



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química
Curso: Mestrado
Área de Concentração: Físico-Química



Observação da Molhabilidade sob Fluxo Líquido por
Despolarização da Fluorescência:
Dependência da Natureza das Superfícies Poliméricas

Ana Paula Santana Musse

Orientadora: Profa. Dra. Cristina M. Quintella

COMISSÃO EXAMINADORA

Profª Dra Cristina M. A. L. T. M. H. Quintella
(Orientadora – IQ/UFBA)

Prof. Dr. Frank Herbert Quina
(IQ / USP)

Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe
(IF / UFBA)

Homologada pelo Colegiado de Pós-Graduação em Química

Em ___/___/___

“Eu me dou o direito de ser contra a quaisquer usos, costumes, instituições, idéias, cultos. Penso como quero e não admito, nem aceito que me ponham limites nos meus pontos de vista.”

Nelson Rodrigues

Agradecimentos

Seria impossível agradecer a todos aqueles que contribuíram com esse trabalho sem correr o risco de esquecer o nome de alguém. Por isso, deixo registrado aqui o meu muito obrigado a todos aqueles que colaboraram de alguma maneira para a sua realização.

No entanto, seria ao mesmo tempo, injustiça não fazer um agradecimento especial à chamada “velha guarda do LabLaser”, Ângelo, Cristiane, Yuji e Alexandre, eternos amigos e colegas de profissão, que estiveram ao meu lado ao longo dessa caminhada, participando com críticas sempre oportunas, e longas noites e finais de semana de árduo trabalho experimental.

A Dra. Cristina Quintella pela sóbria e constante orientação, por acreditar que valia a pena, e pela amizade.

Ao LAPO e ao prof. Dr. Iuri Pepe pelo suporte no desenvolvimento do sistema experimental.

A prof. Dra. Martha Pantoja, pelas inúmeras sugestões e diversos trabalhos realizados em paralelo.

Lista de Abreviaturas

\vec{E} - campo elétrico do laser

I_{\parallel} - componente vertical da intensidade fluorescente

I_{\perp} - componente horizontal da intensidade fluorescente

I_{abs} – Intensidade luminosa absorvida

LIF – Fluorescência Induzida por Laser

MEG – monoetilenoglicol

P – polarização

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PELBD - polietileno linear de baixa densidade

PLF-FI – Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser em Fluxo Induzido

PELMD – polietileno linear de média densidade

PEMD – polietileno de média densidade

PP - polipropileno

Pmed- polarização média

RB – rodamina B

R_e – número de Reynolds

X – eixo perpendicular à propagação do laser e ao fluxo

Y – eixo paralelo à propagação do campo elétrico do laser

Z – eixo de propagação do laser

cP – centipoise

cw - laser de emissão contínua

k_{ec} – constante cinética de conversão externa

k_d – constante cinética de dissociação

k_f – constante cinética de decaimento fluorescente e fosforescente

k_i – constante cinética de conversão interna

k_{ic} – constante cinética de conversão intersistema

k_{pd} – constante cinética de pré-dissociação

r – anisotropia fluorescente

Γ_{SL} – Tensão interfacial sólido-líquido

Γ_{SV} - Tensão interfacial sólido-vapor

Γ_{LV} - Tensão interfacial líquido-vapor

Ω - Ângulo sólido

β - ângulo formado entre o campo elétrico do laser e o momento de dipolo do sensor fluorescente

δ - espessura da camada limite

ϕ - rendimento quântico fluorescente

η - viscosidade dinâmica

$\vec{\mu}$ - momento de dipolo

θ_c - ângulo de contato

ρ - densidade

τ - tensão de cisalhamento

τ_{ex} - tempo de vida do estado excitado

τ_{rot} - período rotacional

τ_{XY} - tensão de fluxo

Índice

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	DINÂMICA DE FLUIDOS: UMA VISÃO GENERALISTA	14
1.2	HIDRODINÂMICA MOLECULAR.....	16
1.2.1	<i>Alinhamento Intermolecular</i>	16
1.2.2	<i>Jatos líquidos</i>	17
1.3	TENSÃO INTERFACIAL SÓLIDO-LÍQUIDO ESTÁTICA E DINÂMICA	20
1.4	SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS	25
2	ABSORÇÃO DE LUZ E SEUS EFEITOS	27
2.1	FLUORESCÊNCIA MOLECULAR	27
2.2	RENDIMENTO QUÂNTICO FLUORESCENTE (Φ).....	29
2.3	A FLUORESCÊNCIA POLARIZADA	31
2.4	DESPOLARIZAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA	32
2.5	DESPOLARIZAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA E GRADIENTES DE VELOCIDADE.....	35
2.6	A TÉCNICA PFL-FI (FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER POLARIZADO EM FLUXOS LÍQUIDOS INDUZIDOS).....	36
3	SISTEMA EXPERIMENTAL	38
3.1	AS SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS	38
3.2	O FLUIDO LÍQUIDO.....	38
3.3	ÂNGULO DE CONTATO	40
3.4	FILME FLUINDO LIVREMENTE (FFF).....	41
3.5	FILMES FLUINDO EM MICROCELULAS (MF-MICROCELULA).....	42
3.6	SISTEMA EXPERIMENTAL PLF-FI.....	43
3.7	MODELAGEM DOS DADOS DE POLARIZAÇÃO	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	MODELAGENS DOS PERFIS DE POLARIZAÇÃO	47
4.1.1	<i>Perfis de Polarização</i>	47
4.1.2	<i>Perfis de velocidade</i>	50
4.2	FLUXO LÍQUIDO DENTRO DA FENDA	52
4.3	O PRIMEIRO LÓBULO DO JATO LÍQUIDO	54

4.4	TENSÃO INTERFACIAL SÓLIDO-LÍQUIDO	57
4.4.1	<i>Tensão Interfacial Sólido-Líquido Estática (ângulo de contato)</i>	57
4.4.2	<i>Tensão Interfacial Sólido-Líquido Dinâmica</i>	58
4.4.3	<i>Tratamento multivariado de dados</i>	63
5	CONCLUSÕES	67
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

Índice de Figuras

FIGURA 1.1.1: PERFIS DE VELOCIDADE MACROCÓPICO DO ESCOAMENTO.....	14
FIGURA 1.1.2: DESENVOLVIMENTO DA CAMADA LIMITE FLUIDODINÂMICA.....	15
FIGURA 1.2.1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DOMÍNIOS MOLECULARES.....	17
FIGURA 1.2.2: JATO LÍQUIDO LOBULADO.....	18
FIGURA 1.3.1: ESQUEMA DA MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO.....	21
FIGURA 1.4.1: REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DOS POLIETILENOS .	26
FIGURA 2.1.1: DIAGRAMA DE JABLONSKY.....	28
FIGURA 2.2.1: ESTRUTURA MOLECULAR DA RB	30
FIGURA 2.3.1: PROBABILIDADE DE ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO PELA MOLÉCULA DE RODAMINA B.	31
FIGURA 3.2.1: ESPECTRO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DA RB..	39
FIGURA 3.4.1: ESQUEMA DO FILME LÍQUIDO (FFF) FLUINDO LIVREMENTE. SOBRE UMA SUPERFÍCIE SÓLIDA	41
FIGURA 3.5.1: ESQUEMA DA MF-MICROCÉLULA DE FLUXO.....	42
FIGURA 3.6.1: REPRESENTAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL PLF-FI.	43
FIGURA 4.1.1: PERFIS DE POLARIZAÇÃO E DE VELOCIDADE $P_x(z)$ DO JATO LÍQUIDO	48
FIGURA 4.1.2: POLARIZAÇÃO DO FLUXO DENTRO DA FENDA DE QUARTZO E NO PRIMEIRO LÓBULO DO JATO LÍQUIDO.	49
FIGURA 4.1.3: MAPA BIDIMENSIONAL DOS PERFIS DE VELOCIDADE RELATIVA	52
FIGURA 4.3.1: MAPAS OBTIDOS PARA O 2º LÓBULO DO JATO.....	56
FIGURA 4.4.1: ÂNGULOS DE CONTATO (θ_c) E SEUS COSSENOS.	58
FIGURA 4.4.2: MAPAS DE POLARIZAÇÃO (P), OBTIDOS PARA FILMES LÍQUIDOS FLUINDO (FFF) DE MONOETILENOGLICOL.	59
FIGURA 4.4.3: POLARIZAÇÃO MÉDIA (P _{MED}) DE UM FILME LÍQUIDO DE RODAMINA B EM MONOETILENOGLICOL FLUINDO LIVREMENTE SOBRE VÁRIAS SUPERFÍCIES (FFF).	60

FIGURA 4.4.4: PERFIL DE POLARIZAÇÃO (P), OBTIDO UM FILME FLUINDO DENTRO DE UMA MF-MICROCÉLULA DE PEAD.....	61
FIGURA 4.4.5: POLARIZAÇÃO MÉDIA (PMED) DE UM FILME LÍQUIDO DE RODAMINA EM MONOETILENOGLICOL FLUINDO EM UMA MICROCÉLULA DE 1 MM DE ESPESSURA.	62
FIGURA 4.4.6: SCORES DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)..	64

Lista de Anexos (Artigos Publicados)

Anexo I– Fluorescence depolarisation monitoring of liquid flow before and exiting a slit nozzle.

Anexo II– Fluorescence depolarization investigation of the lobed jet 90° twist structural features.

Anexo III– Observation of wall wettability under imposed flow by fluorescence depolarization: dependence on surface oxygen content and degree of polymer branching.

Resumo

Este trabalho se divide em dois objetivos:

Primeiro se discute superfícies poliméricas a tensão interfacial sólido – líquido (Γ_{SL}) entre monoetilenoglicol e as superfícies poliméricas com graus de ramificação (PEAD, PELBD, PEMD, PEBD, PP) ou teores distintos de acetado de vinila (EVA15, EVA28). Foram medidas as Γ_{SL} estáticas relativas, pelo método do ângulo de contato. Com a técnica de Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser Linearmente Polarizado em Fluxos Induzidos (PLF-FI) foi avaliada a Γ_{SL} dinâmica, através da polarização, de MEG, fluído livremente sobre as superfícies poliméricas. No fluxo foram utilizados dois sistemas: Fluxo livre sobre as placas e o fluxo dentro de microcélulas com 1 mm de espessura.

Com o aumento do teor de acetato diminuía tanto a Γ_{SL} , estática quanto a dinâmica sendo similar para os polietilenos. A Γ_{SL} , dinâmica foi sensível tanto a concentração de acetato de vinila, como ao grau de ramificação do polímero e diminuía com o decréscimo das ramificações.

Nesta segunda é descrita a obtenção de perfis de velocidade a partir de perfis de polarização, tanto no interior de uma fenda, quanto no jato líquido que sai por esta. Por isso, foi realizada a integração funcional, considerando que a polarização é o modulo do gradiente de velocidade.

1 Introdução

Este trabalho está dividido em duas partes.

Na primeira será abordada a modelagem dos dados de polarização para estudos hidrodinâmicos de um fluxo líquido de monoetilenoglicol (MEG) dentro de uma fenda de quartzo, e no jato líquido já no exterior da fenda. Os dados de polarização são gradientes de velocidade na escala molecular, e após integração, foram obtidos os perfis de velocidade. Assim, foram obtidos também informações sobre alinhamento intermolecular do fluxo líquido dentro da fenda e no jato líquido.

Na segunda parte, foi investigado o efeito da tensão interfacial sólido-líquido estática e dinâmica para várias superfícies com teor de oxigênio e grau de ramificação diversos (BSi, PELBD, PEBD, PEMD, PEAD, EVA28, EVA15).

. Para isso foram utilizados dois diferentes sistemas de filme líquido fluído. (1) Filme fluído livremente sobre a superfície; (2) Filme fluído dentro de microcélulas de fluxo com 1 mm de espessura. Nesta parte foi avaliada a aderência de fluxo líquido nas superfícies estudadas.

A tensão interfacial estática foi obtida pelo método do ângulo de contato. A Γ_{SL} dinâmica foi obtida com a técnica de Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser em Fluxo Induzido (PLF-FI) que avalia o alinhamento intermolecular em interfaces líquido-sólido em fluxo. Os dados obtidos foram convertidos em percentagem de polarização.

Demonstramos o efeito do grau de ramificação e teor de oxigênio presente das superfícies poliméricas no alinhamento intermolecular. Foi observado que o aumento do teor de acetato diminuía tanto Γ_{SL} estática quanto a dinâmica. Entretanto, somente a Γ_{SL} foi sensível ao grau de ramificação do polímero e aumentava com o decréscimo de ramificações.

1.1 Dinâmica de fluidos: uma visão generalista

Existem pelo menos duas abordagens no estudo do escoamento de fluidos: a dinâmica de fluidos convencional e a hidrodinâmica molecular. Na primeira, as forças de fricção podem ser calculadas pela equação de Navier-Stokes e aumentam monotonicamente com o aumento da velocidade.

No nível macroscópico, o escoamento de fluidos pode ser classificado como laminar ou turbulento. Essa classificação é baseada no número de Reynolds (Re) que relaciona as forças de inércia e as forças viscosas (equação 1.0).

$$R_e = \frac{vl\rho}{\eta} \quad \text{[Equação 1.0]}$$

Onde v é a velocidade do escoamento, d o diâmetro do duto, ρ a densidade e η a viscosidade dinâmica. No escoamento turbulento ($Re > 2500$), os elementos de fluidos movem-se em trajetórias aleatórias. O fluxo laminar é caracterizado pela presença de tensões de cisalhamento e gradientes de velocidade, ou seja, existem correntes de fluxo que se deslocam no sistema com uma distribuição de velocidade, tipicamente parabólica (Figura 1.1.1), e diminuem gradativamente do centro para as paredes do duto, onde tende a zero. Aqui aparece o conceito de camada limite hidrodinâmica [Street 78; Fox 85].

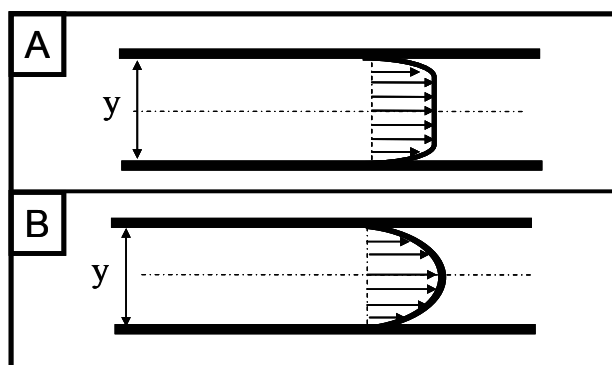


Figura 1.1.1: Perfis de velocidade do escoamento. (A) Escoamento turbulento; (B) Escoamento laminar.

Quando partículas do fluido entram em contato com a superfície, elas tendem a ter velocidade nula. Essas partículas atuam no retardamento do movimento das partículas da camada adjacente de fluido, que, por sua vez, atuam no retardamento do movimento das partículas da próxima camada e assim sucessivamente, até uma distância $y = \delta$, onde o efeito do retardamento passa a ser desprezível. Esse retardamento do movimento está associado às tensões de cisalhamento que atuam em planos paralelos à velocidade de escoamento do fluido.

A grandeza δ é a espessura da camada limite (Figura 1.1.2) e é definida pela equação de Blasius [Incropera 96] (equações 1.1 e 1.2)

$$\frac{\delta}{y} = 4,91\sqrt{R_e} \quad (\text{escoamento laminar}) \quad [\text{Equação 1.1}]$$

$$\frac{\delta}{y} = \frac{1,16}{\sqrt[3]{R_e}} \quad (\text{escoamento turbulento}) \quad [\text{Equação 1.2}]$$

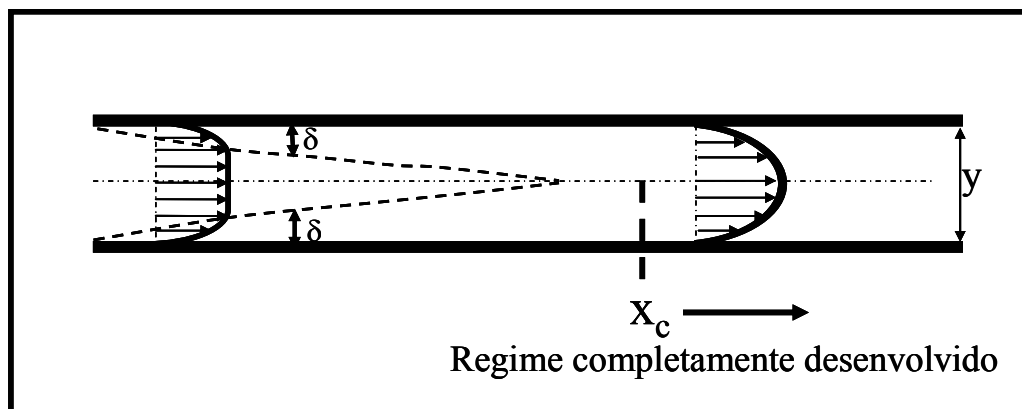


Figura 1.1.2: Desenvolvimento da camada limite fluidodinâmica no escoamento laminar.

As interações químicas entre o fluido e a superfície sólida não são consideradas pela mecânica de fluidos convencional.

1.2 Hidrodinâmica Molecular

1.2.1 *Alinhamento Intermolecular*

Quando observamos alinhamento intermolecular dentro de fluxo líquido no nível molecular, é comum associarmos conceitos de regime laminar e turbulento com regiões com alto e baixo alinhamento intermolecular, respectivamente.

Despolarização da fluorescência é uma medida da liberdade de um sensor fluorescente rotacionar após a excitação e depende da malha de forças intermoleculares locais e das forças de cisalhamento. As forças cisalhantes variam com o gradiente de velocidade. Ambos os fluxos, laminar e turbulento, possuem regiões onde apresentam altos e baixos valores de polarização das moléculas do sensor fluorescente, que correspondem a regiões do fluxo, onde a velocidade e as forças viscosas impostas pelas forças de cisalhamento nas moléculas do fluido estão variando rapidamente.

Altas tensões de cisalhamento entre as correntes de fluxo favorecem o alinhamento das moléculas do fluido, gerando domínios moleculares altamente alinhados [Juzeliunas 90]. Esses são representações das regiões do líquido onde os momentos de dipolo da maioria das moléculas presentes, se orientam numa direção preferencial (Figura 1.2.1). Esses domínios moleculares podem se deslocar com velocidades diferentes, o que favorece a existência de regiões microscopicamente turbulentas.

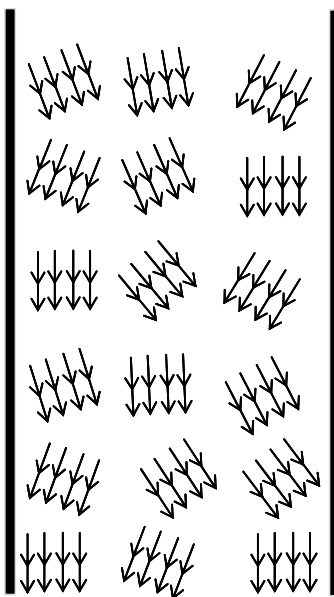


Figura 1.2.1: Representação esquemática de um sistema de domínios moleculares.

No caso de reações químicas que acontecem nos líquidos fluindo, é freqüentemente assumido que o rendimento das reações é mais alto em fluxos turbulentos, devido à maior eficiência da mistura dos reagentes. Essa suposição pode ser uma consideração indevida, considerando-se que dois fatores adicionais podem influenciar no rendimento da reação. Primeiro, a presença de correntes dentro do fluxo podem levar à mistura de novas proporções localizadas de reagentes e, desse modo, aumentar o rendimento da reação. Segundo, a reação pode ter uma forte dependência do alinhamento intermolecular.

1.2.2 Jatos líquidos

Jatos líquidos são de fundamental importância em pesquisas de hidrodinâmica, métodos analíticos e processos de engenharia. Pela completa caracterização de jatos líquidos é possível aumentar a performance do equipamento e o rendimento de reações, uma vez que são largamente empregados para resfriamento das paredes do reator e geração de sprays [Squire 53; Fraser 54]. Um aspecto bem conhecido dos jatos líquidos é a estrutura “lobulada”, em que sucessivas regiões estão rotacionadas 90° entre si (Figura 1.2.2). Os lóbulos resultam da

competição entre as forças inerciais e viscosas presentes no jato, e sua dimensão varia com o aumento da distância a partir do início do jato na saída da fenda. Posteriormente esses lóbulos convergem para uma forma cilíndrica. Ambos os métodos experimental e teórico têm sido utilizados para caracterizar a geometria e o regime de fluxo de jatos líquidos, entretanto a origem da estrutura lobular no nível molecular tem recebido pouca atenção.



Figura 1.2.2: Jato líquido lobulado.

O jato líquido lobular existe somente dentro de faixa específica do número de Reynolds (Re) e, portanto, é fortemente dependente de fatores como a geometria da fenda, viscosidade, tensão superficial, temperatura, pressão. Um estudo sistemático sobre jatos líquidos foi reportado por Andrade [Andrade 39], e se baseou na estabilidade do jato com o número de Reynolds. Na década de 50, houve forte interesse pelo domínio dos fenômenos de transporte, em particular nos jatos líquidos e mais atentamente na sua desintegração e na formação de sprays [Squire 53; Fraser 54; Taylor 59]. Härry e colaboradores [Harry 82]. Isto, na busca da melhor performance dos lasers de corante. Esse interesse teve como resultado o desenvolvimento de uma equação para o número de Reynolds para uma fenda retangular estreita, que produzia um jato líquido “lobulado” com regime de fluxo laminar. Essa expressão mostra que a relação entre a menor dimensão da fenda e o comprimento do canal deve ser maior do que $0,06 Re$.

Jatos líquidos têm sido descritos como sendo jatos oscilantes [Bechtel 02] ou como jatos planos [Adachi 87], quando só o primeiro lóbulo é considerado. As bordas do primeiro lóbulo têm sido referidas como “ondas” assimétricas, em outras descrições como sendo “lentes” ou apresentando um perfil de “alteres” [Kenyon 91a, Kenyon 91b]. Raleigh (1871) propôs um método de monitoramento da tensão superficial com base na progressiva redução da largura do lóbulo, e desde então esse método têm sido empregado para determinar a evolução dinâmica da tensão superficial de diferentes soluções [Bechtel 02]. Recentemente, Elwell e colaboradores [Elwell 01] reportaram o uso do primeiro lóbulo do jato líquido na proteção contra danos por raios X, íons ou nêutrons, da primeira parede do reator de fusão inercial.

Trabalhos experimentais têm procurado um entendimento da estrutura e das propriedades, no nível molecular, de jatos líquidos [Quintella 03a] através da despolarização de um sensor fluorescente. Kenyon e colaboradores [Kenyon 91a, 91b] mostraram que a região central do primeiro lóbulo do jato líquido apresentava regiões heterogêneas de alinhamento intermolecular. Estes autores foram os primeiros a apresentar o uso da despolarização da fluorescência como um método de observação qualitativa de gradientes de velocidade em jatos líquidos, mostrando que os mecanismos despolarizantes resultam das condições do fluxo. Quintella e colaboradores [Quintella 03] obtiveram mapas de polarização para um fluxo de monoetilenoglicol ($Re = 90$) dentro de uma fenda de quartzo e no primeiro lóbulo do jato líquido, determinando a nível molecular a camada limite.

Bain e colaboradores [Bain 96; Bain 00] encontraram que a velocidade de difusão rotacional paralela e perpendicular para o fluxo variava acima de 10% dependendo da região investigada. Para tanto eles utilizaram a técnica de contagem de fótons para estudar a cinética de despolarização com resolução temporal na escala de picosegundos, dentro da região do primeiro lóbulo do jato líquido.

1.3 Tensão Interfacial Sólido-Líquido Estática e Dinâmica

Em vários sistemas de química analítica e de biologia os fluxos líquidos ocorrem em microcanais, onde o fluxo é constituído basicamente da camada limite [Whitesides 01; Quintella 03a]. Nestas situações, conceitos da dinâmica de fluidos convencional, tais como a classificação dos regimes de fluxo, laminar e turbulento, não mais se aplicam. E o processo passa a ser governado pela hidrodinâmica molecular.

Enquanto, na dinâmica de fluidos, a viscosidade é o parâmetro mais importante, esta grandeza é praticamente irrelevante na hidrodinâmica molecular. Na escala molecular a natureza das interações entre a superfície sólida e as moléculas das primeiras camadas do filme líquido são o fator determinante, o que coloca o arraste viscoso em um plano secundário.

Quando os fenômenos de interface sólido-líquido são pronunciados, um certo número de moléculas do fluido estarão interagindo fortemente através de forças intermoleculares com a superfície.

A complexa fenomenologia associada ao processo de interação sólido-líquido, comumente designada por molhabilidade, ainda constitui um problema aberto, com grandes dificuldades conceituais. A eficiência da molhabilidade de sólidos por líquidos é um fator determinante em muitos fenômenos naturais e processos industriais, incluindo, transferência de calor, revestimentos, reservatórios de petróleo, catálise heterogênea e sorção. Nas últimas décadas vários estudos teóricos e experimentais foram propostos com o objetivo de determinar quais parâmetros interferem nesse fenômeno [Gouin 03; Blake 02a, Blake 02b; Coninck 01; Brochard-Wyart 92].

Interações interfaciais entre as fases líquida e sólida, imiscíveis entre si, diretamente relacionadas com a molhabilidade, geram tensões denominadas de tensão interfacial sólido-líquido (Γ_{SL}). Esta não pode ser determinada diretamente por medidas experimentais e os

valores relatados na literatura são, maioria das vezes, baseados na equação de Young - Dupré (equação 1.3) [Adamson 97].

$$\Gamma_{LV} \cos\theta_c = \Gamma_{SV} - \Gamma_{SL} \quad [\text{Equação 1.3}]$$

A equação de Young, bem estabelecida termodinamicamente, relaciona as três energias interfaciais, líquido – vapor (Γ_{LV}), sólido-vapor (Γ_{SV}) e sólido-líquido (Γ_{SL}), com o ângulo de contato (θ_c) do sistema sólido – líquido – vapor (Figura 1.3.1). Quando a tensão interfacial sólido – vapor é muito pequena comparada com as demais, podemos considerar o cosseno θ_c como sendo proporcional a Γ_{SL} para um mesmo fluido. Pequenos valores de ângulos de contato indicam uma forte interação do líquido com a superfície e, conseqüentemente, uma maior eficiência da molhabilidade.

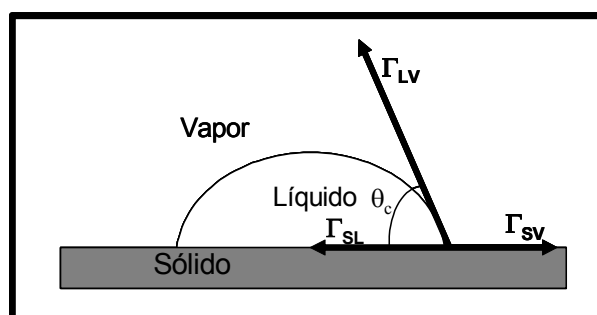


Figura 1.3.1: Esquema da medida de ângulo de contato.

Devido à praticidade do método, nos últimos 50 anos a tensão interfacial sólido - líquido (Γ_{SL}), tem sido determinada por medidas de ângulo de contato em condições estáticas ou de baixas velocidades de fluxo [Sedev 93; Adamson 97, Neumann 99]. A literatura reporta que θ_c é influenciado pela rugosidade [Decker 99; Lam 02; Patankar 05], natureza química da superfície sólida e do líquido [Quintella 03b; Suda 03; Extrand 02] e pela orientação relativa dos grupos químicos na superfície [Quintella 03c].

Note-se que, a equação de Young apresenta três grandes limitações. Esta equação é aplicável apenas em condições estáticas, e as superfícies sólidas devem ser: (1) lisas e homogêneas; (2)

quimicamente e fisicamente inertes com o líquido em questão; (3) suficientemente “hidrofóbica” em relação ao líquido, o que implica em um único valor de θ_c para cada sistema. No entanto uma gota de líquido numa superfície sólida não se comporta como previsto pela equação, em um sistema real o que se obtém é um intervalo de ângulos de contato.

Quando a linha de contato se move, a forma da interface modifica-se e o grau da mudança depende da competição entre a dissipação viscosa da linha de contato e a energia requerida para distorcer a interface. Investigações do movimento da linha de contato são freqüentemente realizadas por medidas de ângulo de contato dinâmicas [Sedev 93; Blake 02a].

Quando a gota está se movendo a baixas velocidades sobre uma superfície, é possível determinar o ângulo de avanço e recuo. A diferença entre o ângulo de avanço e recuo é definida como sendo a histerese do ângulo de contato. Esta grandeza foi extensivamente estudada por muitos autores que atribuem esse comportamento à rugosidade [Good, 52; Bartel, 53; Fick, 75; Oliver, 80] e heterogeneidade da superfície [Johnson 64; Neumann 72; Schwartz 85; Marmur 94; Decker 97].

A histerese do ângulo de contato foi recentemente avaliada em polímeros ultrahidrofóbicos [MacCarty 99a, 99b]. Esse efeito foi relacionado à mobilidade e ao empacotamento em escala molecular.

Sedev e colaboradores [Sedev 96] atribuíram o efeito de histerese ao “inchamento” da superfície polimérica devido à penetração do líquido. Eles demonstraram que tanto o ângulo de avanço como o de recuo diminuía com o tempo de contato entre o sólido e o líquido. Isto sugere que rugosidades e heterogeneidades inferiores à dimensão micrométrica poderiam ser responsáveis pela histerese, tratando-se de um processo de sorção.

Extran (2002) propôs um modelo termodinâmico para a histerese do ângulo de contato, assumindo a molhabilidade como um processo de adsorção - dessorção. Utilizando dados de

ângulo de contato, os valores obtidos para as energias de molhabilidade apresentaram boa concordância com outros métodos experimentais [Neumann 04].

No entanto, a medida da histerese do ângulo de contato só avalia a Γ_{SL} em baixas velocidades de fluxo. Os trabalhos de Neumann e colaboradores [Neumann 01] indicam que, em alguns casos, os ângulos de contato eram essencialmente idênticos aos ângulos estáticos para superfícies lisas e eram independentes da velocidade até 1 mm min^{-1} .

Em sistemas fluindo a altas velocidades, o gradiente de velocidade na camada limite é significativamente alterado pela contribuição da interação sólido-líquido. Este gradiente propaga-se ao longo do fluxo devido à tensão interfacial sólido – líquido dinâmica.

O efeito da interface sólido-líquido pode ser desprezado quando tratamos de fluxo em macrocanais. Entretanto, o efeito da molhabilidade nas condições limites da interface em fluxos líquidos escoando em micro-escala não pode ser ignorada, visto que as interações moleculares presentes na interface tornam-se importantes com a mudança de escala. Recentemente, um certo número de artigos teóricos e experimentais tem-se referido ao estudo da interface sólido - líquido para fluxos em microescala [Thompson 97; Tretheway 01; Zhu 01; Quintella 03c; Quintella 04]. Cieplack e colaboradores (2001) sugerem que o grau de “deslizamento” das moléculas do líquido está relacionado à organização do fluido próximo a superfície sólida e é independente do tipo de fluxo. Posteriormente, Zhu e colaboradores (2001) e Craig e colaboradores (2001) mostraram que existe uma dependência entre o “deslizamento” e a velocidade do escoamento.

Esses e outros estudos mostram que o escoamento de fluidos próximo a superfícies sólidas pode depender drasticamente da natureza, e estrutura química da superfície e pode ser extremamente sensível as monocamadas sorvidas na superfície [Thompson 97; Quintella 04; Zhu 02; Nagayama 04].

A Γ_{SL} dinâmica para líquidos fluindo a altas velocidades pode ser obtida por despolarização da fluorescência. Essa técnica tem a vantagem de observar processos a nível molecular, enquanto ângulo de contato (θ_c) avalia fenômenos macroscópicos.

A despolarização da fluorescência de filmes líquidos de rodamina fluindo sobre superfícies sólidas tem se mostrado sensível a diferenças de constituição química das superfícies [Quintella 01]. Assim como, do líquido que está fluindo [Quintella 03b], e da orientação de hidroxilas nas superfícies [Quintella 03c]. A técnica também se mostrou sensível à detecção de alterações químicas nas paredes internas de microcélulas com espessura de 10 μm [Quintella 04]. Podendo servir na identificação de revestimentos para paredes internas de dutos de petróleo capazes de inibir os depósitos parafínicos [Quintella 04a]. A avaliação da deposição de parafinas nas paredes do duto, em função da temperatura e a concentração de parafina hexatriacontano (C36) no petróleo também podem ser avaliadas por este método [Quintella 06].

Quintella e colaboradores [Quintella 05a] apresentaram evidências experimentais da dependência entre a tensão interfacial sólido-líquido e, o teor de oxigênio e o grau de ramificação da superfície polimérica. A Γ_{SL} estática foi avaliada pelo método do ângulo de contato e a Γ_{SL} dinâmica por despolarização da fluorescência da rodamina 6G semeada em um fluxo de monoetilenoglicol. Eles mostraram que o aumento do teor de oxigênio diminuía a Γ_{SL} tanto estática quanto dinâmica, no entanto somente a Γ_{SL} dinâmica mostrou-se sensível à variação da ramificação do polímero. Isso foi associado à eficiência da molhabilidade causada pelas interações intermoleculares temporárias entre a superfície e o fluxo.

1.4 Superfícies Poliméricas

Segundo Mano [Mano 99], polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia.

Os polímeros podem ser naturais como a seda, fibra de algodão e a celulose etc., ou sintéticos, como os polietilenos (PE), polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC).

As classificações mais comuns envolvem a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e o comportamento mecânico.

Segundo a estrutura química, conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas, os polímeros são divididos em grupos, como poliamidas, poliálcoois, etc.

Quanto ao método de preparação, em linhas gerais, é comum serem classificados em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples adição, sem subproduto, ou uma reação em que são abstraídas dos monômeros pequenas moléculas.

As características tecnológicas, que impõe diferentes processos tecnológicos, são à base da classificação dos polímeros termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados termoplásticos. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos.

De acordo com seu comportamento mecânico, os polímeros são divididos em três grandes grupos: elastômeros ou borrachas, plásticos e fibras.

As resinas de polietileno são normalmente classificadas pela sua densidade e estrutura molecular, sendo conhecidas como PEAD (polietileno de alta densidade), PEMD (polietileno de

média densidade), PEBD (polietileno de baixa densidade), PELBD (polietileno linear de baixa densidade), e o copolímero etileno acetato de vinila (Figura 1.4.1).

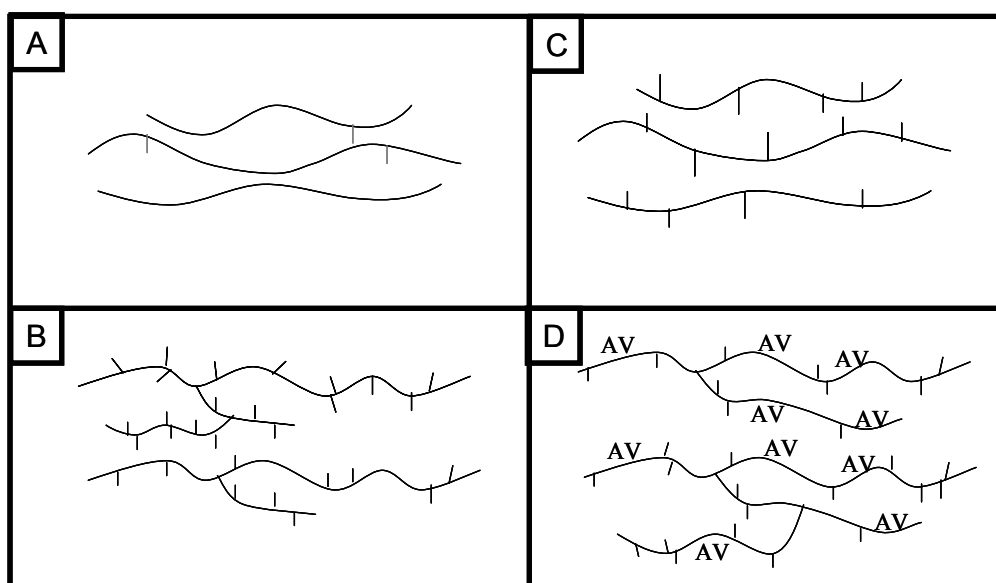


Figura 1.4.1: Representação das estruturas dos polietilenos e do copolímero. (A) PEAD; (B) PEBD, PEMD; (C) PELBD; (D) EVA. Adaptado [Peacock 00].

Polímeros são muito utilizados em química e tecnologia e podem ser produzidos com uma grande variedade de grupos químicos na superfície, apresentando tensões interfaciais sólido - líquido específicas e conseqüentemente eficiências de molhabilidade distintas.

As propriedades físicas e químicas das superfícies desses materiais, obtidas ou não por funcionalização, tornam-nos extremamente interessantes para aplicações no campo da adesão, biomateriais, revestimento para proteção, compósitos, microeletrônica, e tecnologia de filmes finos.

Rubira e colaboradores [Rubira, 85a, 85b; Rubira, 04; Porto, 04] têm demonstrado que a superfície de polietileno modificado pela produção de uma camada passivadora, através da oxidação da superfície, apresenta um aumento da molhabilidade por água e conseqüentemente um decréscimo na adesão de materiais parafínicos, conseqüentemente o aumento da tensão interfacial polímero / óleo [Quintella 05b].

1 Absorção de Luz e Seus Efeitos

A interação da radiação eletromagnética não ionizante com a matéria é responsável por uma série de efeitos. A absorção de um fóton por uma molécula orgânica pode levar à excitação de uma única ligação, de um grupo específico ou de toda a molécula, dependendo da energia da fonte de excitação.

Quando ocorre o processo de excitação molecular, pela absorção de fótons pela molécula, esta é levada a um estado eletronicamente excitado. No retorno ao estado de mais baixa energia ou estado fundamental, a molécula sofre desativação, que pode se dar por meio de processos radiativos (fluorescência, fosforescência), não radiativos (transferência de energia, cruzamento intersistemas, decaimentos térmicos e reações fotoquímicas).

Nesse trabalho, o processo de excitação da sonda molecular, rodamina B, foi feito por um laser de argônio com o comprimento de onda visível. Aqui será dada uma maior ênfase ao processo radiativo da fluorescência molecular.

1.1 Fluorescência Molecular

Alguns conceitos sobre estados eletrônicos são necessários antes de tratarmos da emissão fluorescente propriamente dita. No estado fundamental (S_0) os orbitais completamente preenchidos, pela regra de Hund, possuem seus dois elétrons com spins emparelhados, entretanto dois elétrons em orbitais moleculares diferentes podem ter os spins emparelhados ou não. No caso de spins emparelhados o estado é dito singlete (S), se ao contrário, estes não estiverem emparelhados o estado é chamado de estado tripleto (T). Estados que possuem o mesmo número de elétrons não emparelhados são denominados de estados de mesma multiplicidade.

Em moléculas poliatômicas, a absorção de radiação promove transições entre níveis eletrônicos bastante complexos, devido à existência de um grande número de subníveis vibracionais e rotacionais, como mostra o diagrama de Jablonsky (Figura 2.1.1), onde temos uma representação genérica das transições eletrônicas e de transferência de energia responsáveis por processos fotofísicos como a fluorescência.

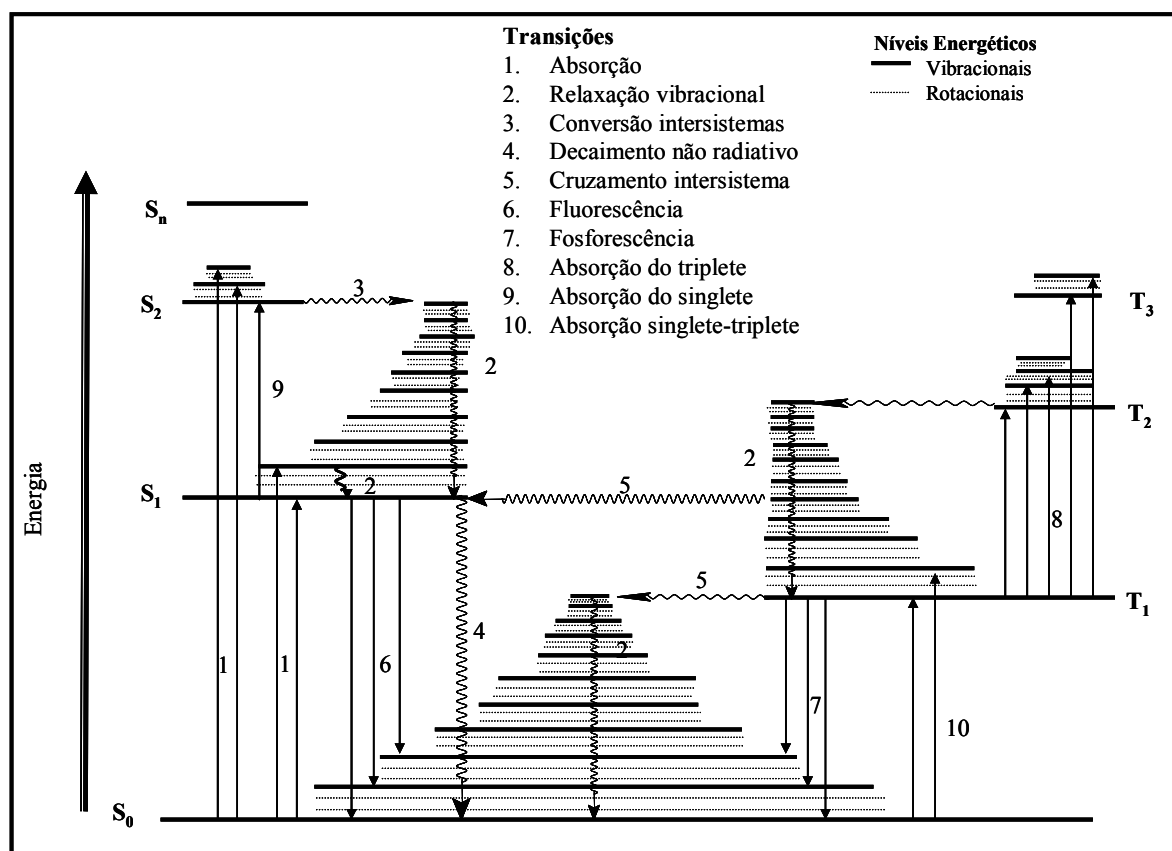


Figura 1.1.1: Diagrama de Jablonsky generalizado. Adaptado [Carroll 98].

Uma molécula no estado fundamental (S_0), após absorção de luz pode ser excitada alcançando estados singletes de mais alta energia. Embora as transições mais freqüentes sejam $S_0 \rightarrow S_1$ ou $S_0 \rightarrow S_2$, transições de S_0 para outros estados singletes de níveis mais altos de energia (S_n) também podem ser alcançados [Carroll 98].

É denominado de fluorescência o fenômeno de emissão radiativa espontânea, que ocorre entre estados eletrônicos onde é mantida a mesma multiplicidade de spin. A fluorescência apresenta um tempo de emissão muito curto, da ordem de até 10^{-9} s [Atkins 98]. Esse tempo de emissão é conhecido como tempo de vida do estado excitado (τ_{ex}).

Para moléculas poliatômicas, a maioria dos processos de emissão fluorescente ocorre do primeiro estado excitado singlete (S_1) para o estado fundamental (S_0), uma vez que a conversão interna $S_2 \rightarrow S_1$ é um processo muito mais rápido do que a fluorescência $S_2 \rightarrow S_0$. Esta generalização é conhecida como a regra de Kasha [Carroll 98], estabelece que em uma molécula complexa, a emissão ocorre a partir do estado eletrônico excitado de mais baixa energia de uma dada multiplicidade, isto é, a partir de S_1 ou T_1 . Entretanto fluorescências “anômalas” ($S_2 \rightarrow S_0$) ocorrem em alguns compostos como o azuleno [Beer 55] e polienos na fase gasosa [Bouwman 90]. Também foi observada a fluorescência $S_3 \rightarrow S_0$ para compostos como naftaleno e pireno em solução de isoctano [Birks 75].

Outros processos competem para a desativação do estado excitado, como podemos observar no diagrama de Jablonsky (Figura 2.1.1). O estado excitado pode sofrer cruzamento intersistema passando para um estado triplete ($S_1 \rightarrow T_1$). O retorno do estado excitado para o fundamental acontece pela emissão de fosforescência ($T_1 \rightarrow T_0$). A molécula também pode restabelecer o estado fundamental perdendo energia por decaimentos térmicos, que podem ser determinados, por exemplo, por fotoacústica resolvida no tempo (LIOAS) [Braslavsky 92].

1.2 Rendimento quântico Fluorescente (ϕ)

A razão entre o número de fótons emitidos na fluorescência e o número de fótons absorvidos é conhecida como rendimento quântico fluorescente (ϕ) e determina a eficiência do sistema fluorescente (equação 2.0). Este parâmetro é determinado em função das constantes cinéticas

relativas aos processos radiativos (emissão de fluorescência e fosforescência – k_f) e não radiativos (conversão interna – k_i , conversão externa – k_{ec} conversão intersistemas- k_{ic} , pré-dissociação – k_{pd} e dissociação – k_d).

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{ec} + k_{ic} + k_{pd} + k_d} \quad [\text{Equação 2.0}]$$

Na presença de outros processos de desativação competitivos a constante de velocidade do processo fluorescente (k_f) é o fator determinante. Quanto menor o tempo de vida do estado excitado S_1 maior a predominância do fenômeno de fluorescência.

Moléculas orgânicas que apresentam estrutura rígida, como a rodamina B (Figura 2.2.1), e sistemas de ligações duplas altamente conjugados favorecem a um elevado rendimento quântico fluorescente.

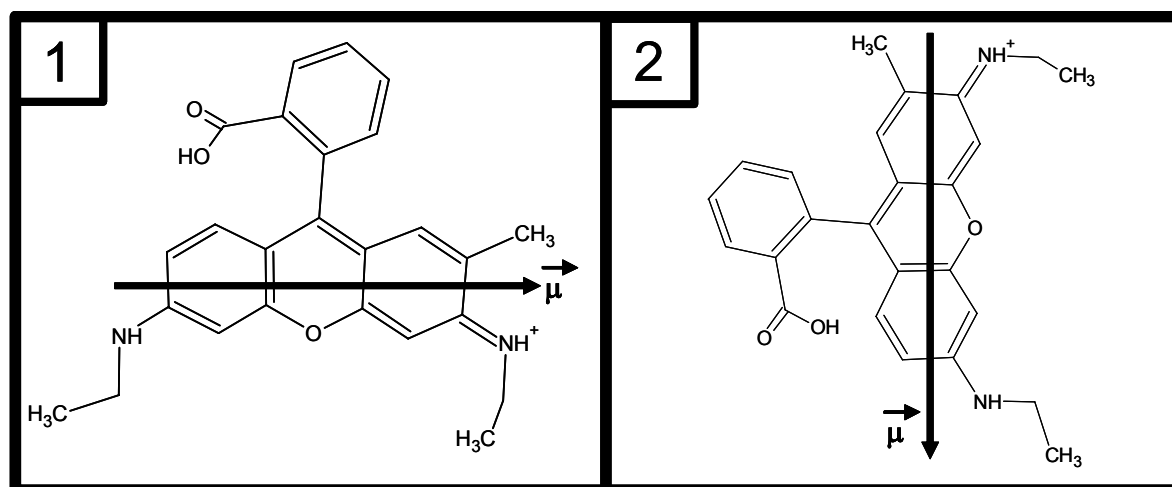


Figura 1.2.1: Estrutura molecular da RB com momento de dipolo perpendicular (1) e paralelo (2) em relação ao campo elétrico do laser.

Uma grande diferença de energia entre os estados singlete S_1 e triplete T_1 diminui a probabilidade do cruzamento intersistema favorecendo a fluorescência. É o caso em hidrocarbonetos aromáticos, que por terem ligações pi conjugadas com elétrons de spin paralelos, favorecem o decaimento radiativo sem inversão de spin, ou seja, emissão

fluorescente. Portanto, a eficiência fluorescente aumenta com o número de anéis condensados. Um critério também importante é a planaridade do sistema de anéis condensados. Substituintes que provocam um impedimento na planaridade diminuem a mobilidade dos elétrons π na transição π - π^* , conseqüentemente diminuindo o rendimento quântico fluorescente.

1.3 A Fluorescência Polarizada

Em uma solução líquida, a radiação linearmente polarizada é absorvida preferencialmente pelas moléculas de fluoróforos que apresentarem seu momento de dipolo paralelo ao campo elétrico do laser. Esse fenômeno é denominado de fotoseleção [Lackowicz 83] e pode ser avaliado pela intensidade de absorção da sonda fluorescente, cujo valor pode ser determinado pela equação 2.1, derivada da Lei de Malus, onde β é o ângulo formado entre o momento de dipolo de absorção da molécula do fluoróforo ($\vec{\mu}$), e vetor campo elétrico da fonte de excitação (\vec{E}) (Figura 2.3.1).

$$I_{abs} \propto \cos^2 \beta \quad [\text{Equação 2.1}]$$

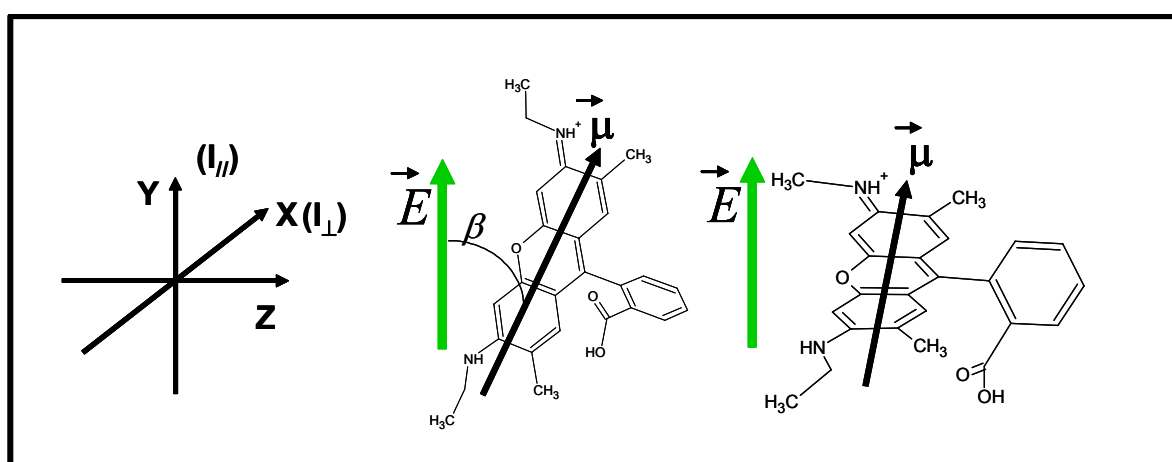


Figura 1.3.1: Probabilidade de absorção da radiação pela molécula de rodamina B.

A excitação com fonte de luz polarizada resulta em uma população de fluoróforos no estado excitado distribuídas simetricamente em torno do eixo paralelo ao vetor campo elétrico da fonte (aqui denominado de eixo Y). A utilização de um laser como fonte de excitação é uma das principais diferenças entre a técnica PLF-FI (fluorescência induzida por laser polarizado em fluxo induzido) e as demais técnicas de fluorescência molecular. O laser por ser uma fonte de radiação coerente, colimada e monocromática, ao induzir a absorção, promove um ganho de até uma ordem de grandeza nos limites de detecção em relação as fontes convencionais de excitação [Bostick 92; Nesse 93].

A teoria da fluorescência polarizada considera o fluoróforo como um dipolo oscilante e a distribuição espacial da energia irradiada por esta molécula é idêntica à energia irradiada por uma antena (que também é um dipolo oscilante) e descrita com precisão pela teoria clássica do eletromagnetismo. Desse modo existe uma grande probabilidade dos fótons emitidos pelo fluoróforo estarem orientados de acordo com o momento de dipolo da molécula (o próprio fluoróforo) no estado excitado. Isto, se não atuarem mecanismos despolarizante na solução, tais como difusão rotacional [Kenyon 91a, Kenyon 91b], rotações brownianas [Weber 71], decaimentos não radiativos ou supressão da fluorescência e vibrações torcionais [Kawski 93].

1.4 Despolarização da Fluorescência

A técnica despolarização da fluorescência é bem estabelecida e têm sido utilizada para elucidar inúmeros sistemas de interesse biológicos. Entre estes sistemas incluímos triptofanos [Ross 81, Lakowicz 83, Nordlund 83] e tirosinas [Kasprzak 82] em proteínas e uma variedade de sondas utilizadas como marcadores de DNA [Magde 83]. Além de sistema relevantes em eletroforese capilar [Ye 98], monitoramento de estereocontrole de reações [Gerecke 97], dinâmica de macromoléculas [Allison 79] e movimento rotacional browniano [Weber 71]. No entanto,

existem poucos estudos experimentais de hidrodinâmica molecular de fluxos líquidos onde a despolarização da fluorescência seja o principal método de investigação.

A despolarização rotacional da fluorescência baseia-se na reorientação da sonda fluorescente durante o intervalo de tempo entre a absorção e a emissão. A difusão rotacional é a principal causa da despolarização fluorescente, estando relacionada com as forças intermoleculares presentes no sistema, ao tamanho e à forma das moléculas [Lackowicz 83].

O grau de polarização (P) pode ser calculado para a luz linearmente polarizada em função das componentes plano polarizadas da fluorescência emitida (equação 2.2).

$$P = \frac{(I_{//} - I_{\perp})}{(I_{//} + I_{\perp})} \times f_c \quad \text{[Equação 2.2]}$$

Onde $I_{//}$ é a intensidade da fluorescência paralela ao campo elétrico do feixe de excitação (verticalmente polarizada), I_{\perp} corresponde a intensidade da fluorescência perpendicular ao campo elétrico de excitação (horizontalmente polarizada) e f_c é um fator de correção que dá conta do sistema ótico utilizado. P corresponde ao grau de despolarização que ocorre com a sonda fluorescente no plano bidimensional.

Para a excitação verticalmente polarizada os valores de polarização estão compreendidos no intervalo de $-0,33 \leq P \leq +0,5$ [Lackowicz 83]. Os valores negativos de polarização aparecem quando o ângulo β é muito pequeno, isto é a probabilidade de absorção é alta e durante o decaimento fluorescente ocorre a mudança de direção do momento de dipolo de emissão comparado ao momento de dipolo da absorção [Kawski 93]. Para o sensor fluorescente utilizado, rodamina B, os valores de polarização estão limitados ao intervalo de $0 \leq P \leq +0,5$, quando a excitação ocorre na região visível do espectro eletromagnético [Kenyon 91a; Kenyon 91b].

A despolarização também pode ser expressa em termos de anisotropia (r), sendo definida como sendo a razão da diferença das componentes polarizadas pela intensidade total (equação 2.3), ou seja, considera a emissão da fluorescência nos três eixos cartesianos (XYZ).

$$r = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + 2I_{\perp}} \times f_c \quad [\text{Equação 2.3}]$$

Como a fluorescência emitida pelo fluoróforo forma um cone de iluminação simetricamente distribuído em relação a direção do vetor do campo elétrico do laser (eixo Y), quando nós medimos as componentes paralela e perpendicular desta emissão, não é possível medir a fluorescência que se propaga paralela à linha de propagação do laser (eixo Z). A literatura indica [Lackowicz 83; Kawski 93] que podemos estimar seu valor como sendo aproximadamente igual ao da intensidade perpendicularmente polarizada (eixo X). Por esse motivo a intensidade total é dada por $I_T = I_{//} + 2I_{\perp}$.

Escrevendo a anisotropia em função da polarização (equação 2.4) temos:

$$r = \frac{2P}{3 - P} \quad [\text{Equação 2.4}]$$

Os valores de anisotropia estão limitados ao intervalo $-0,2 \leq r \leq 0,4$. Considerações análogas para explicar aos valores de polarização podem ser extrapoladas para a anisotropia.

Todos os argumentos discutidos anteriormente, somente serão válidos se assumimos que as moléculas estão em posições fixas, embora distribuídas aleatoriamente, em um meio infinitamente viscoso. Por essa razão, são preferíveis solventes mais viscosos, tal qual o monoetilenoglicol (MEG).

O período rotacional (τ_{rot}), definido como sendo o tempo médio necessário para uma molécula sofrer uma revolução em torno do seu eixo [Kawski 93], obviamente também é modificado em função da viscosidade. Em meios pouco viscosos, o período rotacional em média é da ordem de

10^{-11} s, enquanto o tempo de vida do estado excitado é da ordem de 10^{-9} s. A molécula rotaciona cerca de 100 vezes antes de fluorescer e, como resultado, ocorre a perda da polarização da fotoseleção durante o período de duração do estado excitado. Quanto mais alta viscosidade do solvente, maior será o grau de conservação da polarização dependendo do tempo de vida do estado excitado. Portanto o grau de polarização é uma função do período rotacional e do tempo de vida do estado excitado.

1.5 Despolarização da Fluorescência e Gradientes de Velocidade

Medidas do alinhamento intermolecular do sensor fluorescente em fluxos líquidos, são o resultado direto das tensões de cisalhamento que são geradas pelas correntes de fluxo dentro de um líquido que se desloca sob ação de um gradiente de velocidade.

As tensões cisalhantes podem ser interpretadas como sendo a primeira derivada da velocidade em relação a direção de deslocamento [Massey 89]. Considerando um líquido fluindo no plano XY, a variação da velocidade entre as camadas vizinhas é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento (equação 2.5).

$$\tau_{yz} \propto \frac{dv}{dx} \quad [\text{Equação 2.5}]$$

Quintella e colaboradores (2003) demonstraram ser possível determinar distribuições de velocidade a partir do mapeamento da conservação de polarização em fluxos líquidos. A polarização pode ser interpretada como sendo o modulo do gradiente de velocidade gerado pelo fluxo (equação 2.6).

$$P \propto \left| \frac{dv}{dx} \right| \quad [\text{Equação 2.6}]$$

1.6 A Técnica PFL-FI (Fluorescência Induzida por Laser Polarizado em Fluxos Líquidos Induzidos)

A determinação da perda de polarização durante o processo de fluorescência é uma maneira possível de medir o grau de alinhamento intermolecular em sistemas dinâmicos [Kenyon e col., 91a; Kenyon e col., 91b]. Este método aplica os recursos da polarização da fluorescência induzida por laser em fluxos induzidos (PLF-FI).

As medidas de polarização da fluorescência em fluxos líquidos é uma maneira indireta de medir o alinhamento intermolecular desse mesmo fluxo e se baseia na interação do sensor fluorescente com as moléculas do solvente. De fato, somente a polarização do sensor fluorescente pode ser medida.

A velocidade do fluxo causa tensões internas (tensões cisalhantes), gerando gradientes de velocidade. Estes gradientes alinham as moléculas do fluxo líquido e, conseqüentemente, as moléculas de fluoróforos, graças ao ambiente químico altamente anisotrópico. Este alinhamento é de uma a três ordens de magnitude superior ao alinhamento induzido por fluxo convencional e por técnicas de aplicação de campo elétrico [Bain 96].

Durante o tempo de vida do estado excitado as moléculas podem ou não permanecer na sua orientação original, dependendo da sua liberdade de movimento no fluxo líquido. Se as moléculas estão em uma região de alta tensão cisalhante, isto é, domínios moleculares altamente alinhados, as espécies fluorescentes irão permanecer alinhadas e os valores de polarização serão altos. Por outro lado, se as forças de cisalhamento forem pequenas, então os domínios moleculares irão perder rapidamente seu alinhamento, apresentando baixos valores de polarização.

Para que uma molécula fluorescente possa ser utilizada como sonda de alinhamento intermolecular pela técnica PLF-FI, certos critérios devem ser contemplados. Estes critérios apresentados por Kenyon e colaboradores (1991a, 1991b) e Quintella (2001), são:

(1) O período rotacional (τ_{rot}) e o tempo de vida do estado excitado (τ_{ex}) devem ser da mesma ordem de grandeza ($\tau_{\text{rot}} \approx \tau_{\text{ex}}$). Por esse motivo, são preferíveis solventes mais viscosos como o monoetilenoglicol (MEG).

(2) A concentração da sonda fluorescente é um fator crítico. Baixas concentrações diminuem a relação sinal / ruído, enquanto altas concentrações podem levar a supressão da fluorescência através de mecanismos não radiativos, como formação de complexos ou dímeros e transferência radiativa de energia.

(3) O momento de dipolo de transição deve ser preferencialmente paralelo ao momento de dipolo de absorção (como no caso da rodamina B) para se utilizar as equações 2.2, 2.3, 2.4.

2 Sistema Experimental

2.1 As superfícies Poliméricas

As superfícies sólidas que foram utilizadas nesse trabalho para estudos da interface sólido líquido, consistiam em placas de polietileno de densidades variadas, polietileno de baixa densidade (PEBD, S-1421), de média (PEMD, S-0729), de alta (PEAD, IA -59) e linear de baixa densidade (PELBD, FA- 41). Além dos copolímeros etileno acetato de vinila com 15% de acetato (EVA 15, 1515-PE) e 28% de acetato (EVA28, HM-0728) e de polipropileno (PP, Moltec). Todas as resinas de polietileno são produzidas pela Politeño Indústria e Comércio S/A.

As placas de polietileno e EVA foram confeccionadas e caracterizadas pelo método ASTM (ASTM D-4703), nos laboratórios da Politeño Indústria e Comércio S/A. As resinas foram submetidas à compressão em uma temperatura de 150°C, resfriamento rápido a temperatura ambiente durante 12 minutos e posterior “recozimento” em estufa à temperatura de 50°C. Em seguida foram acondicionadas por 24h à temperatura de $22 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$.

Todas as superfícies foram imersas por 10 min em etanol e secas a temperatura de 50°C durante 15 min antes de cada experimento. As superfícies poliméricas apresentaram rugosidades similares, que variaram entre 80 a 100 nm, como determinado por perfilometria realizada nos laboratórios da Cobafi S/A.

2.2 O Fluido Líquido

O fluido líquido utilizado foi o monoetilenoglicol (MEG) da Merck (99,99% de pureza), e como sensor fluorescente a Rodamina B (RB), na concentração de $1,8 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Nesta concentração da sonda fluorescente RB, o fluido tem viscosidade de 16,1 cP. Não havendo

formação de agregados fluorescentes que pudessem servir como aceptores de energia de excitação ou favorecer o transporte de excitação não radiativa.

A RB é um corante da família dos xantenos, apresentando boa estabilidade fotoquímica na região do ultravioleta e do visível, apresentando um elevado rendimento quântico fluorescente (85%). Quando excitada na região de máxima absorção (470 a 560 nm) é gerado uma oscilação da nuvem eletrônica. A molécula retorna ao estado fundamental emitindo fluorescência com a orientação da transição do momento de dipolo de emissão paralelo a orientação de absorção [Scully 91]. Isso é facilmente confirmado comparando os espectros de absorção e fluorescência, que apresentam uma simetria especular, o que indica que as geometrias do estado excitado e fundamental são semelhantes [Dutt 90] (Figura 3.2.1).

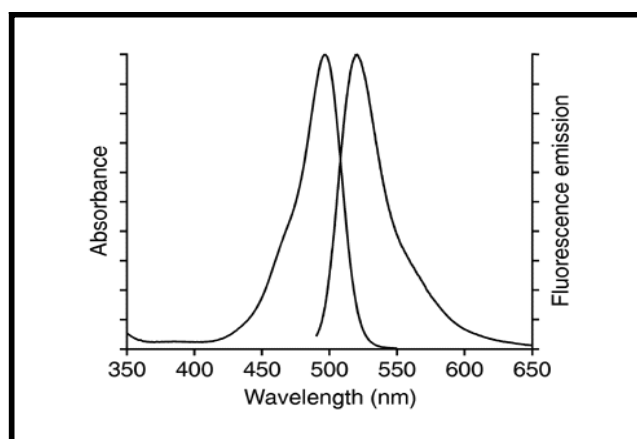


Figura 2.2.1: Espectro de Absorção e Emissão da RB. Adaptado do *Handbook of Fluorescent Dyes – Molecular Probes*, 1996.

A concentração da solução de RB em MEG empregada foi de $1,8 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ apresentando uma alta relação sinal / ruído. Nessa concentração não é observada a formação de agregados moleculares. Para RB dissolvida em MEG, os efeitos de supressão da fluorescência são desprezíveis em concentrações abaixo de $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. Somente em mais altas concentrações aparece o efeito de dimerização e formação de complexos [Scully 91]. RB em monoetilenoglicol forma dímeros somente a concentrações superiores a $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ [Bojarski

99]. Esse valor é cerca de duas ordens de grandeza superior às soluções em água ou metanol e é atribuído às forças repulsivas entre as moléculas de rodamina B e o monoetilenoglicol.

O MEG foi escolhido como fluido devido à alta viscosidade (16 cP). A molécula de RB interage fortemente com a malha de forças intermoleculares, tendo seu momento de dipolo alinhado com o do MEG. A alta viscosidade associada à baixa concentração da rodamina B permite que o tempo de vida do estado excitado (τ_{exc}) seja da mesma ordem de grandeza do período de difusão rotacional (τ_{rot}) [Scully 91]. A literatura reporta que o incremento na viscosidade do solvente leva ao aumento tanto do tempo de vida do estado excitado como do período rotacional. Assim, é possível aplicar a despolarização da fluorescência da rodamina B para estudos de alinhamento intermolecular em sistemas em fluxo.

2.3 Ângulo de Contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas utilizando monoetilenoglicol (MEG) sobre as superfícies poliméricas. As gotas de (15 ± 1) μL foram depositadas nas superfícies utilizando um micropipetador. Durante as medidas de θ_c a temperatura da sala foi mantida em $(24,0 \pm 0,5)$ $^{\circ}\text{C}$.

As imagens das gotas foram adquiridas por uma câmera Hitachi VM-E230A com zoom de 36X, empregando o software de aquisição de imagens SIDI 2000. Os ângulos obtidos foram calculados utilizando o programa Image Pro Plus®.

O experimento para a determinação dos ângulos de contato foi realizado pelo menos 8 vezes para cada superfície. Os dados apresentados nesse trabalho são as médias dessas medidas. Os dados foram considerados aceitáveis se os valores obtidos em pontos distintos da superfície diferem entre si de no máximo 10%.

2.4 Filme Fluído Livemente (FFF)

O sistema experimental para produzir FFF (Figura 3.4.1) foi previamente descrito [Quintella 2001]. Um jato líquido incide em uma superfície sólida aproximadamente na vertical, formando um filme líquido de forma parabólica que flui livremente sobre esta superfície.

O filme líquido que flui sobre a superfície forma uma região, denominada de “vale”, onde a espessura da camada líquida é menor do que nas bordas. Uma variação do método previamente apresentado por Quintella e colaboradores [Quintella 01], onde a aquisição da fluorescência era na mesma direção do feixe laser, foi o emprego da aquisição frontal de fluorescência. A fenda utilizada anteriormente, para gerar o jato líquido foi substituída por um tubo capilar de polietileno de alta densidade com diâmetro interno de 0,8 mm.

A solução de rodamina B em MEG foi recirculada, com uma vazão de $5,1 \text{ mL s}^{-1}$ o que corresponde à velocidade média de 25 cm s^{-1} . A temperatura do líquido foi mantida constante em $15,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ [Quintella 05a].

A espessura do FFF na região do vale variou entre $100 \text{ }\mu\text{m}$ a 1 mm , dependendo da constituição química da superfície.

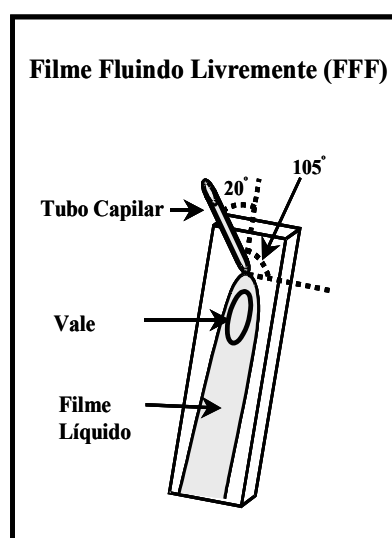


Figura 2.4.1: Esquema do filme líquido (FFF), gerado por um jato líquido incidindo sobre uma superfície sólida fluído livremente.

2.5 Filmes Fluído em Microcélulas (MF-microcélula)

Foi utilizada uma célula de fluxo fechada estreita, 1 mm (Figura 3.5), desenvolvida por nosso grupo [Quintella - patente nº MU8302649-5; Castro 05]. A microcélula consiste de duas placas justapostas de dimensões externas 3 x 76 x 25 mm com um espaçador de vidro de 1 mm entre elas. A face frontal serve de janela e é feito com um vidro de qualidade ótica. A face posterior é a própria superfície polimérica a ser estudada. A microcélula foi selada com éster de cianoacrilato, explorado comercialmente sob o nome de superbonder®. A entrada (topo) e saída (base) da célula são feitas por tubos de polipropileno com 3,8 mm de diâmetro interno. Estes tubos foram conectados ao corpo da célula, com resina poliéster. Como a célula tem espessura inferior ao diâmetro dos tubos de entrada e saída, o fluxo se faz em uma espessura nominal de 1mm.

A solução de rodamina B em MEG foi recirculada, com uma vazão de $3,4 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ correspondente a uma velocidade média de $0,20 \text{ cm s}^{-1}$, e a temperatura mantida em $(25,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$.

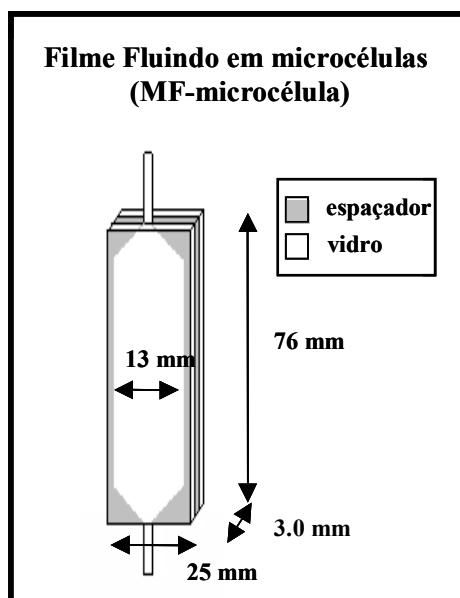


Figura 2.5.1: Esquema da MF-microcélula de fluxo, com as dimensões externas.

2.6 Sistema Experimental PLF-FI

O arranjo experimental do sistema PLF-FI utilizado neste trabalho (Figura 3.6.1) é muito semelhante ao descrito por Kenyon [Kenyon 91a, 91b]. Entretanto o nosso sistema apresenta duas diferenças em relação a estas referências: substituímos o uso do modulador fotoelástico nas medidas das intensidades (I_{\parallel}) e horizontal (I_{\perp}) da fluorescência, pela rotação manual do polarizador (P_2) (ver figura 3.6.1), por outro lado fazemos à detecção em tempo real das intensidades da emissão laser usando um fotodiodo (PD_1). Como fonte de excitação foi utilizado um laser contínuo de argônio, Coherent Inova 70. Os dados de polarização foram obtidos com o laser em modo multilinha, são usadas todas as linhas espectrais do argônio e monomodo, usando a linha 514 nm, estes métodos apresentam resultados similares com valores que variam em torno de 0,2%. O modo multilinha foi o selecionado. A potência utilizada foi de 30 mW para evitar processo de saturação da rodamina B [Quintella 02; Gonçalves 00].

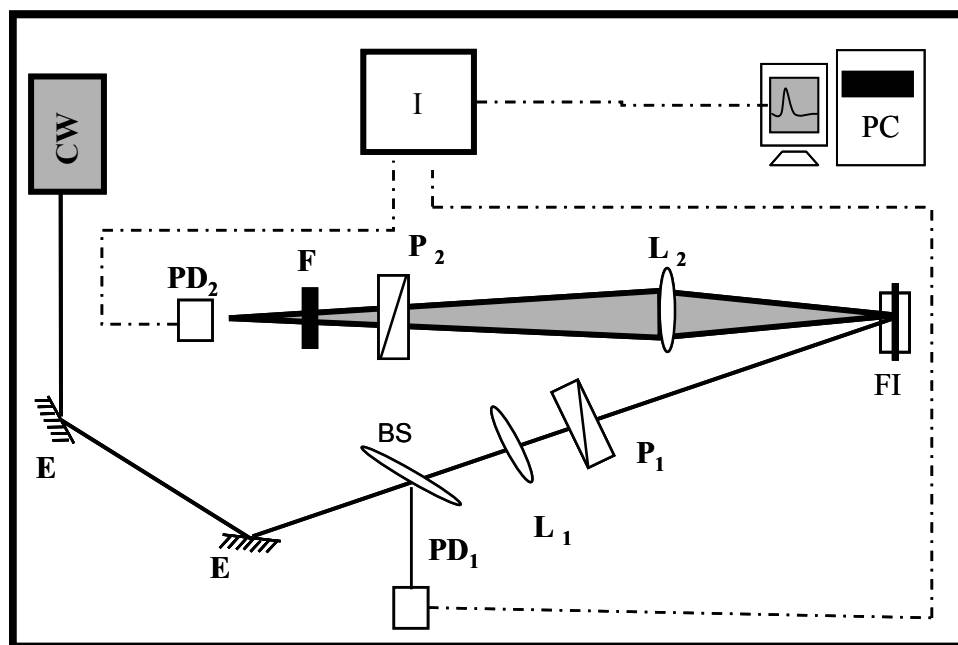


Figura 2.6.1: Representação do sistema experimental PLF-FI. CW – laser; E_1 , E_2 – espelhos; L_1 , L_2 – lentes; P_1 , P_2 – Polarizadores; PD_1 , PD_2 – fotodiodos; I – interface; PC - computador; FI – fluxo induzido, F - filtro de corte, BS – divisor de feixe.

O divisor de feixe BS 90:10 permite a passagem de 90 % da luz do laser, refletindo 10 %. Estes 10% são detectados pelo fotodiodo PD₁ (BPW-21 RS-Eletronics), com área ativa de 7,5 mm², operando com um conversor corrente-tensão com sete opções de sensibilidade, que monitora, em tempo real, as flutuações de intensidade do laser servindo para normalizar a polarização medida.

A luz laser é refletida pelos espelhos (E), e incide na amostra, com um diâmetro de 0,02 mm², visto que o feixe é focalizado por uma lente biconvexa (L₁), com distância focal de 400 mm. Um polarizador (P₁) Glan-Thompson, na posição vertical garante 100 % de polarização do feixe laser.

A radiação incidente é absorvida pelas moléculas de RB que sofrem decaimento radiativo emitindo fluorescência. Esta é coletada frontalmente, num ângulo sólido (Ω) de 0,02 sr pela lente de borosilicato biconvexa (L₂) com distância focal de 50,8 mm, sendo focalizada no fotodiodo OPT 202 Burr-Brown (PD₂), com área de 5,22 mm². Uma chave externa permite quatro opções de ajuste da sensibilidade este detector. O filtro de corte (F) (OG550) reduz em 99 % intensidade da luz laser espalhada. O polarizador P₂ (Glan-Air) é rotacionado manualmente para selecionar as componentes plano polarizadas da fluorescência, isto é, as intensidades da componente vertical (I_{||}) e horizontal (I_⊥) da fluorescência emitida.

O sinal de saída dos fotodiodos PD₁ e PD₂ é adquirido pela interface (I) de conversão analógica para digital (ADC) conectada a um computador (PC). Um programa em linguagem Q-Basic, controla as rotinas de aquisição de dados e posicionamento da amostra.

A amostra posicionada, perpendicularmente ao feixe do laser, pode ser movimentada em duas direções com precisão de 10 μ m, com um erro menor que 0,1%, graças a um posicionador mecânico bi-axial (XY) automatizado. A depender do diâmetro do feixe de excitação, a resolução dos mapas pode alcançar 400 pontos por mm² [Quintella 02].

A posição inicial das superfícies na FFF ou na microcélulas (MF-microcélula) foi ajustada pela reflexão da luz laser incidente. A posição foi variada uniformemente, com resolução de 1 mm, em relação à direção do feixe laser, considerando os dois eixos de translação do sistema de posicionamento de amostra [Quintella 02].

Cada perfil de fluorescência polarizada (obtidos pelo PD₂) foi normalizado pela intensidade do laser, obtida em tempo real pelo PD₁, de forma a corrigir as flutuações da intensidade do laser.

Nos experimentos com FFF, dez perfis de fluorescência vertical (I_{\parallel}) e horizontal (I_{\perp}) foram obtidos na região correspondente ao vale da lâmina líquida, espaçados uniformemente a cada milímetro. A repetibilidade destes perfis foi superior a 0,1 %. Os mapas de polarização para cada superfície foram construídos pela justaposição e interpolação dos dez perfis de polarização.

Para a microcélula de fluxo as componentes vertical (I_{\parallel}) e horizontal (I_{\perp}) da fluorescência foram obtidas 30 mm abaixo da entrada da microcélula. Os perfis de polarização adquiridos em outras regiões abaixo dessa posição não variam significativamente ($< 0,2$ %). Desse modo, para cada microcélula temos um único perfil medido ao longo de uma dada posição de cada uma dessas células. Cada perfil foi adquirido pelo menos três vezes para a mesma microcélula e os valores utilizados foram as médias dos perfis obtidos.

2.7 Modelagem dos Dados de Polarização

Dados de polarização foram modelados de modo a obtermos mapas de gradiente de velocidade. Os dados de polarização utilizados nesta modelagem, foram adquiridos por Quintella (1993) [Quintella 93], e consistiram de medidas de despolarização da fluorescência para um jato líquido de rodamina 6G (R6G) dissolvida em monoetilenoglicol (MEG), com concentração de $1,9 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. A utilização de R6G como sensor de alinhamento intermolecular foi primeiramente reportada por Kenyon em 1991 [Kenyon 91a].

O jato líquido de R6G em MEG foi gerado por uma fenda de quartzo com dimensões de 9 mm x 0,5 mm e 40 mm de comprimento (Figura 3.7.0), apresentando rugosidade inferior a 5 nm. O fluido líquido foi mantido a 14 °C e vazão de $412 \pm 5 \text{ cm s}^{-1}$, o número de Reynolds calculado foi de $Re \sim 202$, sendo macroscopicamente classificado como laminar.

Foram obtidos dados de polarização dentro do canal (fenda) e do jato líquido gerado.

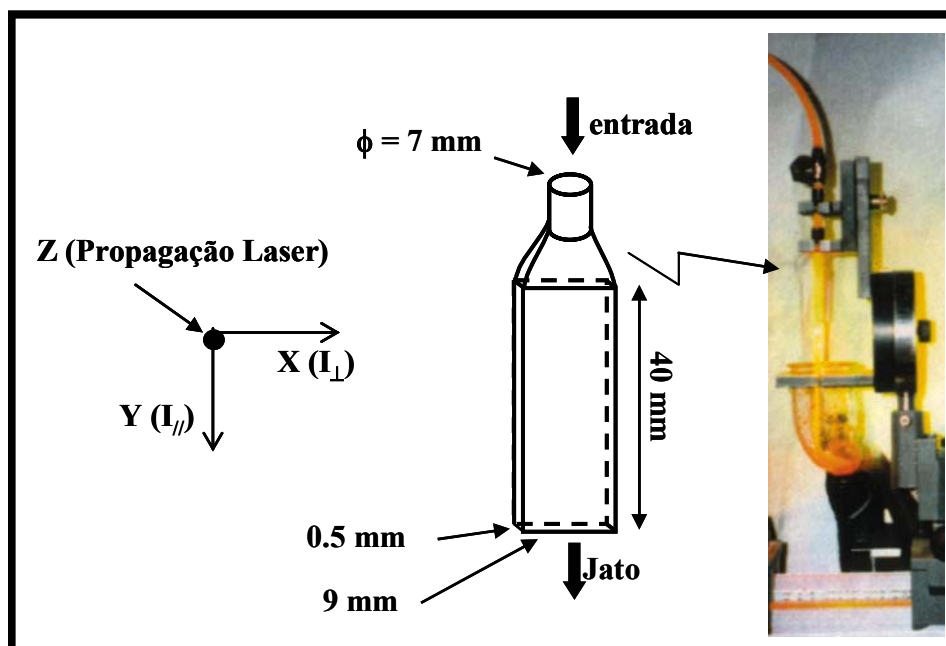


Figura 2.7.0: Foto do fluxo líquido mostrando o esquema da fenda.

3 Resultados e Discussão

A discussão dos resultados será apresentada em duas partes. Na primeira será abordada a modelagem dos dados de polarização para estudos hidrodinâmicos de um fluxo líquido de MEG dentro de uma fenda de quartzo, e um jato líquido de monoetilenoglicol que sai dessa fenda. Os dados de polarização trazem consigo as informações diretas do gradiente de velocidade no nível molecular e conseqüentemente informações sobre alinhamento intermolecular do fluxo líquido dentro da fenda e no jato líquido (Anexo I e II).

A segunda parte deste capítulo aborda o efeito da tensão interfacial sólido-líquido estática e dinâmica em dois diferentes sistemas de filme líquido fluindo: (1) Filme fluindo livremente sobre a superfície; (2) Filme fluindo dentro de microcélulas de fluxo de 1 mm **de espessura**. Nesta parte foi avaliada a aderência de fluxo líquido nas superfícies estudadas e demonstrou-se o efeito do grau de ramificação e teor de oxigênio presente das superfícies poliméricas no alinhamento intermolecular (Anexo III).

3.1 Modelagens dos Perfis de polarização

4.1.1 Perfis de Polarização

Os perfis de polarização foram adquiridos no plano YZ. A figura 3.7.0 apresenta a nomenclatura dos eixos adotada. O fluxo líquido foi mapeado pela aquisição dos perfis de polarização $P_x(z)$ em posições consecutivas ao longo do escoamento do fluido (eixo Y). O laser incide no fluxo líquido dentro da fenda atingido as moléculas que estão localizadas no eixo Z, portanto os valores de fluorescência e conseqüentemente a polarização correspondem a uma media representativa dos fluoróforos presentes nessa região.

Para o líquido fluindo ao longo dos 40 mm da fenda, os perfis de polarização foram medidos para os últimos 24 mm da fenda, a partir da entrada do fluxo na fenda. Na saída da fenda, medidas foram realizadas para os 14 mm ao longo do eixo Y dentro do primeiro lóbulo do jato líquido.

Dois tipos básicos de perfis de polarização $P_x(z)$, foram identificados em diferentes regiões do fluxo líquido, o primeiro caracterizado pela existência de dois máximos ($n = 2$), e o segundo por quatro máximos ($n = 4$, Figura 4.1.1, topo). Máximos de polarização indicam altas tensões cisalhantes e conseqüentemente um alto alinhamento dos domínios moleculares, que orientam as moléculas de MEG ao longo do fluxo.

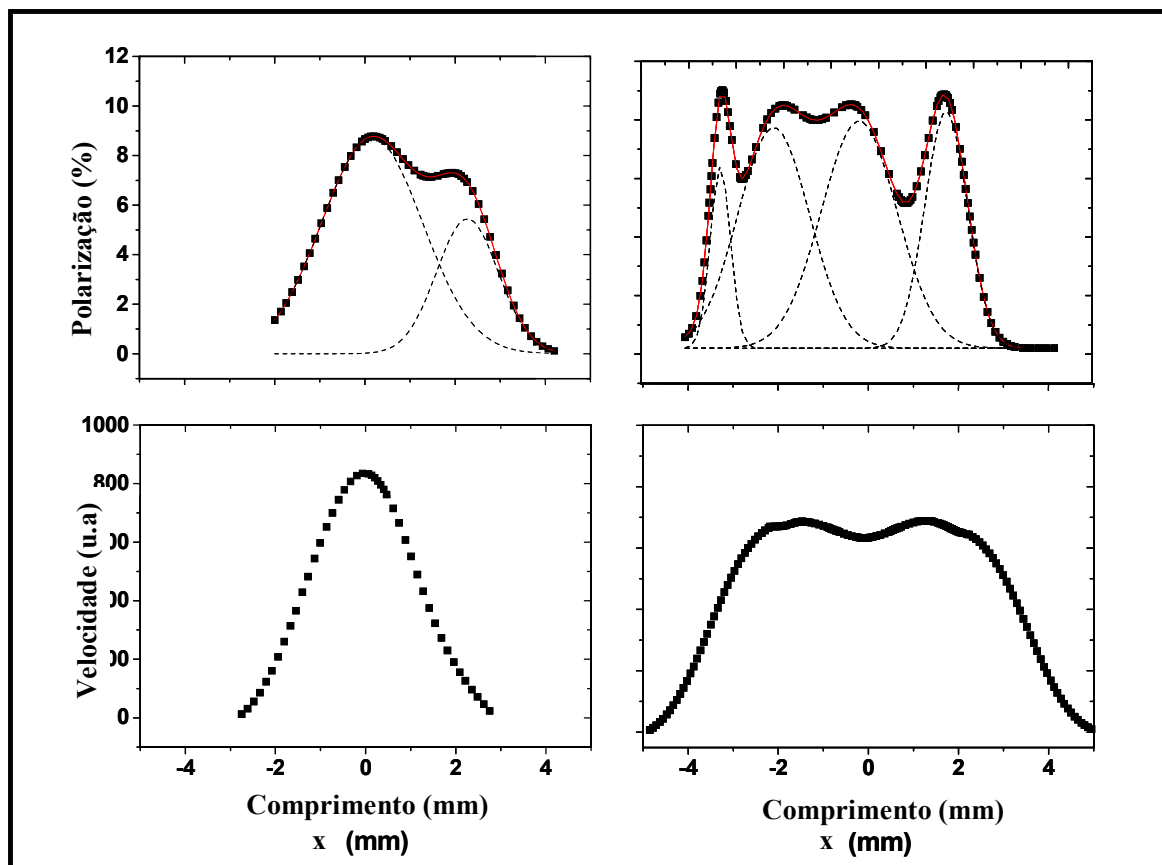


Figura 3.1.1: Topo: perfis de polarização $P_x(z)$ do jato líquido mostrando dois máximos (esquerda) e quatro máximos (direita) e suas respectivas Gaussianas. Base: perfis de velocidade relativa calculada pela integração dos perfis de polarização apresentados no topo.

A Figura 4.1.2 mostra o mapa de polarização, obtido da justaposição de todos os perfis de polarização $P_x(z)$ adquiridos. Dentro da fenda os valores de polarização são altos e homogêneos, apresentando dois máximos laterais ao longo do fluxo.

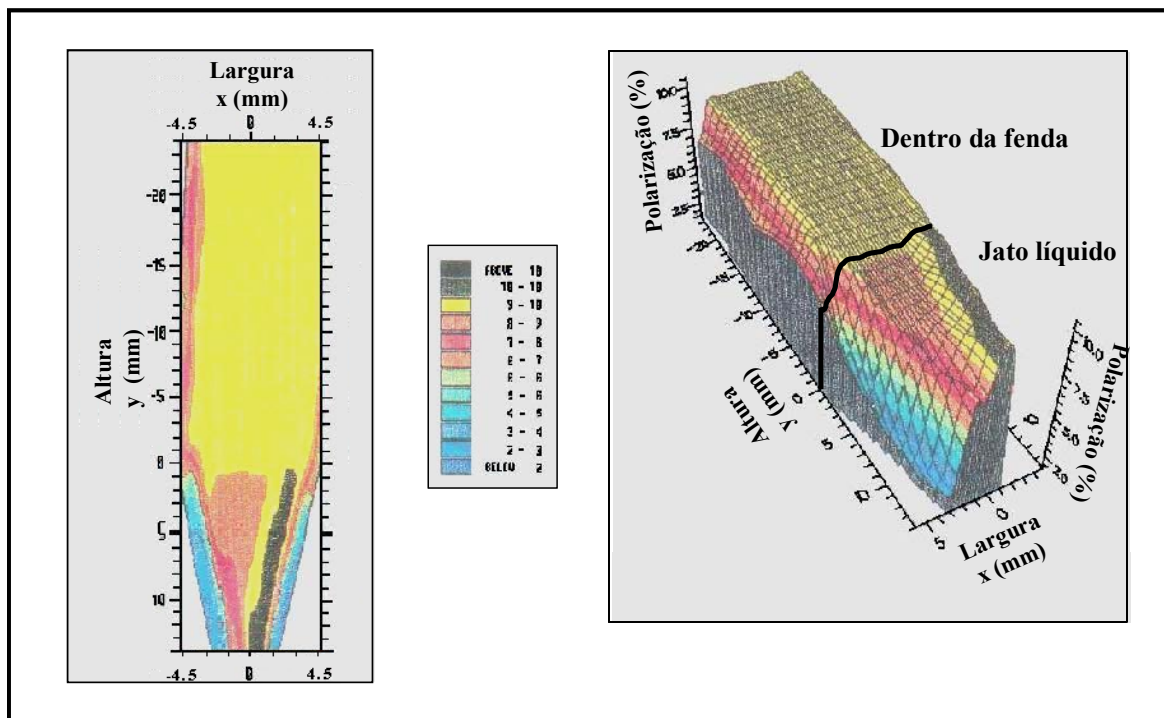


Figura 3.1.2: Polarização do fluxo dentro da fenda de quartzo e no primeiro lóbulo do jato líquido. A posição zero coincide com a saída da fenda. Esquerda: mapa bidimensional. Direita: mapa tridimensional.

Estudos de fluxos líquidos com espessura e vazão volumétrica similar a este experimento, e com pequenas variações da concentração de rodamina 6G (R6G) mostraram que o padrão geral dos perfis de polarização não varia [Quintella 01]. No primeiro lóbulo, o alinhamento molecular induzido no fluxo é muito elevado, como descrito por Kenyon e col. (1991a, 1991b) e Bain e col. (1996, 2000). Este lóbulo não é homogêneo, apresentando regiões distintas de alto e baixo alinhamento molecular e, pela primeira vez, foram identificadas regiões com elevado alinhamento nas bordas do primeiro lóbulo do jato líquido.

A fluorescência das moléculas do sensor fluorescente adsorvidas nas paredes da fenda ou presentes na camada limite pode diferir do alinhamento das moléculas do sensor fluorescente no volume interno do líquido. Entretanto, nesse experimento a contribuição da R6G interagindo diretamente com as paredes internas não excede 1 parte em 10^5 (0,001%). Essa estimativa foi feita considerando que todas as moléculas sondas presentes na monocamada estivessem com a orientação vertical da espessura da camada limite do solvente de $2 \times 25 \text{ \AA}$ e um caminho ótico de 0,5 mm. Espectros de absorção adquiridos antes e após o experimento mostraram que a R6G não foi adsorvida pela superfície da fenda.

4.1.2 Perfis de velocidade

Como já foi mencionado, o alinhamento do sensor fluorescente no líquido fluindo é sensível às forças viscosas, geradas a partir das tensões cisalhantes e interpretadas como a primeira derivada da velocidade em função da posição [Massey 1989].

O mapa de velocidade relativa foi obtido pelo tratamento dos dados de cada perfil de polarização. Inicialmente cada um dos perfis $P_y(x)$ obtidos experimentalmente ao longo do eixo Y, transversalmente ao eixo X, foram ajustados por uma soma de n funções Gaussianas $g(x)$ (Equação 4.0).

$$\text{Frontal: } P_x(z) = \sum_{i=1}^n g_{xi}(z) \quad [\text{Equação 4.0}]$$

Onde n é o número máximo em cada perfil de polarização $P_y(z)$. Embora existam alguns experimentos capazes de determinar o sentido do campo elétrico, a técnica que empregamos não é sensível a essa grandeza física, por isso a polarização que determinamos será assimilada ao módulo do gradiente de velocidade.

Para corrigirmos essa limitação, as funções Gaussianas correspondentes ao módulo do gradiente de velocidade negativo foram invertidas e uma nova curva $F_x(z)$ foi construída, correspondendo ao gradiente de velocidade (Equação 4.1).

$$F_x(z) = \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1} g_{xi}(z) \quad [\text{Equação 4.1}]$$

Finalmente, a função resultante $F_y(x)$ foi integrada, gerando os perfis de velocidade. Dois exemplos podem ser observados na figura 4.1.1.

Entretanto estes perfis de velocidade não estão associados a unidades absolutas, portanto eles não podem ser usados como recurso de medição. A vazão volumétrica é constante, e a média dos perfis de velocidade pode também ser considerada constante, variando menos do que 2%, estando de acordo com os dados obtidos por Bain e col. [Bain 00]. Fora da fenda a forma da seção transversal em relação ao eixo horizontal (plano XZ) varia ao longo do fluxo. Sem conhecer a forma precisa da seção transversal para cada posição ao longo do primeiro lóbulo, não é possível calibrar a velocidade e por isso cada perfil de velocidade tem unidade arbitrária. A justaposição dos perfis de velocidade é apresentada na figura 4.1.3. Trabalhos futuros são necessários para obtermos perfis de velocidade associados a unidades absolutas.

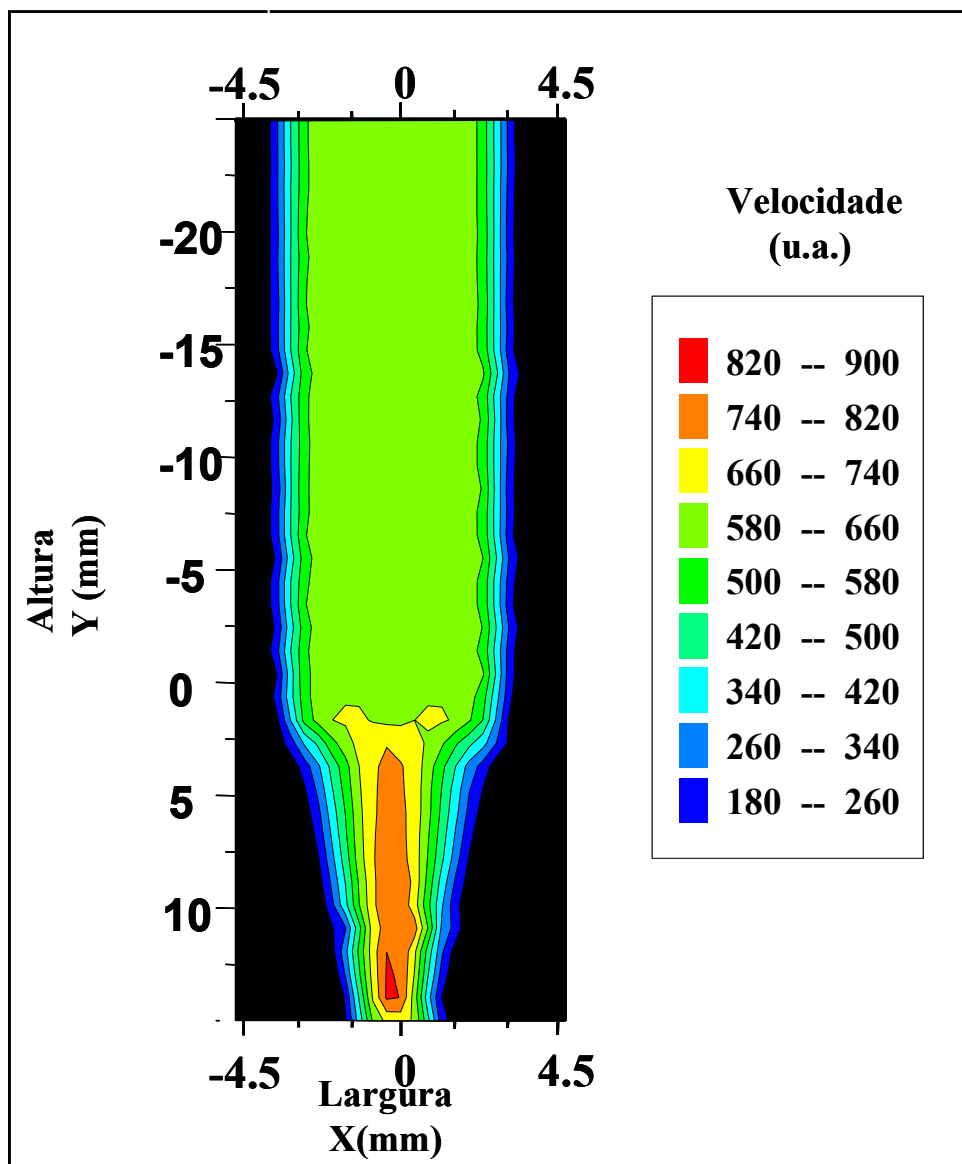


Figura 3.1.3: Mapa bidimensional dos perfis de velocidade relativa justapostos, mostrando sua evolução ao longo do fluxo. A posição $Y=zero$ coincide com a saída da fenda.

3.2 Fluxo Líquido dentro da Fenda

A despolarização da fluorescência foi monitorada os últimos 24 mm da fenda. O fluxo líquido no centro da fenda é caracterizado por uma região de valores de polarização aproximadamente constante (Figura 4.1.2). A saturação do sinal pode ser descartada como causa da região de polarização constante, visto que valores mais altos de polarização foram obtidos no próprio jato

líquido. Isso era esperado uma vez que os valores de polarização estão abaixo do máximo imposto por restrições quânticas das transições espectroscópicas [McFarland 67; Knox 68].

Nas extremidades laterais (aproximadamente $\Delta X = 1$ mm) podem ser observados valores mais altos de polarização. Essas regiões de altas tensões cisalhantes correspondem à camada limite.

A espessura da camada limite foi calculada para o regime de fluxo dentro da fenda pela fórmula de Blasius (equação 1.1).

Para fluxos laminares os valores a espessura da camada limite variaram entre 2,0 mm até 24 mm (antes da saída da fenda). Para regimes turbulentos a espessura da camada limite varia entre 5,5 mm a 13,8 mm até a saída da fenda. Esses valores são maiores do que a largura da fenda. E são consideravelmente maiores do que os obtidos por polarização. Os altos valores calculados pela equação de Blasius podem ser atribuídos ao fato de que a equação foi deduzida para fluidos infinitos e talvez não possa ser aplicada diretamente para fluidos confinados nas espessuras aqui estudadas, onde a interação passa a depender intensamente da composição química.

A distribuição de velocidade relativa dentro da fenda (Figura 4.1.3), apresentou regimes de fluxo tipicamente turbulentos (uma parábola “achatada”). Härry e colaboradores (1982) encontraram que, dependendo do comprimento da fenda e na presença ou não de constrição, o regime de fluxo pode estar parcialmente desenvolvido (formação da camada limite) na região mapeada. Nesse caso a camada limite deve se desenvolver com o aumento de X (percurso do fluido) e terminar com a fusão da camada limite no eixo central da fenda, o que não foi observado.

Discrepâncias entre espessuras da camada limite experimental e simulada em fluxos líquidos, confinados em pequenas células foram reportadas por Pit e colaboradores (2000). Como já mencionado, na despolarização da fluorescência a magnitude relativa da polarização observada é determinada principalmente pela liberdade do sensor fluorescente rotacionar durante a

excitação e antes de fluorescer, sendo uma consequência direta da extensão da rede de forças intermoleculares que causam as tensões cisalhantes no líquido fluindo. Embora os perfis de velocidade tenham sido adquiridos a partir da largura da fenda, o arraste viscoso pelas paredes sofre os efeitos do cisalhamento também através da menor dimensão da fenda (direção y), alterando a liberdade molecular para rotacionar.

De fato, a malha de interações intermoleculares temporárias entre os grupos hidroxilas do fluxo de monoetilenoglicol e os átomos de oxigênio e de silício da superfície de sílica causam uma adesão provavelmente mais alta [Adamson 97]. Adicionalmente, o monoetilenoglicol apresenta uma rede de fortes ligações intermoleculares que podem propagar eficientemente os efeitos de adesão, reduzindo a espessura da camada limite.

Os perfis de velocidade “achatados” podem ser atribuídos às elevadas forças viscosas nas paredes da fenda, atuando em uma faixa maior do que o esperado e limitando a velocidade máxima alcançada pelo fluxo. Deste modo, dentro do canal, a máxima polarização da fluorescência deve apresentar uma dependência com a natureza da interface sólido-líquido [Quintella 03c].

3.3 O primeiro Lóbulo do Jato Líquido

A polarização foi medida dentro da região do primeiro lóbulo do jato líquido (centro e bordas). Ambas as regiões, centro e bordas, se mostraram estáveis, como determinado pela reflexão do laser de argônio, bem como pelas polarizações obtidas antes e depois do experimento.

Imediatamente após a saída da fenda, o jato líquido tem uma seção transversal aproximadamente retangular (plano XZ). Nesta posição o perfil de polarização apresenta uma região com dois pequenos máximos “achatados”. O perfil de velocidade é “achatado”, correspondendo a apenas

uma corrente de fluxo no regime turbulento (Figura 4.1.1). Essa semelhança é devido ao efeito de memória do fluxo dentro da fenda.

O jato progressivamente procura minimizar a energia livre superficial. As bordas do jato tornam-se mais espessas, enquanto o centro torna-se menos espesso e plano. Isso contribui para as observações realizadas por Brom (1976), Härrri e colaboradores (1982) e Kenyon (1991a, 1991b) que reportaram um maior volume de líquido nas bordas. Kenyon e col. (1991a, 1991b) atribuíram a forma de alteres da seção transversal à aceleração das moléculas do líquido nas bordas, onde a fricção com o ar pode ser considerada desprezível. Um perfil de polarização com quatro máximos (Figura 4.1.1) é visto no início da formação deste tipo de seção transversal. O perfil de velocidade para esse caso, apresenta dois máximos (Figura 4.1.1), correspondente à formação de duas correntes de fluxo que coexistem dentro jato. Esse aspecto também foi observado em outros jatos líquidos [Quintella 93]. Kenyon e col. (1991a, 1991b) estabeleceram em suas conclusões que eles encontraram um perfil de polarização inicial inesperado. De fato, como esses autores somente estudaram a região central do jato, eles mapearam apenas os dois máximos internos dos quatro máximos do perfil de polarização nessa seção transversal.

Com a continuidade do fluxo, os quatros máximos do perfil de polarização convergem e formam apenas dois máximos de polarização.

Essas correntes de fluxo começam a convergir (2,5 mm a 4,5 mm) e o primeiro lóbulo assume uma forma triangular. As correntes de fluxo então se unem e apenas uma única corrente pode ser observada na vista frontal (Figura 4.1.3 a partir de 4,5 mm ao longo do fluxo). A vista lateral obtida no segundo lóbulo (Figura 4.3.1A) começa com dois máximos de polarização que mais adiante se separam para formar quatro máximos divergentes (8 mm a 12 mm ao longo do fluxo), correspondendo a duas correntes, internas (Figura 4.3.1B). Então, essas duas correntes internas convergem até tornarem-se uma única corrente. Deste modo, o segundo lóbulo deve ser visto como uma continuidade do primeiro.

Essas correntes laterais internas que se formam durante a primeira metade do lóbulo e então convergem na segunda metade, repetindo o padrão. Na base de cada lóbulo e no início do próximo as correntes de fluxo internas estão unindo-se e somente uma média de ambos, lóbulo frontal e lateral, é detectado.

Essas correntes desenvolvem uma estrutura característica, produzindo uma lâmina líquida perpendicular ao próximo lóbulo de forma similar a bem conhecida lamina líquida gerada por dois jatos colidindo [Brom 76]. O perfil lateral do jato na interseção tem a forma de estrela de quatro pontas, como determinado pela reflexão da luz laser, o que confirma essa interpretação do cruzamento das correntes de fluxo nas direções lateral e frontal.

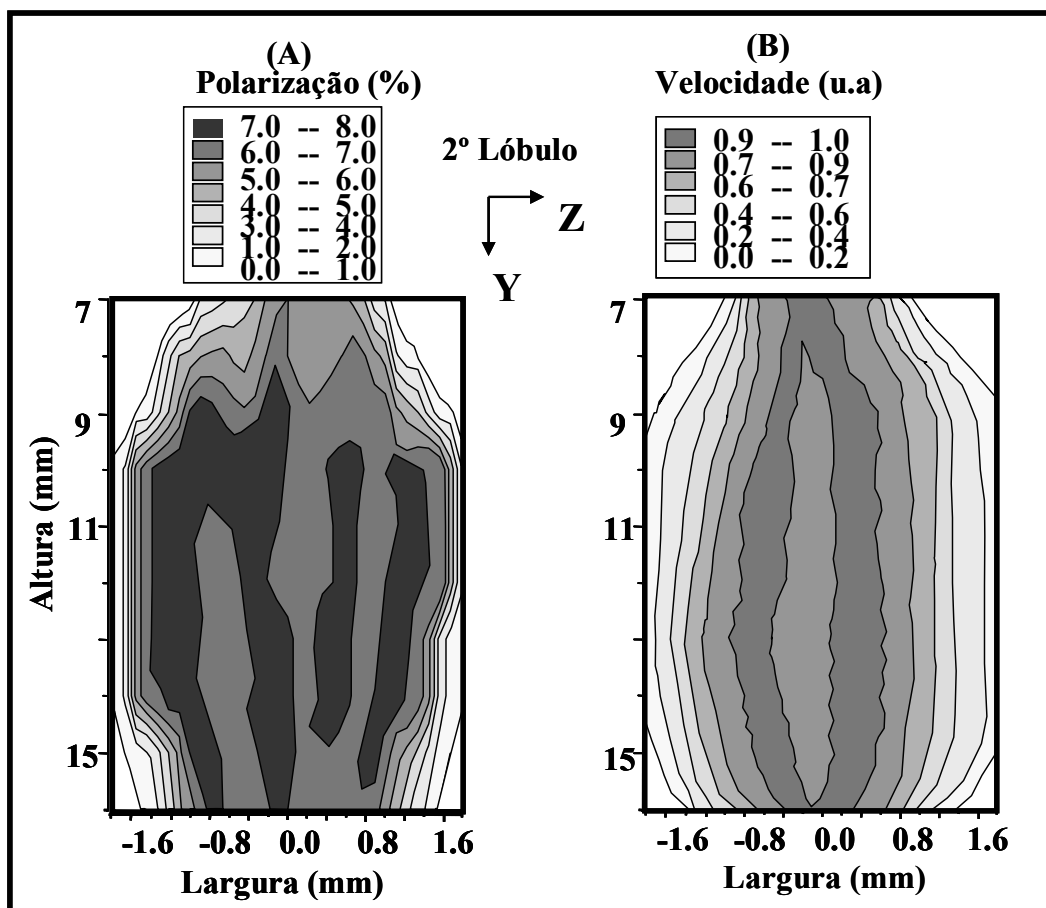


Figura 3.3.1: Mapas obtidos para o 2° lóbulo do jato. (A) Mapa de polarização mostrando alinhamento intermolecular no jato líquido. (B) Mapa de velocidade obtido a partir da integração dos perfis de polarização.

Como os movimentos laterais estão tornando-se mais lentos, as forças resultantes atuando nas moléculas estão tornando-se mais verticalmente orientadas. Desse modo, a orientação ao longo do fluxo dos domínios moleculares é incrementada, explicando o aumento dos valores de polarização observados e a redução da largura dos lóbulos.

3.4 Tensão interfacial sólido-líquido

4.4.1 Tensão Interfacial Sólido-Líquido Estática (ângulo de contato)

A tensão interfacial sólido-líquido estática (Γ_{SL} estática) foi avaliada por ângulo de contato para cada superfície (Figura 4.4.1). Comparando os valores de θ_c para o EVA15 e EVA28, o último com maior teor de oxigênio, apresentou um maior valor de θ_c , de acordo com os resultados obtidos para BSi e SnO₂ [Quintella 01]. Um aumento de θ_c corresponde a uma diminuição na Γ_{SL} estática. A área molar do oxigênio no EVA15 maior do que no EVA28, considerando que a energia livre de superfície devido a menor molhabilidade é duas vezes maior comparada ao EVA28 [Extrand 03]. Isso aponta para interações mais fracas na interface com o aumento do teor de oxigênio na superfície. Para nossa precisão experimental, θ_c não se mostrou sensível ao grau de ramificação do polímero para as superfícies de polietileno. Aplicando o modelo de Extrand (2003), a energia livre de superfície para essas superfícies (referente à molhabilidade) variou menos de 4%.

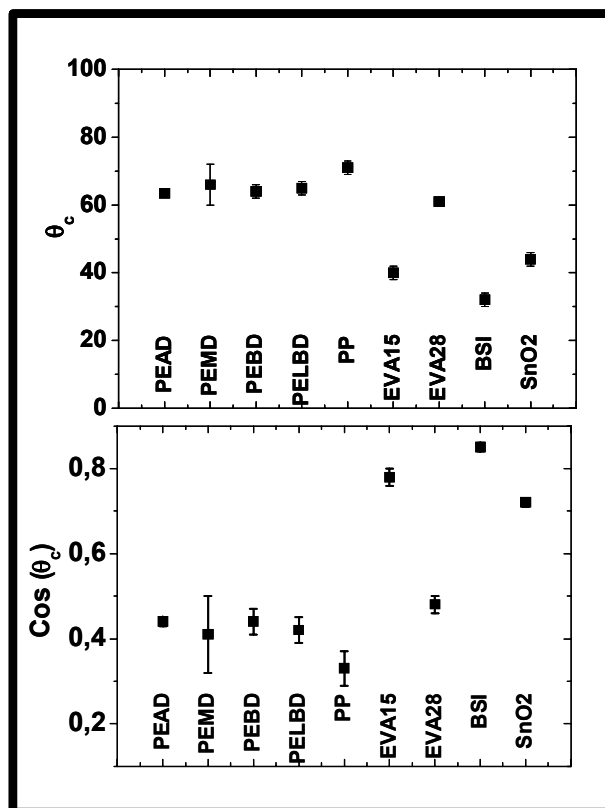


Figura 3.4.1: Ângulos de contato (θ_c) e seus cossenos, obtidos para gotas de monoetilenoglicol.

4.4.2 Tensão Interfacial Sólido-Líquido Dinâmica

A rugosidade das superfícies poliméricas estudadas foi abaixo de 100 nm. Desse modo, a tensão sólido-líquido dinâmica pode ser explicada principalmente pela dependência das interações interfaciais devido à composição química e estrutura molecular.

Sob a aproximação da hidrodinâmica molecular, quando a média das ligações intermoleculares temporárias entre o fluxo líquido de MEG e a superfícies for pequena, o deslizamento molecular será favorecido. Diminuindo assim a molhabilidade, e, portanto os domínios moleculares tornam-se mais alinhados com a direção do fluxo, aumentando os valores de polarização. Altas tensões interfaciais dinâmicas aumentam a adesão e induzem um elevado efeito de resistência ao fluxo, propagando-se através da malha de forças intermoleculares do MEG, diminuindo o deslizamento molecular e, conseqüentemente, os valores de polarização.

4.4.2.1 Líquido fluindo livremente (FFF)

O regime de fluxo para FFF pode ser considerado altamente laminar, levando em consideração que o número de Reynolds é de 3 [Street 78]. Na região onde os mapas de polarização foram adquiridos, a espessura da camada limite variou entre 0,7 mm no topo do vale a aproximadamente 2 mm na base [Incropera 96]. Esses valores são maiores do que a espessura do filme líquido na região do vale, dessa forma o fluxo consistiu da camada limite onde às interações interfaciais entre o fluido e a superfície sólida torna-se predominante.

Mapas de polarização típicos para FFF são apresentados na Figura 4.4.2.

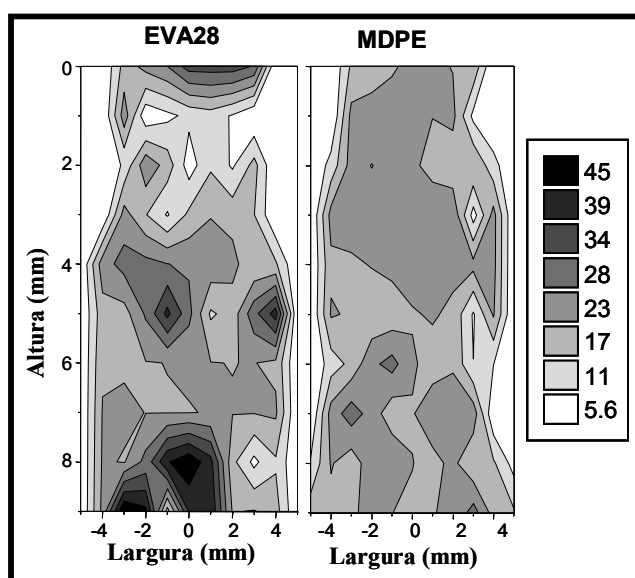


Figura 3.4.2: Mapas de polarização (P), obtidos para filmes líquidos fluindo (FFF) de monoetilenoglicol.

A falta de simetria das correntes de fluxo sobre as superfícies sólidas era esperada por causa da incidência assimétrica do jato líquido sobre as superfícies.

A polarização média (P_{med}) para cada mapa de polarização FFF foi obtida pela média dos valores de polarização de todos os pontos do mapa. A figura 4.4.3 apresenta P_{med} para o sistema FFF. A polarização média para FFF retrata a dependência do grau de ramificação dos polietilenos, que não foi observada por θ_c (Figura 4.4.1). P_{med} foi menor para o PEAD do que

para o PEMD, e menor do que o PELBD, e diminui com o decréscimo do grau de ramificação. Para a nossa precisão experimental o valor de P_{med} para o PEMD e PEBD foram similares.

O polipropileno, que consiste de uma cadeia alquílica com uma ramificação metila, pode ser considerado similar a um polietileno, porém com estrutura mais regular. O PP pode ser visto como um polietileno com grau de ramificação entre o PEAD e o PEMD. Isso está de acordo com a dependência dos valores de P_{med} com o grau de ramificação, que foi menor do que o do PEMD e maior do que o PEAD.

Devido a problemas experimentais, as medidas de polarização do fluxo de FFF para EVA 15 e SnO_2 não foram mapeadas.

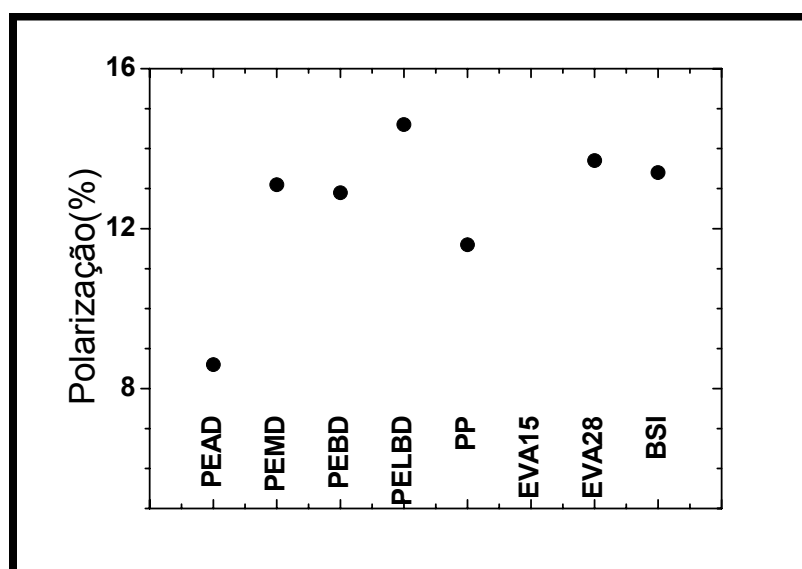


Figura 3.4.3: Polarização média (P_{med}) de um filme líquido de rodamina B em monoetilenoglicol fluindo livremente sobre várias superfícies (FFF).

4.4.2.2 Filme fluindo em Microcélulas (MCFFs)

O regime de fluxo nas microcélulas foi altamente laminar com número de Reynolds abaixo de 27 [Street 78]. A espessura da camada limite calculada foi de aproximadamente 27 mm

[Incropera 96], muito maior do que o próprio canal. Assim podemos considerar o fluxo como sendo constituído principalmente pela camada limite.

Um perfil de polarização típico adquirido através da largura de uma MF-microcélula de PEAD é apresentada na figura 4.4.4.

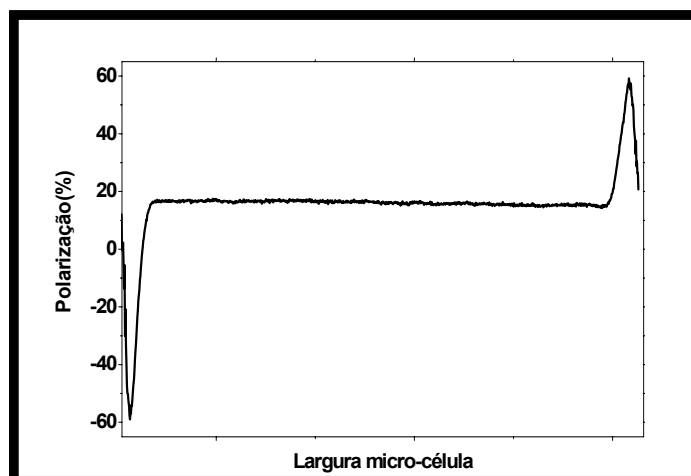


Figura 3.4.4: Perfil de polarização típico (P), obtido por despolarização da fluorescência para um filme fluído dentro de uma MF-microcélula de PEAD.

Os elevados valores de polarização das bordas (-60% e 50%), podem ser atribuídos ao fato do fator de correção utilizado para os dados da região central da célula não ser adequado para essa região.

Os valores de P_{med} para cada MCFE foram obtidos pela média da região central do perfil de polarização, excluindo as contribuições devido às paredes laterais da MF-microcélula. A figura 4.4.5 apresenta os valores de P_{med} para MF-microcélula. Devido a problemas práticos para obter uma vedação, a polarização do fluxo através da MF-microcélula de PELBD e PEBD não foram mapeadas.

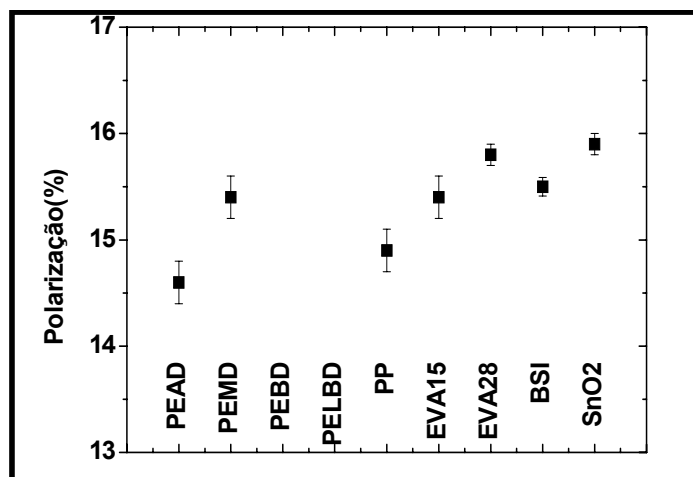


Figura 3.4.5: Polarização média (Pmed) de um filme líquido de rodamina em monoetilenoglicol fluindo em uma microcélula de 1 mm de espessura.

O aumento do teor de oxigênio aumenta o valor de Pmed na MCFF quando comparamos EVA15 e EVA28, bem como BSi e SnO₂, que estão de acordo com resultados previamente reportados para FFF [Quintella 01].

As medidas de Pmed para MCFFs (Figura 4.4.5) foram menos sensíveis para Pmed do que FFF. Isso pode ser devido à geometria MF-microcélula, onde o fluxo líquido ocorre entre a superfície estudada e a parede de vidro, desse modo havendo contribuições das interações com duas diferentes superfícies. Visto que superfícies de BSi apresentam altos valores de Pmed, todos os valores obtidos para MCFFs foram mais altos do que para os encontrados para FFF. Isto pode ser atribuído também ao filme líquido ser mais espesso do que a lâmina líquida no FFF, e a primeira apresentar uma maior contribuição das moléculas do volume interno do líquido.

A redução do grau de ramificação do polímero favorece a um maior empacotamento do material. Se considerarmos que os polímeros apresentam graus de cristalinidades semelhantes, a diminuição dos valores de Pmed pelo decréscimo do grau de ramificação pode ser explicada pela presença de micro-regiões na superfície com orientações preferenciais das cadeias

possibilitando uma maior interação na interface. Portanto, o aumento da tensão interfacial dinâmica com MEG, pode ser atribuído ao aumento do grau de ramificação.

4.4.3 Tratamento multivariado de dados

De modo a interpretar os dados de polarização além do nível dos seus valores de P_{med} , o método estatístico multivariado de análise de componentes principais (PCA) [Geladi 86; Martens 89] foi aplicado utilizando o MatLab 6.5.

Para os dados de MCFF, os perfis de polarização para cada célula foram justapostas, produzindo uma matriz de dados de duas dimensões, onde as colunas correspondem às médias dos perfis de polarização, para cada posição, para cada superfície e as linhas representam as n posições verticais em cada mapa. Para os dados de FFF os mapas 2D de polarização foram justapostos, gerando uma matriz de tridimensional ($i \times j \times k$), que foi desdobrada ($i \times jk$). Toda matriz foi centrada na média antes de ser tratada estatisticamente por PCA.

A figura 4.4.6A representa os gráficos de scores para os perfis de polarização para MCFF. As superfícies oxigenadas se agruparam no topo a direita. PC2 organiza os polímeros não oxigenados na ordem crescente de densidade de hidrogênio (PEMD, PP e PEAD). A tabela 4.4-1 apresenta as percentagens de variância para cada componente.

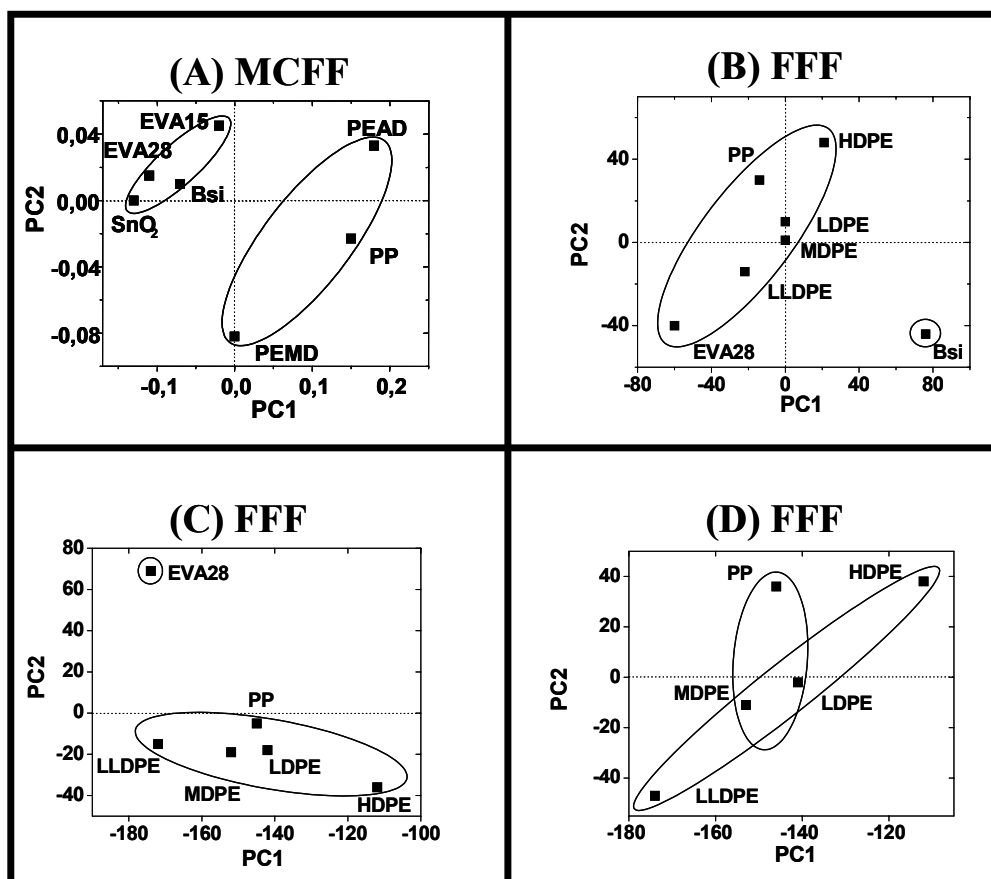


Figura 3.4.6: Scores da análise de componentes principais (PCA). (A) Filme fluído através da microcélula de fluxo (MF-microcélula); (B) Filme fluído livremente (FFF); (C) Filme líquido fluído exceto na superfície de Borosilicato (BSi); (D) Filme líquido (FFF) exceto nas superfícies de BSi e EVA28.

Tabela 3.4-1: Variâncias das componentes principais: (A) MCFF; (B) FFF; (C) superfícies carbonadas; (D) FFF em superfícies não oxigenadas.

	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
PC1	64	34	88	89
PC2	11	25	5	5
Soma	75	59	93	94

Para FFF, três tratamentos de dados consecutivos de PCA foram realizados, cada vez removendo da entrada da matriz de dados o ponto correspondente a um mapa de polarização. No primeiro (Figura 4.4.6B), todas as superfícies estão presentes. No segundo (Figura 4.4.6C), o BSi foi removido de modo a observarmos a similaridade entre as superfícies contendo carbono. Na terceira (Figura 4.4.6D), EVA28 também foi removido para observarmos a relação entre os polímeros não oxigenados. Cada uma das respostas do PCA separa os mapas de FFF de acordo com a semelhança dos mapas de polarização específicos.

Na figura 4.4.6B os mapas das superfícies contendo carbono estão separados da superfície sem carbono, isto é, BSi.

Na figura 4.4.6C os novos scores dividem os mapas do polímero oxigenado (EVA28) dos demais, mostrando uma nova relação entre os mapas de polarização.

Na figura 4.4.6D os mapas das superfícies que apresentam a estrutura da cadeia do monômero de etileno são aproximadamente colineares. PP, que possui a estrutura de sua cadeia o monômero propeno, não está colinear. PC1 está ordenando os mapas de acordo com o comprimento médio das ramificações. PC2 organiza os mapas de acordo com o grau de organização estrutural e conseqüentemente pela densidade de hidrogênio na superfície (PELBD, PEBD, PP, PEAD).

Para os mapas de polarização do FFF (Tabela 4.4-1, colunas B, C, D), a soma da variância de PC1 e PC2 aumenta à medida que os mapas foram excluídos, tendo o valor mais alto quando somente os mapas das superfícies não oxigenadas foram utilizados. Esse aumento reflete a tendência do sistema a tornar-se univariável à medida que os dados dos mapas de menor similaridade são retirados da matriz de entrada do PCA. Isso era esperado uma vez que a constituição química das superfícies torna-se cada vez mais similar, diminuindo o número de fatores que interferem na tensão interfacial sólido-líquido dinâmica.

O tratamento estatístico por PCA confirma as conclusões de Pmed, de que a Γ_{SL} entre o fluxo de MEG e aumenta com o incremento da densidade de átomos de hidrogênio na superfície.

4 Conclusões

Despolarização da fluorescência de uma espécie química foi utilizada para caracterizar a distribuição de gradientes de velocidade de monoetilenoglicol fluindo tanto no interior de uma fenda, quanto no jato líquido que sai por esta mesma estrutura. O gradiente de velocidade foi determinado pelo alinhamento do sensor fluorescente diluído neste fluxo, para tanto os perfis de polarização adquiridos tiveram que ser convertidos por integração nestes perfis de velocidade.

Os dados de polarização da fluorescência consistiram de regiões de valores constantes seguidas de dois máximos de largura relativamente constante. Essas representam observações diretas da camada limite em nível molecular. Sua espessura constante ao longo do fluxo corresponde a um perfil de velocidade “achatado”, evidenciando um regime de fluxo tradicionalmente turbulento. Isso pode ser atribuído às fortes tensões interfaciais sólido-líquido que ocorrem dentro da fenda, devido às constituições químicas das paredes da fenda e do líquido.

Na saída do canal, os perfis de polarização estão de acordo com aqueles obtidos por Kenyon e colaboradores (1991a, 1991b) e são característicos de perfis de velocidade de regimes de fluxo tipicamente turbulentos. Isso pode ser atribuído ao efeito de memória do fluxo dentro da fenda. Após essa região inicial, os perfis de polarização apresentaram quatro máximos, isso corresponde a perfis de velocidade com dois máximos e indicam a presença de duas correntes de fluxo ao longo da direção do fluxo.

Pela integração dos mapas de polarização ao longo do eixo das posições , foi possível obter distribuição de velocidade a ao longo do jato líquido. Isso permitiu inferir conceitos da dinâmica de fluidos macroscópica em termos das interações entre as moléculas do fluxo líquido. Foi observado que cada lóbulo do jato possui duas correntes internas que se formam no início do lóbulo e então convergem na base, reduzindo a largura, e finalmente unem-se, gerando o próximo lóbulo exatamente a 90° .

Para reações químicas que ocorrem dentro de um fluxo líquido, a localização ótima para processos que necessitam de alto alinhamento intermolecular é na região dentro da fenda, onde o alinhamento intermolecular é alto e uniforme. O exterior, isto é, o jato líquido propriamente dito, possui regiões de alta polarização, mas devido as irregularidades (máximo e mínimos), o controle de reações químicas dependentes do alinhamento intermolecular pode ser dificultado. De fato, a polarização não homogênea pode levar a diferentes rendimentos, dependendo da cinética de reação e do efeito do desenho do reator. Para misturas eficientes de reagentes, a melhor região do fluido é fora da fenda (o jato), devido ao cruzamento das correntes de fluxo.

Despolarização da fluorescência foi utilizada para avaliar a tensão interfacial sólido-líquida dinâmica. Os valores de polarização foram mais altos para as superfícies oxigenadas, menor Γ_{SL} dinâmica, desse modo tendo uma menor adesão e, conseqüentemente, uma menor eficiência de molhabilidade, diminuindo a propagação do arraste viscoso na interface. Portanto, a Γ_{SL} dinâmica avaliada indiretamente por despolarização da fluorescência de fluxos líquidos fluindo a altas velocidades, aumenta com o decréscimo do teor de oxigênio na superfície, análogo ao comportamento da Γ_{SL} estática obtidas por medidas de θ_c .

Embora a Γ_{SL} estática não varie, dentro da precisão de nossos dados, com o grau de ramificação polimérica, a Γ_{SL} dinâmica provou ser bastante sensível. Isso pode ser explicado se a molhabilidade causada pelas interações interfaciais foi principalmente devido a disposição das ramificações na superfície.

Através do tratamento estatístico dos dados, as superfícies foram ordenadas de acordo com o conteúdo de oxigênio e densidade de átomos de hidrogênio na superfície, o que foi mais evidente do que pela análise de Pmed. Para FFF a dependência do grau de ramificação foi melhor evidenciada do que por análise de Pmed.

FFFs são mais sensíveis à tensão interfacial dinâmica do que MF-microcélulas com janela ótica de vidro.

5 Referências Bibliográficas

- [Adachi 87] Adachi, K.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **1987**, 24, 11.
- [Adamson 97] Adamson, A. W.; Gast, A. P.; *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- [Allison 79] Allison, S. A.; Schurr, J. M.; *Chem. Phys.*, **1979**, 41(1-2), 35.
- [Andrade 39] Andrade, E.N.C., *Proc. Phys. Soc.*, **1939**, 51, 784.
- [Atkins 98] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*; Oxford University, Oxford, **1998**.
- [Bain 96] Bain, A. J.; Chadna, P.; Butcher, G.; *Chem. Phys. Lett*, **1996**, 260, 441.
- [Bain 02] Bain, A. J.; Chadna, P.; Butcher, G.; Bryant, J.; *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 10418.
- [Bartel 53] Bartel, F. E.; Shepard, J. W.; *J. Phys. Chem.*, **1953**, 57, 211.
- [Bechtel 02] Bechtel, S.F.; Koelling, K. W.; Nguyen, W.; Tan, G.; *J.Coll. Interf. Sci.*, **2002**, 245, 142.
- [Beer 55] Beer, M.; Longuethiggins, H. C.; *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23 (8), 1390.
- [Birks 75] Birks, J. B.; Masetti, F.; Mazzucato, U.; *Chem. Phys.*, **1975**, 9 (3), 301.
- [Blake 02a] Blake, T.D.; Coninck, J. De.; *Adv.Coll. Interf. Sci.*, **2002**, 96, 21.
- [Blake 02b] Blake, T. D.; Shikhmurzaev Y. D.; *J.Coll. Interf. Sci.*, **2002**, 253, 196.
- [Bojarski 99] Bojarski, P.; Jankowicz, A.; *J. Luminescence*. **1999**, 81, 21.
- [Bostick 92] Bostick, J. M. Strojek, J. W.; Kuwana, T.; *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 1532.
- [Bouwman 90] Bouwman, W. G.; Jones, A. C., Phillips, D.; *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94(19), 7429.
- [Braslavsky 92] Braslavsky, S.E., Heibel, G.E. *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1381.
- [Brochard-Wyart 92] Brochard-Wyart, F., Gennes, P. G.; *Adv.Coll. Interf. Sci.*, **1992**, 39, 1.
- [Brom 76] Brom, G.; *Institut Franco-Allemand de Recherches de à jet libre*, R1333/76.
- [Caroll 98] Craroll, F. A.; *Perspectives on Strucuture and Mechanism in Organic Chemistry*; Brooks/ Cole Publishing Company; New York, **1998**.

- [Castro 05] Castro, Martha T. P. O.; Quintella, C. M.; *Quim. Nov.*, **2005**, 28 (2), 337.
- [Coninck 01] Coninck, J. De.; Ruiters M. J.; Voué, M.; *Curr. Opinion & Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2001**, 6, 49.
- [Cieplack 01] Cieplack, M.; Koplik, J.; Banavar, J. R.; *Phys Rev. Lett*, **2001**, 86(5), 803.
- [Craig 01] Craig, V. S. J.; Neto, C.; Williams, D.R.M.; *Phys Rev. Lett.*, **2001**, 87, 54504.
- [Decker 97] Decker, E. L.; Garoff, S.; *Langmuir*, **1997**, 13, 6321.
- [Decker 99] Decker, E. L.; Franck, B.; Suo, Y., Garoff, S.; *Coll. and Surf.*, **1999**, 156, 177.
- [Dutt 90] Dutt, G. B.; Doraiswamy, S.; Periasamy, N.; Venkataraman, B.; *J. Chem. Phys.* **1990**, 93 (12), 8498.
- [Extrand 02] Extrand, C. W.; *J. Coll. Interf. Sci.*, **2002**, 248, 136.
- [Extrand 03] Extrand, C. W.; *Langmuir*, **2003**, 19, 136.
- [Elwell 01] Elwell, L. C.; Sadowski, D. L.; Yoda, M.; Abdel-Khalik, S. I.; *Fusion Technol.*, **2001**, 39, 716.
- [Fox 85] Fox, R. W.; McDonald, A. T.; *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, Guanabara dois, Rio de Janeiro, **1985**.
- [Fraser 54] Fraser, R. P.; Dombrowski, N.; Eisenklam, P.; *Nature*, **1954**, 173 (4402), 495.
- [Geladi 86] Geladi, P.; Kowalski, B.R.; *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 185, 1.
- [Gericke 97] Gericke, K. H.; Kreher, C.; Rinnenthal, J. L.; *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 7530.
- [Gonçalves 00] Gonçalves, C.C.; *Desenvolvimento da Técnica PLF e sua Aplicação para Estudos do Alinhamento Intermolecular de Sistemas Líquidos Dinâmicos*; Dissertação de Mestrado, **2000**.
- [Good 52] Good, J.R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 5041.
- [Gouin 03] Gouin, H.; *Continuum Mech. Thermodyn*, **2003**, 15, 581.
- [Härrri 82] Harri, H.; Leutwyler, S.; E.; *Rev. Sci. Instrum.*, **1982**, 53, 1855.

- [Incropera 96] Incropera, F.P.; DeWitt, P.; *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 4th., Wiley, New York, **1996**.
- [Johson 64] Johson, R.E.Jr., Detre, R.H.; *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 1744.
- [Juzeliunas 90] Juzeliunas G.; *J. Lumines.* **1990**, 46,201.
- [Kasprzak 82] Kasprzak, A.; Weber, G.; *Biochemistry*, **1982**, 21(23), 5924.
- [Kawski 93] Kawski, A.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1993**, 23, 6, 459.
- [Lakowicz 83] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum, New York, **1983**.
- [Lam 02] Lam, C.N.C.; Wu, R.; Li, D.; Hair, M.L.; Neumann, A.W.; *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2002**, 96, 169.
- [MacCarty 99a] MacCarty, T. J.; Fadeev, a.Y.; *Langmuir*, **1999**, 15, 3759.
- [MacCarty 99b] MacCarty, T. J.; Youngblood, J.P.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 6800.
- [Magde 83] Magde, D.; Zappala, M.; Knox, W.H.; *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 3286.
- [Mano 99] Mano, E. B.; Mendes, L. C.; *Introdução à Polímeros*, 2ª ed, Edgard Blucher Ltda., Rio de Janeiro, **1999**.
- [Marmur 94] Marmur, A.; *J. Coll. Interf. Sci.*,**1994**, 168, 40.
- [Martens 89] Martens, H.; Naes, T.; *Multivariate Calibration*, Wiley, New York, **1989**.
- [Massey 89] Massey, B. S., *Mechanics of fluids*, 6th edn. Van NostranLd, Wokngham, 1989.
- [Nagayama 04] Nagayama, G.; Cheng, P.; *Inter. J. Heat and Mass Transfer.*, **2004**, 47, 501.
- [Nesse 93] Nesse, R. J. V.; Hoornweg, G. P.; Gooijer, C.; Brikman, U. A. T.; Velthorst, N. H.; *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 281, 373.
- [Neumann 72] Neumann, A. W., Good, R.J.; *J. Coll. Interf. Sci.*, **1972**, 38, 341.
- [Neumann 99] Neumann, A.W.; Kwok, D.Y.; *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **1999**, 81, 167.
- [Neumann 01] Neumann, A.W.; Lam, C. N. C.; Kim, N.; Ilui, D.; Kwok, D.Y.; Hair, M.L.; *Coll. And Surfaces*, **2001**, 189, 265.

- [Neumann 04] Neumann, A.W.; Tavana, H.; Lam, C. N. C.; Grundke, K., Friedel, P.; Kwok, D.Y.; Hair, M.L.; *J. Coll. Interf. Sci.*, **2004**, 279, 493.
- [Nordlund 83] Nordlund, T. M.; Poldoski, D. A.; *Photochem. Photob.*, **1993**, 38(6) 665.
- [Oliver 80] Oliver, J. F.; Huh, C.; Mason, S.G.; *Colloids. Surf.*, **1980**, 1, 79.
- [Patankar 05] Patankar, N. E.; Chen, Y.; He, B., Junghoon, L.; *J. Coll. Interf. Sci.*, **2005**, 281, 458.
- [Peacock 00] Peacock, A.J.; *Handbook of polyethylene: Structure, properties, and applications*, New York, Marcel Dekker, **2000**.
- [Pit 00] Pit, R.; Hervet, H.; Leger, L.; *Tribol. Lett.*, **1999**, 85, 980.
- [Quintella 93] Quintella, C. M.; *Liquids: A Molecular Hydrodynamics Perspective*, D.Phil, **1993**.
- [Quintella 01] Quintella, C. M.; Gonçalves, C. C, Pepe, I.; Lima, A. M. V.; Musse, A. P. S.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 780.
- [Quintella 02] Quintella, C. M.; Gonçalves, C. C, Pepe, I.; Lima, A. M. V.; Musse, A. P. S.; *J. Autom. Method. Manage Chem.*, **2002**, 24, 31.
- [Quintella 03a] Quintella, C. M.; Musse, A. P. S.; Gonçalves, C. C.; McCaffery, A. J., *Exp. Fluids*, **2003**, 35(1), 41.
- [Quintella 03b] Quintella, C. M.; Gonçalves, C. C.; Castro, M. T. P. O.; Pepe, I.; Musse, A. P. S.; Lima, A. M. V.; *J. Phys. Chem.B*, **2003**, 107, 8511.
- [Quintella 03c] Quintella, C. M.; Lima, A. M. V.; Gonçalves, C. C.; Watanabe, Y. N.; Scheiner, M.A.; Mammana, A. P.; Pepe, I.; Pizzo, A. M.; *J. Coll. Interface Sci.*, **2003**, 262, 221.
- [Quintella 04] Quintella, C. M.; Lima, A. M. V.; Mammana, A.P.; Schreiner, M.A.; Pepe, I.; Watanabe, Y.N.; *J. Coll. Interface Sci.*, **2004**, 271, 201.
- [Quintella 04a] Quintella, C. M.; Musse, A. P. S.; *Boletim Técnico da Petrobrás*, **2004**, 47(1).

- [Quintella 04b] Quintella, C. M.; Castro, Martha T. P. O.; Patente: Modelo de Utilidade. n. MU8302649-5 INPI/BA, Célula de fluxo para estudo de sistemas dinâmicos por despolarização da fluorescência induzida por luz polarizada, **2004**.
- [Quintella 05a] Quintella, C. M.; Musse, A. P. S.; Castro, M. T. P. O.; Gonçalves, C. C.; Watanabe, Y. N.; *J. Coll. Interface Sci.*, **2005**, 281, 201.
- [Quintella 05b] - Quintella, C. M.; Kamei, A.; *Trabalho submetido ao Prêmio Petrobrás de Tecnologia*, **2005**.
- [Quintella 06] Quintella, C. M.; Lima, A. M. V.; Benes, E.S.; *J. Phys. Chem.B (submetido)*.
- [Ross 81] Ross, J. B.A.; Roussiang, K.W.; Brand, L.; *Biochemistry*, **1981**, 20, 4361.
- [Scully 91] Scully, A. D.; Matsumoto, A.; Hirayama, S.; *Chem. Phys.*, **1991**, 157, 253.
- [Sedev 93] Sedev, R.V.; Budzak, C.J.; Petrov, J.G.; Neumann, A.W.; *J. Coll. Interface Sci.*, **1993**, 159, 392.
- [Sedev 96] Sedev, R. V.; Petrov, J. G.; Neumann, A. W.; *J. Coll. Interface Sci.*, **1986**, 180, 36.
- [Shwartz 85] Shwartz, L. W., Garoff, S.; *Langmuir*, **1985**, 1, 219.
- [Squire 53] Squire, H. B.; *Brit. J. Appl. Phys.*, **1953**, 4, 167.
- [Street 78] Street, R. L.; Vennard, J. K.; *Elementos da Mecânica dos Fluidos*, Guanabara dois, Rio de Janeiro, **1980**.
- [Suda 03] Suda, H.; Yamada, S.; *Langmuir*, **2003**, 19, 529.
- [Taylor 59] Taylor, G.I.; *Proc. Royal Soc. London A.*; **1959**, 253, 313.
- [Thompson 97] Thompson, P. A.; Trolan, S. M.; *Nature*, **1997**, 389, 360.
- [Weber 71] Weber, G.; *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 5, 2399.
- [Whitesides 01] Whitesides, G. M.; Strook, A.D.; *Phy. Today*, **2001**, 54 (6), 42.
- [Zhu 01] Zhu, Y.; Granick, S.; *Phys Rev. Lett*, **2001**, 87(9).
- [Zhu 02] Zhu, Y.; Granick, S.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 4658.
- [Ye 98] Ye, L.; Le, C.; Xing, J. Z.; Ma, M.; Yatscoff, R.; *J. Chromat. B* **1998**, 714, 59.