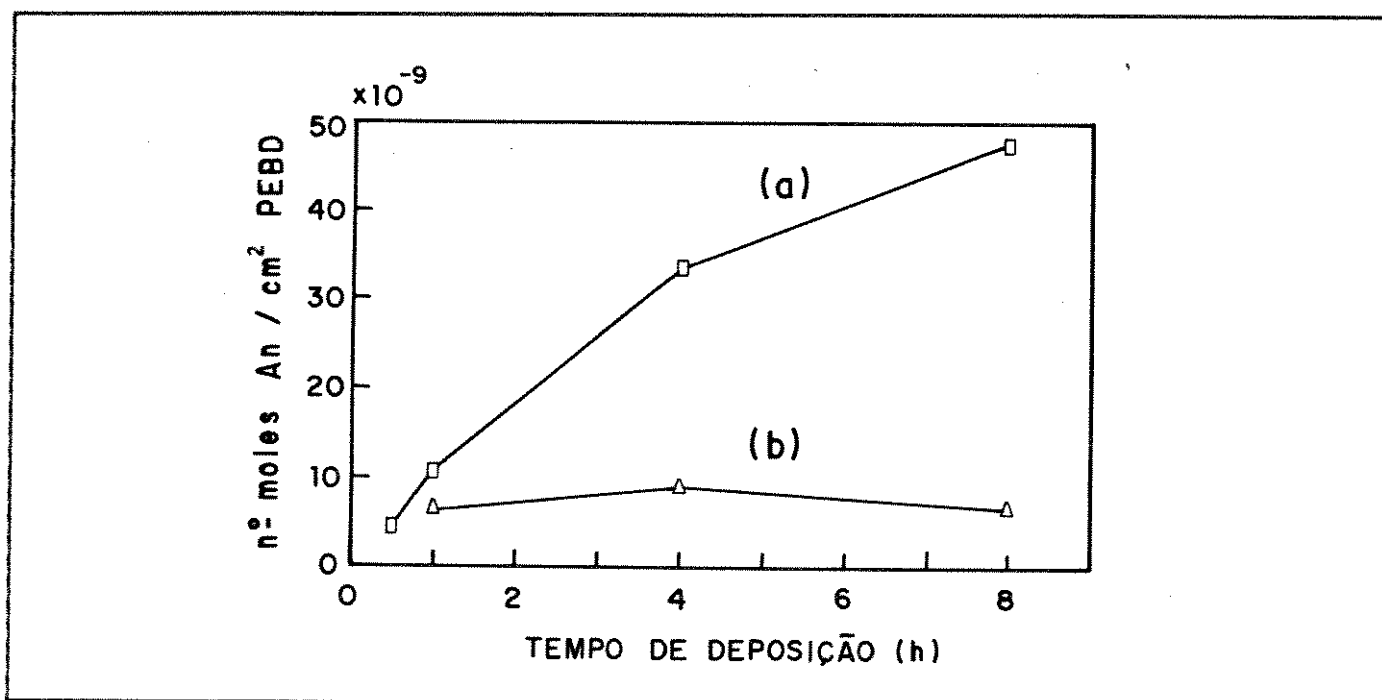


Figura 3.26. Isotermas de adsorção de antraceno em PEBD, para amostras de An-PEBD: (a) não-lavadas; (b) lavadas exaustivamente com metanol.

sem a remoção dos cristais de antraceno da superfície do PEBD) (fig. 3.26, a) pode-se notar que a concentração de antraceno adsorvido nas amostras lavadas corresponde à concentração atingida após um tempo de deposição de 45 minutos, que corresponde ao ponto de inflexão da curva  $I_{402} / I_{402} \times$  tempo de deposição (fig. 3.25).

Assim, pode-se considerar que 45 minutos de deposição corresponde, nas condições de temperatura e pressão utilizadas, à formação de uma monocamada de moléculas de antraceno na superfície do PEBD.

cujo número de moles pode ser determinado por interpolação na isoterma de adsorção (fig. 3.26, a); sendo igual a  $7,45 \times 10^{-9}$ .

A área superficial de uma amostra sólida pode ser estimada empregando-se a seguinte expressão [103]:

$$A = N_m \sigma N_o \quad (3.9)$$

onde  $A$  = área específica;  $N_m$  = número de moles para a formação de uma monocamada;  $\sigma$  = área ocupada por uma molécula adsorvida;  $N_o$  = número de Avogadro.

Sendo  $N_m$  igual a  $7,45 \times 10^{-9}$  moles e a área ocupada por uma molécula de antraceno igual a  $202,2 \text{ \AA}^2$  [104], foi calculada a área específica da amostra de PEBD segundo a equação (3.9), assumindo que as moléculas de antraceno encontram-se adsorvidas na superfície do filme dispostas lado a lado, numa condição de máximo empacotamento.

O valor assim calculado para essa amostra de PEBD é de  $90,7 \text{ cm}^2 / \text{cm}^2$  geométrico (por face do filme) ou  $5,1 \text{ m}^2 / \text{g}$  que é uma área bastante pequena se compararmos com sílica-gel ( $10 - 500 \text{ m}^2 / \text{g}$  [105]) ou carvão ativo ( $\geq 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$  [106]), porém é bastante próxima da área determinada para teflon ( $3,2 \text{ m}^2 / \text{g}$  [103]).

Tentou-se determinar a área superficial da amostra de PEBD pelo método de BET empregando-se o medidor de área específica CG 2000. No entanto, apesar de se trabalhar no máximo de sensibilidade do aparelho (atenuação 1) o pico de sorção de  $\text{N}_2$  era praticamente imperceptível e o pico de desorção apresentava componentes negativos. Além disso, a pressão de saída do frasco da amostra que deveria permanecer constante durante a medida apresentou grandes oscilações, tendo seu valor reduzido pela metade na etapa de sorção e retornando ao valor inicial na etapa de desorção do  $\text{N}_2$ . Estes fatores inviabilizaram a utilização desta técnica.

### 3.3.2. Polietileno de alta densidade (PEAD).

O mesmo procedimento foi aplicado à amostra de PEAD e, conforme indicado na tabela 3.8, a concentração de antraceno adsorvido, nas



amostras lavadas, permanece aproximadamente constante para tempos de deposição  $\geq 1$  h.

Tabela 3.8. Quantificação do antraceno depositado por unidade geométrica de área de PEAD. Temperatura de deposição =  $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ .

tempo de deposição (h)	núm. moles de An / $\text{cm}^2$ de PEAD (amostras lavadas) $\times 10^9$	núm. moles de An / $\text{cm}^2$ de PEAD (am. não-lavadas) $\times 10^9$
0.25	—————	$(3.68 \pm 0.78)$
0.5	—————	$(5.33 \pm 0.85)$
1.0	$(7.31 \pm 1.11)$	$(11.17 \pm 1.80)$
2.0	$(9.06 \pm 0.67)$	$(18.50 \pm 1.60)$
4.0	$(7.24 \pm 0.66)$	$(21.50 \pm 1.30)$

De acordo com a isoterma de adsorção para antraceno em PEAD (fig. 3.27), pode-se notar que a concentração de antraceno adsorvido nas amostras lavadas corresponde à concentração atingida após um tempo de deposição de 45 minutos, que corresponde ao ponto de inflexão da curva  $I_{350} / I_{402} \times$  tempo de deposição (fig. 3.28). Considerando que 45 minutos de deposição corresponde à formação de uma monocamada de moléculas de antraceno na superfície do PEAD, o número de moles pode ser determinado por interpolação na isoterma de adsorção (fig. 3.27, a): sendo igual a  $8.27 \times 10^{-9}$ .

Empregando a equação (3.9), foi estimada uma área específica para a amostra de PEAD de  $100.7 \text{ cm}^2 / \text{cm}^2$  geométrico (por face de filme) ou  $12.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ . Em medidas geométricas as áreas superficiais estimadas para o PEBD e o PEAD são muito semelhantes, o que corrobora com o modelo de camada amorfa superficial (fig. 3.19), cuja área geométrica independe da massa molar do polímero, uma vez que ambos foram preparados por sopro (embora as condições de processamento para PEBD e PEAD tenham sido diferentes). Se ambas as amostras têm camada amorfa superficial, provavelmente também apresentam o mesmo grau de rugosidade e, portanto, áreas geométricas semelhantes.

A diferença de área específica ( $\text{m}^2 / \text{g}$ ) entre as amostras decorre principalmente da diferença de espessura entre as mesmas: como a espessura do PEAD ( $17 \mu\text{m}$ ) é  $\approx 45\%$  menor do que a espessura do

PEBD (38  $\mu\text{m}$ ), apesar da diferença de densidade entre as amostras, o volume de PEAD que corresponde a 1 g é aproximadamente o dobro do volume de PEBD. Por isso, a área específica do PEAD é  $\approx 2.4$  vezes maior que a área específica do PEBD.

Estas áreas específicas estimadas para os filmes de PEBD e PEAD devem ser consideradas como valor mínimo, uma vez que o simples manuseio dos filmes de PE pode induzir à formação de mais defeitos em sua superfície (riscos) devido à reduzida rigidez inerente ao material.

Outro fator que influencia a área superficial determinada segundo essa metodologia está relacionado com as dimensões moleculares do antraceno: sítios menores que essas dimensões, não acomodam a molécula de antraceno, influenciando o número de moles para a formação da monocamada.

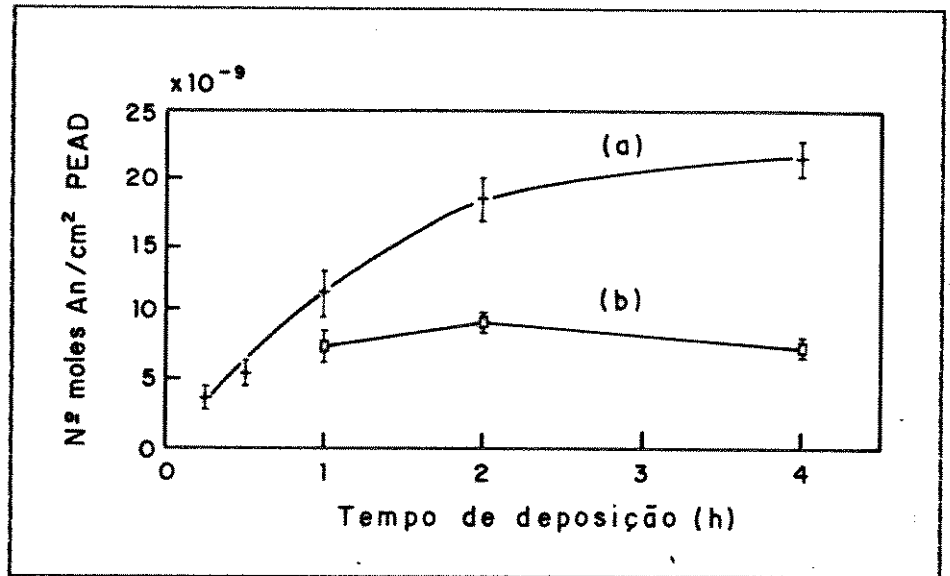


Figura 3.27. Isotermas de adsorção de antraceno em PEAD, para amostras de An-PEBD: (a) não lavadas; (b) lavadas exaustivamente com metanol.

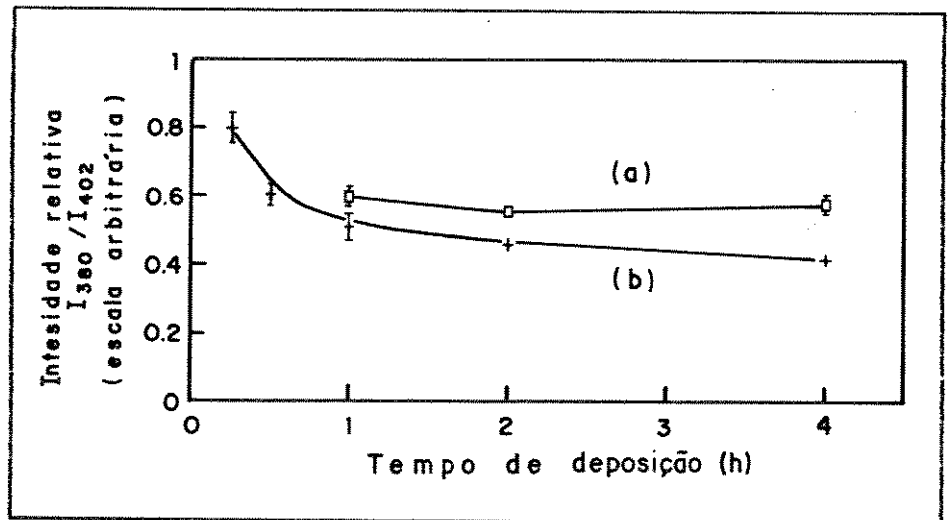


Figura 3.28. Razão da intensidade das bandas a 380 e 402 nm em função do tempo de deposição para as amostras de An-PEAD: (a) lavadas exaustivamente com metanol; (b) não lavadas.

## CONCLUSÕES

A espectroscopia de emissão de fluorescência pode ser uma técnica útil para o estudo dos processos de adsorção de filmes finos em um substrato.

O adsorvato pode ter acesso a diferentes micro-ambientes tanto na região superficial, quanto em regiões mais internas do substrato.

Os processos de formação desses filmes são acompanhados por etapas subseqüentes de envelhecimento que interferem nas propriedades espectroscópicas do adsorvato.

No caso específico de antraceno depositado em PEBD e PEAD, os diferentes sítios de localização da sonda promovem o desdobramento da banda 0.0 num dublete: a 380 nm, a sonda possivelmente situa-se na região de interfase entre as regiões amorfa e cristalina; e a 385 nm, em região amorfa.

Os filmes de polietileno obtidos por sopro apresentam diferenças estruturais entre a superfície e o interior do filme que podem ser divididas em 3 regiões: 1) camada amorfa superficial; 2) região trans-cristalina (formada por lamelas perpendiculares à superfície); e 3) região interna constituída por esferulitos.

A existência dessas 3 regiões independe das condições de processamento do filme, apesar das proporções relativas (e, portanto, suas espessuras) serem dependentes destas condições e de outros fatores.

A espessura da camada amorfa superficial provavelmente é menor para filmes de PEAD do que filmes de PEBD.

A deposição de moléculas de antraceno em filmes de polietileno por sublimação se restringe à superfície dos mesmos, pelo menos para a escala de tempo empregada no experimento (de 1 a 8 horas), o que pode ser facilmente confirmado pelo processo de supressão de emissão usando um corante receptor (alaranjado de acridina).

O processo de supressão de emissão em tal sistema heterogêneo (An-PEBaD / solução aquosa de alaranjado de acridina,  $3,0 \times 10^{-2}$  M NaOH) é acompanhado de um processo de adsorção do supressor na superfície do filme, próximo às moléculas de antraceno.

A adsorção das moléculas de alaranjado de acridina na superfície do polietileno possibilita a atuação de dois mecanismos distintos durante o processo de supressão da emissão do antraceno: transferência de energia radiativa (para  $t < 3$  h) e não-radiativa (para  $t \geq 3$  h).

A maior eficiência do sistema heterogêneo sobre o sistema em solução (antraceno / alaranjado de acridina em metanol básico) é atribuída ao acréscimo de um segundo mecanismo (estático) a este sistema, enquanto que em solução há atuação somente do processo de transferência de energia radiativa.

A área superficial de filmes poliméricos pode ser estimada de maneira bastante simples a partir da adsorção de corantes nestes filmes, por sublimação.

As áreas superficiais de filmes de PEBD e PEAD, em medidas geométricas, são muito semelhantes entre si, o que corrobora com o modelo de camada amorfa superficial para filmes de polietileno obtidos por sopro.

As áreas superficiais determinadas por essa metodologia são valores mínimos, pois são influenciadas pelas dimensões moleculares do adsorvato e pela facilidade de formação de defeitos na superfície do filme polimérico analisado.

## PERSPECTIVAS

1. Determinar o coeficiente de difusão do antraceno em polietileno e assim, estimar a espessura da camada amorfa na superfície de filmes de polietileno.

2. Empregar uma sonda com dimensões moleculares inferiores ao antraceno a fim de verificar se a área superficial dos filmes de polietileno determinada via deposição de antraceno está sub-estimada.

3. Investigar a substituição do antraceno por sondas polares e/ou iônicas a fim de ampliar a aplicação do método de determinação de área superficial para filmes polares.

4. Estudar a difusão do antraceno, de maneira análoga ao efetuado nesse trabalho, porém com amostras de polietileno estiradas que além de aumentar o grau de orientação das cadeias poliméricas, diminui o volume livre da fase amorfa.

## REFERÊNCIAS

- [1] Itagaki, H.; Horie, K. & Mita, I.. "Luminescent probe studies of the micro-structure and mobility of solid polymers" *Prog. Polym. Sci.*, **15**: 361-424 (1990).
- [2] Hoyle, C. E.. "Overview of polymer photophysics" In: Hoyle, C. E. & Torkelson, J. M. (eds.) *Photophysics of Polymers*. ACS Symposium Series, 358. American Chemical Society, Washington, 1987. Cap. 1, pp. 2-7.
- [3] Winnik, M. A.. "Luminescence techniques applied to polymer interfaces" In: Feast, W. J. & Munro, H. S. (eds.) *Polymer Surfaces and Interfaces*. John Wiley & Sons, Chichester, 1987. pp. 1-31.
- [4] Atvars, T. D. Z.; Sabadini, E. & Martins-Franchetti, S.M.. "Study of secondary relaxations of polyethylene by photoluminescence technique" *Eur. Polym. J.*, **29**: 1259-1264 (1993).
- [5] Somersall, A. C.; Dan, E. & Guillet, J. E.. "Photochemistry of ketone polymers. XI. Phosphorescence as a probe of subgroup motion in polymers at low temperatures." *Macromolecules*, **7**: 233-244 (1974).
- [6] Guillet, J. E.. "Mass diffusion in solid polymers" In: Winnik, M. A. (ed.) *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1986. pp. 467-494.
- [7] Naciri, J. & Weiss, R. G.. "New methods for the determination of dopant site distributions and dopant rates of diffusion in polymer films: emission from pyrenyl groups covalently attached to low-density polyethylene" *Macromolecules*, **22**: 3928-3936 (1989).
- [8] He, Z.; Hammond, G. S. & Weiss, R. G.. "New methods for the determination of dopant site distributions and dopant rates of diffusion in low-density polyethylene films with covalently

- attached anthryl groups: fluorescence quenching by N,N-dimethylaniline in unstretched, stretched and swelled films" *Macromolecules*, **25**: 1568-1575 (1992).
- [9] Law, K. Y. & Loutfy, R. O.. "Spectroscopy of dyes in polymer matrices: dual fluorescence of a [p-(dialkylamino)benzylidene]-malononitrile dye in poly(vinyl acetate) matrices." *Macromolecules*, **14**: 587-591 (1981).
- [10] Kobayashi, Y.; Zheng, W.; Meyer, E. F.; McGervey, J. D.; Jamieson, A. M. & Simha, R.. "Free volume and physical aging of poly(vinyl acetate) studied by positron annihilation." *Macromolecules*, **22**: 2302-2306 (1989).
- [11] Amrani, F.; Hung, J. M. & Morawetz, H.. "Studies of polymer compatibility by nonradiative energy transfer" *Macromolecules*, **13**: 649-653 (1980).
- [12] Mikes, F.; Morawetz, H. & Dennis, K. S.. "Characterization of polymer compatibility by nonradiative energy transfer. Application to binary mixtures containing anionically prepared polystyrene, anionically prepared poly( $\alpha$ -methylstyrene) or poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)" *Macromolecules*, **13**: 969-971 (1980).
- [13] Albert, B.; Jérôme, R.; Teyssié, P.; Smyth, G.; Boyle, N. G. & McBrierty, V. J.. "Investigation of compatibility in syndiotactic poly(methylmethacrylate)/poly(vinyl chloride) blends" *Macromolecules*, **18**: 388-394 (1985).
- [14] Paul, D. R. & Newman, S. (eds.) *Polymer Blends*. Academic Press, Orlando, 1978. Vol. 1.
- [15] Winnik, M. A.. "Luminescence techniques to study the morphology of prototype industrial materials" In ref. [6], pp. 611-627.
- [16] Birks, J. B.. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, London, 1970. Cap. 9.
- [17] Thulstrup, E. W. & Michl, J.. "Polarized absorption spectroscopy of molecules aligned in stretched polymers" *Spectrochim. Acta*, **44A**: 767-782 (1988).
- [18] Phillips, P. J.. "Mechanism of orientation of aromatic molecules by stretched polyethylene" *Chem. Rev.*, **90**: 425-436 (1990).

- [19] Thulstrup, E. W. & Michl, J.. "Stretched polyethylene as a solvent for optical spectroscopy" *Acta Phys. Pol.*, **A71**: 839-850 (1987).
- [20] Radziszewski, J. G. & Michl, J.. "Infrared linear dichroism of solutes in stretched polyethylene using Fourier-transform spectroscopy. Pyrene" *J. Phys. Chem.*, **85**: 2934-2937 (1981).
- [21] Langkilde, F. W.; Gisin, M.; Thulstrup, E. W. & Michl, J.. "Alignment of solutes in stretched polyethylene. Determination of the five second and fourth moments of the orientation distribution of 2-fluoro-pyrene from polarized fluorescence. Additional evidence for the twisting of weak transition moments by the solvent environment." *J. Phys. Chem.*, **87**: 2901-2911 (1983).
- [22] Jang, Y. T.; Phillips, P. J. & Thulstrup, E. W.. "Some comments on the mechanism of orientation of organic solutes in stretched polyethylene." *Chem. Phys. Lett.*, **93**: 66-73 (1982).
- [23] Konwerska-Hrabowska, J.. "Solvent-shift effects in polymeric matrix" *J. Mol. Struct.*, **45**: 95-100 (1978).
- [24] Thulstrup, E. W. & Michl, J.. "Orientation and linear dichroism of symmetrical aromatic molecules imbedded in stretched polyethylene." *J. Am. Chem. Soc.*, **104**: 5594-5604 (1982).
- [25] Michl, J. & Thulstrup, E. W.. "Ultraviolet and infrared linear dichroism: polarized light as a probe for molecular and electronic structure." *Acc. Chem. Res.*, **20**: 192-199 (1987).
- [26] Matsuoka, Y.. "Film dichroism. 4. Linear dichroism study of orientation behavior of planar molecules in stretched poly(vinyl alcohol) film." *J. Phys. Chem.*, **84**: 1361-1366 (1980).
- [27] Konwerska-Hrabowska, J.. "Physical interpretation of the orientation phenomenon of the small molecules in a polymeric matrix (model of polarizability)." *Appl. Spectrosc.*, **39**: 434-437 (1985).
- [28] Konwerska-Hrabowska, J. & Kryszewski, M.. "Molecular indicators of the state of crystallite orientation of partially crystalline polymers." *Bull. Ac. Pol. Sci.*, **XXI**: 673-680 (1973).
- [29] Sidman, J. W.. "Electronic and vibrational states of anthracene." *J. Chem. Phys.*, **25**: 115-121 (1956).
- [30] In ref. [16], Cap. 3, pp. 54-56.



- [31] Klochkov, V. P. & Smirnova, T. S.. "Fine structure of the luminescence spectrum of anthracene vapors." *Opt. Spectrosc.*, **22**: 464-465 (1967).
- [32] Klochkov, V. P.. "On the nature of the fine structure of the fluorescence spectrum of anthracene vapors." *Opt. Spectrosc.*, **24**: 19-22 (1968).
- [33] Klochkov, V.P. & Korotkov, S.M.. "Temperature dependence of the structural absorption and fluorescence spectra of the solutions of aromatic compounds." *Opt. Spectrosc.*, **16**: 452-456 (1964).
- [34] In ref. [16], Cap. 4.
- [35] Chandross, E. A.; Ferguson, J. & McRae, E. G.. "Absorption and emission spectra of anthracene dimers." *J. Chem. Phys.*, **45**: 3546-3553 (1966).
- [36] Klimova, L. A.; Nersesova, G. N. & Glyadkovskii, V. I.. "On the nature of anthracene aggregation in solution." *Opt. Spectrosc.*, **25**: 153-154 (1968).
- [37] Fielding, P. E. & Jarnagin, R. C.. "Excimer and defect structure for anthracene and some derivatives in crystals, thin films and other rigid matrices." *J. Chem. Phys.*, **47**: 247-252 (1967).
- [38] Bolotnikova, T. N. & Glushkov, Y. I.. "Nature of the incorporation of aromatic hydrocarbon molecules into paraffin under Shpolskii's effect conditions." *Opt. Spectrosc.*, **28**: 612-613 (1970).
- [39] Grebenshchikov, D.M.; Kovrizhnykl, N.A. & Personov, R.I.. "Width and relative intensity of luminescence of the lines and diffuse bands of aromatic compounds in n-paraffins at 77 K." *Opt. Spectrosc.*, **30**: 32-35 (1971).
- [40] In ref. [16], Cap. 11.
- [41] Berlman, I.B.. Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds. Academic Press, New York, 1973. Cap. 4, pp. 27-33.
- [42] Blumen, A.; Klafter, J. & Zumhofen, G.. "Optical Spectroscopy of Glasses" Zschokke, I. (ed.) Reidel, Doedrecht, Holland, 1986.
- [43] Frank, A. J.; Otvos, J. W. & Calvin, M.. "Quenching of rhodamine 101 emission in methanol and in colloidal suspensions of latex particles." *J. Phys. Chem.*, **83**: 716-722 (1979).

- [44] Miyashita, T.; Ohsawa, M. & Matsuda, M.. "Emission quenching in the dispersion of carbazol-containing polymer latex." *Macromolecules*, **19**: 585-588 (1986).
- [45] Miyashita, T. & Matsuda, M.. "Effect of microscopic environment on emission quenching of photoexcited ruthenium complex by dialkylviologens." *Macromolecules*, **23**: 2598-2600 (1990).
- [46] Miyashita, T.; Murakata, T. & Matsuda, M.. "Emission quenching of photoexcited ruthenium (II) complexes by dialkylviologens in SDS micellar solution: effect of hydrofobicity on diffusion coefficients on a micelle surface." *J. Phys. Chem.*, **93**: 1426-1428 (1989).
- [47] Cao, T.; Munk, P.; Ramireddy, C.; Tuzar, Z. & Webber, S. E.. "Fluorescence studies of amphiphilic poly(methacrylic acid)-block-polystyrene-block-poly(methacrylic acid) micelles." *Macromolecules*, **24**: 6300-6305 (1991).
- [48] Miyashita, T.; Arito, Y. & Matsuda, M.. "Kinetic study on electron-transfer quenching of a photoexcited ruthenium complex in poly-electrolyte solutions." *Macromolecules*, **24**: 872-876 (1991).
- [49] Tager, A.. Physical Chemistry of Polymers. Mir Publishers, Moscow, 1978. Cap. 5, pp. 131-136.
- [50] Rault, J. & Robelin-Souffaché, E.. "Long periods in slow-cooled linear and branched polyethylene: Part II." *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**: 1349-1373 (1989).
- [51] Flory, P. J.; Yoon, D. Y. & Dill, K. A.. "The interphase in lamellar semicrystalline polymers." *Macromolecules*, **17**: 862-868 (1984).
- [52] Lacher, R.C.; Bryant, J.L.; Howard, L.N. & Sumners, D.W.. "Linking phenomena in the amorphous phase of semicrystalline polymers." *Macromolecules*, **19**: 2639-2643 (1986).
- [53] Mutter, R.; Stille, W. & Strobl, G.. "Transition regions and surface melting in partially crystalline polyethylene: a Raman spectroscopic study." *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **31**: 99-105 (1993).
- [54] Daly, J. H.. "Morphological changes in polyethylene films induced by processing: a dynamic mechanical study." *Eur. Polym. J.*, **26**: 933-936 (1990).

- [55] Haber, A. & Kamal, M. R.. "Structure of blown PE film goes with the resin's flow." *Plast. Eng.*, **43**: 43-46 (1987).
- [56] Choi, K.-J.; Spruiell, J. E. & White, J. L.. "Orientation and crystalline morphology of blow molded polyethylene bottles" *Polym. Eng. Sci.*, **29**: 463-470 (1989).
- [57] Gaines, G. L. & Bender, G.W.. "Surface concentration of a styrene-dimethylsiloxane block copolymer in mixtures with polystyrene." *Macromolecules*, **5**: 82-86 (1972).
- [58] Kroschwitz, J. I. (ed.). Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley-Interscience, New York, 1988. Vol. 8.
- [59] Mirabella, F. M.. "Surface orientation of polypropylene. II. Determination of uniaxially and biaxially oriented films using internal reflection spectroscopy." *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**: 1293-1304 (1984).
- [60] Cowie, J. M. G.; Devlin, B. G. & McEwen, I. J.. "A study of surface enrichment in polystyrene/ poly(vinyl methyl ether) blends using attenuated total reflectance infra-red spectroscopy: 1." *Polymer*, **34**: 501-504 (1993).
- [61] Holmes-Farley, S. R.; Reamey, R. H.; McCarthy, T.J.; Deutch, J. & Whitesides, G. M.. "Acid-base behavior of carboxylic acid groups covalently attached at the surface of polyethylene: the usefulness of contact angle in following the ionization of surface functionality." *Langmuir*, **1**: 725-740 (1985).
- [62] Clark, D. T. & Feast, W. J. (eds.). Polymer Surfaces. Wiley, New York, 1978.
- [63] Albano, E. V. & Martín, H. O.. "Adsorption on stepped surfaces: the adsorbate concentration profile and its induced workfunction change." *Phys. Rev. B*, **35**: 7820-7825 (1987).
- [64] Somorjai, G. A. & van Hove, M. A.. "Adsorbate-induced restructuring of surfaces." *Prog. Surf. Sci.*, **30**: 201-231 (1989).
- [65] Balazs, A. C.; Huang, K. & Lantman, C. W.. "Adsorption of triblock copolymers on rough surfaces." *Macromolecules*, **23**: 4641-4647 (1990).
- [66] Douglas, J. F.. "How does roughness affect polymer-surface interactions?" *Macromolecules*, **22**: 3707-3716 (1989).

- [67] Balazs, A. C.; Huang, K.; McElwain, P. & Brady, J.. "Polymer adsorption on laterally heterogeneous surfaces: a Monte Carlo computer model." *Macromolecules*, **24**: 714-717 (1991).
- [68] Wattenbarger, M. R.; Bloomfield, V. A. & Evans, D. F.. "Monte Carlo simulation of chain molecule adsorption on a line defect." *Macromolecules*, **25**: 261-265 (1992).
- [69] Adamson, A.W..Physical Chemistry of Surfaces.John Wiley & Sons, New York, 3<sup>a</sup> ed., 1976. Cap. XIV.
- [70] Aranovich, G. L.. "New polymolecular adsorption isotherm." *J. Colloid Interface Sci.*, **141**: 30-43 (1991).
- [71] Tóth,J.. "Calculation of the specific surface area using a model for multilayer adsorption on heterogeneous solid / gas interfaces." *Colloids Surf.*, **49**: 57-69 (1990).
- [72] Gozdz, A. S. & Weigmann, H. D.. "Surface characterization of intact fibers by inverse gas chromatography." *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**: 3965-3979 (1984).
- [73] Krejčí, M. & Kourilová, D.. "Chromatographic determination of small specific surface areas in large volumes of gases." *Chromat.*, **4**: 48-54 (1971).
- [74] Nonaka, A.. "Surface area estimation from adsorption isotherm gradient at the linear portion by benzene and toluene vapors on mica and aluminium foil samples." *J. Colloid Interface Sci.*, **99**: 335-340 (1984).
- [75] Mirabella, F.M.. "Internal reflection spectroscopy." *Appl. Spectrosc. Rev.*, **21**: 45-178 (1985).
- [76] Murthy, N.S. & Minor, H.. "General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers." *Polymer*, **31**: 996-1002 (1990).
- [77] Standard methods of test for specific gravity and density of plastics by displacement (D 792), Book of ASTM Standards, Part 27, 310-317 (1967).
- [78] Lide, D.R. (ed.). Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, 71<sup>a</sup> ed., 1990-1991. Cap. 6, p. 8.
- [79] Elias, H.G.. Macromolecules. Plenum Press, New York, 1977. Vol. 1, Cap. 5, pp. 163-164.

- [80] Sabadini, E.. & Atvars, T. D. Z.. "Estudo de relaxações em polímeros usando sondas luminescentes." *Quím. Nova*, **12**: 318-324 (1989).
- [81] Pluta, M.. Advanced Light Microscopy. Elsevier, Amsterdam, 1989. Vol. 2, Cap. 9, pp. 211-263.
- [82] Atvars, T.D.Z.; Dibbern-Brunelli, D.; Coltro, L.; Martins-Franchetti, S. M. & Tucci, A. M. F.. "Morphological studies of polymers and polymer blends by fluorescence optical microscopy." *30 Simp. Latinoam. Polím.*, Venezuela, 319-322 (1992).
- [83] Dibbern-Brunelli, D. & Atvars, T. D. Z.. "Microscopia óptica de fluorescência de blendas poliméricas de PVA e PVAc." *Anais 20 Congr. Bras. Polím.*, 1092-1097 (1993).
- [84] Atvars, T.D.Z.; Martins-Franchetti, S.M. & Dibbern-Brunelli, D.. "Studies of polymers and polymer blends by fluorescence microscopy." *14<sup>th</sup> IUPAC Symp. Photochem. Abstr.*, Bélgica, 99 (1992).
- [85] Bradley, R. S. & Cleasby, T. G.. "The vapour pressure and lattice energy of some aromatic ring compounds." *J. Chem. Soc.*: 1690-1692 (1953).
- [86] Dekkers, J. J.; Hoornweg, G. Ph.; Maclean, C.; Velthorst, N.H.. "Emission spectra of naphthalene, anthracene and naphthacene oriented in stretched polyethylene and in Shpol'skii matrices" *Chem. Phys.*, **5**: 393-407 (1974).
- [87] Mirumyants, S.O. & Demchuk, Yu.S.. "Effect of low-frequency bending vibrations of the diffuse component of the fluorescence and absorption spectra of anthracene" *Opt. Spectrosc.*, **40**: 23-27 (1976).
- [88] Coltro, L.. Coramento Triboquímico de Polietileno. Tese de Mestrado, UNICAMP. Campinas, 1989.
- [89] Fina, L.J. & Chen, G.. "Quantitative depth profiling with Fourier transform infrared spectroscopy" *Vibrat. Spectrosc.*, **1**: 353-361 (1991).
- [90] Painter, P.C.; Havens, J.; Hart, W.W. & Koenig, J.L.. "A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of polyethylene single crystals. II. Fine structure of the CH<sub>2</sub> rocking mode" *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **15**: 1237-1249 (1977).

- [91] Aggarwal, S. L. & Sweeting, O. J.. "Polyethylene: preparation, structure and properties." *Chem. Rev.*, **57**: 665-742 (1957).
- [92] Mirabella, F. M.. "Strength of interaction and penetration of infrared radiation for polymer films in internal reflection spectroscopy" *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**: 2403-2417 (1983).
- [93] Oliveira, M. G.; Pessoa Jr., O.; Vargas, H.; Galembeck, F.. "Low-density polyethylene depth profile analysis by photoacoustic spectroscopy" *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**: 1791 (1988).
- [94] Martins-Franchetti, S. M. & Atvars, T.D.Z.. "Photoluminescence study of  $\beta$  relaxation of polyethylene blends." *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**: 1591-1599 (1993).
- [95] Snyder, R. G.. "Vibrational study of the chain conformation of the liquid n-paraffins and molten polyethylene." *J. Chem. Phys.*, **47**: 1316-1360 (1967).
- [96] Fitchmun, D. & Newman, S.. "Surface morphology in semicrystalline polymers." *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Lett.*, **7**: 301-305 (1969).
- [97] Moulik, S.P., Ghosh, S. & Das, A.R.. "pH effect on acridine orange dye" *Indian J. Chem.*, **15A**: 345-346 (1977).
- [98] Berkovic, G.. "Long-range (Förster) electronic energy transfer." *J. Chem. Educ.*, **61**: 832-834 (1984).
- [99] Goodall, D.M. & Roberts, D.R.. "Energy transfer between dyes." *J. Chem. Educ.*, **62**: 711-714 (1985).
- [100] Dawson, W. R. & Windsor, M.W.. "Fluorescence yields of aromatic compounds." *J. Phys. Chem.*, **72**: 3251-3260 (1968).
- [101] Coltro, L. & Atvars, T. D. Z.. "Mudancas estruturais em filme polimérico acessadas por sonda luminescente." *Anais I Congr. Bras. Polím.*, São Paulo, pp. 812-815 (1991).
- [102] Zollinger, H.. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. VCH, Weinheim, Germany (1987).
- [103] Karnaukhov, A.P.. "Improvement of methods for surface area determinations" *J. Coll. Interface Sci.*, **103**: 311-320 (1985).

- [104] Medir, M. & Giralt, F.. "Correlation of activity coefficients of hydrocarbons in water at infinite dilution with molecular parameters" *AIChE J.*, **28**: 341-343 (1982).
- [105] Wouters, I.; Quintens, I.; Roets, E. & Hoogmartens, J.. "Correlation between specific surface area and methyl red adsorbed on silica gel." *J. Liq. Chromatogr.*, **13**: 253-261 (1990).
- [106] Li., S.; Yu, S. & Zhang, J.. "Specific surface and pore size distribution of several kinds of activated carbon." *Shiyou Huagong*, **14**: 38-44 (1985). (Ch.) (C.A. 103: 27718x)