

## Capítulo 4

### *Análises e Sistemas Experimentais Utilizados*

#### 4.1. Introdução

Neste capítulo apresentam-se as técnicas analíticas utilizadas para caracterizar o processo de polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila. Primeiramente, apresenta-se a técnica analítica utilizada para determinar a distribuição de massas moleculares dos polímeros produzidos, a concentração de polímeros e monômero residual nas amostras. Em seguida, apresenta-se a técnica analítica utilizada para se determinar a concentração de fotoiniciador nas amostras. Na seção 4.3 apresenta-se o equipamento de espectrofotometria utilizado para determinação dos coeficientes de absorção molares das espécies envolvidas nas reações fotoquímicas e na determinação da concentração de íons ferrosos no sistema experimental para as análises de actinometria. Na seção 4.4 são apresentados os dois sistemas experimentais empregados no presente trabalho para a polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila. Ao final do capítulo são apresentados os resultados dos experimentos de actinometria para os dois sistemas experimentais. A partir destes resultados, determinou-se as taxas de fótons incidentes nas paredes internas dos reatores fotoquímicos emitidas pelas diferentes fontes de radiação empregadas nos sistemas experimentais.

#### 4.2. Cromatografia líquida por exclusão de tamanho e cromatografia em fase reversa

Usualmente emprega-se a técnica de cromatográfica líquida por exclusão de tamanho (SEC – “*Size Exclusion Chromatography*”) para se determinar a distribuição de massas moleculares de polímeros. Esta técnica é também conhecida como cromatografia de permeação gel (“GPC – *Gel Permeation Chromatography*”), ou filtração gel (“*Gel Filtration*”) (Kostanski, 2003). A separação dos polímeros de massas moleculares distintas ocorre no

interior da coluna cromatográfica. Estas colunas são preenchidas com partículas porosas de dimensões bem definidas (“fase estacionária”), normalmente empregam-se para esse fim materiais microparticulados como copolímeros de estireno-divinilbenzeno, sílica, ou vidro poroso. Estas partículas apresentam uma larga faixa de tamanho de poros, possibilitando a separação de solutos de diferentes massas moleculares. Neste trabalho, os resultados experimentais de concentrações de polímero e de monômero foram determinados empregando-se esta técnica, assim como a distribuição de massas moleculares dos polímeros obtidos experimentalmente.

Para determinação da concentração do iniciador nas amostras empregou-se o método de cromatografia em fase reversa (“*Reverse Phase Chromatography*”). Nesta técnica a separação das moléculas presentes em uma amostra ocorre devido à interação das mesmas com a “fase móvel” e a “fase estacionária”. Quando ambas fases são escolhidas de forma apropriada os componentes da amostra se separam gradualmente em bandas na fase móvel. Ao final do processo os componentes separados emergem da coluna cromatográfica em ordem crescente de interação com a fase estacionária. Esta fase é normalmente formada por sílica gel e seus derivados orgânicos. De acordo com Ciola (1998), os grupos ligados à sílica podem produzir tipos distintos de fases estacionárias, dependendo da sua natureza polar, não polar, iônica, ou mesmo complexante.

#### 4.2.1. Equipamento utilizado nas análises de cromatografia

A Figura 4.1 apresenta o equipamento utilizado nas análises de SEC e de cromatografia em fase reversa, trata-se de um equipamento HP 1100 série HPLC da Hewlett Packard.

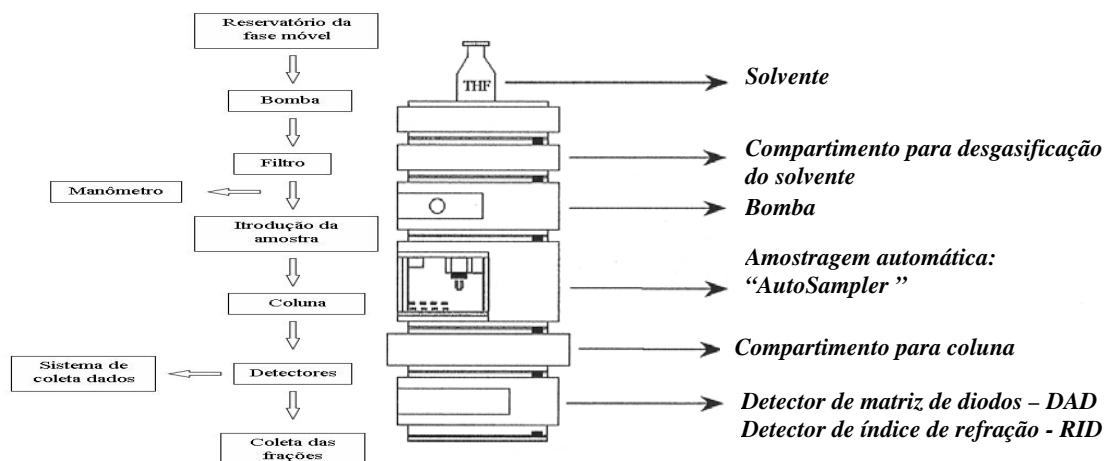


Figura 4.1: Esquema e desenho ilustrativo do equipamento utilizado nas análises de cromatografia líquida (série HP 1100, Hewlett Packard).

Na parte superior do equipamento (Figura 4.1) são colocados até quatro frascos de solvente de capacidade 2,5 L. O solvente empregado nas análises é bombeado primeiramente para o compartimento de desgasificação, onde bolhas de ar presentes na fase móvel são eliminadas. Em seguida o solvente segue para o módulo onde se localiza a bomba. Esta pode ser operada mantendo-se a composição da fase móvel constante durante toda a análise cromatográfica (HPLC isocrática), ou ser operada empregando-se uma composição da fase móvel variável nos casos em que haja necessidades dependendo do sistema que está sendo analisado (HPLC com programação por gradiente). Estas variações da composição da fase móvel podem ser programadas de acordo com leis impostas pelo operador que podem ser variações lineares descritas por equações de curvas específicas. As amostras são injetadas automaticamente no equipamento pelo “Auto Sampler”. No módulo do “Auto Sampler” uma válvula de amostragem com duas posições e seis saídas (HP G1158A) é posicionada permitindo direcionar o fluxo de acordo com as necessidades da análise. O compartimento para a coluna cromatográfica é termostaticado e comporta até três colunas em série. Os detectores presentes no equipamento são: o detector de matriz de diodo (DAD, “*diode array detector*”) e o detector de índice de refração (RID, “*refractive index detector*”). Os detectores podem ser empregados simultaneamente durante as análises.

O detector de índice de refração tem seu princípio baseado no “desvio de um feixe de luz”. Este desvio é função da concentração da espécie química presente na amostra analisada, por isso o detector é também denominado como detector de concentração universal. O feixe de luz emitido por uma lâmpada de tungstênio, é desviado quando a composição da amostra na célula de análise é diferente da composição na célula de referência, a qual contém apenas o solvente (“fase móvel”).

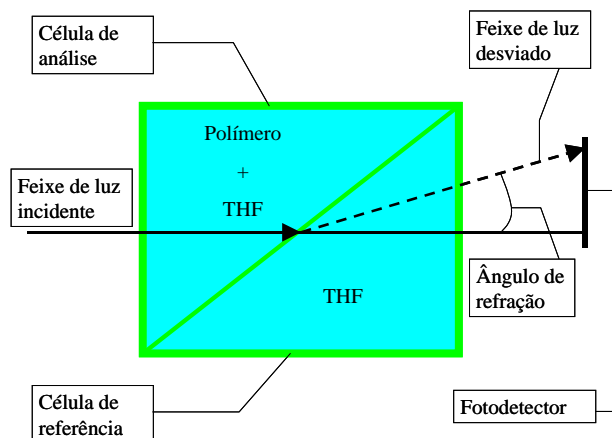


Figura 4.2: Esquema do detector de índice de refração -RID.

A Figura 4.2 apresenta esquematicamente o detector de índice de refração - RID. Quando na célula de referência e na célula de análise apenas o solvente está presente, o feixe de luz não sofre desvio e atinge o fotodetector em uma determinada posição, o que gera um sinal elétrico. Este sinal corresponde à linha base do cromatograma. Quando uma espécie química entra na célula de análise o feixe de luz sofre um desvio devido à mudança do índice de refração da solução. Desta forma o feixe luz incide em uma outra posição do fotodetector, o que gera uma mudança no sinal elétrico que é proporcional a concentração mássica da espécie na amostra. O detector DAD (“*diode array detector*”) trabalha com uma lâmpada de deutério e uma de tungstênio posicionadas em linha. Desta forma garante-se que a energia emitida pelas lâmpadas seja ótima na faixa de comprimento de onda que vai do 190 a 950nm (região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo).

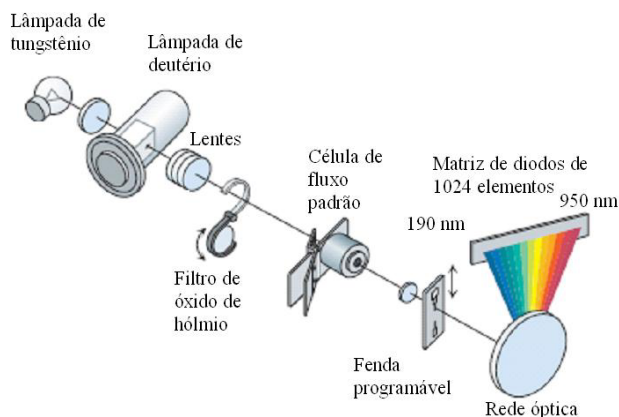


Figura 4.3: Esquema do detector de matriz de diodos - DAD.

A Figura 4.3 apresenta esquematicamente o detector de matriz de diodos. A lâmpada de deutério é empregada para emissão em comprimentos de onda de 190 nm a 350 nm, enquanto que a lâmpada de tungstênio emite radiação no comprimento de onda da luz visível e infravermelho próximo (350 nm a 950 nm). Para fins de medidas de absorbância, é necessário um comprimento de onda definido dentro da faixa emitida pelas lâmpadas. Assim, são empregados filtros que permitem passar comprimentos de onda fixos. A célula do detector é uma cubeta de fluxo contínuo de microdimensões (volume de 12 $\mu$ L e caminho óptico de 10mm), onde passa o efluente da coluna. Esta é posicionada no caminho óptico do detector. As janelas da célula de fluxo contínuo são feitas de quartzo, o que permite a passagem de todos os comprimentos de onda emitidos pelas lâmpadas. A rede óptica permite que se opere o equipamento de HPLC selecionando-se apenas um único comprimento de onda, ou a rede óptica pode ser girada varrendo uma faixa de comprimentos de onda definida. Os fotodíodos que compõem a matriz são seletivos a determinados comprimentos de onda. Desta forma a matriz formada por 1024 elementos permite levantar o espectro da substância durante a eluição.

Para determinação da distribuição de massas moleculares dos polímeros e da concentração de monômero empregou-se uma coluna GP-103 Plgel MIXED-B com 300 mm de comprimento e 7,5 mm de diâmetro. Esta coluna é preenchida com partículas esféricas de

10  $\mu\text{m}$  de poliestireno e divinilbenzeno, cujas características de auto grau de entrelaçamento, permitem uma ótima sensibilidade de separação na faixa de massas moleculares que vai de 500 a 10.000.000.

Para determinação da concentração do fotoiniciador (benzoína) utilizou-se uma coluna cromatográfica de fase reversa LiChrospher RP 18 de 250mm de comprimento e 4,0 mm de diâmetro. Esta é preenchida com partículas de octadecilsilica de 5 $\mu\text{m}$  de diâmetro de característica não polar. Tanto para as análises de SEC com em fase reversa empregou-se tetrahydrofurano (THF) como solvente da fase móvel.

#### 4.2.2. Método de preparação das amostras para análises de cromatografia

As amostras para análises de cromatografia foram preparadas da seguinte forma: coletou-se do sistema de reação 200  $\mu\text{L}$  da mistura reacional contendo metacrilato de metila (MMA), polimetacrilato de metila (PMMA) e benzoína, este volume foi dissolvido em 1800  $\mu\text{L}$  de THF. Para esse fim, dois tipos de micropipetas (Finnpipette, Thermo, EUA) foram utilizados, um com faixa de volume que vai de 40 a 200  $\mu\text{L}$  e o outro que vai de 200 a 1000 $\mu\text{L}$ . Para utilização das micropipetas é necessário acoplar bicos de injeção às mesmas. Bicos adquiridos da Eppendorf (Alemanha) de 100 $\mu\text{L}$  e 1000 $\mu\text{L}$  foram empregados para este fim. A solução final foi então filtrada utilizando-se filtros de Nylon de 0,2 $\mu\text{m}$  (Rotilabo Spritzenfilter, Roth, Alemanha).

#### 4.2.3. Princípio do método de cromatografia por exclusão de tamanho - SEC

O princípio das análises de SEC baseia-se na retenção seletiva das moléculas presentes em uma amostra no interior da coluna cromatográfica. Esta retenção ocorre de acordo com a massa molecular e o volume hidrodinâmico destas moléculas (volume que a molécula ocupa na solução).

Moléculas pequenas difundem-se facilmente através dos poros das partículas de preenchimento da coluna cromatográfica, permanecendo desta forma mais tempo no interior

da coluna. Moléculas maiores não são retidas nos poros das partículas, eluindo mais rapidamente através da coluna. Assim, as moléculas presentes em uma amostra são separadas no interior da coluna de acordo com sua massa molecular, sendo que as moléculas maiores são eluídas mais rapidamente da coluna saindo primeiramente da mesma enquanto que as moléculas de massas moleculares mais baixas são retidas por mais tempo e deixam a coluna em tempos de retenção maiores. Na Figura 4.4 apresenta-se um exemplo de resultado de uma análise de SEC para os componentes presentes em uma amostra produzida a partir da polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila.

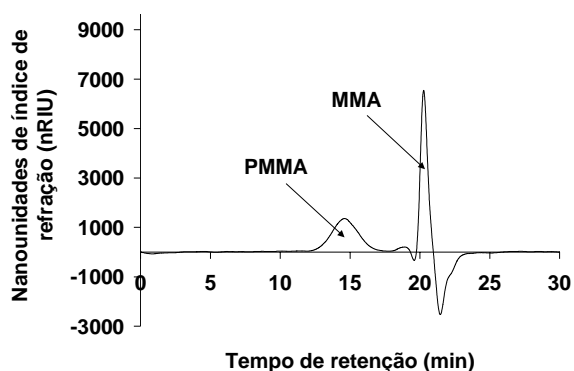


Figura 4.4: Separação das moléculas com diferentes massas moleculares obtida empregando-se o equipamento de cromatografia por exclusão de tamanho.

Neste gráfico o primeiro pico (tempo de retenção entre 12 e 18 minutos) representa as cadeias poliméricas de PMMA de massa molecular mássica média igual a  $80416 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  que são eluídas primeiramente da coluna cromatográfica, o segundo pico (tempo de retenção entre 19 e 21 minutos) representa as moléculas de monômero (massa molecular de  $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Após a separação das moléculas pela coluna cromatográfica, estas fluem para um detector de índice de refração, cujo sinal é proporcional a concentração mássica das substâncias presentes na amostra. Devido a esta proporcionalidade é possível calcular a distribuição de massas moleculares (MWD) do polímero presente na amostra. Para se determinar esta distribuição é necessária a calibração do equipamento, que é realizada empregando-se amostras padrões de PMMA. No presente trabalho foram preparadas amostras para calibração dissolvendo-se separadamente  $0,03 \pm 0,005 \text{ g}$  de treze padrões de PMMA

(Fluka, Suíça), os quais possuem uma distribuição estreita de massas moleculares e massas moleculares mássicas e numéricas médias conhecidos, em 10mL de THF. Na Figura 4.5 os cromatogramas das análises das amostras padrões são apresentados em um mesmo gráfico.

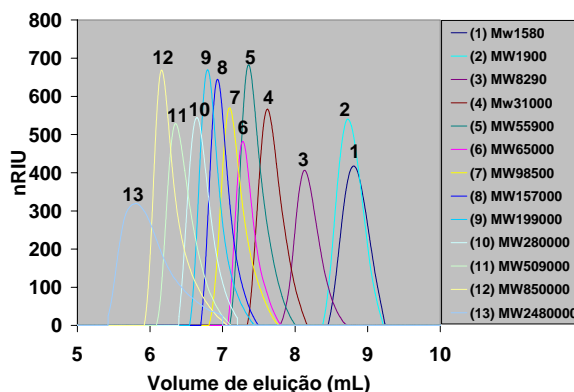


Figura 4.5: Cromatogramas das treze amostras padrões empregadas na calibração das análises de SEC.

Na Figura 4.5 o volume de eluição é igual ao produto do tempo de retenção (resposta das análises) dos padrões no interior da coluna pela vazão de eluição ( $v_0 = 0,5 \text{ mL min}^{-1}$  empregada nas análises). A partir dos cromatogramas (Figura 4.5) determina-se o volume de eluição médio para cada um dos padrões utilizados na calibração. A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos nas análises.

Tabela 4.1: Valores obtidos na calibração do equipamento de análise SEC para os padrões de PMMA (Fluka).

Amostra padrão PMMA	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Volume de eluição médio (mL)
Mw1580	1580	1390	1,14	8,806
Mw1900	1900	1730	1,10	8,726
Mw8290	8290	7910	1,05	8,132
Mw31000	31000	28500	1,09	7,621
Mw55900	55900	54000	1,04	7,358
Mw65000	65000	61800	1,05	7,279
Mw98500	98500	91500	1,08	7,099
Mw157000	157000	152000	1,03	6,934
Mw199000	199000	189000	1,05	6,793
Mw280000	280000	263000	1,06	6,653
Mw509000	509000	464000	1,10	6,354
Mw850000	850000	811000	1,05	6,160
Mw2480000	2480000	2140000	1,16	5,800

Empregando-se os dados apresentados na Tabela 4.1 constrói-se um gráfico do logaritmo natural da massa molecular mássica média ( $\overline{M}_w$ ) de cada um dos padrões de PMMA em função do seu volume de eluição médio. Através de uma regressão linear ajusta-se



aos pontos do gráfico uma reta, cuja equação permite calcular a massa molecular para um dado volume de eluição. Na Figura 4.6 é apresentada a curva de calibração obtida, assim como sua equação.

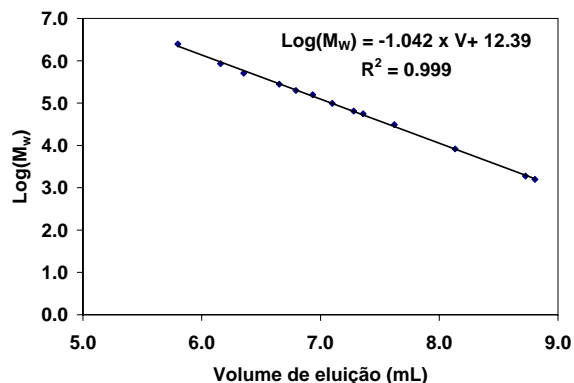


Figura 4.6: Curva de calibração obtida para coluna cromatográfica (PL Gel MIXED-B 10  $\mu$ m, 1000 Å, 7,5 x 300 mm, Hewlett Packard). Vazão do eluente no interior da coluna igual a 0,5 mL.min<sup>-1</sup>.

Segundo Yau (1979) este método de calibração é denominado calibração pela posição do pico (“Peak Position Calibration Curve”) e permite calcular a massa molecular de cada fração de polímero presente em uma amostra para o volume de eluição de cada fração separada.

As condições de operação do equipamento de análise (temperatura, vazão de eluição, pressão e o tipo de solvente empregado) empregadas para a calibração devem ser idênticas as condições que são empregadas para analisar amostras desconhecidas.

Paralelamente calibrou-se o equipamento para determinar a concentração de monômero (MMA) nas amostras. Prepararam-se amostras padrões adicionando-se MMA a THF nas seguintes concentrações: 0,00376; 0,00180; 0,00141; 0,00094; 0,00047; 0,00024 e 0,00009 g L<sup>-1</sup>. Integrando-se por meio do método dos trapézios as áreas sob as curvas referentes ao intervalo de eluição do MMA nos cromatogramas obtidos (exemplo da área sob a curva do MMA ver Figura 4.4), obtiveram-se suas áreas. Estas são relacionadas com as concentrações de MMA nas amostras padrões. A Figura 4.7 apresenta a curva de calibração e

sua equação, a qual relaciona a área sob a curva referente ao monômero com sua concentração na amostra.

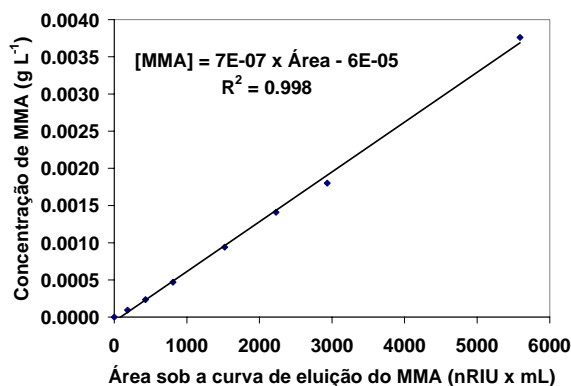


Figura 4.7: Curva de calibração obtida para a determinação da concentração de MMA nas amostras padrões.

#### 4.2.4. Cálculo das massas moleculares mássicas e numéricas médias e da frequência de distribuição de massas moleculares

Como citado anteriormente, a resposta do detector de índice de refração é diretamente proporcional a concentração mássica ( $C_i = w_i/V_i$ ) do soluto presente na amostra eluída da coluna cromatográfica. O cromatograma obtido na análise de uma amostra desconhecida é composto por várias curvas referentes às frações mássicas de polímeros de diferentes massas moleculares, que são eluídos da coluna em volumes de eluição definidos. A somatória destas curvas resulta na distribuição total de massas moleculares da amostra analisada. Cada fração da curva resultante tem uma altura  $h_i$  (nRIU) e um volume de eluição  $V_i$  (mL) correspondente. Assim, dividindo-se a curva em pequenos intervalos de volume de eluição  $\Delta V_i$  como mostra a Figura 4.8 (os intervalos empregados no presente trabalho foram constantes e iguais a 0,0036 mL), pode-se calcular fração mássica,  $F_i$ , de polímero em uma fração qualquer do cromatograma. Esta é igual à resposta do detector ( $h_i$ , uma vez subtraída a linha base) multiplicada pelo intervalo volume de eluição ( $\Delta V_i$ ) correspondente e dividida pela somatória de todas as respostas do detector multiplicadas pelos respectivos intervalos de volumes de eluição, ou seja, a integral sob a curva do pico referente ao volume de eluição do PMMA.

$$F_i = \frac{h_i \Delta V}{\sum_{V_a}^{V_b} h_i \Delta V} \quad (4.1)$$

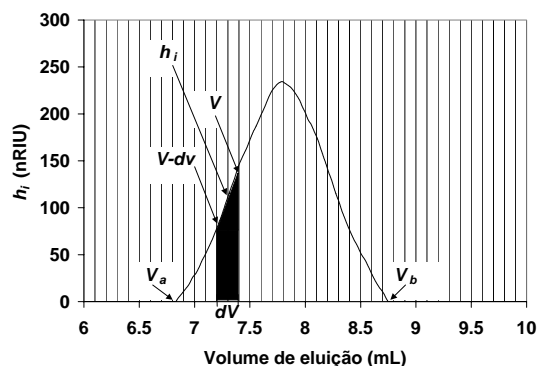


Figura 4.8: Cromatograma de uma amostra de polímero desconhecida. Determinação da frequência de distribuição de massas moleculares em função da altura de cada ponto da curva e os respectivos volumes de eluição.

Desta forma, as equações 3.8 e 3.9, que representam matematicamente as massas moleculares numéricas e mássicas médias, podem ser reescritas da seguinte forma (Equações 4.2 e 4.3) para se obter estas médias a partir do cromatograma de análise. Nas Equações 4.2 e 4.3 os valores de  $M_i$  podem ser calculados a partir da curva de calibração apresentada na Figura 4.6 e  $h_i$  é simplesmente a altura média entre os volumes de eluição  $V_i$  e  $V_i+dV_i$ .

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n h_i}{\sum_{i=1}^n \frac{h_i}{M_i}} \quad (4.2)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n h_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n h_i} \quad (4.3)$$

Para se transformar o cromatograma (exemplo Figura 4.8) de análise de uma amostra desconhecida contendo polímeros em um gráfico de distribuição normalizada de massas moleculares adotou-se a metodologia apresentada por Yau (1979). Sendo o cromatograma de uma análise de SEC (gráfico do sinal do detector,  $f(V_i)=h_i$ , versus o volume de eluição,  $V_i$ ) uma primeira aproximação da distribuição de massas moleculares (MWD) de uma mistura de

polímeros, pode-se definir a função de distribuição normalizada de massas moleculares  $X_i(M_i)$  como:

$$X_i(M_i) = \frac{dF_i}{d \log(M_i)} \quad (4.4)$$

A conversão do gráfico de  $h_i$  versus  $V_i$  em um gráfico de distribuição normalizada de massas moleculares ( $X_i(M_i)$  versus  $\log(M_i)$ ), é obtida considerando-se que a fração diferencial,  $dF_i$ , de um polímero eluido da coluna cromatográfica entre os volumes  $V_i$  e  $V_i+dV_i$  é igual a:

$$dF_i = \frac{h_i dV_i}{\int_{V_a}^{V_b} h_i dV_i} \quad (4.5)$$

$$\frac{dF_i}{dV_i} = \frac{h_i}{\int_{V_a}^{V_b} h_i dV_i} \quad (4.6)$$

Onde a integral que aparece no denominador é simplesmente a área sob o cromatograma. Logo a Equação 4.4 pode ser avaliada empregando-se os resultados do cromatograma de análise por meio da Equação 4.7.

$$X_i(M_i) = \frac{\Delta F_i}{\Delta \log(M_i)} = \frac{\Delta F_i}{\Delta V_i} \frac{\Delta V_i}{\Delta \log(M_i)} = \frac{h_i}{\sum_{V_a}^{V_b} h_i \Delta V_i} \frac{\Delta V_i}{\Delta \log(M_i)} \quad (4.7)$$

A relação  $\Delta V/\Delta \log(M_i)$  é determinada a partir do inverso do coeficiente angular da curva de calibração (Figura 4.6). A distribuição normalizada de massas moleculares para o cromatograma da Figura 4.8, obtida utilizando a metodologia acima descrita é apresentada na Figura 4.9.

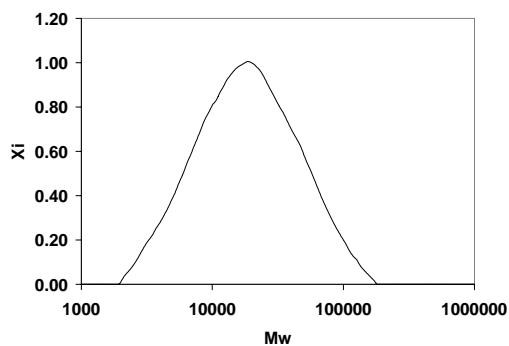


Figura 4.9: Frequência de distribuição de massas moleculares obtida a partir dos dados da Figura 4.8.

Os valores de massa molecular média mássica e numérica obtidos para o cromatograma apresentado na Figura 4.8 foram 26414 e 12574 respectivamente.

#### 4.2.5. Princípio do método de cromatografia em fase reversa

O princípio das análises de cromatografia em fase reversa baseia-se na retenção seletiva das moléculas presentes em uma amostra no interior da coluna cromatográfica.

Nesta técnica a separação das moléculas ocorre devido às interações das mesmas com a “fase móvel” e a “fase estacionária” selecionadas para a análise.

As colunas de cromatografia de fase reversa são preenchidas com materiais não polares. Normalmente, emprega-se sílica como suporte destes materiais. Os principais grupos não polares ou pouco polares ligados à sílica são: os grupos alquílicos com cadeias de 2, 4, 8, 18 e em alguns casos de 22 átomos de carbono. Com exceção das cadeias de 2 átomos de carbono, que são metila, as cadeias de carbono são sempre sem ramificações e, portanto de natureza não polar. Grupos fenila ou alquilfenila ligados à sílica podem ser encontrados como material de preenchimento pouco polar, no entanto existem poucas aplicações de cromatografia. No presente trabalho empregou-se uma coluna cromatográfica de fase reversa LiChrospher RP 18 (C18) de 250 mm de comprimento e 4,0 mm de diâmetro. Esta é preenchida com partículas de octadecilsílica de 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Para o sucesso da separação de misturas empregando-se esta técnica de análise é de vital importância a escolha de uma “fase móvel” correta e compatível com a “fase

estacionária”. A escolha da composição da “fase móvel” leva em conta uma série de fatores, dentre os principais pode-se citar: as propriedades físico-químicas que afetam a solubilidade, a partição, a adsorção e, portanto, a separação das moléculas; as propriedades físicas que afetam a detecção; as propriedades físicas que interagem de forma danosa com os componentes do equipamento (bombas, válvulas, colunas, etc.) e o por fim o custo da mesma. Nas análises realizadas durante o desenvolvimento do trabalho utilizou-se tetrahidrofurano (THF) como “fase móvel”. Este solvente é de natureza polar.

As análises de cromatografia em fase reversa foram realizadas para determinar a concentração de benzoína durante o processo de polimerização foto iniciada do metacrilato de metila. As amostras coletadas do sistema experimental eram diluídas em THF e injetadas no equipamento. Estas amostras contêm polímero, monômero e benzoína. Devido à presença de polímero nas amostras, houve a necessidade de separá-los antes que estes fluíssem para a coluna de cromatografia em fase reversa. A presença de polímeros na coluna pode causar danos irreparáveis à mesma. Assim, a separação dos polímeros do resto das moléculas presentes na amostra foi executada empregando-se o sistema representado esquematicamente na Figura 4.10.

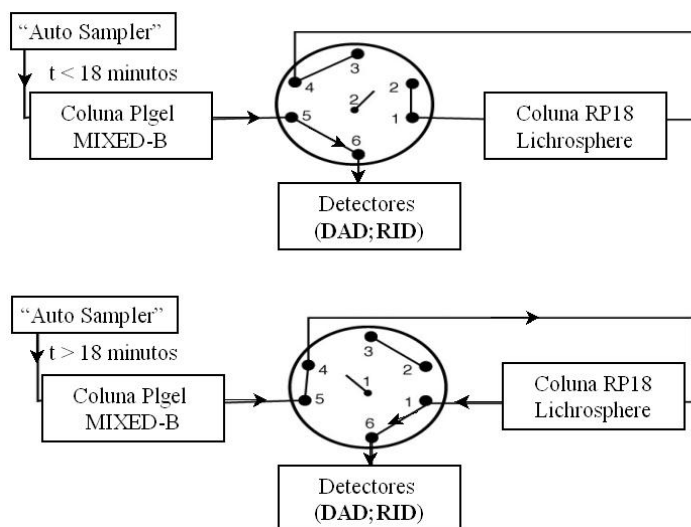


Figura 4.10: Esquema do sistema analítico empregado para separar os polímeros do resto das moléculas presentes nas amostras.

As análises preliminares de cromatografia por exclusão de tamanhos indicaram que os polímeros presentes em uma amostra são excluídos da coluna (SEC) em tempos de retenção de no máximo 18 minutos. Após este tempo saem da coluna o iniciador (benzoína) e o monômero (MMA). Desta forma, efetuada injeção de uma amostra no equipamento, pelo “*Auto Sampler*”, o fluxo escoava através da coluna Plgel e segue para o módulo dos detectores. O equipamento de HPLC é mantido nesta configuração por 18 minutos, até que todos os polímeros sejam excluídos da coluna. Transcorrido este período, a válvula de amostragem (HP G1158A) muda sua posição automaticamente e o fluxo é direcionado para a coluna RP 18, onde a benzoína é separada do monômero. Em seguida, o fluxo segue para o módulo dos detectores. Para se definir a concentração do iniciador empregou-se o detector DAD. O comprimento de onda utilizado para medir a absorvância do iniciador foi de 360 nm. Neste comprimento de onda o coeficiente molar de absorção da benzoína ( $\epsilon_{\text{benzoína},360\text{nm}} = 65,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , medido em THF) é significativamente maior que o do monômero ( $\epsilon_{\text{MMA},360\text{nm}} = 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , medido em THF). A Figura 4.11 apresenta os resultados de cromatografia em fase reversa obtidos nas análises de soluções de benzoína, de MMA e de benzoína com MMA. Estas soluções foram empregadas na calibração e otimização do método analítico. Os resultados mostram que a benzoína tem mais afinidade com a “fase móvel” e menos afinidade com a “fase estacionária” quando comparada com o monômero. Por isso, esta molécula é excluída da coluna em tempos de retenção mais curtos (tempos de retenção iguais a 21,75 a 22,5 minutos) que o MMA (tempos de retenção iguais a 22,5 a 24,5 minutos).

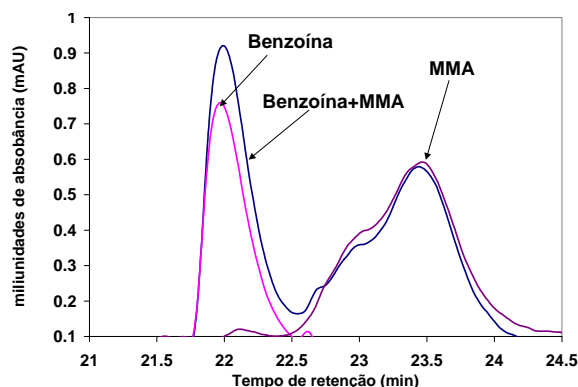


Figura 4.11: Resultados de cromatografia em fase reversa obtidos nas análises de soluções contendo benzoína e MMA, apenas benzoína e apenas MMA.

A concentração do iniciador foi determinada a partir da calibração do equipamento. Para tanto, prepararam-se amostras padrões de iniciador com as seguintes concentrações: 0,045; 0,113; 0,225; 0,450; 0,675 e 0,900 g L<sup>-1</sup>. Integrando-se os picos referentes a eluição da benzoína da coluna cromatográfica das análises das amostras padrões, relacionam-se as áreas obtidas com as concentrações de iniciador nas amostras. Desenhando-se um diagrama de concentração de iniciador em função da área obtida nas análises, nota-se que a concentração do iniciador é função linear da área sob o pico. Desta forma pode-se ajustar uma reta aos pontos obtidos via integração dos picos e a função que se obtém é a equação da curva de calibração do método. A Figura 4.12 é a curva de calibração para determinação da concentração de benzoína em uma amostra.

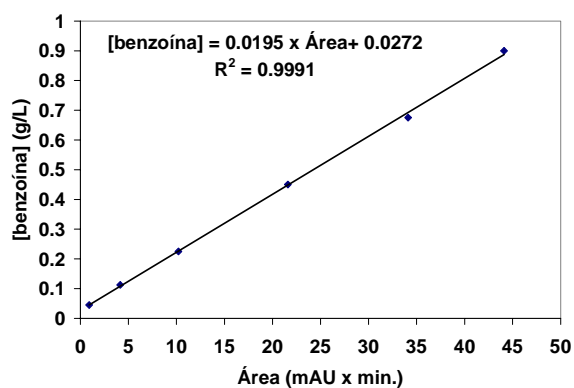


Figura 4.12: Curva de calibração para determinação da concentração de benzoína em uma amostra.



### 4.3. Espectrofotometria UV-Visível-Infravermelho próximo

O espectrofotômetro Cary 500 (Varian, Inc, EUA) foi utilizado na determinação dos coeficientes molares de absorção dos componentes presentes no meio reacional e na determinação da concentração de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) produzidos nos experimentos de actinometria (experimentos que determinam a taxa de radiação incidente na parede interna do reator fotoquímico).

A Figura 4.12 apresenta esquematicamente o equipamento utilizado nas análises de espectrofotometria.

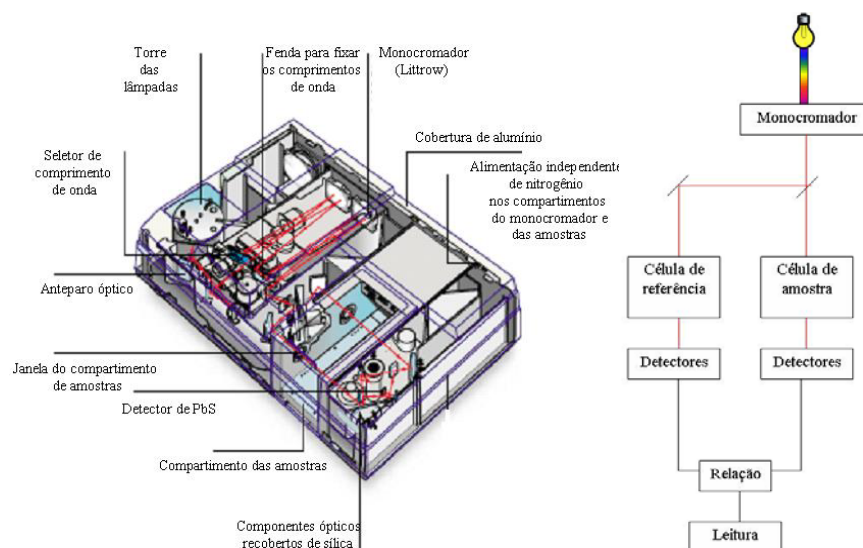


Figura 4.12: Esquema e desenho ilustrativo do equipamento de espectrofotometria Cary 500 (Varian, Inc., EUA).

Na torre das lâmpadas são posicionadas: uma lâmpada de deutério e outra de mercúrio. Juntas estas cobrem a faixa de comprimentos de onda que vão da radiação UV até o infravermelho próximo passando pelo visível. O feixe de radiação proveniente da torre é direcionado para o seletor de comprimentos de onda. De acordo com Skoog (2002) existem dois tipos de seletores, os filtros e os monocromadores. No equipamento Cary 500 emprega-se um monocromador para restringir a radiação a uma banda estreita de comprimento de onda que é absorvida ou emitida na análise. Os componentes de um monocromador são: as fendas de entrada e saída, as lentes ou espelhos colimadores que produzem feixes paralelos, o prisma

(“*Littrow*”) e um elemento de focalização que projeta uma série de imagens retangulares no plano de foco. O monocromador permite que os comprimentos de onda de saída sejam variados continuamente sobre uma larga faixa.

O equipamento utilizado é conhecido como instrumento de feixe-duplo no espaço (“*double-beam-in-space instrument*”). Neste o feixe proveniente do seletor de comprimentos de onda é dividido em dois por um espelho em forma de **V** denominado divisor de feixe (“*beam splitter*”). Um dos feixes passa pela célula de referência e o outro passa simultaneamente pela célula da amostra e ambos seguem para os fotodetectores. Os dois sinais gerados nos detectores são amplificados e a relação entre estes é determinada eletronicamente e apresentada no dispositivo de leitura (monitor de computador). Os detectores empregados no equipamento são um tubo fotomultiplicador e um detector de PbS. O tubo fotomultiplicador mostrado esquematicamente na Figura 4.13 é capaz de detectar comprimentos de onda que vão de 150 a 1000nm (Skoog, 1992). Este consiste de um envelope evacuado e hermeticamente fechado. Em seu interior existe um cátodo côncavo composto por uma camada de material emissivo (metal alcalino ou um de seus compostos), que emite elétrons quando irradiado. O tubo contém também eletrodos adicionais (nove na Figura 4.13) chamados de dinodos. O dinodo 1 é mantido a um potencial 190 V mais positivo que o do cátodo, e como consequência os elétrons são acelerados em direção ao mesmo. Quando atingem o dinodo, cada fotoelétron provoca a emissão de vários elétrons adicionais; estes, por sua vez, são acelerados em direção ao dinodo 2, que está 90 V mais positivo que o dinodo 1. Novamente, vários elétrons adicionais são emitidos para cada elétron que atinge a superfície. No instante que esse processo tiver sido repetido nove vezes,  $10^6$  a  $10^7$  elétrons terão sido formados para cada fóton incidente; essa cascata é finalmente coletada no ânodo e a corrente resultante é então amplificada eletronicamente e medida. Como citado anteriormente, os tubos fotomultiplicadores são altamente sensíveis às radiações visível e ultravioleta; além

disso, o tempo de resposta é extremamente pequeno. Os tubos fotomultiplicadores são normalmente limitados à medida de radiação de baixa potência, pois a luz intensa danifica irreversivelmente a superfície fotoelétrica. Por isso, o dispositivo é sempre acondicionado em compartimento escuro que evita sua exposição à luz do dia.

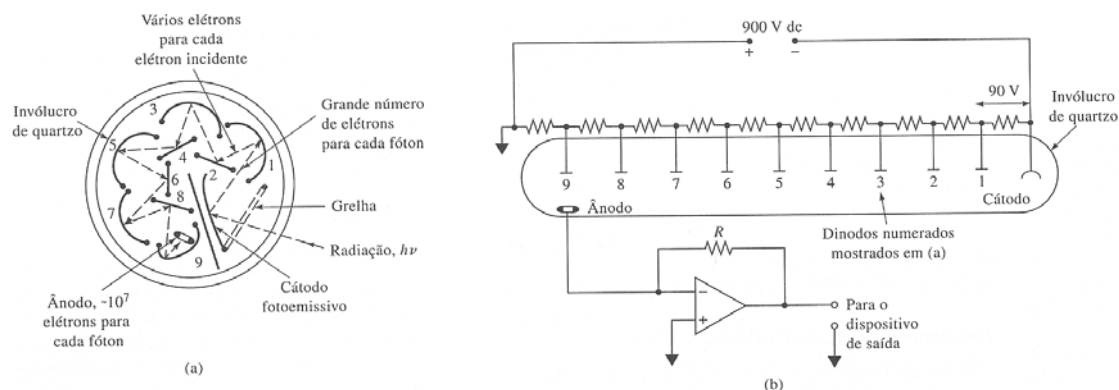


Figura 4.14: Tubo fotomultiplicador: (a) seção transversal do tubo (b) circuito elétrico (Skoog 2002).

O detector térmico de PbS é empregado para detectar radiação na região do infravermelho, pois os fótons nessa região não possuem energia suficiente para provocar fotoemissão de elétrons. Este detector é refrigerado à  $0^{\circ}\text{C}$ , e tem seu funcionamento baseado no princípio do corpo negro. Quando a radiação incide sobre este e é absorvida o aumento de temperatura é medido. A potência radiante de um feixe típico de infravermelho é muito baixa ( $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  W; Skoog 2002), de modo que a capacidade calorífica do elemento absorvedor deve ser a menor possível para produzir-se uma variação de temperatura detectável. A medição de radiação na região do infravermelho não é de interesse prático para o presente trabalho.

#### 4.3.1. Determinação do coeficiente de absorção molar da benzoína e do MMA

Soluções em tetrahidrofurano (THF) de benzoína e MMA, em diferentes concentrações, foram empregadas na determinação das curvas de absorção (Figura 4.14) em função do comprimento de onda do espectro de radiação emitido (região do UV-Visível, de 190 a 760 nm).

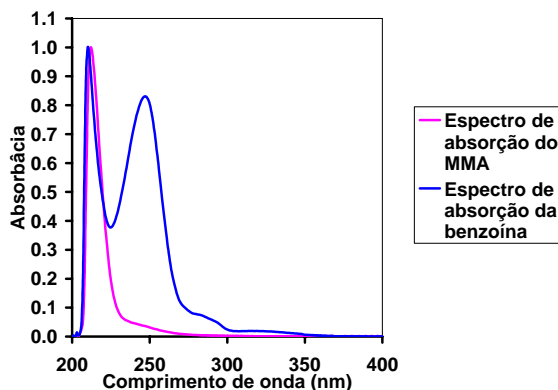


Figura 4.15: Espectro de absorção na região do UV-Visível obtido experimentalmente para solução de benzoína ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e de MMA ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) em THF.

De acordo com a lei de Lambert-Beer (Equação 2.4), sabe-se que a absorbância é diretamente proporcional à concentração de soluto na amostra, ao seu coeficiente de absorção molar e a espessura óptica. A espessura óptica é igual à medida da secção transversal da cubeta de quartzo utilizada nas análises (1cm). Preparando-se amostras com diferentes concentrações de soluto e medindo-se as absorbâncias para os comprimentos de onda de interesse, pode-se construir um gráfico de absorbância em função da concentração de soluto na amostra. A reta que se obtém a partir das medidas tem coeficiente angular igual ao coeficiente de absorção molar da espécie para o comprimento em questão. Na determinação do coeficiente de absorção molar da benzoína a um comprimento de onda de 308 nm (comprimento de onda emitido pela fonte de radiação de XeCl (monocromática), utilizado no segundo sistema experimental que será detalhado adiante no texto) foram preparadas 18 amostras dissolvendo-se benzoína em THF (concentrações de  $1,7\text{E}-5$  a  $2,0\text{E}-3 \text{ mol L}^{-1}$ ). Para o mesmo comprimento de onda determinou-se o coeficiente de absorção molar do MMA a partir da análise de 12 amostras preparadas adicionando-se MMA em THF (concentrações de  $1,34$  a  $3,7 \text{ mol L}^{-1}$ ). As Figuras 4.15 (a e b) apresentam os resultados obtidos para os coeficientes de absorção molares da benzoína e do MMA para um comprimento de onda igual a 308 nm ( $\epsilon_{\text{benzoína},308\text{nm}} = 321,18 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{MMA},308\text{nm}} = 0,055 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

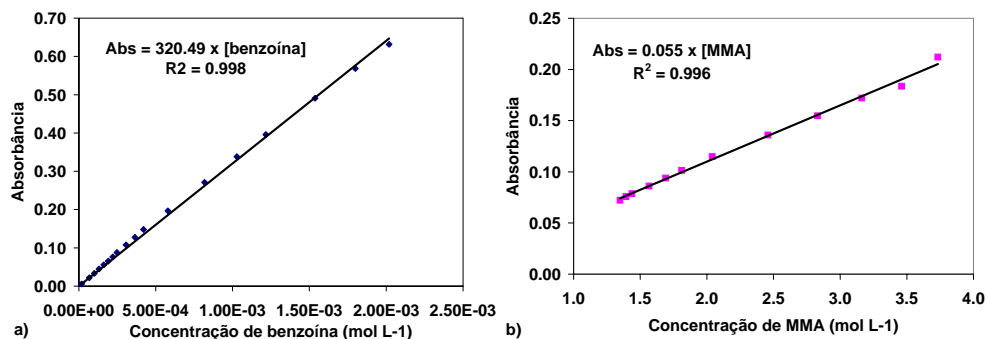


Figura 4.16: a) Gráfico de absorbância em função da concentração molar do fotoiniciador a 308 nm, b) Gráfico de absorbância em função da concentração molar do MMA a 308 nm.

Os coeficientes de absorção molar da benzoína e do MMA são apresentados na Tabela 4.2. Neste caso, os comprimentos de onda foram escolhidos em função do espectro de emissão da lâmpada de mercúrio de média pressão (lâmpada empregada no primeiro sistema experimental do presente trabalho, que será detalhado adiante no texto), do espectro de absorção do fotoiniciador e do MMA, assim como da transmitância do vidro Duran<sup>®</sup> (material empregado na camisa de resfriamento do primeiro sistema experimental). Os valores dos coeficientes de absorção molar do MMA para comprimentos de onda superiores a 313 nm são muito baixos, impossibilitando sua medição com precisão. Logo estes valores foram suprimidos da Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores calculados dos coeficientes de absorção molares da benzoína e do MMA para os comprimentos de onda de interesse emitidos pela lâmpada de mercúrio de média pressão.

Comprimento de onda (nm)	Benzoína (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	MMA (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
280	1434,50	4,38
289	1108,97	0,75
297	692,80	0,16
302	364,40	0,10
313	330,70	0,03
334	251,44	-
366	41,80	-
390	5,40	-
408	5,00	-
436	4,50	-

Teixeira (2003) determinou os coeficientes de absorção molares de alguns fotoiniciadores, entre estes o da benzoína. Para os comprimentos de onda de 289; 297; 302; 313; 334 e 366 nm os resultados obtidos por Teixeira para o coeficiente de absorção molar da

benzoína são: 125,3; 572,7; 383,7; 331,8; 199,5; 15,1 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Estes valores apresentam uma boa concordância com os valores apresentados na Tabela 4.2. Goodeve (1938), apresentou alguns resultados para o coeficiente de absorção molar do metacrilato de metila dissolvido em hexano. Para os comprimentos de onda de 280 nm e 300 nm Goodeve obteve valores de coeficiente de absorção molar para o metacrilato de metila iguais a 2,5 e 0,05 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> respectivamente. Novamente, observa-se que os resultados de literatura estão em concordância com os valores apresentados na Tabela 4.2.

#### 4.4. Sistemas experimentais

No desenvolvimento do presente trabalho dois sistemas experimentais foram empregados na polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila (MMA). Em ambos sistemas realizaram-se as otimizações experimentais das variáveis do processo com o intuito de se produzir um pré-polímero (PMMA) com distribuição estreita de massas moleculares e concentração de PMMA em MMA dentro de uma faixa predefinida. Em ambos sistemas buscou-se controlar a taxa de formação dos radicais produzidos através da reação de dissociação intramolecular da ligação química do átomo de carbono  $\alpha$  da benzoína. Esta taxa, mostra-se como o ponto chave no controle da distribuição de massas moleculares do pré-polímero e da conversão do monômero.

##### 4.4.1. Primeiro sistema experimental

O primeiro sistema de reação é composto por um foto-reator cilíndrico de imersão, com 12,5 cm de comprimento, 4,45 cm de diâmetro e uma região anular irradiada de 0,62 cm. Este é conectado a um tanque de recirculação por meio de uma bomba de engrenagem Reglo Z (Novodirect, Alemanha), com a qual vazões de recirculação de 7,8 mL s<sup>-1</sup> à 48,9 mL s<sup>-1</sup> são ajustáveis. Uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão é posicionada axialmente no reator, dentro de uma camisa de resfriamento de vidro Duran<sup>®</sup>. Devido às características ópticas deste vidro, radiações emitidas pela lâmpada de comprimento de onda inferior a

280nm não são transmitidas para a região anular irradiada. No interior da camisa de resfriamento circula água proveniente de um banho termostatzado (Julabo C/F10, Alemanha), que garante a temperatura constante ( $T=30 \pm 1^\circ\text{C}$ ) tanto na parede externa da lâmpada como no interior do reator fotoquímico. Os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte por injeção nitrogênio a uma vazão constante igual a  $4,8 \text{ mL s}^{-1}$  em três diferentes entradas localizadas nas partes superior e inferior do reator e dentro do tanque de recirculação. A atmosfera inerte impede a desativação dos radicais produzidos através de reações com oxigênio. Todas as amostras foram retiradas da parte superior do reator fotoquímico (9) e a descarga do sistema experimental foi feita pela saída (8). O esquema do primeiro sistema experimental empregado na polimerização fotoiniciada do MMA é apresentado na Figura 4.16.

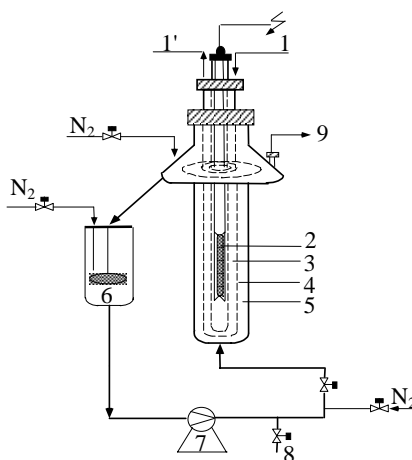


Figure 4.17: Esquema do primeiro sistema experimental: 1 entrada da água de resfriamento; 1' saída da água de resfriamento; 2 Hg arco (Heraeus Noblelight, TQ 150); 3 camisa de resfriamento; 4 filtro (Duran®); 5 meio de reação; 6 tanque de recirculação; 7 bomba de engrenagem; 8 e 9 amostragem.

#### 4.4.1.1 Lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão

Este tipo de lâmpada gera radiação de alta intensidade pela passagem de corrente elétrica através de um arco tubo (“arc tube”) de quartzo que contém mercúrio de alta pureza em quantidade definida. Um transformador converte a voltagem da linha na voltagem requerida pela lâmpada.

Ao se passar uma corrente elétrica pelo circuito de alimentação da lâmpada, uma diferença de potencial entre os eletrodos da lâmpada é gerada. Esta voltagem faz com que o mercúrio se vaporize causando uma diminuição da resistência elétrica. A baixa resistência induz a descarga elétrica entre os eletrodos da lâmpada, desta forma os átomos de mercúrio atingem seu estado excitado e emitem radiação ao retornarem ao estado fundamental. As principais linhas de emissão geradas pelo fenômeno de desativação dos átomos excitados de mercúrio são: 253,7; 265,3; 280,4; 296,7; 302,1; 313,1; 366,3; 407,8; 435,8; 546,1 e 577,0 nm.

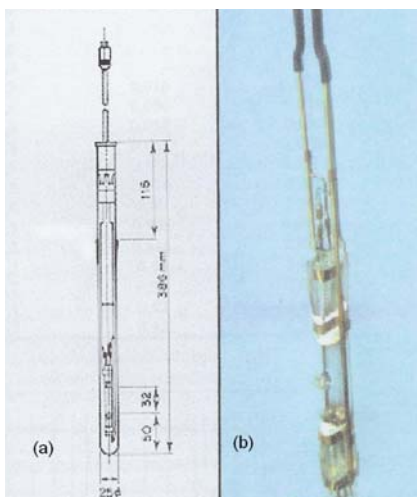


Figure 4.18. Lâmpada de imersão de mercúrio de média pressão modelo TQ 150 usada nos experimentos (Heraeus Noblelight, Alemanha) (a) medidas da lâmpada e (b) foto da lâmpada empregada.

Na Figura 4.18 são apresentados a distribuição espectral da lâmpada TQ 150, a transmitância do vidro Duran<sup>®</sup> e os espectros de absorção da benzoína e do MMA.



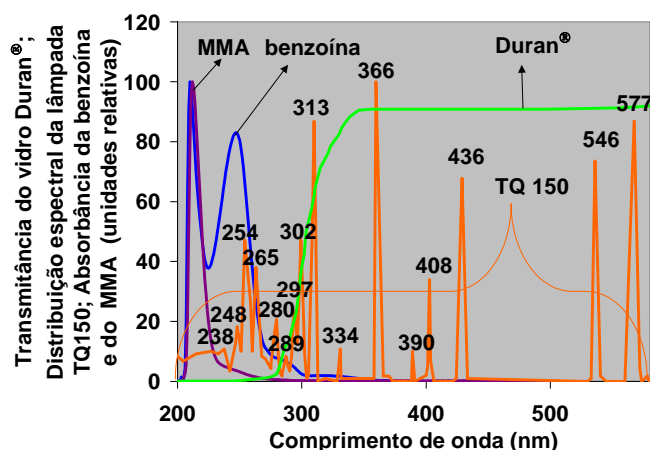


Figura 4.19: Distribuição espectral da lâmpada TQ 150; transmissância do vidro Duran® e espectros de absorção da benzoína e do MMA.

Como pode ser visto no gráfico, o vidro que envolve a lâmpada não permite a passagem de comprimentos de onda inferior a 280nm. Comprimentos de onda acima deste valor incidem no espaço reacional e são preferencialmente absorvidos pela benzoína, pois seu coeficiente de absorção molar para estes comprimentos de onda é maior que o do monômero (ver Tabela 4.2).

#### 4.4.2. *Segundo sistema experimental*

O segundo sistema de reação é também composto por um foto-reator cilíndrico de imersão, com 29,9 cm de comprimento, 4,98 cm de diâmetro e uma região anular irradiada de 0,11 cm. Este é conectado a um tanque de recirculação através de uma bomba de engrenagem Reglo Z (Novodirect, Alemanha). No segundo sistema experimental foram utilizadas as mesmas vazões de recirculação utilizadas no primeiro sistema experimental. A Figura 4.19 apresenta o esquema do segundo sistema experimental empregado na polimerização fotoiniciada do MMA. A fonte de radiação de excímeros (7) de xenônio e cloro (XeCl,  $\lambda_{\text{emissão}} = 308 \text{ nm}$ ) é posicionada axialmente no interior do reator. Esta é envolta por um vidro de quartzo cujas características ópticas garantem a transmissão de 90% da radiação incidente. A temperatura da fonte de radiação assim como de seu eletrodo interno foi mantida constante ( $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$ ) por circulação de água proveniente de um banho termostatzado ((11), Julaboc

C/F10, Alemanha). Uma fonte geradora de pulsos ((17), “*pulse generator*”, Lang GmbH PG201112, Alemanha) foi empregada no fornecimento de energia elétrica da fonte de radiação, possibilitando a operação da mesma dentro de uma larga faixa de frequências de excitação (0,84 kHz a 46,4 kHz). Os pulsos de radiação emitidos foram monitorados por um tubo fotomultiplicador ((12), Hamamatsu Photonics K.K. IP 28, Japão) conectado a uma janela existente na parte inferior do foto-reator, onde a fonte de radiação é visualizada, por meio de uma fibra óptica ((8), Ocean optics QP600-2-sr-bx SMA-SMA, EUA). O tubo fotomultiplicador foi operado por meio de uma fonte ((13), HP-6515A DC (0-1600V, 0-5mA), EUA). A tensão elétrica aplicada pelo gerador de pulsos à fonte de radiação foi medida empregando-se uma sonda de voltagem ((18), Agilent Technologies N2771A 15 kV, EUA). A corrente aplicada à fonte de radiação foi medida por meio de uma sonda de corrente ((19), Tektronix A6302 20 Amp AC/DC, EUA) operada por um amplificador de sonda de corrente ((16), Tektronix AM 503, EUA). Todos estes sinais foram monitorados em um osciloscópio ((15), HP 54603/60 MHz, EUA) equipado com um adaptador HPIB (HP 54650A, EUA). Os dados foram transferidos e digitalizados em microcomputador (14). A temperatura do reator fotoquímico foi mantida constante por circulação de água em sua camisa de resfriamento proveniente de um segundo banho termostaticado ((10) Julabo UC/5B, Alemanha). Os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte por injeção de nitrogênio a uma vazão constante igual a  $4,8 \text{ mL s}^{-1}$  no tanque de recirculação (2). A atmosfera inerte impede a desativação dos radicais produzidos através de reações com oxigênio. Todas as amostras foram retiradas por uma abertura (3) existente no tanque de recirculação e a descarga do sistema foi efetuada com a abertura da válvula de saída (5). As Figuras 4.20 (a) e (b) apresentam respectivamente a seção transversal do reator fotoquímico e uma foto ilustrativa do mesmo.

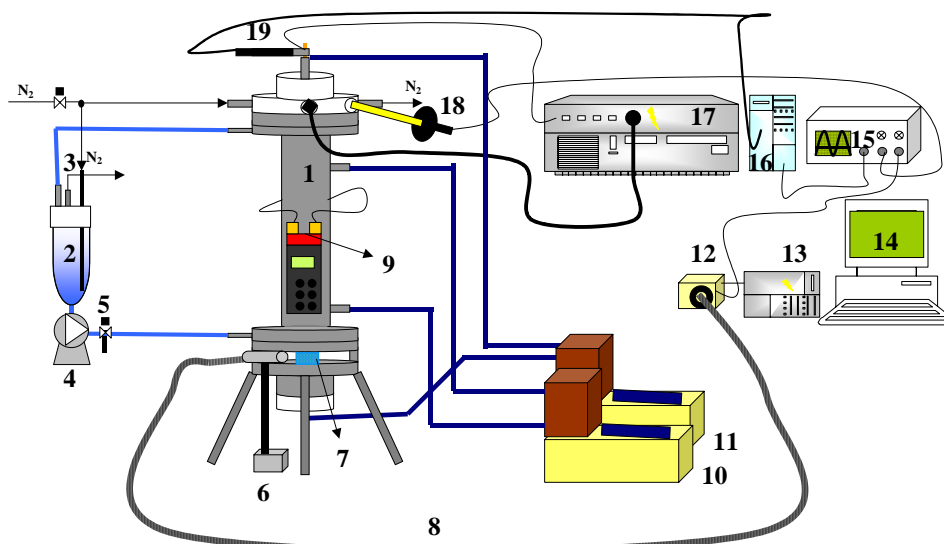


Figura 4.20: Esquema do segundo sistema experimental: 1 reator fotoquímico; 2 tanque de recirculação; 3 amostragem; 4 bomba de engrenagem; 5 válvula de descarga; 6 suporte de fixação da fibra óptica; 7 fonte de radiação; 8 fibra óptica; 9 termopares e equipamento de leitura; 10, 11 banhos termostatizados; 12 tubo fotomultiplicador; 13 fonte do tubo fotomultiplicador; 14 microcomputador; 15 osciloscópio; 16 amplificador de sonda de corrente; 17 gerador de pulsos elétricos; 18 sonda de voltagem e 19 sonda de corrente.

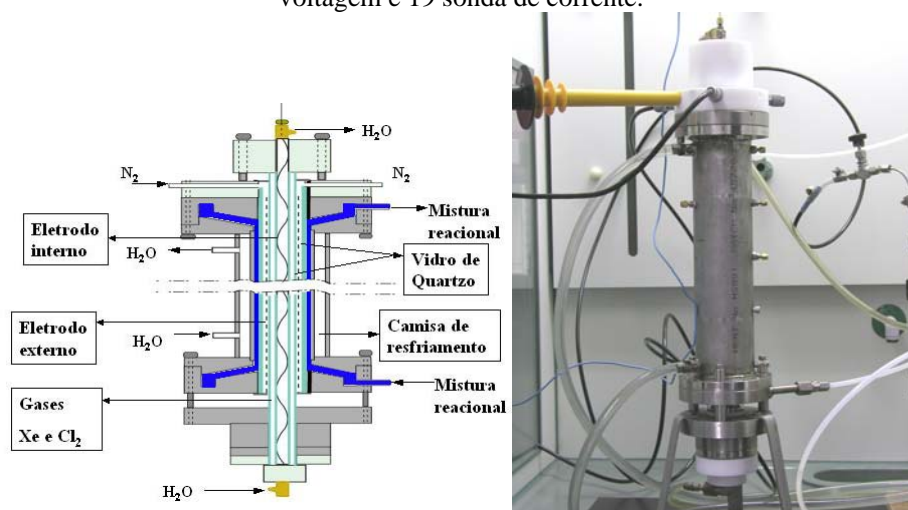


Figura 4.21: (a) Seção transversal do reator fotoquímico; (b) Foto ilustrativa do reator fotoquímico.

#### 4.4.2.1 *Fonte de radiação de excímeros de xenônio e cloro (XeCl)*

De acordo com Gellert et al. (1991), fontes de radiação que emitem fótons na região UV de energias que vão de 5 a 10 eV possuem muitas aplicações interessantes, pois são capazes de partir a maioria das ligações químicas. Deste modo, novos processos fotoquímicos puderam ser desenvolvidos, como por exemplo, modificação e limpeza de superfícies. Os efeitos deste tipo radiação foram investigados empregando-se lasers (de excímeros ou de nitrogênio) que emitem na região UV. Alternativamente, lâmpadas UV são empregadas em

processos industriais de larga escala, devido a sua simplicidade e resistência em relação ao laser. No entanto, a disponibilidade de radiação UV emitida pelas lâmpadas é muito moderada. Por outro lado, fontes de radiação UV baseadas na emissão incoerente dos excímeros mostram-se como alternativa interessante em relação às lâmpadas UV convencionais, pois estas fontes de radiação de excímeros emitem radiação altamente monocromática com largura de banda muito estreita. Além disso, dependendo dos gases de preenchimento destas fontes, diferentes linhas monocromáticas de emissão são produzidas. Outra vantagem da fonte de radiação de excímeros é sua flexibilidade em relação à geometria de construção. Como apresentado na Figura 4.21 isto possibilita construção de fontes planas, ou fontes cilíndricas com emissão direcionada ao seu interior ou exterior.

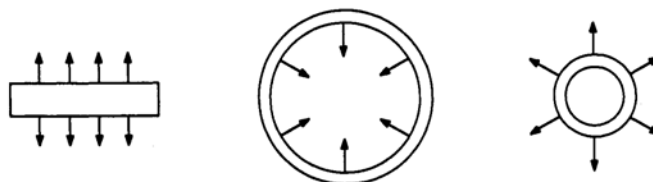


Figura 4.22: Diferentes possibilidades de geometria para fontes de radiação de excímeros de descarga dielétrica.

De acordo com Bollanti et al. (1999), fontes de radiação de excímeros podem ser acionadas por muitos modos de excitação por descarga, como por exemplo, descarga de microondas (“*microwave discharges*”), barreira de descarga dielétrica (“*dielectric-barrier discharges*”), descargas axiais pulsadas ou contínuas (“*pulsed and continuous axial discharges*”), descargas transversais pulsadas (“*pused transverse discharges*”) e assim por diante.

No caso de uma barreira dielétrica de descarga a sua principal característica é que pelo menos um dos eletrodos seja coberto por uma camada isolante, além disso, o espaço de descarga deve ser estreito da ordem de poucos milímetros. Neste espaço o fluxo de corrente elétrica é causado por um grande número de filamentos de micro-descargas distribuídos randomicamente. Estes filamentos têm uma extensão radial da ordem de submilímetros e uma

duração de submicrosegundos. As condições de plasma destas micro-descargas geram elétrons com energia que vai de 1 a 20 eV dependendo da pressão no interior da fonte e do espaço de descarga. Elétrons com estas energias são ideais para excitação, dissociação ou ionização de espécies atômicas ou moleculares. As fontes de radiação de XeCl emitem radiação monocromática em 308 nm resultante da transição do excímero  $\text{XeCl}^* \rightarrow \text{Xe} + \text{Cl}$ . Segundo Kogelschatz (1990) a formação do excímero  $\text{XeCl}^*$  ocorre de acordo com os caminhos de reação apresentados nas equações 4.8 a 4.14.



Na Equação 4.11 o símbolo (v) indica que o estado vibracional da molécula de cloro pode apresentar uma grande influência na cinética de reação. A espécie  $M$  representa um terceiro parceiro de colisão que normalmente é um gás inerte (“*buffer*”), como por exemplo, argônio, hélio ou néon. A formação de excímeros através da Equação 4.13 é de pouca importância. No geral, a formação dos excímeros se dá através de reações, as quais o gás inerte participa como um terceiro parceiro de colisão (equações 4.12 e 4.14). Muitos outros caminhos de reação para formação do excímero  $\text{XeCl}^*$  em lasers de Xe e HCl são apresentados por Akashi e Hokazono (1999 e 1984).

No presente trabalho, empregou-se uma fonte de radiação de barreira dielétrica de descarga. Esta consiste em dois tubos concêntricos de quartzo selados entre si. O espaço anular (Figura 4.21) foi preenchido com os gases xenônio (Xe) e cloro ( $\text{Cl}_2$ ). No interior do

tubo interno da fonte foi posicionado um eletrodo espiral e ao redor da parede externa da fonte posicionou-se uma rede utilizada como eletrodo externo. A Figura 4.22 apresenta as fotos da fonte de radiação de excímeros de XeCl empregada nos experimentos.

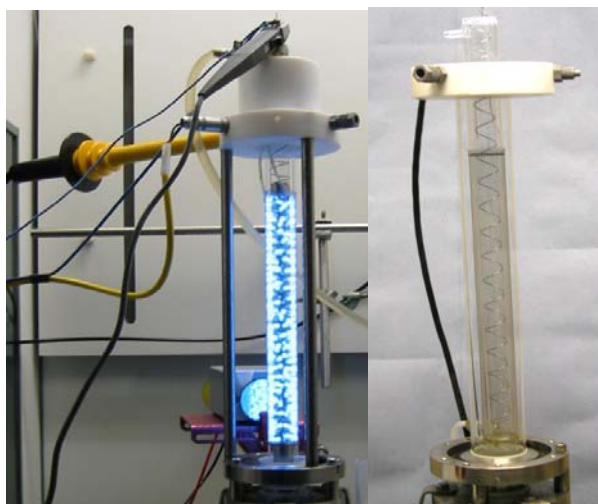


Figura 4.23: Fotos da fonte de radiação de excímeros de XeCl.

Na Figura 4.23 são apresentados os espectros de absorção da benzoína e do MMA, o espectro de emissão da fonte de radiação de excímeros de XeCl e a transmitância do vidro de quartzo.

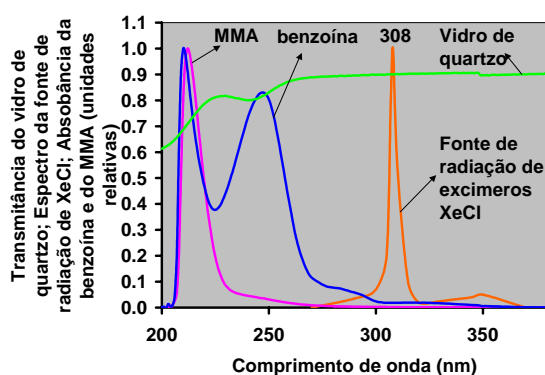


Figura 4.24: Espectro da fonte de radiação de excímeros de XeCl; transmitância do vidro de quartzo e espectros de absorção da benzoína e do MMA.

Como pode ser visto no gráfico o vidro de quartzo que envolve a fonte de radiação de excímeros de XeCl transmite 90% da radiação incidente. Esta é preferencialmente absorvida pela benzoína, pois seu coeficiente de absorção molar para este comprimento de onda ( $\lambda_{\text{emissão}} = 308 \text{ nm}$ ) é maior que o do monômero (ver texto seção 4.3.1 “Determinação do coeficiente

de absorção molar da benzoína e do MMA”). Além disso, a transição eletrônica da molécula de benzoína entre os orbitais  $n$  e  $\pi^*$  é favorecida pela emissão a 308 nm. Desta forma, beneficia-se a conversão intersistemas entre os estados excitados da molécula de benzoína, ou seja, a transição eletrônica entre o estado singlete ( $S_1$ ) e tripleto ( $T_1$ ). Conforme citado anteriormente, a reação Norrish do tipo I ocorre a partir do estado tripleto. Portanto, as características de emissão da fonte de radiação e dos espectros de absorção das espécies presentes no sistema favorecem a reação fotoquímica de formação dos radicais iniciais.

#### 4.5. Análises de actinometria

As análises de actinometria são realizadas para determinar a taxa de fótons incidentes na parede interna de um reator de geometria específica, emitida por uma fonte de radiação qualquer com distribuição espectral bem definida. Teoricamente, qualquer substância que sofra uma transformação fotoquímica quando irradiada e tenha um rendimento quântico conhecido pode ser usada como actinômetro químico. No entanto, um bom actinômetro deve ser capaz de sofrer uma transformação fotoquímica com um rendimento quântico que seja pouco sensível a variações de comprimento de onda, de concentração e de temperatura. Tais características devem permanecer inalteradas para uma larga faixa de comprimentos de onda. Além disso, as análises de determinação da conversão do actinômetro devem ser simples e precisas.

Em termos práticos, não há um único actinômetro que cubra a totalidade da região espectral, ou seja, do ultravioleta ao infravermelho. Além do mais, variações de rendimento quântico com o comprimento de onda ocorrem freqüentemente e nestes casos é fundamental conhecer a função que as rege ( $\Phi = f(\lambda)$ ), sendo  $\Phi$  é o rendimento quântico.

Nos experimentos de actinometria é essencial que se determine a variação do número de moléculas de actinômetro ( $dn_{Ac}$ ) que reagem durante um dado período de irradiação  $dt$ . O número de fótons ( $P_{Ac,\lambda}$ ) de dado comprimento de onda  $\lambda$  absorvidos durante o mesmo

período pode ser calculado a partir de  $dn_{Ac}$  e do rendimento quântico ( $\Phi_{Ac,\lambda}$ ) do actinômetro para o mesmo comprimento de onda. Assim, pode-se escrever a Equação 4.14:

$$\frac{dn_{Ac,\lambda}}{dt} = \Phi_{Ac,\lambda} P_{Ac,\lambda} \quad (4.15)$$

Nos casos em que a reação fotoquímica do actinômetro (Ac) é uma reação elementar do tipo  $Ac \rightarrow B$  e o actinômetro é a única espécie que absorve radiação de comprimento de onda  $\lambda$  emitido pela fonte, pode-se aplicar a lei Lambert-Beer (Equação 2.4).

$$P_{Ac,\lambda} = P_{0,\lambda} (1 - 10^{-D_{Ac,\lambda}}) \quad (4.16)$$

Sendo:

$P_{0,\lambda}$  = taxa de fótons incidente de comprimento de onda  $\lambda$ ;

$P_{Ac,\lambda}$  = taxa de absorção de fótons de comprimento de onda  $\lambda$  pelo actinômetro;

$D_{Ac,\lambda}$  = absorvância (densidade óptica) da solução contendo actinômetro para o comprimento  $\lambda$ .

Empregando-se a Equação 4.16, pode-se calcular  $P_{0,\lambda}$  a partir de  $P_{Ac,\lambda}$  e de  $D_{Ac,\lambda}$  se os efeitos de reflexão e refração de radiação forem desprezados. O caso mais simples para determinação da taxa de fótons incidente é quando  $D_{Ac,\lambda}$  é maior que 2 durante todo o período de irradiação. Neste caso, a quantidade de radiação absorvida é maior que 99% da radiação incidente. Desta forma, fala-se em absorção total da radiação pela solução contendo o actinômetro e a Equação 4.16 pode ser escrita da seguinte forma.

$$P_{Ac,\lambda} = P_{0,\lambda} \quad (4.17)$$

Substituindo-se a Equação 4.17 na Equação 4.15 e integrando-se esta para o intervalo de tempo de irradiação tem-se:



$$\int_{n_{Ac,\lambda,0}}^{n_{Ac,\lambda,f}} dn_{Ac,\lambda} = \int_0^t \Phi_{Ac,\lambda} P_{0,\lambda} dt \quad (4.18)$$

$$n_{Ac,\lambda,f} = \Phi_{Ac,\lambda} P_{0,\lambda} t + n_{Ac,\lambda,0} \quad (4.19)$$

Portanto, determinando-se através de um método analítico as concentrações iniciais e finais de actinômetro para o período de irradiação e conhecendo-se o rendimento quântico do actinômetro para o comprimento de onda em questão, pode-se calcular a taxa de fótons incidente ( $P_0$ ).

Existe uma grande quantidade de actinômetros químicos disponíveis no mercado, alguns exemplos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Exemplos de actinômetros químicos (Braun et. al (1991)).

	Faixa de comprimentos de onda de excitação (nm)	$\Phi_{Ac}$
<i>Actinômetros para fase gasosa</i>		
Acetona, 50 torr, 125°C	250 - 320	1,0
HOCl	365 - 635	2,0
<i>Actinômetros para solução</i>		
Oxalato de uranila	254 - 436	0,58 – 0,49
Ferrioxalato de potássio	250 - 436	~1,24
Verde de Malacheta	250 - 330	~1,0
Ácido cloro acético, 25°C	254	0,31
Benzofenona	366	0,69
Heterocoerdiantrona (em tolueno)	400 - 580	0,016
Abercromo 540	310 – 370	0,20
	436 - 546	0,076 – 0,047
Abercromo 999P	500	0,026
	540	0,058

No presente trabalho empregaram-se soluções de ferrioxalato como actinômetro para determinar tanto a taxa de radiação incidente da lâmpada de mercúrio de média pressão, como da fonte de radiação de excimeros de XeCl. Como apresentado na Tabela 4.3, nota-se que o composto ferrioxalato apresenta alta absorção nas regiões do ultravioleta e visível próximo (250 a 436 nm), que compreende as linhas de emissão mais importantes da lâmpada de

mercúrio de média pressão, assim como a linha de emissão da fonte de radiação de excímeros de XeCl.

Durante os experimentos de actinometria os íons férricos presentes na solução de ferrioxalato se reduzem a íons ferroso sob irradiação de acordo com as equações 4.20 e 4.21.



Nota-se que a absorção de um fóton pode gerar dois íons ferrosos, isso explica por que para comprimentos de onda que vão de 254 a 436 nm o rendimento quântico é maior que 1 (Braun, 1991).

As concentrações de íons ferrosos produzidos durante os períodos de irradiação dos experimentos de actinometria foram determinadas por espectrofotometria. Para tanto, as amostras retiradas do sistema de reação foram adicionadas a soluções de 1,10-fenantrolina. O composto 1,10-fenantrolina complexa tanto os íons ferrosos como os íons férricos, no entanto, o complexo de 1,10-fenantrolina com o íon ferroso apresenta um alto coeficiente de absorção molar a 510 nm ( $11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) o que já não se constata com o íon férrico como pode ser visto na Figura 4.24.

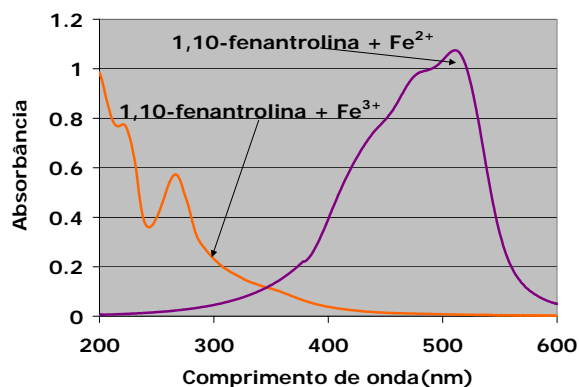


Figura 4.25: Espectros de absorção dos complexos de 1,10-fenantrolina com íons ferrosos ( $Fe^{3+}$ ) e com íons férricos ( $Fe^{2+}$ ).

Assim, medindo-se a absorbância de uma amostra retirada do reator e complexada com a solução de 1,10-fenantrolina em uma cubeta de 1 cm de largura e conhecendo-se o

coeficiente de absorção molar do complexo ( $\epsilon_{\text{Fe}^{2+}+1,10\text{-fenantrolina},510\text{nm}}$ ), é possível calcular-se a concentração de íons ferrosos no sistema de reação dada pela Equação 4.22.

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{D_{\text{Fe}^{2+}+1,10\text{ fenantrolina},510\text{nm}}}{l\epsilon_{\text{Fe}^{2+}+1,10\text{ fenantrolina},510\text{nm}}} \quad (4.22)$$

A partir da variação de concentração dos íons ferrosos no sistema de reação e sabendo-se o volume do mesmo, determina-se a variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação. De acordo com a Equação 4.18, o número de moles de íons ferrosos no sistema varia linearmente com o tempo de irradiação. O coeficiente angular da reta que representa esta variação é igual ao produto do rendimento quântico pela taxa de fótons incidentes ( $P_0$ ) na parede interna do reator. Como o rendimento quântico do actinômetro é conhecido, pode-se determinar  $P_0$ .

#### 4.5.1 Análise de actinometria para o primeiro sistema experimental

Esta análise de actinometria teve por objetivo a determinação da taxa de fótons incidentes na parede interna do reator do primeiro sistema de reação, emitida pela lâmpada de mercúrio de média pressão.

O experimento de actinometria foi realizado da seguinte forma. Primeiramente preparou-se a solução de 1,10-fenantrolina da seguinte forma; em 1 L de água destilada dissolveu-se 20,61 g de acetato de sódio ( $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , Aldrich com 99% de pureza, Alemanha), 0,99 g de 1,10-fenantrolina ( $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2] = 0,006 \text{ mol L}^{-1}$ , Aldrich 99% de pureza, Alemanha) e 14,3 mL de ácido acético ( $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,238 \text{ mol L}^{-1}$ , Merk com 99% de pureza, Alemanha). Em onze recipientes adicionou-se 24,75 mL desta solução. Em seguida, preparou-se a solução actinométrica em 350 mL de água destilada, à este volume adicionou-se 32,96 g de ácido oxálico dihidratado ( $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$ , Merk com 99,5% de pureza, Alemanha). Em ausência de luz, adicionou-se à solução de ácido oxálico e água destilada, 12,85 g de sulfato férrico pentahidratado ( $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 0,075 \text{ mol L}^{-1}$ ,

Aldrich com 98% de pureza, Alemanha) evitando-se assim o início da reação fotoquímica. Estas concentrações foram escolhidas de forma que a concentração de íons ferrosos fosse elevada, o consumo de íons férricos durante toda a análise fosse menor que 10%, a absorvância do actinômetro fosse maior que 2 ( $D_{\text{Fe}^{3+},\lambda} \geq 2$ , condição de absorção total da radiação incidente) e que a proporção de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  fosse no mínimo igual a 1:3 (neste caso esta proporção é igual a 1:5, garantindo-se uma boa faixa de segurança para os experimentos).

A solução actinométrica foi então transferida para o sistema de reação em ausência total de luz, onde foi circulada por 30 minutos sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, retirou-se a primeira amostra e acendeu-se a lâmpada de mercúrio de média pressão iniciando-se a cronometragem. As amostras seguintes foram retiradas de minuto em minuto até os 10 minutos de experimento. Das amostras tomou-se um volume igual a 250  $\mu\text{L}$  e adicionou-se aos recipientes contendo a solução de 1,10-fenantrolina. As soluções finais foram posteriormente analisadas no espectrofotômetro e a partir das análises determinou-se a variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação como mostra a Figura 4.25.

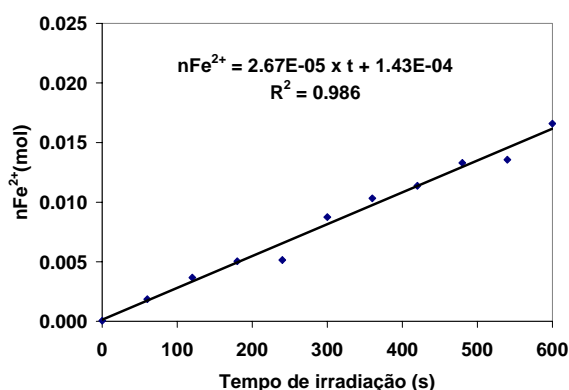


Figura 4.26: Variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação para o experimento de actinometria do primeiro sistema de reação.

Para determinar-se a taxa de fótons incidentes emitida pela lâmpada policromática de mercúrio de média pressão avaliou-se, primeiramente, a taxa teórica de fótons incidentes

( $P_{0,teo}$ ). Sabe-se que a lâmpada TQ 150 opera com uma potência nominal igual a 150 W, a distribuição espectral relativa ( $S_{e,\lambda}$ ) da mesma é informada pelo fornecedor. A partir das informações obtidas junto a Schott do Brasil (2005), conhece-se a transmitância do vidro Duran<sup>®</sup> de 1 mm de espessura para os comprimentos de onda emitidos pela lâmpada de mercúrio de média pressão. Pela Equação de Planck (Equação 2.1) é possível o cálculo das energias dos fótons nos comprimentos de onda emitidos pela lâmpada. Assim, pode-se escrever a equação da taxa teórica de fótons incidente na parede interna do reator para cada comprimento de onda emitido pela lâmpada.

$$P_{0,teo,\lambda} = \frac{P_{e,tot} S_{e,\lambda} T_{Duran,\lambda}}{E_{\lambda} N_0} \quad (4.23)$$

Sendo:

$P_{0,teo,\lambda}$  = taxa teórica de fótons incidentes emitida pela lâmpada TQ 150 de comprimento de onda  $\lambda$ ;

$P_{e,tot}$  = potência nominal total aplicada à lâmpada TQ 150 (W);

$S_{e,\lambda}$  = distribuição espectral relativa da lâmpada TQ 150;

$T_{Duran,\lambda}$  = transmitância do vidro Duran<sup>®</sup> para um comprimento de onda  $\lambda$ ;

$N_0$  = número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$ );

$E_{\lambda}$  = energia de um fóton com comprimento de onda  $\lambda$  (J fóton<sup>-1</sup>).

A Equação 4.23 em conjunto com os parâmetros da Tabela 4.4, permite o cálculo da taxa teórica de fótons incidentes na parede interna do reator fotoquímico para os comprimentos de onda emitidos pela lâmpada. A somatória do produto da taxa teórica de fótons incidentes de comprimento de onda  $\lambda$  pelo rendimento quântico do actinômetro para o mesmo comprimento de onda é igual à taxa teórica total de formação de íons ferrosos no sistema de reação. Este resultado é uma aproximação do coeficiente angular da reta representada na Equação 4.19 (produto do rendimento quântico pela radiação incidente na

parede interna do reator fotoquímico). Pois, as perdas de energia de radiação devido à dissipação através do calor, dos efeitos geométricos devido à distância entre a lâmpada e a parede interna do reator fotoquímico, etc., não são levadas consideração.

Os pontos experimentais apresentados na Figura 4.25 permitem ajustar uma reta, cujo coeficiente angular é igual ao produto do rendimento quântico pela taxa de fótons incidentes na parede interna do reator fotoquímico (Equação da reta apresentada na Figura 4.26), ou seja, a taxa real de formação de íons ferrosos (Equação 4.15). A relação entre a taxa real e a taxa teórica de formação de íons ferrosos é definida como a rendimento da lâmpada ( $\eta$ , Equação 4.24). Nesta análise de actinometria foi obtido um rendimento igual 16,2%.

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros para o cálculo da taxa de fótons incidentes na parede interna do reator baseado no experimento de actinometria.

$\lambda^{(i)}$ (nm)	$S_{e,\lambda}^{(i)}$	$E_{\lambda}$ (J fóton <sup>-1</sup> )	$\Phi_{Fe^{2+},\lambda}^{(ii)}$ (mol fóton <sup>-1</sup> )	$T_{Duran@,\lambda}^{(iii)}$	$P_{0,teo}$ (Einstein s <sup>-1</sup> )	$P_{0,teo}\Phi_{Fe^{2+},\lambda}$ (mol s <sup>-1</sup> )
238	0,0246	8,35E-19	1,25	0,0	0,0	0,0
248	0,0172	8,01E-19	1,25	0,0	0,0	0,0
254	0,0985	7,83E-19	1,25	0,0	0,0	0,0
265	0,0345	7,49E-19	1,21	0,0	0,0	0,0
270	0,0148	7,36E-19	1,21	0,0	0,0	0,0
275	0,0074	7,22E-19	1,21	0,0	0,0	0,0
280	0,0172	7,08E-19	1,21	3,20E-05	1,93E-10	2,34E-10
289	0,0123	6,87E-19	1,21	0,00025	1,11E-09	1,35E-09
297	0,0246	6,70E-19	1,21	0,00062	5,68E-09	6,87E-09
302	0,0443	6,57E-19	1,24	0,00121	2,03E-08	2,52E-08
313	0,1059	6,34E-19	1,24	0,01452	6,04E-07	7,48E-07
334	0,0123	5,95E-19	1,23	0,19126	9,85E-07	1,21E-06
366	0,1576	5,42E-19	1,23	0,68588	4,96E-05	6,00E-05
390	0,0025	5,09E-19	1,13	0,78562	9,60E-07	1,09E-06
408	0,0788	4,87E-19	1,19	0,80304	3,24E-05	3,85E-05
436	0,1034	4,56E-19	1,11	0,81184	4,59E-05	5,09E-05
492	0,0025	4,04E-19	0,94	0,81184	1,25E-06	1,18E-06
546	0,1256	3,64E-19	0,15	0,81184	6,98E-05	1,05E-05
577	0,1158	3,44E-19	0,013	0,81184	6,80E-05	8,84E-07
$\Sigma$	<b>1</b>				<b>2,70E-04</b>	<b>1,65E-04</b>
Resultados obtidos a partir do experimento de actinometria.					<b>4,37E-05</b>	<b>2,67E-05</b>

(i) Dados obtidos da referência: Rabek (1982)

(ii) Dados obtidos da referência: Braun (1991)

(iii) Dados obtidos da referência: Schott do Brasil (2005)

$$\eta = \frac{\left( \frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} \right)_{real}}{\left( \frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} \right)_{teo.}} = \frac{\left( \sum_{\lambda} \Phi_{Fe^{3+},\lambda} P_{Fe^{3+},\lambda} \right)_{real}}{\left( \sum_{\lambda} \Phi_{Fe^{3+},\lambda} P_{Fe^{3+},\lambda} \right)_{teo.}} \quad (4.24)$$

Assim, para calcular-se a taxa real de fótons incidentes na parede interna do reator fotoquímico multiplica-se a taxa teórica de fótons incidentes na parede interna do reator pelo rendimento da lâmpada. Estes resultados mostram que para uma potência nominal aplicada a lâmpada igual a 150 W obtém-se uma potência de radiação incidente na parede interna do reator igual a 24,3 W. No trabalho de Teixeira (2003) a taxa de radiação incidente da lâmpada de mercúrio de média pressão para mesmo sistema experimental empregado no presente trabalho foi determinada. Os resultados por ela obtidos mostram boa concordância com os resultados obtidos no presente trabalho. A potência de radiação incidente na parede interna do reator obtida por Teixeira foi igual a 28,3 W. Desta forma, nota-se que há uma diferença de aproximadamente 10% em relação aos resultados obtidos no presente trabalho. Esta diferença pode estar relacionada com o erro experimental devido a diferenças de procedimento, ou com a perda de potência da lâmpada devido ao seu tempo de vida.

#### 4.5.2 Análises de actinometria para o segundo sistema experimental

Estas análises de actinometria tiveram por objetivo as determinações das taxas de fótons incidente na parede interna do reator fotoquímico do segundo sistema de reação, emitidas pela fonte de radiação de excímeros de XeCl aplicando-se diferentes condições de frequências de pulsos de excitação. Para este sistema de reação foram realizadas cinco análises de actinometria, em três análises aplicou-se uma frequência de pulsos de excitação igual a 23,6 kHz com o objetivo de determinar-se o erro experimental. Aos outros dois experimentos aplicou-se frequências de pulsos de excitação iguais a 0,84 kHz e 46,4 kHz. Estas condições de frequência de pulsos de excitação foram escolhidas de acordo com as condições experimentais de interesse que serão detalhadas no próximo capítulo.

Os experimentos de actinometria foram realizados da seguinte forma. Primeiramente preparou-se a solução de 1,10-fenantrolina da seguinte forma; em 1 L de água destilada dissolveu-se 20,60 g de acetato de sódio ( $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , Aldrich com 99% de pureza, Alemanha), 0,99 g de 1,10-fenantrolina ( $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2] = 0,006 \text{ mol L}^{-1}$ , Aldrich 99% de pureza, Alemanha) e 14,3 mL de ácido acético ( $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,238 \text{ mol L}^{-1}$ , Merk com 99% de pureza, Alemanha). Para cada experimento, adicionou-se 24,75 mL desta solução à dezesseis recipientes. Em seguida, preparou-se a solução actinométrica em 250 mL de água destilada, à este volume adicionou-se 23,53 g de ácido oxálico dihidratado ( $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$ , Merk com 99,5% de pureza, Alemanha). Em ausência de luz, adicionou-se à solução de ácido oxálico e água destilada, 9,15 g de sulfato férrico pentahidratado ( $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 0,075 \text{ mol L}^{-1}$ , Aldrich com 98% de pureza, Alemanha) evitando-se assim o início da reação fotoquímica. Estas concentrações foram escolhidas de forma que a absorvância do actinômetro fosse maior que 2 durante todo o experimento ( $D_{\text{Fe}^{3+},\lambda} \geq 2$ , condição de absorção total da radiação incidente). De acordo com as medidas deste reator fotoquímico, sabe-se que o espaço anular é igual a 1,1 mm. O coeficiente de absorção molar do  $\text{Fe}^{3+}$  para o comprimento de onda igual a 308 nm é igual a  $956,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Empregando-se a Equação 4.21 obteve-se o valor de 7,89 para a absorvância da solução actinométrica. Além disso, a proporção de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  deve ser no mínimo igual a 1:3 (neste caso esta proporção é igual a 1:5, garantindo-se uma boa faixa de segurança para realização dos experimentos).

A solução actinométrica foi então transferida para o sistema de reação em ausência total de luz, onde foi circulada por 30 minutos sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, retirou-se a primeira amostra e ligou-se o gerador de pulsos que alimenta a fonte de radiação de XeCl iniciando-se a cronometragem. As amostras seguintes foram retiradas de minuto em minuto até os 15 minutos de tempo de irradiação. Das amostras tomou-se um volume igual a



250  $\mu\text{L}$  e adicionou-se aos recipientes contendo a solução de 1,10-fenantrolina. Estas soluções foram posteriormente analisadas no espectrofotômetro e a partir das análises determinou-se a variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação. A Figura 4.26 mostra a variação do número de moles de íons ferrosos para os cinco experimentos de actinometria realizados.

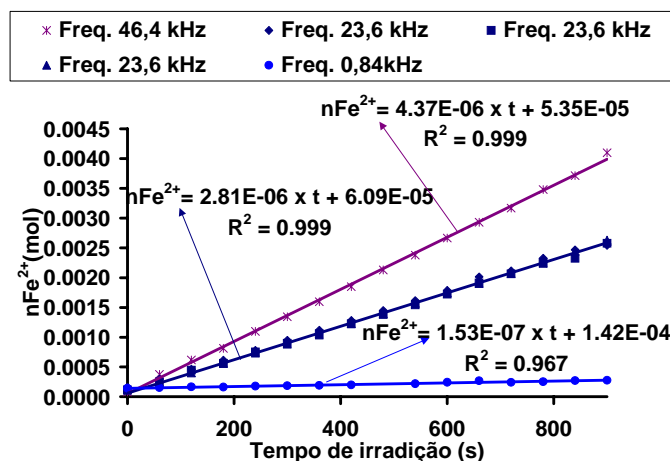


Figura 4.27: Variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação para os experimentos de actinometria do segundo sistema de reação.

No caso do segundo sistema experimental, a fonte de radiação de excímeros de  $\text{XeCl}$  é monocromática ( $\lambda_{\text{excitação}} = 308 \text{ nm}$ ). Este fato facilita muito o cálculo da taxa de fótons incidentes na parede interna do reator fotoquímico, para tanto, basta dividir os coeficientes angulares das equações apresentadas na Figura 4.26 pelo valor do rendimento quântico do actinômetro para um comprimento de onda igual a 308 nm ( $\Phi_{\text{Fe}^{3+}, 308\text{nm}} = 1,24$ , Braun 1991). Na Tabela 4.5 os valores de potência da radiação incidente na parede interna do reator fotoquímico, obtidos a partir dos resultados da Figura 4.26, são apresentados. Conforme descrito no texto acima, a corrente elétrica e o potencial elétrico aplicados à fonte de radiação, assim como a radiação emitida foram monitorados durante a realização de todos os experimentos. A partir das medidas de corrente elétrica e de voltagem aplicadas à fonte de radiação, foi possível avaliar-se a potência elétrica aplicada à mesma. As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam as medidas de corrente elétrica, potencial elétrico e potência elétrica para as

diferentes frequências definidas para os experimentos de actinometria. A partir dos gráficos de potência elétrica aplicada a fonte de radiação, foi possível integrar as áreas sob as curvas para cada uma das condições estudadas e assim avaliar a potência elétrica média aplicada à fonte de radiação. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.5. Nota-se que para frequências mais baixas o rendimento da fonte é maior quando comparado com frequências mais altas. Os resultados obtidos das medidas feitas com o tubo fotomultiplicador para as condições dos experimentos de actinometria são apresentados na Figura 4.29. Nota-se que apesar do curto período de tempo em que o gerador de pulsos aplica uma potência elétrica à fonte de radiação o sinal que o tubo fotomultiplicador retorna tem uma duração muito maior. Isto mostra que a cinética de formação dos excímeros de XeCl e sua desativação, a qual gera a radiação eletromagnética, é mais lenta que a duração do pulso elétrico.

Conforme citado, a reprodutibilidade dos experimentos de actinometria foi avaliada repetindo-se três vezes as mesmas condições de frequência de pulsos de excitação (frequência igual a 23,6 kHz). Os resultados mostram que o erro experimental destas análises é igual a 3,0%.

Tabela 4.5: Comparação entre os valores de energia de um pulso e de potência da fonte de radiação obtidos nos experimentos de actinometria e medidos através das sondas.

Frequência (kHz)	Energia de um pulso <sup>(i)</sup> (J)	Energia de um pulso <sup>(ii)</sup> (J)	Potência <sup>(i)</sup> (W)	Potência <sup>(ii)</sup> (W)	Rendimento (%)
0,84	5,80E-05	2,17E-03	4,87E-02	1,82	2,68
23,6	3,66E-05	1,50E-03	8,63E-01	35,3	2,44
46,4	2,97E-05	1,57E-03	1,38E+00	72,7	1,90

(i) Valores obtidos através dos experimentos de actinometria

(ii) Valores medidos empregando-se as sondas de corrente elétrica e de voltagem

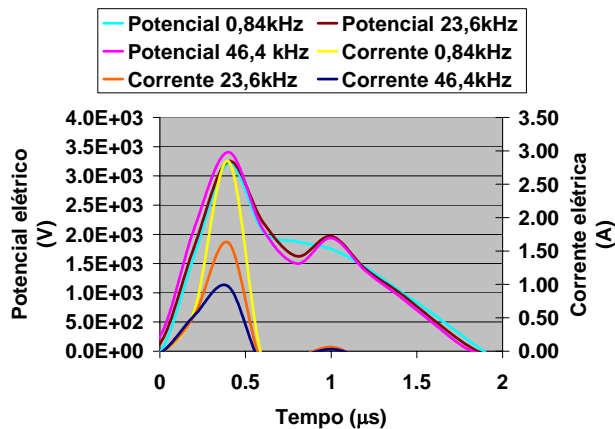


Figura 4.28: Medidas do potencial elétrico e da corrente elétrica aplicada a fonte de radiação para as diferentes condições de frequência de pulsos de radiação.

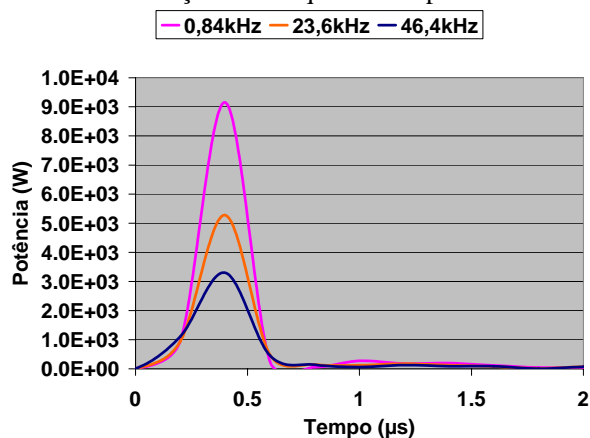


Figura 4.29: Medidas das potências elétricas aplicadas a fonte de radiação para as diferentes condições de frequência de pulsos de radiação.

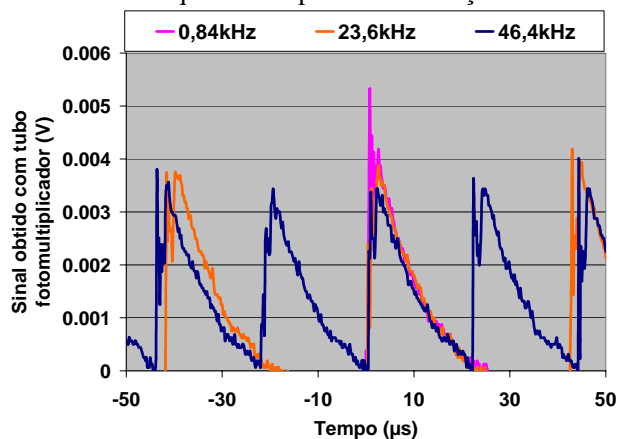


Figura 4.30: Medidas da radiação emitida pela fonte de excímeros de XeCl obtidas através do tubo fotomultiplicador para as diferentes condições de frequência de pulsos de radiação.