

Capítulo 2

Princípios da Fotoquímica

2.1. Introdução

As reações fotoquímicas requerem a absorção, por uma molécula, de uma radiação eletromagnética de comprimento de onda apropriada (Braun 1991). Sendo assim tais reações são altamente seletivas, pois somente as moléculas que absorvem radiação no comprimento de onda emitido é que reagem.

Após a absorção da radiação, as moléculas em questão, atingem seu estado eletronicamente excitado. Posteriormente podem se transformar quimicamente em um produto estável, ou tornarem-se reagentes químicos intermediários capazes de iniciar uma reação térmica. Alternativamente, as moléculas em seu estado excitado podem dissipar a energia absorvida sem que haja mudança química por um processo de desativação fotofísico.

Devido a esses aspectos o emprego de processos fotoquímicos mostra-se promissor quanto ao controle das reações envolvidas, pois o simples fato de ligar e desligar a fonte de radiação afeta diretamente as reações envolvidas no processo. Logo o estudo dos processos fotoquímicos é de grande importância no desenvolvimento de novas tecnologias, nas quais o controle das reações é de importância vital.

2.2. Absorção de radiação

A quantidade de energia que um fóton carrega é dada pela Equação de Planck:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \text{ (J fóton}^{-1}\text{)} \quad (2.1)$$

Sendo:

h = constante de Planck ($6,66256 \times 10^{-34}$ J s fóton⁻¹),

c = velocidade da luz ($2,9979 \times 10^8$ m s⁻¹),

λ = comprimento de onda da radiação (m),

ν = frequência da radiação (s^{-1}).

$\bar{\nu}$ = número de onda (m^{-1})

Quando uma molécula absorve um fóton ocorre uma transição entre dois estados com diferentes configurações eletrônicas. Inicialmente a molécula encontra-se em seu estado fundamental (“ground state”). Após a absorção de um fóton, um elétron presente em um orbital molecular ocupado (HOMO: “*highest occupied molecular orbital*”) desloca-se para um orbital molecular desocupado de maior energia (LUMO: “*lowest unoccupied molecular orbital*”) resultando em uma nova configuração eletrônica da molécula, que é denominada como o estado excitado da molécula.

A energia de excitação é normalmente expressa em quilojoules por einstein ($kJ\ einstein^{-1}$), onde um einstein representa um mol de fótons de mesmo comprimento de onda. A energia absorvida pelo reagente é dada em unidades de quilojoules por mol ($kJ\ mol^{-1}$) de reagente.

Desta forma a Equação 2.1 pode ser expressa da seguinte forma:

$$E = N_0 \frac{hc}{\lambda} \quad (kJ\ mol^{-1}) \quad (2.2)$$

Sendo:

N_0 = número de Avogadro (6.023×10^{23}).

A Tabela 2.1 mostra a relação entre o comprimento de onda de um fóton e a energia de um mol de fótons de mesmo comprimento de onda.

Geralmente, a fotoquímica aplicada a processos industriais emprega radiações de comprimento de onda compreendido em uma faixa que vai de 100nm a 700nm, ou seja, do ultravioleta ao visível. A partir do infravermelho a energia de um fóton é geralmente insuficiente para promover a molécula ao seu estado excitado através de uma única absorção. Do ponto de vista prático, ondas eletromagnéticas muito energéticas (abaixo do ultravioleta) são difíceis de se empregar.

Tabela 2.1: Relação entre o comprimento de onda de um fóton e a energia de um mol de fótons de mesmo comprimento de onda.

<i>Domínio</i>	<i>Comprimento de onda (nm)</i>	<i>Energia (kJ mol⁻¹)</i>
Raio- γ	10^{-3}	$1,2 \times 10^8$
Raios-X	10^{-1}	$1,2 \times 10^6$
	30	3984,8
Ultravioleta C (UVC)	100	1197,4
Ultravioleta B (UVB)	280	427,5
Ultravioleta A (UVA)	315	380,2
Visível	400	298,9
	450	265,4
	500	239,1
	550	217,4
	600	199,4
	650	183,9
	700	170,9
Infravermelho (IR)	1000	119,5
	5000	28,8
	10^4	12,0
Microondas	10^7	$1,2 \times 10^{-2}$
	10^9	$1,2 \times 10^{-4}$
Ondas de radio	10^{11}	$1,2 \times 10^{-6}$

Quando um meio participante é irradiado, as moléculas presentes absorvem parte (P_{abs}) da radiação incidente (P_0), o restante é refletido (P_r) e transmitido (P). Assim pode-se escrever:

$$P_0 = P_{abs} + P_r + P \quad (2.3)$$

A transmissão de um feixe de radiação monocromático através de um meio, onde somente uma substância absorve essa radiação, é dada pela lei de Beer-Lambert. Esta lei postula que a radiação transmitida é proporcional à radiação incidente e decai exponencialmente com o aumento da espessura atravessada pelo feixe dentro do meio participante e com a concentração da substância que absorve radiação.

$$P = P_0 10^{-\alpha l C} = P_0 e^{-\alpha l C} \quad (2.4)$$

Sendo:

C = concentração da espécie que absorve radiação (mol L^{-1}),

l = espessura atravessada pelo feixe de radiação (cm),

ε = coeficiente decimal de absorção molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$),

α = coeficiente neperiano de absorção molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Partindo-se da Equação 2.4, define-se como absorbância (A ou D) o seguinte produto:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (2.5)$$

Como a absorbância é uma propriedade aditiva, se em uma solução varias substâncias absorvem radiação, a radiação transmitida será dada por:

$$P = P_0 \cdot 10^{-(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots + \varepsilon_n C_n) l} \quad (2.6)$$

A lei de Beer-Lambert só é válida para os casos em que a interação entre as moléculas que absorvem radiação é fraca, ou seja, para soluções diluídas, sem ocorrência de fenômenos de agregação.

2.3. Transição eletrônica

Uma molécula em seu estado fundamental (“*ground state*”) tem seus elétrons distribuídos no orbital molecular de mais baixa energia. Cada orbital molecular tem no máximo dois elétrons com spins opostos. Em geral as moléculas orgânicas tem todos os elétrons emparelhados em uma configuração eletrônica do estado fundamental (Figura 2.1(a)). Para se atingir um estado eletronicamente excitado, uma molécula tem que absorver um fóton de energia no mínimo igual à diferença de energia entre o mais baixo orbital molecular ocupado (LUMO) e o mais alto orbital molecular desocupado (HOMO). Após a absorção, um elétron é deslocado de um orbital para o outro e a molécula passa de seu estado fundamental (EF) para seu estado excitado (EE). No estado excitado a molécula tem uma energia, uma

estrutura e um tempo de vida que caracterizam o estado em que a molécula se encontra e que definem suas interações com o ambiente ao seu redor.

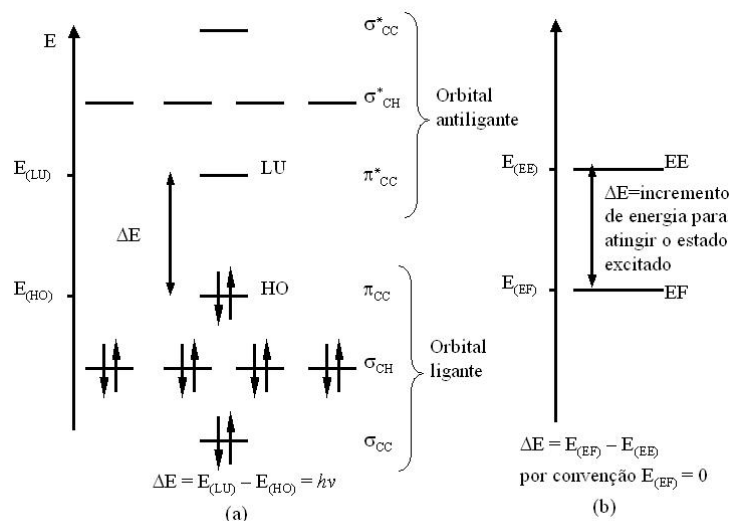


Figura 2.1: (a) Diagrama de energia do orbital molecular do etileno no estado fundamental e sua distribuição eletrônica neste estado; (b) diagrama de energia dos estados eletrônicos: fundamental (EF) e excitado (EE) (Braun 1991).

A configuração eletrônica das moléculas define o estado em que ela se encontra. Estes estados são determinados em função da multiplicidade de spins eletrônicos. A multiplicidade de spin (M) de um estado eletrônico se relaciona com a resultante do momento angular do spin (S), como apresentado na Equação 2.7.

$$M = 2 \cdot S + 1 \quad (2.7)$$

A multiplicidade é definida como sendo igual ao número de possíveis orientações dos elétrons no orbital molecular que tem a mesma resultante total do momento angular de spin.

Se todos os elétrons de uma molécula estão emparelhados com spins não paralelos, a resultante do momento angular de spin (S) é igual a zero, logo a multiplicidade de spin é igual a um. Neste caso a molécula encontra-se no estado chamado de singleto. Se uma molécula em seu estado fundamental singleto (S_0) sofre uma transição eletrônica sem que haja mudança no spin total, o estado excitado resultante também será singleto (S_1). Este tipo de transição ($S_0 \rightarrow S_1$) é chamada de transição permitida de spin. Já no caso em que dois elétrons desemparelhados têm seus spins paralelos a resultante do momento angular de spin é igual a

um e a multiplicidade de spin é igual a três. Este estado é denominado estado tripleto. A transição eletrônica de um estado fundamental singlete a um estado excitado tripleto através da absorção de um fóton é uma transição proibitiva de spin, que apresenta uma probabilidade muito baixa de ocorrer. No entanto, uma molécula pode sofrer uma transição para o seu primeiro estado tripleto (T_1) a partir do primeiro estado excitado singlete (S_1) através de um processo não radioativo chamado de cruzamento intersistemas (ISC: “*intersystem crossing*”). A configuração de spin dos estados singlete fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto são apresentados na Figura 2.2.

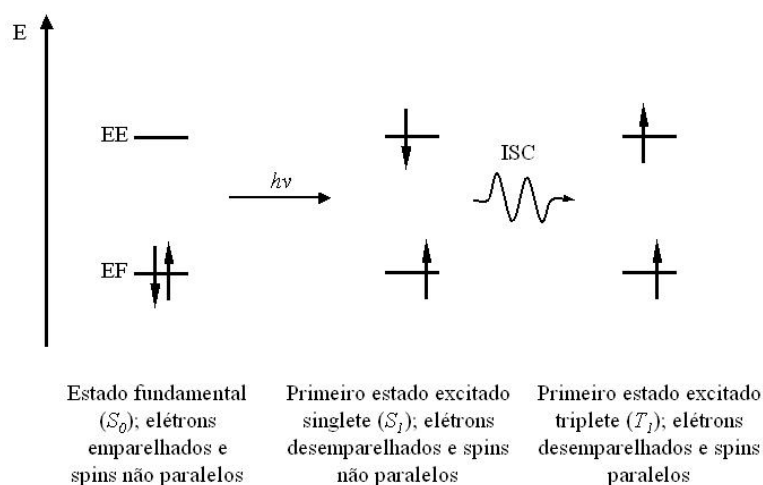


Figura 2.2: Configurações de spins do estado singlete fundamental S_0 (EF) e dos primeiros estados excitados singlete e tripleto (EE) S_1 e T_1 (ISC: cruzamento intersistemas) (Braun 1991).

Em fotoquímica pode-se distinguir quatro tipos principais de transições eletrônicas entre os orbitais moleculares. Estas são: do orbital ligante π para o orbital antiligante π^* , do orbital não ligante n para o orbital antiligante π^* , do orbital não ligante n para o orbital antiligante σ^* e do orbital ligante σ para o orbital antiligante σ^* . Estes orbitais moleculares são característicos de moléculas orgânicas com ligações do tipo C–C, C=C e C=O. As possíveis transições eletrônicas destes tipos de ligações são apresentadas na Figura 2.3. Na Figura 2.4 os orbitais moleculares, σ (ligante), π (ligante), n (não ligante), π^* (antiligante) e σ^* (antiligante), de uma ligação C=O são apresentados.

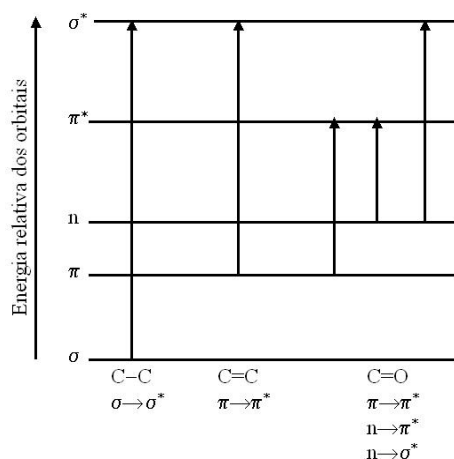


Figura 2.3: Energia relativa dos orbitais e as diferentes transições eletrônicas entre os orbitais (Rabek, 1987).

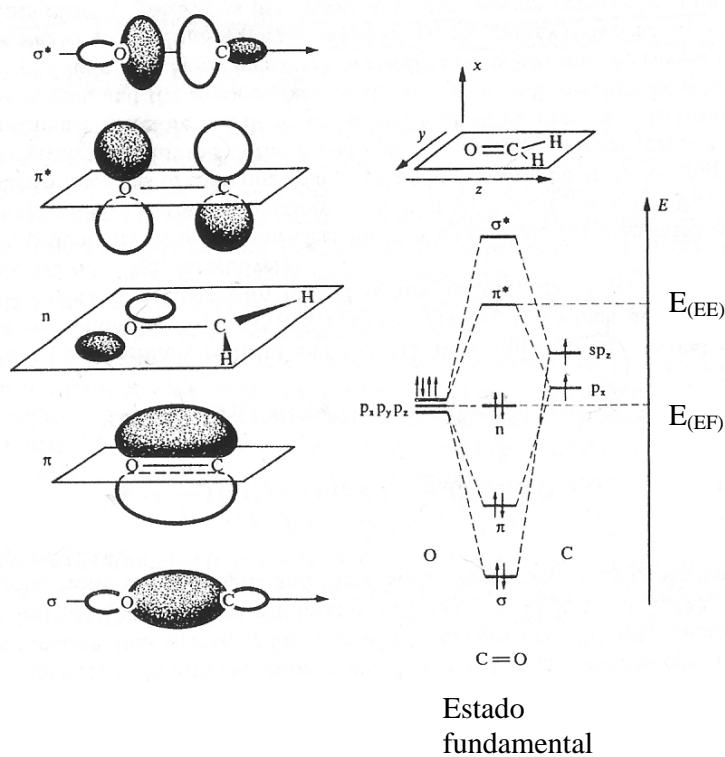


Figura 2.4: Orbitais moleculares do grupo carbonilo (Braun, 1991).

A transição entre o orbital π e o orbital π^* tende a enfraquecer a ligação da molécula, pois o elétron previamente localizado no orbital ligante é promovido para um orbital não ligante.

A transição entre o orbital n e o orbital π^* , ou o orbital σ^* , não apresenta grande influência sobre a ligação da molécula, pois os orbitais n têm energia relativamente altas.

Dessa forma, para que essas transições ocorram a energia requerida é relativamente baixa, afetando pouco a ligação entre os átomos da molécula.

A transição entre o orbital σ e o orbital σ^* requer a absorção de energia alta, pois o orbital molecular σ tem geralmente baixa energia enquanto o orbital σ^* alta energia. Transições desse tipo resultam em um considerável enfraquecimento da ligação da molécula e conseqüentemente na sua dissociação em radicais livres.

2.4. Espectro de absorção

O estado eletrônico de uma molécula é perturbado pelos movimentos dos núcleos dos átomos que a constituem. As perturbações mais importantes devem-se as vibrações moleculares. De acordo com Braun (1991), a energia potencial do estado fundamental e do estado excitado de uma molécula diatômica modelo AB em função da distância entre os núcleos dos átomos (r_{AB}), pode esquematicamente ser representada como apresentado na Figura 2.4.

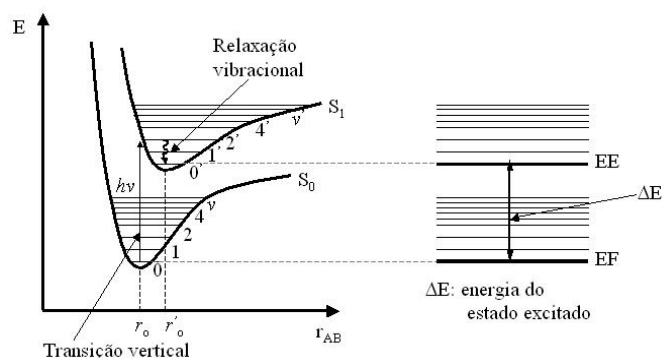


Figura 2.5: Curvas de energia potencial do estado fundamental e do estado excitado de uma molécula modelo AB (r_{AB} : distância entre os núcleos de A e B), transição eletrônica vertical (absorção) (Braun 1991).

Para cada estado eletrônico existem vários níveis vibracionais de energia (0, 1, 2...) que são representados na Figura 2.4 como as linhas horizontais. A cada nível vibracional correspondem muitos níveis rotacionais que não são apresentados na Figura 2.5.

A distância de equilíbrio interatômico (r_0 , r'_0 , etc.), que corresponde ao ponto de mínimo nas curvas de energia potencial, é deslocada relativamente entre os estados

fundamental e excitado. O princípio de *Frank-Condon* estipula que durante a transição eletrônica a posição relativa e a energia cinética dos núcleos permanecem inalteradas, desta forma a transição eletrônica é dita vertical e está indicada na Figura 2.4. À temperatura ambiente, uma molécula em seu estado fundamental encontra-se em seu nível vibracional zero e deste ponto irá ocorrer a transição eletrônica. Como os pontos de mínimo das curvas de energia potencial para os dois estados estão deslocados entre si, a transição vertical gera um estado excitado S_1 em um nível vibracional v' . Logo em seguida, a molécula perde o excesso de energia vibracional atingindo o nível vibracional $0'$, a partir deste nível a molécula irá sofrer os processos que se sucedem (processos de desativação radioativa e não radioativa).

Durante a absorção de luz por uma molécula, muitos estados vibracionais do estado excitado são atingidos com diferentes probabilidades de transição. Desta forma linhas de absorção com diferentes intensidades são obtidas. Na Figura 2.5 a linha de absorção mais intensa representa a transição mais provável de ocorrer entre os estados S_0 e S_1 (do nível vibracional 0 de S_0 para o nível vibracional 4 de S_1). Devido às interações das moléculas com as vizinhanças dificilmente as linhas de absorção são completamente resolvidas, logo o que se observa são bandas de absorção, cuja forma depende das formas das curvas de energia potencial do estado fundamental e do estado excitado e da diferença entre os pontos de mínimo das duas curvas. Espectros obtidos empregando-se temperaturas baixas melhoram a resolução das bandas de absorção.

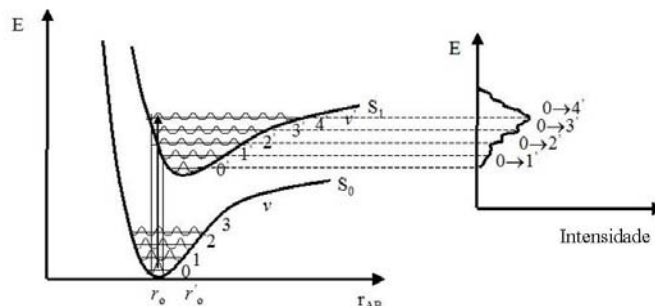


Figura 2.6: Transição eletrônica entre os estados fundamental e excitado de uma molécula modelo AB e sua banda de absorção correspondente (Braun 1991).

Os espectros de absorção são normalmente obtidos empregando-se um espectrofotômetro, que traça a variação da absorção de um meio em função do comprimento de onda, frequência ou número de onda da radiação incidente.

Em uma molécula um grupo funcional que absorve luz em uma faixa que vai do ultravioleta ao visível, é chamado de grupo cromóforo. A faixa de absorção de um cromóforo pode ser deslocada devido à interação eletrônica com outros grupos cromóforos, ou grupos funcionais presentes em uma mesma molécula. Este mesmo efeito é observado devido à interação do grupo cromóforo com solventes de diferentes polaridades.

2.5. Processos desativação do estado excitado

A energia que uma molécula possui em seu estado excitado pode ser dissipada por processos fotoquímicos ou fotofísicos.

Os processos fotofísicos que podem dissipar energia de um estado excitado são divididos em duas classes: os processos de desativação não radioativa e de desativação radioativa, também chamada de luminescência.

As desativações radioativas ocorrem quando um estado excitado é desativado devido à emissão de radiação. Se esta emissão ocorrer entre dois estados de mesma multiplicidade (como por exemplo: $S_1 \rightarrow S_0$), o processo é chamado de fluorescência. De acordo com o princípio de *Frank-Condon*, esta emissão ocorrerá a partir do nível vibracional zero do estado excitado, pois a relaxação vibracional é extremamente rápida. Se a relaxação ocorrer na fase

líquida sua duração é de cerca de 10^{-13} s a 10^{-12} s. Já o tempo de meia vida da fluorescência é de cerca de 10^{-12} s a 10^{-6} s. No caso da emissão ocorrer entre dois estados de multiplicidade de spin diferentes (como por exemplo: $T_1 \rightarrow S_0$), o processo é conhecido como fosforescência, e é mais lento que a fluorescência, tendo uma duração de 10^{-3} s a 10^{-2} s. Como processos de desativação radioativa ocorrem segundo o princípio da transição vertical (princípio de *Frank-Condon*), após a emissão de radiação a molécula atinge o estado fundamental em um nível vibracional excitado (v).

As desativações não radioativas ocorrem quando o estado excitado converte energia eletrônica em energia vibracional, resultando na liberação de calor para o meio. Estes tipos de desativações ocorrem tanto entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, chamado de conversão interna (“*internal conversion*”, IC), ou entre estados eletrônicos de diferente multiplicidade de spin, denominado de cruzamento de intersistemas (“*intersystem crossing*”, ISC). A conversão interna ocorre rapidamente entre dois estados excitados, quando diferença de energia é relativamente pequena, pois neste caso os níveis vibracionais dos dois estados excitados estão parcialmente sobrepostos. Quando a diferença de energia entre dois estados excitados é suficientemente grande, ou seja, da mesma ordem de grandeza da diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado (S_1), a desativação radioativa pode ocorrer do estado excitado de maior energia. Em alguns casos observa-se que reações fotoquímicas podem também se iniciar a partir deste estado. O cruzamento de intersistemas, ISC, ocorre entre dois estados de multiplicidade diferente, isto implica em uma transição proibitiva de spin (de baixa probabilidade de ocorrência). No entanto, o fenômeno ocorre quando a interação da órbita de spin é importante e/ou a diferença de energia entre os dois estados é baixa. Isto favorece o mecanismo de acoplamento vibracional (Turro 1978). Normalmente, o cruzamento de intersistemas é um processo mais lento que a conversão interna (10^{-11} - 10^{-6} s para $S_1 \rightarrow T_1$ e 10^{-7} - 10 s para $T_1 \rightarrow S_0$ (Braun 1991)).

No entanto, a taxa desta transição é muitas vezes suficientemente alta para competir com outros processos de desativação do primeiro estado singlete. O processo de relaxação vibracional, com liberação de calor, que ocorre para um mesmo estado eletrônico é também chamado de transição isoeletrônica (Teixeira 2003).

A Figura 2.6 representa o diagrama de *Jablonsky* para os possíveis mecanismos de excitação e de desativação do estado excitado de uma molécula.

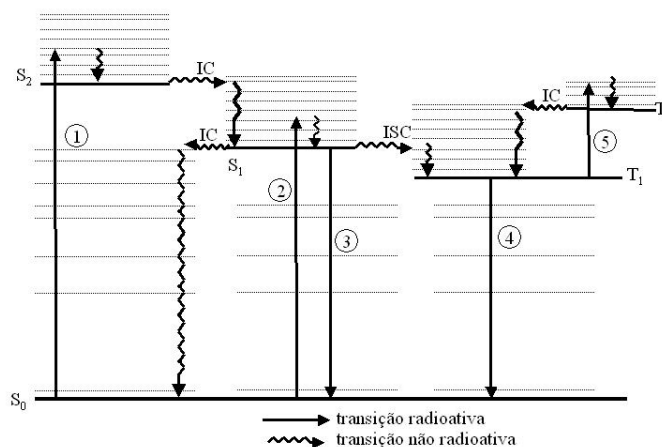


Figura 2.7: Diagrama de Jablonski para os possíveis processo de desativação de uma molécula em seu estado excitado; (1) absorção $S_0 \rightarrow S_2$, (2) absorção $S_0 \rightarrow S_1$, (3) fluorescência, (4) fosforescência, (5) absorção $T_1 \rightarrow T_2$ (Braun 1991).

As reações fotoquímicas de primeira e segunda ordem são também mecanismos importantes de desativação do estado excitado da molécula. Como o tempo de meia vida do estado tripleto é mais longo que o do estado singlete, grande parte das reações bimoleculares ocorre a partir do estado tripleto de mais baixa energia (T_1).

De acordo com Teixeira (2003), as possíveis reações fotoquímicas são: a dissociação homolítica e heterolítica da molécula excitada que geram radicais e íons, a fotoionização, fotoisomerização, fotoadição, reações de abstração de hidrogênio e reações de transferência de elétrons. Além disso, as moléculas em seu estado excitado podem ser desativadas devido à interação com outras moléculas presentes no meio (“*quencher*” e “*sensitizer*”), para as quais a molécula excitada transfere sua energia.

2.6. Rendimento quântico

A definição de rendimento quântico de um processo fotofísico ou fotoquímico particular, é o número de moléculas que reagem segundo o processo, dividido pelo número de fótons absorvidos pelo sistema durante o mesmo período de tempo.

Em geral o rendimento quântico é definido como:

$$\Phi_{prim,v} = \frac{dn/dt}{P_{abs}} \quad (2.8)$$

Sendo:

dn/dt = número de moles que reagiram segundo um processo por absorção de radiação em um intervalo de tempo e em um volume determinado ($\text{mole m}^{-3} \text{ s}^{-1}$);

P_{abs} = número de fótons absorvido (de comprimento de onda definido) por unidade de tempo (fótons s^{-1}).

Assim o rendimento quântico de uma reação fotoquímica pode ser expressa pelo número de moles de reagente consumido, ou pelo número de moles por metro cúbico de produto formado em um determinado intervalo de tempo, dividido pelo número de fótons absorvidos durante o mesmo período de tempo. O número de moles de reagente consumido, ou de produto formado pode ser determinado através de um método analítico conveniente e o número de fótons absorvido deve ser avaliado por actinometria. Desta forma, se para cada fóton absorvido ocorrer uma transformação molecular, o rendimento quântico será igual à unidade. Se o rendimento quântico for menor do que à unidade, outros processos de desativação do estado excitado estarão competindo com a reação fotoquímica. No caso em que o rendimento quântico é maior que a unidade, reações em cadeia estão ocorrendo a partir do produto primário formado (por exemplo, um radical), pois um fóton é capaz de excitar apenas uma molécula.