UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

FOTOQUÍMICA MULTIFOTÔNICA EM
ÉTER DIETÍLICO

HARRALD VICTOR LINNERT

Tese apresentada para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

ORIENTADOR:

Pr. Dr. PAULO CELSO ISOLANI

SÃO PAULO
1984

À minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. PAULO CELSO ISOLANI pela dedicação, amizade e conhecimento científico oferecido durante a sua orientação.

À "maninha" Ediane Mansani e aos Profs. José Manuel Riveros e Peter Tiedemann pela amizade, incentivos, alegrias e tristezas compartilhadas.

Ao amigo Walter Kaiser, conselheiro e incentivador.

Aos colegas Keiko Takashima, Sonia Maria José , - Sergio Galembeck, Sergio R.A. Leite, Hidetake Imasato, José Bartolomeu C. de Melo, Ourides Santini Filho, Paschoal Bronzo, Yáskara Barrilli, Esther Sbampato, Rosana C.L. Pereira, Maria José Rodrigues de Almeida pelo convívio agradável e amistoso.

Ao Srs. Geraldo Ayrosa, Waldemar Perin e Mário - Otsuka, pela assistência dedicada e eficiente na manutenção da aparelhagem do laboratório.

Ao Prof. Osvaldo Sala, pelo uso do espectrômetro infravermelho e de sua oficina mecânica.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPq, como à FAPESP também, pelos equipamentos fornecidos ao laboratório.

ÍNDICE

Resumo	I
Abstract	III
1 Introdução	1
1 1 Objetivo desta dissertação	3
2 Modelo básico do processo de absorção multifotônica e dissociação de moléculas poli- atômicas num campo infravermelho	4
3 Terminologia e considerações gerais sobre fotoquímica com lasers	8
4 A molécula de éter dietílico e outros éteres	12
4.1 A fotodissociação do éter dietílico: pirólise, fotólise no ultravioleta e o pre- sente trabalho	12
4 2 O espectro de absorção do éter dietílico na região de interesse	15
4 3 Resenha de alguns processos fotoquímicos com laser de CO ₂ realizados com outros éteres	17
5 Parte Experimental	19
6 Resultados e Discussão	29
6 1 Identificação dos produtos obtidos da irradiação do éter dietílico	29
6.2 Estudo da dependência do rendimento da dissociação	38
6.2 a) Estudo do rendimento da dissociação relacionada com a pressão inicial de éter dietílico	39

6 2 b)	Estudo em função da quantidade de energia do laser	41
6 2 c)	Dependência do rendimento da dissociação com relação ao comprimento de onda da irradiação	41
6 2 d)	Cinética de decomposição do éter dietílico	45
6 2 e)	Verificação da lei de Beer-Lambert	50
6 3	Estudo da variação do rendimento individual dos produtos	50
6 3 a)	Variação do rendimento individual dos produtos em função da quantidade de energia por pulso	52
6 3 b)	Variação do rendimento individual dos produtos em função da pressão de éter dietílico	57
6 4	Estudos com adição de gases inertes	62
6 4 1	Influência de um gás inerte no rendimento dos produtos de uma reação fotoquímica	62
6 4 2	Experimentos com éter dietílico e gases inertes	63
6 5	Estudos em misturas de éter dietílico com óxido nitríco	68
6 5 1	A ação de captadores de radicais livres	68
6 5 2	Irradiação de amostras éter/NO	69
6 6	Estudo do sistema éter/oxigênio	71
6 6 1	Combustões	71

6.6.2	Rendimentos dos produtos na irradiação do sistema éter/oxigênio	74
6.6.3	Estudo cinético do sistema éter/oxigênio	78
6.6.4	O fenômeno de quebra dielétrica	78
6.6.5	A quebra dielétrica no sistema éter/oxigênio	83
6.6.6	Considerações sobre a combustão do éter dietílico	83
7	Conclusões	87
	Referências bibliográficas	97

RESUMO

Foi estudada a dissociação multifotônica do éter dietílico induzida por absorção de luz infravermelha, proveniente de um laser de CO_2 , tipo TEA.

Na irradiação com a linha P(20) da banda $00^0_1-02^0_0$ (1046 cm^{-1}), os produtos observados por análise espectroscópica infravermelha e cromatografia em fase gasosa foram: H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3CHO e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

A eficiência de dissociação foi proporcional às pressões iniciais de éter a uma potência fixa e crescente em função da potência do laser a uma pressão fixa. A eficiência com relação ao comprimento de onda do laser seguiu aproximadamente o espectro de absorção I.V. do éter, sugerindo que a dissociação seja iniciada por um processo de absorção multifotônica ressonante.

O estudo da variação do rendimento individual dos produtos em função da potência apresentou um comportamento crescente para todos os produtos, enquanto que a variação do rendimento individual dos mesmos em função da pressão inicial de éter para CO e CH_4 foram crescentes e para C_2H_6 , CH_3CHO e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ foram decrescentes; o comportamento do C_2H_4 foi linear e quase constante, o que sugere que ele se forme por dissociação unimolecular do éter, enquanto que a formação de CO , CH_4 e C_2H_6 deve envolver processos colisionais.

Na irradiação de misturas de éter com argônio, neônio, hidrogênio, hélio e N_2O , os rendimentos individuais absolutos caíram, possivelmente porque tais gases agem como desativadores de moléculas de éter excitadas pelo laser, por transferência de energia V-T.

Adicionando-se ao éter um captador de radicais, no caso

NO, foi verificado apenas um pequeno aumento no rendimento relativo de CH_4 em detrimento do C_2H_6 .

Na irradiação do sistema éter/oxigênio foi observada a quebra dielétrica do sistema, tratando-se este fenômeno de uma verdadeira combustão, uma vez que o processo todo é desencadeado com apenas um pulso do laser para pressões acima de 40,0 Torr de O_2 , sendo CO_2 o produto principal. Entretanto, abaixo do limiar de quebra dielétrica o rendimento individual dos produtos foi crescente com o aumento do número de pulsos e também em função do aumento da pressão de O_2 , exceto o etanol que neste último estudo decresceu. Neste caso, os produtos observados foram os mesmos que no éter puro, exceto pequena quantidade de CO_2 .

Em síntese, o C_2H_4 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ devem se formar da dissociação unimolecular do éter, ao passo que H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 e CH_3CHO são obtidos, em sua maior parte, através de reações que envolvem processos colisionais, radicalares ou não.

ABSTRACT

The photodissociation of diethyl ether induced by infrared multiphoton absorption from focused radiation of a TEA CO₂ laser was investigated.

After irradiating with the P(20) line of the 00⁰₁-02⁰₀ band (1046 cm⁻¹) the decomposition products were analyzed by IR spectroscopy and gas chromatography. Hydrogen, carbon monoxide, methane, ethylene, acetylene, ethane, acetaldehyde and ethanol were detected.

The overall decomposition efficiency was proportional to the initial pressure for a fixed irradiation energy, and increases with pulse energy at constant sample pressure.

The decomposition efficiency was also observed to be wavelength dependent and followed, roughly, the IR absorption spectrum profile suggesting a resonant multiphoton absorption initiated reaction.

Individual product yields were found to increase by increasing pulse energies.

The variation of the initial ether pressure showed increasing yields for CO and CH₄, and decreasing yields for C₂H₆, CH₃CHO and C₂H₅OH. The C₂H₄ yield was almost constant with sample pressure, suggesting that it is formed through unimolecular decomposition, while the formation of CO, CH₄ and C₂H₆ must involve collisional processes.

The use of argon, helium, neon, hydrogen, and nitrous oxide as buffer gases decreases the absolute product yields,

probably due to the deactivation of excited molecules via collisional V-T energy transfer.

The use of a free radical scavenger, nitric oxide, indicated a small increase for CH_4 yield and a decrease for C_2H_6 .

When irradiating ether/oxygen mixtures, a strong reaction initiated by dielectric breakdown was observed. This phenomenon occurs with one laser pulse when the oxygen pressure is above 40 Torr, and is practically a true combustion, resulting in the formation of CO_2 as the major product and traces of CO. However, under the threshold for dielectric breakdown the products yields increase when increasing the number of pulses and O_2 pressure. In this case the products are the same as in neat ether, except for small quantities of CO_2 .

1. INTRODUÇÃO

A fotoquímica infravermelha realça um novo tipo de fotoquímica, onde as reações ocorrem no estado eletrônico fundamental. Isto oferece elevada especificidade pois a radiação infravermelha proveniente de um laser é monocromática e pode ser ajustada a frequências iguais ou combinações das frequências de absorção das moléculas gasosas a serem excitadas. Isto requer o uso de multifrequências de radiação infravermelha para obtenção da fotoexcitação até o limite de dissociação, desde que as séries de transição vibracionais-rotacionais não sejam muito afastadas. Uma rica estrutura de transições vibracionais-rotacionais nas moléculas poliatômicas permite a absorção de um elevado número de fótons infravermelhos se a radiação do laser for suficientemente intensa. Tal processo de absorção é tão seletivo que pode induzir até separações isotópicas.

Os químicos têm um interesse especial na química dos lasers com potências da ordem de megawatts. A irradiação pulsada com estas potências favorece determinadas reações de elevadas temperaturas vibracionais ($> 1000\text{K}$) que são forçados a ocorrer à temperatura ambiente. A temperatura efetiva é facilmente variável em um amplo intervalo, modificando a energia radiante por área (fluência). Resulta disto, portanto, a possibilidade de um estudo detalhado de reações que eram antes inacessíveis devido à elevada energia de ativação.

Assim, reações induzidas por lasers apresentam maior "limpeza" do que as reações realizadas em aparelhagem térmica clássica por diversas razões:

a) o reagente é exposto a elevada temperatura por um curto intervalo de tempo. A velocidade de aquecimento é da ordem de $10^6 - 10^{11}$ K/s; b) a subsequente velocidade de resfriamento ocorre num intervalo de $10^3 - 10^6$ K/s; c) se o feixe do laser for menor que a seção de choque da cela de reação, efeitos de parede são praticamente desprezíveis; e d) se o feixe do laser irradiar não somente o gás mas também a cela, as reações que ocorrem nas paredes da cela são acentuadas.

Na maioria dos casos, a etapa primária das reações induzidas por lasers são reações de decomposição. Contudo, existem exemplos em que ocorrem isomerizações ou combinações bimoleculares produzindo novas moléculas [1,2].

Uma vez descoberto o fenômeno de absorção de energia I.V. o interesse geral passou a ser em como analisar os diversos tipos de reações induzidas por lasers.

Diversos métodos experimentais têm sido utilizados no estudo das reações multifotônicas. Entre os métodos empregados, além da análise dos produtos por espectrometria infravermelha, cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massa, são destacados os seguintes:

a) espectroscopia de intermediários [3]; b) ionização multifotônica seguida de análise de massa [4]; c) dissociação não colisional pela intersecção de um feixe molecular com um feixe proveniente de um laser [5]; experimentos com pulsos curtos e a baixas pressões; d) análise dos produtos por excitação ressonante fluorescente por meio de um laser de corante [6], onde é verificada a distribuição energética populacional vibracional dos fragmentos oriundos da dissociação; e) estudo de luminescência visível ou ultravioleta de radicais excitados a estados eletrônicos

elevados [7]; f) luminescência infravermelha de produtos de reações bimoleculares entre os fragmentos da dissociação e amostras de gases inertes [8]; g) distribuição do centro de massa da energia cinética dos fragmentos obtidos em dissociações com feixes moleculares [9]; h) razão isotópica intramolecular [10]; e i) detecção optoacústica, baseada na medida da intensidade de uma onda acústica num gás absorvente onde ocorre a conversão de energia vibracional das moléculas em movimento translacional [11,12].

Essas reações podem ser estudadas por dupla ou múltiplas frequências e em função do comprimento de onda e intensidade do laser, duração do pulso, pressão da amostra e retardamento do intervalo de tempo entre os pulsos.

Uma análise geral do fenômeno de dissociação por radiação infravermelha é oferecida na referência 13.

1.1 Objetivo desta dissertação

O objetivo desta dissertação foi o de estudar a dissociação da molécula de éter dietílico induzida por luz infravermelha, proveniente de um laser de CO_2 tipo TEA. O suprimento de grandes quantidades de energia a frequências determinadas ou seletivas, correspondendo a um modo vibracional particular da molécula de éter dietílico, proporcionou um estudo à parte da pirólise e fotólise no ultravioleta da mesma.

Portanto, serão abordados, neste trabalho, além do modelo teórico discutido na literatura e de algumas considerações gerais, os seguintes tópicos no que concerne à molécula de éter dietílico:

- a) observação do fenômeno de dissociação e análise dos produtos;
- b) comportamento da amostra e dos produtos observados com rela-

ção aos seguintes parâmetros variáveis: quantidade de energia por pulso, comprimento de onda da irradiação e pressão da amostra;

- c) comportamento do rendimento dos produtos na irradiação da amostra em mistura com outros gases (inertes à irradiação) fornecendo subsídios para a interpretação do mecanismo de dissociação;
- d) proposição de um possível mecanismo de formação dos produtos.

2. Modelo Básico do Processo de Absorção

Multifotônica e Dissociação de

Moléculas Poliatômicas num

Campo Infravermelho

Os autores de alguns modelos teóricos, que tentam explicar o processo de absorção e dissociação multifotônica encontram uma relativa dificuldade em explicar como as moléculas sobrepõem a "barreira anarmônica" a intensidades de luz moderadamente intensas ($< 10^{12} \text{ W/cm}^2$). A "barreira anarmônica" é explicada em virtude da anarmonicidade eletro-óptica, onde os níveis vibracionais vão se aproximando com o aumento do número quântico vibracional, o que resulta numa perda paulatina de ressonância entre as transições e a radiação do laser.

Assim, foi proposto inicialmente que num intenso campo ressonante infravermelho o alargamento por potência da transição devido ao efeito Stark dinâmico compensaria a anarmonicidade [14]. Neste caso a intensidade da radiação infravermelha deve ser extremamente elevada (acima de 10^{10} W/cm^2). No estudo realizado com a molécula de BCl_3 [11] foi calculado que a intensidade requerida para a dissociação da mesma seria da ordem de 10^{11} W/cm^2 . Porém, a intensidade experimental observada para a ocor-

rência da reação foi da ordem de 10^9 W/cm^2 [15]. Além disto, foi observada também uma forte excitação e dissociação de moléculas de SF_6 [11] a potências relativamente moderadas (de 10^6 a 10^7 W/cm^2), de maneira que este efeito por alargamento das transições não explica a facilidade com que as moléculas sobrepõem a "barreira anarmônica" a intensidades de luz moderadamente intensas.

Outro modelo, o do "quase-contínuo vibracional", onde um intenso campo I.V. estaria interagindo com o contínuo formado pela sobreposição dos níveis vibracionais de modo que um elevado número de vibrações normais seriam excitadas simultaneamente [6,16,17], explica em parte porque a energia absorvida por uma molécula excede consideravelmente a energia de dissociação da ligação molecular em ressonância com a radiação I.V.. Porém, este modelo falha na explicação da excitação isotópica seletiva dos mais baixos níveis vibracionais discretos das moléculas já estudadas.

Uma combinação dos dois modelos citados, a compensação da anarmonicidade para as primeiras transições através do alargamento por potência e o quase-contínuo vibracional, seria uma possível interpretação da ocorrência de dissociação por processos não colisionais [16]. Entretanto, isto não esclarece a excitação e dissociação molecular a baixas intensidades (10^6 - 10^7 W/cm^2).

O modelo aceito atualmente é o do mecanismo que compensa a anarmonicidade para as primeiras transições pela variação da energia rotacional molecular. Esta teoria surgiu a partir dos resultados experimentais do rendimento da dissociação da molécula de SF_6 em função da frequência de irradiação [11]. Existem evidências de que as transições vibracionais se dão entre níveis essencialmente discretos até $v=3$, enquanto que para $v \geq 4$ a densi

dade de níveis rotacionais-vibracionais torna-se tão grande que forma um "quase-contínuo". Esta elevada densidade de níveis a elevadas energias resulta do fato de que existem diversas maneiras pela qual uma certa quantidade de energia pode ser distribuída entre os vários modos vibracionais, combinações e harmônicos da molécula. A implicação prática deste modelo é que uma vez efetuada a excitação a $v \geq 4$, ocorre excitação suplementar no quase-contínuo, aonde praticamente qualquer frequência pode ser absorvida com grande eficiência, já que haverá ressonância quase perfeita com algum nível desta região. O segredo da obtenção de uma absorção eficiente é a de ultrapassar o gargalo entre $v=0$ e $v=4$. É neste contexto que está inserido o modelo PQR, parte do modelo P/Q/R/Contínuo [18,19], válido para moléculas poliatômicas que apresentam uma banda vibracional com ramos P, Q e R correspondentes às variações rotacionais $\Delta J = -1, 0, +1$, para transições rotacionais-vibracionais. Se o laser estiver sintonizado no ramo P da transição vibracional $0 \rightarrow 1$, o deslocamento da frequência anarmônicas em etapas progressivas da excitação fará com que a frequência do laser ressoe com as regiões do ramo Q (2º fóton) e posteriormente R (na 3ª absorção), devido à estrutura rotacional. Entretanto para a obtenção de melhores resultados, é sugerido que a frequência do laser coincida com o ramo Q da transição vibracional $1 \rightarrow 2$. Isto ocorrerá quando a frequência do laser for igual à diferença entre a frequência do primeiro harmônico e da frequência fundamental da vibração considerada.

Por outro lado, para que ocorra uma eficiente excitação de todas as moléculas, é necessário que aquelas que não se encontram no estado rotacional excitado ressonante com o laser, sejam levadas a tal, de modo a absorver a radiação. Isto

pode ser conseguido por repopulação rotacional causada por colisões inelásticas com outras moléculas. Além disso, na maior parte dos casos, essas colisões alargam a estrutura fina das bandas vibracionais, o que facilita o "casamento" com a frequência emitida pelo laser.

Um outro mecanismo baseado numa divisão anarmônica ("anharmonic splitting") dos níveis vibracionais excitados degenerados, em particular para a molécula de SF_6 , foi sugerido [20]. Nas moléculas em que o limite inferior do quase-contínuo vibracional está acima do nível $v=4$ (moléculas pequenas), as transições ocorrem entre $v=3$ e os níveis do mesmo. Neste caso não é necessário que o alargamento por potência compense a falta de sintonia da frequência do laser com o nível intermediário, $v=4$. A pequenos alargamentos por potência a velocidade de transição de dois fótons, $v=3 \rightarrow v=5$, permite a existência de um "vazamento" a partir dos níveis inferiores ($v=0,1,2$ e 3) para o quase-contínuo vibracional ao longo de um pulso de laser da ordem de 10^{-7} segundos [21].

A combinação do quase-contínuo vibracional com a compensação anarmônica rotacional e o "vazamento" nas transições subsequentes formam a base de interpretação teórica da excitação multifotônica e dissociação de moléculas poliatômicas. Com relação aos trabalhos teóricos é dado certo ênfase aos seguintes tópicos:

a) o modelo do oscilador anarmônico e da excitação multifotônica ressonante de seus níveis; b) o modelo do oscilador anarmônico rotacional com respeito à compensação anarmônica rotacional de diversas transições inferiores; e c) a combinação dos níveis vibracionais inferiores com os do quase-contínuo vibracional [22-25]. Estes modelos básicos são considerados também com maiores

detalhes na referência 11.

Deve ser levado em conta ainda no processo de excitação e dissociação multifotônica, que o requisito fundamental deste processo não é existir somente uma ressonância entre a frequência do laser e as transições rotacionais-vibracionais da molécula, mas que também existe uma dependência da cinética de todo o processo com a intensidade e a fluência do laser, notadamente na excitação acima do limite de dissociação molecular, assunto este tratado no capítulo 3.

3. Terminologia e considerações gerais sobre fotoquímica com lasers

Dentre algumas das designações referentes aos parâmetros do laser, são encontrados frequentemente, na literatura os termos: intensidade e fluência. Nos processos fotoquímicos a velocidade de fotoativação é basicamente proporcional à densidade de energia radiante. Entretanto, é exposto simplesmente como sendo proporcional à intensidade, em cujo contexto está situada a definição de intensidade do feixe do laser,

$$\begin{aligned} \text{Intensidade do feixe (W/cm}^2\text{)} &= \text{velocidade da} \\ &\quad \text{luz (cm/s)} \times \text{densidade de energia radiante (J/cm}^3\text{)}. \\ &= \text{n}^\circ \text{ de fótons/unidade de área} \times \text{unidade de tempo.} \end{aligned}$$

Quanto à fluência (ou dose), é caracterizada como a quantidade de energia radiante que atravessa uma área unitária normal à direção do feixe do laser, cuja unidade é J/cm².

Tanto a fluência como a intensidade do laser são pa-

râmetros importantes no controle do nível final de excitação da molécula, no momento em que a dissociação ocorre [12,26-28]. A excitação de moléculas através dos níveis discretos é função da intensidade do laser, enquanto a excitação subsequente dentro do quase-contínuo depende da fluência [28]. A porção principal do pulso do laser (como o laser de CO_2 tipo TEA) deve ser intensa o suficiente para excitar a molécula através dos níveis discretos até o quase-contínuo e o restante do pulso deve conter fluência suficiente para levar a molécula no quase-contínuo vibracional até o limite de dissociação. Se a intensidade luminosa requerida para a excitação na região dos níveis discretos for menor do que a intensidade do pico do pulso do laser, então o rendimento da dissociação será função somente da fluência do feixe e não da intensidade. No caso de moléculas pequenas e leves, o quase-contínuo se inicia a níveis relativamente mais altos de energia, de modo que a intensidade do laser é crítica na determinação do rendimento da decomposição [28].

Por outro lado, a excitação acima do limite de dissociação depende tanto da intensidade como da fluência, pois quanto maior a fluência, maior o nível energético a que as moléculas podem ser levadas. Contudo a excitação acima do limite de dissociação compete com a velocidade de decomposição, de modo que a intensidade do laser passa a ser preponderante nesta região, considerando-se a importância novamente do aspecto cinético. O nível final de excitação deve ser mais alto quanto maior for a intensidade do laser, conseqüentemente um maior nível de excitação leva a uma distribuição de energia translacional aos fragmentos da decomposição, energia esta em excesso, pois, normalmente, a energia de excitação fornecida é sempre superior à energia de dissociação da amostra em estudo [29].

Outras denominações comuns são os termos "reação tér-

mica" e "reação fotoquímica". A reação térmica na fotoquímica infravermelha significa que a radiação absorvida do pulso de laser é rapidamente convertida em energia térmica (translacional/rotacional), produzindo um salto de temperatura na amostra irradiada. Logo após, ocorrem reações comuns em condições de elevadas temperaturas, durante o intervalo de resfriamento do gás. Neste caso, a quantidade de reação que ocorre durante o intervalo do salto de temperatura é desprezível.

Quanto à reação fotoquímica, esta é considerada como uma reação que ocorre prioritariamente durante o salto de temperatura e a quantidade de energia distribuída entre as moléculas reativas durante o evento não obedece necessariamente a um equilíbrio [18].

Esses dois processos não são mutuamente exclusivos, - aliás a probabilidade de ocorrerem simultaneamente é a regra e não a exceção.

Diversas técnicas experimentais auxiliam a distinguir se um determinado processo é fotoquímico ou térmico. Dentre algumas pode ser destacada a dependência da conversão em produtos com relação à energia absoluta absorvida no sistema. Na reação térmica a conversão em produtos por pulso num determinado sistema depende somente da magnitude do salto de temperatura, sendo independente da dinâmica do salto de temperatura (duração do pulso, natureza do modo vibracional da amostra). Outro teste, indicativo de ocorrência de reações térmicas, pode ser realizada com uma alteração - deliberada da velocidade de resfriamento após o salto de temperatura. Uma maneira de observar isto é por resfriamento provocado por condução nas paredes da cela, de maneira que uma maior velocidade de resfriamento deve estar relacionada a uma maior superfície/volume da cela irradiada, diminuindo o rendimento da reação [30].

O uso de sensibilizadores, substâncias que absorvem a

energia do laser e transferem-na ao reagente por meio de colisões [31], indicam se um determinado tipo de reação é térmica ou não; já o efeito da adição de certa quantidade de gás inerte à amostra irradiada deve reduzir a conversão dos produtos por pulso, caso se trate de uma reação térmica [32]; e o efeito da pressão do reagente [33] onde, no caso do rendimento de uma reação tender sempre a aumentar com o aumento da pressão da amostra indica se o processo em estudo é colisional, são alguns dos métodos experimentais que têm sido utilizados na distinção entre processos térmicos e fotoquímicos.

As distribuições dos produtos em amostras que sofreram decomposição térmica e decomposição fotoquímica verdadeira, podem ser comparadas de modo a fornecer esclarecimentos a respeito do processo de dissociação [34]. Analogamente, a espectroscopia em função do tempo pode indicar o tempo de surgimento dos produtos de uma reação, como também auxiliar na diferenciação entre reações térmicas ou radicalares [35].

O termo "processos colisionais", empregado com relativa frequência neste trabalho, está relacionado principalmente a processos de transferência de energia intermolecular, nos quais moléculas excitadas tanto pelo processo térmico como fotoquímico são ativadas ou desativadas por colisões com outras moléculas, excitadas ou não, onde estas adquirem energia suficiente para se dissociarem ou iniciar determinada reação, de natureza radicalar ou não. É certo que nestes casos a largura do pulso do laser e a pressão do sistema influem decisivamente na dinâmica destes processos [36].

Uma observação deve ser feita ainda quanto à apresentação da energia de ativação ou calor de formação, relacionado às reações indicadas. Na maioria das vezes (salvo indicação dos au-

tores) os valores destacados foram obtidos de reações térmicas publicadas na literatura, facilitando portanto a comparação e interpretação da reação em estudo no mecanismo global.

4. A molécula de éter dietílico e outros éteres

4.1 A fotodissociação do Éter dietílico: pirólise, fotólise no ultravioleta e o presente trabalho

O interesse particular no estudo da fotodissociação do éter dietílico por meio da radiação infravermelha, está relacionado com os comportamentos peculiares observáveis das reações químicas induzidas por um laser, já mencionadas anteriormente.

O simples fato de se depositar determinada quantidade de energia em um modo vibracional particular da molécula, leva a crer que a dissociação da mesma ao longo de certa via de reação irá possivelmente diferir da reação de decomposição térmica.

Freeman, Hinshelwood e Danby [37,38], combinaram a análise de espectrometria de massa e de cromatografia de fase de vapor para observar os produtos formados da decomposição térmica do éter dietílico, a pressões iniciais de 80 a 1000 mmHg e a temperatura de 525°C, em vários estágios da reação (com ou sem inibição).

Os produtos observados da decomposição foram: acetaldéido, etano, monóxido de carbono, metano, etileno, hidrogênio e etanol, sendo a origem dos mesmos explicado pelas seguintes reações:

e possivelmente

Analogamente, Laidler e McKenney [39,40], estudaram a pirólise do éter dietílico entre 560 a 620 °C e a pressões variando de 15 a 320 mmHg.

Dados analíticos e cinéticos comprovaram uma quebra molecular do éter em etanol e etileno, confirmando o trabalho de Danby e Freeman, onde a componente de reação de primeira ordem consiste na formação de etanol e etileno e em reações envolvendo radicais livres, o que explicaria a formação de acetaldeído e etano. Postularam um mecanismo envolvendo uma iniciação de primeira ordem e uma etapa de terminação de cadeia entre $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ e $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Este mecanismo insere um estado estacionário cuja equação de velocidade apresenta uma cinética de primeira ordem a baixas pressões de éter e uma cinética de ordem 3/2 a elevadas pressões de éter. O mecanismo proposto, com alguma simplificação, foi o seguinte:

Recentemente, Mikuni e Takahasi publicaram os resultados da fotólise do éter dietílico na fase de vapor, irradiado em 184,9nm na região do ultravioleta [41]. Os produtos obtidos foram: metano, etano, etileno, propano, n-butano, etanol, acetaldeído, 2-etoxibutano, 2,3-dietoxibutano e formaldeído. Os possíveis processos apresentados foram os seguintes:

sendo as duas últimas vias pouco prováveis, de acordo com o rendimento quântico observado pelos autores.

A fotoquímica do éter dietílico realizada na região do infravermelho durante o presente estudo, além de complementar - mais um estudo utilizando uma outra fonte de energia, no caso um laser de CO_2 , apresentou também alguns aspectos diferentes comparada aos dois tipos de estudo já descritos. De maneira geral, os produtos da dissociação do éter observados em nosso estudo foram praticamente os mesmos: monóxido de carbono, metano, etileno, acetileno, etano, acetaldeído, etanol e hidrogênio.

O comportamento observado foi semelhante especialmen-

te no tocante à dissociação unimolecular dando como produtos etanol e etileno, assim como na formação de monóxido de carbono e metano que são produtos de reações de caráter colisional, de radicais livres ou não. Entretanto, a formação de CO, CH₄ e H₂ deve ser decorrente, também, da decomposição do etanol e acetaldeído, assim como a formação de etano pode ser explicada pela recombinação de dois radicais $\dot{\text{C}}\text{H}_3$.

Assim, o processo primário deve envolver uma quebra molecular do éter em etileno e etanol - ou mesmo em etano e acetaldeído em menor proporção - como uma via predominante, enquanto que a formação dos outros produtos é decorrente de um processo colisional. As evidências experimentais que apoiam esta hipótese - serão apresentadas nos capítulos 6 e seguintes.

Considerados os três diferentes tipos de dissociação apresentados, sucede que do fato de se depositar determinada quantidade de energia em um modo vibracional particular da molécula - por absorção multifotônica origina-se um processo global de dissociação que difere da decomposição pirolítica como da dissociação provocada no ultravioleta, não obstante o fato de alguns dos produtos majoritários formados serem os mesmos.

4.2 O espectro de absorção do éter dietílico na região de interesse

Quanto ao estudo espectral na região do infravermelho do éter dietílico em fase de vapor [42], este apresentou a co-existência de dois confôrmeros, TG e TT, à temperatura ambiente, predominando em tais condições a forma TT de simetria C_{2v}:

TT (C_{2v}) TG (C_1)

Os 39 modos normais de vibração, com relação ao conformero TT são reduzidos pela teoria de grupo a 12 modos de simetria da espécie A_1 , 8 da A_2 , 11 da B_1 e 8 da B_2 . Dessas, $5A_1$, $4A_2$, $5B_1$ e $4B_2$ (total de 18) são vibrações do grupo metila, 3 de cada espécie (total de 12) são vibrações do grupo metileno e $4A_1$, $1A_2$, $3B_1$ e $1B_2$ (total de 9) correspondem a vibrações do esqueleto da molécula, desde que seja assumido que todas as vibrações são estritamente independentes. Com exceção do modo normal de vibração do grupo COC, todas as vibrações podem ser consideradas como combinações em fase ou fora de fase das correspondentes vibrações dos dois grupos etila separados. As vibrações no plano combinam em fase originando os modos A_1 e as fora de fase originam os modos B_1 . As combinações das vibrações fora do plano em fase correspondem às espécies simétricas B_2 e as fora de fase são combinações A_2 . Somente as espécies correspondentes a A_1 , B_1 e B_2 são ativas no infravermelho.

Os 39 modos normais do conformero TG pertencem à mesma classe de simetria e são ativas no infravermelho. As frequências de absorção do grupo etila T são essencialmente idênticas as do conformero TT, enquanto que as frequências de absorção do grupo etila G diferem enormemente a baixas frequências.

A absorção do éter dietílico na faixa de trabalho do

laser de CO_2 ($9,6 \mu\text{m}$) é devida aos modos vibracionais de deformação angular (rocking) dos grupos metila e metileno. No entanto, devido ao elevado grau de interpretação entre as bandas de absorção são observadas, por exemplo, duas absorções combinadas $A_1(1153 \text{ cm}^{-1})$ e $B_1(1045 \text{ cm}^{-1})$ que consistem numa deformação de um grupo metila acoplado a um estiramento C-C.

Assim, a absorção por parte da amostra de éter dietílico não segue um processo ressonante puro com relação a um determinado modo vibracional, podendo ser descrito para o confômero TT como sendo predominantemente uma deformação (rocking) do grupo metila, $-\text{CH}_3-\text{C}$, com alguma participação de balanço(wagging) do metileno, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$, e estiramento C-C. Em contrapartida, a absorção por parte do confômero TG deve ocorrer por meio de um estiramento C-C puro do esqueleto da molécula.

4.3 Resenha de alguns processos fotoquímicos com laser de CO_2 realizados com outros éteres

Dentre as amostras de éteres, relacionadas na literatura, foram encontrados os estudos do éter etil vinílico (EVE) [43-46], o éter n-butil vinílico [47] e do éter dimetílico [48], irradiados com um laser de CO_2 .

O primeiro despertou um relativo interesse devido à competição observada entre as duas vias de dissociação de menor energia: (1) $\text{EVE} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4$, e (2) $\text{EVE} \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CHO} + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5$. Rosenfeld et al. [43] estudaram a dissociação multifotônica do EVE a pressões de 5 a 440 Torr, reação esta de natureza colisional. Trabalhando com um feixe de laser não focalizado, somente acetaldeído e etileno foram observados, mas com o feixe focalizado quantidades comparáveis de aceteno, etano e butano também foram observadas, indicação de um

processo competitivo de radicais livres. Brenner, por sua vez, estudou a dissociação do EVE usando pulsos do laser de diferentes durações (0.2 a 2 μ s) mantendo constante a fluência [44]. Com pulsos de 2 μ s de duração, somente a reação (1) foi observada, enquanto que na irradiação com pulsos de 200 ns o processo radicalar foi preponderante. Este resultado foi interpretado como sendo uma possível evidência de uma distribuição não estatística da energia nas moléculas precedendo a decomposição. Finalmente, a decomposição - infravermelha multifotônica do EVE foi investigada pela técnica de um feixe molecular cruzados com o do laser. Os produtos das reações (1) e (2) são formados com a energia translacional de 31 e 5 kcal/mol, respectivamente [46]. Com o aumento da intensidade do laser e da fluência a via correspondente a maior energia radicalar foi favorecida, de acordo com a predição estatística da teoria da velocidade de reações unimoleculares RRKM, na qual é assumida uma distribuição estatística da energia entre todos os graus de liberdade da molécula [49].

A irradiação de amostras de éter n-butil vinílico, com as bandas de comprimento de onda de 9,6 a 10,6 μ m, apresentou uma distinta diferença na distribuição dos produtos nestes dois comprimentos de onda, destacando-se a produção de acetileno somente na amostra irradiada a 9,6 μ m [47]. Outros produtos observados foram aldeídos, cetenos, cetonas e etileno; as espécies e concentrações relativas dos produtos da dissociação não apresentaram variações - em função da pressão na faixa de 1 a 40 Torr.

No que diz respeito à decomposição do éter dimetílico [48], foi verificada a decomposição preferencial de $(^{13}\text{CH}_3)_2\text{O}$ ou $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ em mistura com o éter dimetílico comum, quando da irradiação da amostra com a linha P(16) e cerca de 0,25 J/pulso na região de 9,4 μ m do laser de CO_2 [48]. Monóxido de carbono enriquecido -

com ^{18}O , metano, etano e metanol foram alguns dos produtos observados. Foi observada, também, uma pequena seletividade isotópica para o ^{13}C em comparação com ^{18}O , pois a vibração de estiramento assimétrico do grupo C-O-C apresenta um largo deslocamento para o átomo central, mas pequenos deslocamentos para os átomos terminais da molécula. Assim a excitação na extremidade de maior comprimento de onda da banda de absorção do éter dimetílico favoreceu seletivamente a formação de C^{18}O ao invés do ^{13}CO , já que o CO formado apresentou um enriquecimento em ^{18}O de preferência a enriquecimento em ^{13}C .

Durante o transcorrer do presente trabalho foi verificado também o comportamento do éter dimetílico sob a ação da radiação infravermelha proveniente do laser de CO_2 . Foram detectados os produtos: CO, CH_4 , C_2H_6 e também H_2 e C_2H_4 , isto irradiando a amostra tanto com a linha P(20) emitida pela banda vibracional centrada em $9,6\text{ }\mu\text{m}$ como em $10,6\text{ }\mu\text{m}$. Tais resultados estão de acordo com os dados obtidos na referência 48.

5. Parte Experimental

A radiação monocromática infravermelha, utilizada neste trabalho, foi obtida de um laser de CO_2 tipo TEA (excitação - transversal a pressão atmosférica), pulsado, modelo 215 G da Tachisto Inc., Needham, MA, USA. Este laser emite comprimentos de onda discretos correspondendo às transições $00^0_1 - 02^0_0$ (banda - centrada em $9,6\text{ }\mu\text{m}$) e $00^0_1 - 10^0_0$ (banda centrada em $10,6\text{ }\mu\text{m}$) da molécula de CO_2 [50].

O meio ativo deste laser é constituído de um fluxo - de $1,0\text{ l.min}^{-1}$ de He, $0,8\text{ l.min}^{-1}$ de CO_2 e $0,6\text{ l.min}^{-1}$ de N_2 através de um tubo que contém dois eletrodos internos, pelos quais é descarregada a energia armazenada de um banco de capacitores, que

por sua vez recebem uma tensão de até 30 kV.

São permitidas, pelas regras de seleção, variações do número quântico rotacional de mais ou menos dois para cada uma das transições mencionadas, caracterizadas por duas bandas rotacionais-vibracionais, as quais são designadas pelas letras $R(\Delta J = +2)$ e $P(\Delta J = -2)$ em espectroscopia de absorção [51].

As linhas de emissão do laser correspondem portanto às bandas de diferença observadas em um espectro normal de absorção no infravermelho do gás carbônico.

Por parte da molécula de éter dietílico, esta absorve os comprimentos de onda das linhas da banda do laser de CO_2 correspondentes à transição $00^0_1 - 02^0_0$ ($9,6 \mu\text{m}$). A absorção ocorre com o laser sintonizado tanto nas linhas rotacionais do ramo R como do ramo P, desta banda de emissão do laser [52, 53].

O laser de CO_2 , da Tachisto Inc., é constituído de um tubo para os gases, situado entre dois refletores formando a cavidade óptica. Um destes, 100% refletor, é uma rede de difração, enquanto que o outro, 90% refletor, é um semi-espelho de germânio.

Uma vez selecionada a linha de emissão pela posição da rede, a mesma foi identificada por um analisador de espectro de CO_2 , modelo 16 A, da Optical Engineering, Inc., Santa Rosa, CA, USA.

Quanto à quantidade de energia incidente na amostra por pulso, esta foi medida com um medidor de potência, modelo 210, da Coherent Radiation, Palo Alto, CA, USA, que possui sensor tipo calorímetro de disco. A quantidade máxima de energia por pulso, nas linhas de maior intensidade de emissão, foi

de 1,2 J, e a frequência de irradiação foi fixada em 30 pulsos por minuto (0,5 Hz).

Dois tipos de celas de vidro foram utilizadas para a irradiação da amostra de éter dietílico, dotadas de janelas de material transparente à radiação infravermelha, (NaCl), dispostas perpendicularmente ao eixo cilíndrico. Uma delas, um tubo de vidro em forma de T, de 12 cm de comprimento e diâmetro interno de 2 cm, provida de uma torneira e junta cônica fêmea 14/35, foi utilizada na análise espectrométrica infravermelha dos produtos da dissociação e nas experiências acompanhadas por medida de pressão (Fig. 1). A outra cela, com 22 cm de comprimento e diâmetro interno de 2 cm, comporta duas torneiras de teflon isolando o corpo principal da cela por intermédio de um "O ring". Uma dessas torneiras possibilitou a ligação do tubo central a um reservatório com a finalidade de armazenar uma amostra gasosa, que foi usada como padrão para a análise cromatográfica, resguardada do feixe do laser; a outra fica interposta entre a cela e a linha de vácuo (Fig. 2).

Uma vez irradiada a substância, o conteúdo armazenado no reservatório lateral era misturado aos produtos da dissociação - por um intervalo de 20 minutos - e em seguida efetuada a análise - dos mesmos.

Durante a conexão das celas na linha de vácuo foi utilizada graxa de silicone para alto vácuo, inerte em relação à amostra irradiada e aos produtos da dissociação, apenas na junta cônica 14/35.

As ligações entre as celas e a linha de vácuo foram as mais curtas possíveis, de modo a minimizar a perda dos produtos formados, tanto por diluição como por adsorção dos mesmos na linha, nos experimentos em que foi acompanhada a eficiência de dissociação.

FIGURA 1:

- 1 - Corpo da Cella
- 2 - Janelas de NaCl selando o tubo com o auxílio de um "O Ring"
- 3 - Junta 14/35 para conexão com a linha de vácuo

FIGURA 2

- 1 - Corpo da cela 22 cm de comp = 2 cm
- 2 - Janelas de NaCl selando o tubo com o auxílio de um "O Ring"
- 3 - Torneiras de teflon
- 4 - Reservatório para a amostra do padrão cromatográfico
- 5 - Junta 14/35 para conexão com a linha de vácuo

ção pelo aumento da pressão na cela. No restante dos experimentos, após a introdução dos reagentes na cela, a mesma era desconectada - da linha de vácuo, sendo irradiada e transferida, para a análise - dos produtos, a outro sistema de vácuo, ligado ao cromatógrafo de gás.

A inserção dos reagentes na cela de irradiação foi possível por intermédio de uma linha de vácuo metálica, de cobre, mantida por uma bomba mecânica rotativa e outra de difusão refrigerada a água, capaz de fornecer pressão mínima de cerca de 1×10^{-5} Torr e com uma velocidade de degaseamento inferior a 1mTorr/hora, após aquecimento. Por outro lado, os tubos contendo as amostras líquidas e gasosas foram conectados à linha de vácuo por meio de uniões "Cajon" providas de anéis de borracha ("O-Rings"), tendo sido degaseificada a amostra líquida, no início de cada experiência, pelo congelamento da mesma com nitrogênio líquido e bombeamento subsequente.

Uma fita de aquecimento envolvendo a linha de vácuo assegurou maior rapidez e eficiência na limpeza da mesma, acelerando a dessorção de impurezas das paredes.

As medidas de pressão foram feitas com um manômetro de capacitância MKS Baratron, da MKS Instruments, Inc., Burlington, MA, USA, empregado no intervalo até $10,000 \pm 0,001$ Torr, e com um manômetro tipo Bourdon, da Wallace e Tiernan, Belleville, NJ, USA, de 0,0 a $100,0 \pm 0,2$ Torr.

Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente de $24,5^{\circ}\text{C}$, sendo o laboratório termostatzado durante o verão em $24,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

O feixe do laser foi focalizado no centro da cela de irradiação por meio de uma lente convergente de telureto de cádmio,

de distância focal de 25,4 cm, sendo o valor da quantidade de energia por pulso incidente na cela medido logo após a lente. Tanto a lente como o suporte para a cela foram ajustados sobre um banco óptico. Por fim, o conjunto terminava com um anteparo de grafite, localizado após a cela, com a finalidade de interceptar o feixe do laser (Fig. 3).

A partir deste arranjo óptico a fluência medida no ponto focal foi de 10 J/cm^2 para uma quantidade de energia por pulso de 1 Joule. Tal medida foi obtida pelo registro da forma do feixe do laser num papel térmico, medindo-se a área do mesmo para uma determinada quantidade de energia por pulso.

O modo de oscilação transversal do laser, em que as experiências foram realizadas, foi o TEM_{70} , correspondendo o número 7 ao modo vertical de oscilação do laser na cavidade, o qual se reflete na estrutura do feixe, cuja seção transversal contém tantas regiões quantos forem os ventres das ondas estacionárias na cavidade; o número zero corresponde ao modo de oscilação horizontal fundamental do laser na cavidade, constituindo-se portanto em um feixe gaussiano nesta dimensão. Tal modo de oscilação foi obtido através do registro do feixe num papel térmico e posterior contagem do número de faixas horizontais correspondentes às regiões ventrais.

Quanto à identificação dos produtos, a análise espectrométrica infravermelha foi realizada num espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer modelo IR-180, Norwalk, USA, na região de 4000 a 600 cm^{-1} .

A identificação e dosagem dos produtos por cromatografia em fase gasosa foi realizada em um cromatógrafo de gás CG-20D, com um detector de condutividade térmica, da Instrumentos Científicos CG Ltda., São Paulo, SP, Brasil. Uma válvula de amostragem es-

89,0 cm 25,4 cm

FIGURA 3

Esquema do arranjo experimental

- 1 - Laser de CO_2
- 2 - Espelho refletor ajustado num ângulo de 45°
- 3 - Lente convergente de telureto de cádmio $f=25,4$ cm
- 4 - Cella que contém amostra gasosa a ser irradiada
- 5 - Anteparo de grafite

Obs.: O espelho, a lente e a cela estão montadas sobre um banco óptico ajustável

pecial, com um "loop" permitiu a introdução da amostra, diretamente da cela de irradiação, nas colunas cromatográficas, através de um sistema de vácuo mantido por uma bomba mecânica rotativa e de difusão adaptada ao sistema. Uma fita de aquecimento envolvendo o "loop" garantiu a dessorção rápida e eficiente de substâncias durante a limpeza, sendo a pressão do sistema medida por intermédio de um sensor tipo Pirani.

Na identificação dos produtos por cromatografia em fase gasosa foram empregadas as seguintes colunas: Porapak-S, Porapak-T, Apiezon L a 10%, Carbowax-20M e Peneira Molecular PM-13X. Na dosagem de CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ foi utilizada a coluna Porapak-S, tendo sido empregado CO₂ (Matheson, 99,9% de pureza) como padrão cromatográfico, enquanto que na dosagem de CH₃CHO e C₂H₅OH a coluna usada foi a Carbowax-20M e o propanol (Merck, grau espectroscópico) como padrão. No que concerne aos estudos dos sistemas éter/argônio e éter/O₂ a coluna usada foi a Peneira Molecular PM-13X na dosagem de CO e CH₄, pois nas outras colunas os tempos de retenção do CO e CH₄ coincidiram com os tempos de retenção do oxigênio e do argônio, respectivamente. Tanto o oxigênio como o argônio serviram, nesta dosagem, como padrões, por estarem em excesso na cela. Nestas experiências, o tempo de mistura entre a amostra e os gases foi fixado em 20 minutos, tempo após o qual as análises cromatográficas quantitativas indicaram a completa homogeneização da mistura.

O gás de arraste usado em todas as experiências com o cromatógrafo foi hélio, motivo pelo qual não foi possível realizar a dosagem de hidrogênio, por este apresentar uma diferença muito pequena no valor da condutividade térmica.

As colunas cromatográficas foram condicionadas a 200°C, no início de cada experiência, pelo período de duas horas, tendo si

do assegurada a ausência de impurezas que porventura prejudicassem as dosagens.

As áreas e as pressões das substâncias dosadas e do padrão foram relacionados pela seguinte expressão,

$$P_i = P_p \frac{A_{ic}}{A_p} \quad \text{onde,}$$

P_p : pressão do padrão;

P_i : pressão da substância i (a ser dosada);

A_p : área do padrão;

A_{ic} : área da substância i corrigida, isto é, $A_i \times$ fator de correção (f_i);

f_i : fator de correção, dado por $f_i = \frac{A_p}{A_i} \times \frac{P_i}{P_p}$,

onde o fator de correção é a relação entre as áreas do padrão utilizado e a amostra a ser dosada [54].

As áreas foram determinadas às vezes por triangulação, porém na maioria das experiências por um integrador eletrônico construído na oficina de eletrônica do Instituto de Química da USP.

Os reagentes gasosos foram da Matheson Gas Products, E. Rutherford, NJ, USA, sem purificação prévia no laboratório, enquanto que o éter dietílico, proveniente do laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química da USP, isento de alcoóis e aldeídos. Todos os reagentes foram analisados por cromatografia em fase gasosa para assegurar sua pureza.

6. Resultados e Discussão

6.1 Identificação dos produtos obtidos da irradiação do éter dietílico

A amostra de éter dietílico, 5,00 Torr, foi irradiada com a linha P(20) da banda $00^0_1-02^0_0$ do laser de CO_2 , a $1046,8 \text{ cm}^{-1}$, frequência esta que corresponde ao centro da banda de absorção do éter dietílico na faixa de trabalho do laser de CO_2 ($908 - 1092 \text{ cm}^{-1}$) [18,53]. O número de pulsos foi fixado em 200 e a quantidade de energia por pulso em 1,0 J.

Uma vez irradiada a amostra, foi realizada a identificação dos produtos por duas técnicas:

a) Espectroscopia no infravermelho:

A comparação do espectro infravermelho da amostra irradiada apresentou três bandas significativas como produtos da dissociação (Fig. 4), identificados pelas seguintes características:

a.1) Uma banda pequena a 1745 cm^{-1} de carbonila (C=O), proveniente de acetaldeído, cuja absorção é devida a vibrações de estiramento axial [55].

a.2) Uma banda fina e intensa em 948 cm^{-1} (lit. 949 cm^{-1}) correspondendo à vibração de deformação angular da molécula de C_2H_4 (etileno) como um todo, designada por $\nu_7(b_1u)$, cujo momento de dipolo oscila perpendicularmente ao eixo C=C e ao plano da molécula [55-57]. Este modo normal de vibração ν_7 da molécula pode ser representado como,

FIGURA 4

Em cima: espectro infravermelho do éter dietílico não irradiado
 Embaixo: espectro da amostra irradiada com os respectivos produtos
 de dissociação
 Resolução: 2 cm^{-1} (a 4000 cm^{-1})

a.3) Uma banda fina e de relativa intensidade em 728 cm^{-1} (lit. $729,1\text{ cm}^{-1}$) correspondendo a uma banda de absorção fundamental perpendicular de flexão C-H da molécula de C_2H_2 (acetileno) [55-58], caracterizada por ν_5 e representada como,

A presença dos produtos, C_2H_2 , C_2H_4 e CH_3CHO foi também confirmada por cromatografia em fase gasosa.

b) Cromatografia em fase gasosa:

Os produtos da dissociação da amostra de éter dietílico foram identificados por cromatografia em fase gasosa pela comparação dos tempos de retenção dos mesmos com os tempos de retenção de cada produto puro inserido na coluna cromatográfica, mantendo as mesmas condições experimentais. Foram utilizadas na identificação de cada produto, pelo menos, dois tipos de colunas, comprovando os mesmos como produtos da dissociação.

Assim, os produtos: hidrogênio, monóxido de carbono, metano, etileno, acetileno e etano foram identificados em colunas de Porapak-S, Porapak-T e Peneira Molecular PM-13X (figs. 5,6,7); acetaldeído e etanol foram identificados em colunas de Apiezon-L - 10% e Carbowax 20M (Figs. 8,9). A tabela 1 apresenta os tempos de retenção dos produtos identificados.

Foi observado, também, que a amostra de éter dietílico (4,90 Torr) quando irradiada com a linha P(20) e R(30) ($944,2$ e $982,1\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) com energia de $0,5\text{ J/pulso}$ e 200 pulsos, da banda 00^01-10^00 (a $10,6\text{ }\mu\text{m}$), apresentou os mesmos produtos de dissociação já detectados por cromatografia em fase gasosa, em coluna Porapak-S, excetuando-se somente o acetileno. Este produto

Tabela 1

Coluna de Porapak-T (50°C)

Fluxo do gás de arraste (He): 26,0 ml/min

<u>Produtos verificados</u>	<u>Tempo de retenção em segundos</u> <u>(T_R)</u>
CO	39,4
CH ₄	48,7
C ₂ H ₄	129,9
C ₂ H ₆	146,2

Coluna de Porapak-S (50°C)

Fluxo de gás de arraste (He): 25,5 ml/min

<u>Produtos verificados</u>	<u>T_R(seg)</u>
H ₂	37,1
CO	49,9
CH ₄	51,0
C ₂ H ₄	126,4
C ₂ H ₂	145,0
C ₂ H ₆	158,9

Coluna de 10% Apiezon-L (50°C)

Fluxo do gás de arraste (He): 31,3 ml/min

<u>Produto Verificado</u>	<u>T_R(seg)</u>
acetaldeído (CH_3CHO)	91,6

Coluna de Carbowax-20M (50°C)

Fluxo do gás de arraste (He): 25,0 ml/min

<u>Produtos verificados</u>	<u>T_R(seg)</u>
CH_3CHO	143,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	417,6

Coluna de Peneira Molecular-13X (35°C)

Fluxo do gás de arraste (He): 30 ml/min.

<u>Produtos verificados</u>	<u>T_R(seg)</u>
H_2	32,5
CH_4	254
CO	289

FIGURA 5

Produtos da dissociação da amostra de éter dietílico
Coluna - Porapak-S - 2,0 m, 1/8 - T= 50°C - He= 25,5 ml/min.

FIGURA 7

Produtos da dissociação da amostra do éter dietílico
Coluna - Peneira Molecular 13X, $T = 35^{\circ}C$ - He = 30 ml/min
Comp. 2,0 m - 1/8 de diâmetro

FIGURA 6

Produtos da dissociação da amostra de éter dietílico
Coluna - Porapak-T - 1,8 m, 1/8, $T = 50^{\circ}C$, He = 26,0 ml/min

FIGURA 8

Produtos da dissociação da amostra de éter dietílico

Coluna - Apiezon-L 10% - 5,0 m, 1/8 - T= 50°C - He= 31,3 ml/min

1 - Acetaldeído

2 - Etanol

3 - Éter dietílico remanescente da irradiação

FIGURA 9

Produtos da dissociação da amostra de éter dietílico

Coluna - Carbowax 20 M, 10% em Chr WHP - 3,0,

1/8 - T= 50°C - He= 25,0 ml/min

1 - Éter dietílico remanescente da irradiação

2 - Acetaldeído

3 - Álcool etílico

também não foi observado no trabalho de Hofmann, Klöpffer e Schäfer [47], quando da irradiação do éter n-butil vinílico, apresentando portanto as amostras uma dependência na distribuição dos produtos de dissociação com o comprimento de onda emitido pelo laser, isto é, o acetileno somente foi observado na amostra irradiada a $9,6\text{ }\mu\text{m}$. este resultado não justifica um processo de dissociação seletivo, desde que o acetileno pode ser formado pela dissociação secundária de algum produto oriundo da dissociação inicial do éter dietílico. Tal produto pode ser estável ou instável ou mesmo ser excitado internamente, porém deve apresentar uma diferença de absorção a $9,6\text{ }\mu\text{m}$ e a $10,6\text{ }\mu\text{m}$ em nosso caso, o que explicaria o fato observado. Um forte candidato é o etileno, o que será discutido posteriormente.

6.2 Estudo da dependência do rendimento da dissociação

Após a identificação dos produtos foi estudada a dependência do rendimento da dissociação com relação a algumas variáveis experimentais, que foram: a) pressão inicial de éter dietílico, b) energia por pulso do laser e c) comprimento de onda da irradiação.

Nesta primeira parte do estudo foi observado o rendimento global dos produtos (eficiência de dissociação) e a medida experimental usada para seguir este processo foi o aumento de pressão na cela de irradiação, por ser o parâmetro mais fácil de ser medido neste caso. O tipo de cela usado nestes experimentos está ilustrado na figura 1 .

6.2.a) Estudo do rendimento da dissociação relacionada com a pressão inicial de éter dietílico

Neste estudo foi observada a variação da pressão inicial do éter dietílico em função do número de pulsos previamente determinado numa variação de 50 até completar o número de 200. A quantidade de energia de 0,8 J/pulso e a linha de emissão P(20) a 9,6 μm foram os parâmetros fixos utilizados na experiência. A ta bela 2 contém os dados obtidos.

De imediato é comprovado um aumento da eficiência de dissociação em relação a um valor inicial de pressão do éter crescente. Entretanto a porcentagem de dissociação obtida a uma pres ção inicial de éter de 1,00 Torr para 50 e 200 pulsos foi, 13% e 27% respectivamente, que comparada à porcentagem obtida quando da irradiação de 3,00 Torr (11,3% e 28%), 5,00 Torr (13,6% e 33,2%), e 8,00 Torr (14,6 % e 35,8%) de éter dietílico não apresenta uma variação muito significativa, talvez devido à desativação das moléculas de éter excitadas pelo laser, pois com um aumento da pres ção inicial no sistema o número de colisões por unidade de tempo que ocorrem passa a ser bastante significativo, principalmente a uma pressão acima de 10,00 Torr.

Uma estimativa da frequência de colisões neste siste ma pode ser calculada através da fórmula:

$$Z = 4 \sigma^2 (\pi RT/M)^{\frac{1}{2}}, [59].$$

Para um diâmetro de colisão médio, $\sigma = 0,75\text{nm}$, $R = 8,31 \times 10^7 \text{ erg/}$ $/\text{grau mol}$, $T = 298 \text{ K}$ e $M = 74$, o número de colisões calculado foi de $0,024 \text{ Torr}^{-1} \text{ ns}^{-1}$. Sendo o pulso do laser da ordem de 40ns - (largura a meia altura) e a pressão de éter na maioria das experiências de 5,00 Torr, o número de colisões durante o pico inicial do pulso é de aproximadamente 5. Portanto, durante cada pulso

Tabela 2

Pressão inicial de éter (Torr)	Pressão em Torr. (média) após irradiar			
	50	100	150	200 pulsos
0,50	0,57	0,63	0,69	0,73
1,00	1,13	1,17	1,23	1,27
2,00	2,23	2,38	2,48	2,56
3,00	3,34	3,54	3,70	3,84
4,00	4,44	4,71	4,95	5,10
5,00	5,68	6,10	6,41	6,66
6,00	6,92	7,43	7,83	8,12
7,00	8,30	8,66	9,10	9,43
8,00	9,17	9,90	10,45	10,86
9,00	10,30	11,04	————	————

do laser existe a probabilidade de ocorrerem de zero a cinco colisões.

6.2.b) Estudo em função da quantidade de energia do laser.

Nesta experiência foi verificada a eficiência de dissociação, em intervalos de 50 pulsos perfazendo um total de 200, a uma pressão inicial fixa de éter dietílico de 3,00 Torr, variando a quantidade de energia por pulso. a linha de emissão do laser - foi P(20) a $9,6\text{ }\mu\text{m}$. Os resultados são apresentados na tabela 3.

Neste caso a quantidade de energia incidente na amostra tem grande influência no processo de dissociação da molécula - de éter dietílico. Tanto a intensidade como a fluência foram alteradas, porém a largura do pulso foi mantida constante durante o transcorrer da experiência.

6.2.c) Dependência do rendimento da dissociação com relação ao comprimento de onda da irradiação

Neste estudo, a amostra de éter dietílico (3,00 Torr) foi irradiada com os comprimentos de onda correspondentes às linhas da banda do laser de CO_2 , centrada em $9,6\text{ }\mu\text{m}$, tendo sido acompanhado o número de pulsos necessários para atingir uma variação - de pressão determinada, 0,5 Torr, com uma quantidade de energia - por pulso constante (1,0 J).

Tal rendimento seguiu aproximadamente o perfil do espectro de absorção infravermelho da amostra de éter não irradiada, indicação de um provável processo de absorção ressonante (Fig. 10). Os dados apresentados na tabela 4 representam a média de quatro experimentos no mínimo.

Uma análise geral deste resultado indica uma ausência de seletividade no processo de absorção, pois o rendimento é prati

Tabela 3

Quantidade de energia por pulso (J)	Pressão em Torr. (média) após irradiar			
	50	100	150	200 pulsos
1,0	3,47	3,74	3,96	4,10
0,9	3,37	3,62	3,87	3,94
0,8	3,40	3,65	3,84	3,97
0,7	3,34	3,56	3,71	3,86
0,6	3,23	3,40	3,51	3,67
0,5	3,13	3,26	3,37	3,47
0,4	3,09	3,13	3,20	3,26
0,3	3,03	3,07	3,10	3,11
0,2	3,01	3,01	3,03	3,05

Tabela 4

Linha Rotacional	Comprimento de onda (μm)	Média do número de pulsos
P(12)	9,488	51
P(14)	9,504	47
P(16)	9,519	44
P(18)	9,536	51
P(20)	9,552	55
P(22)	9,569	58
P(24)	9,586	63
P(26)	9,603	64
R (8)	9,342	44
R(10)	9,329	37
R(12)	9,317	36
R(14)	9,305	38
R(16)	9,293	41
R(18)	9,282	42
R(20)	9,271	42
R(22)	9,260	43

FIGURA 10

Rendimento da dissociação com o comprimento de
onda do laser

Em cima: "Rendimento " em função do número de
onda da radiação

Embaixo: Espectro infravermelho do éter
dietílico

camente o mesmo quer se trabalhe no ramo R ou P da mesma banda de transição do laser. Contudo é necessário levar em consideração a elevada quantidade de graus de liberdade vibracionais que a molécula de éter apresenta favorecendo provavelmente este tipo de comportamento.

Experimentos semelhantes foram realizados com a molécula de SF_6 [60], evidenciando que com o aumento da intensidade - (W/cm^2) do laser o processo ressonante pode ser mascarado devido ao alargamento por potência [61]. Por sua vez, o máximo de dissociação depende essencialmente da pressão, sendo deslocado para a região de comprimento de onda maior com o aumento da mesma [61]. Certamente o número de colisões contribui para o mascaramento do processo de absorção de fótons por parte da amostra, deslocando o máximo de curva de dissociação para a região de comprimento de onda maior, onde a seção de choque da absorção multifotônica é maior.

Entretanto, mesmo trabalhando com 3,00 Torr de éter dietílico e sem verificar para qual valor da quantidade de energia do laser um processo de absorção de fótons ocorreria de forma mais eficiente, foi observada uma razoável semelhança entre o espectro de absorção linear e a dependência do número de fótons - absorvidas pela amostra.

6 2.d) Cinética de decomposição do éter dietílico

Com o intuito de obter mais uma evidência para o processo de dissociação do éter dietílico, foi realizado um tratamento cinético da decomposição da amostra, tendo sido observada a variação da pressão do éter remanescente em função do número de pulsos. Os valores obtidos e as condições experimentais estão registrados na tabela 5, enquanto que na figura 11 está o gráfico logarítmico correspondente. O comportamento observado é linear até - 45 pulsos, exibindo no início da irradiação um processo de primei

Tabela 5

Quantidade de energia por pulso: 1,0 J

Linha P(20) a 9,6 μm

Pressão inicial de éter: 3,04 Torr

nº de pulsos	Pressão total de éter e produtos	Pressão do éter remanescente
--------------	-------------------------------------	---------------------------------

0	3,04	3,04
15	3,25	2,83
30	3,46	2,62
45	3,60	2,48
60	3,71	2,37
75	3,82	2,26
90	3,91	2,17
105	4,00	2,08
120	4,06	2,02
135	4,11	1,97
150	4,17	1,91
165	4,23	1,85
180	4,29	1,79
195	4,34	1,74
210	4,38	1,70
225	4,42	1,66

FIGURA 11

Cinética da decomposição do éter dietílico
Logarítmo da pressão residual de éter em
função do número de pulsos do laser

ra ordem global.

Um outro tratamento numérico foi tentado através das supostas vias de decomposição, semelhante ao realizado por Leite [62] em sua tese de doutoramento.

Admitindo as seguintes vias de decomposição para o éter dietílico:

onde P_0 = pressão inicial de éter

P_t = pressão total no tempo t ,

segue-se que:

$$P_t = (P_0 - x) + (P_0 - y) + 2x + 2y = 2P_0 + x + y$$

com $y = \frac{x}{3}$ (para $P_0 = 3,00$ ou $P_0 = 5,00$ Torr),

$$P_t = 2P_0 + x + \frac{x}{3} = 2P_0 + \frac{4}{3}x \quad \Longrightarrow \quad x = \frac{3P_t - 6P_0}{4} \quad ;$$

Portanto a pressão de éter no tempo t será:

$$P_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = P_0 - x - y = P_0 - x - \frac{x}{3} = 3P_0 - P_t \quad ,$$

$$P_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = 3P_0 - P_t \quad .$$

Diferenciando com relação a t ,

$$\frac{dP_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}}}{dt} = -kP_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} \quad , \quad (k = k_1 + k_2) \quad ;$$

$$\frac{dP_{(C_2H_5)_2O}}{P_{(C_2H_5)_2O}} = -kdt, \text{ que integrando fornece}$$

$$\ln P_{(C_2H_5)_2O} = \ln P_0 - kt.$$

Uma vez que todos os pulsos têm a mesma duração, o número destes pode substituir o tempo t na fórmula acima. O comportamento de $\ln P_{(C_2H_5)_2O}$ em função de s (nº de pulsos) calculado desta maneira apresentou uma linearidade que foi obedecida até os primeiros 45 pulsos do laser, concordando com o apresentado no tratamento anterior.

Um outro método para a verificação da decomposição do reagente foi apresentado por Kramer [63], e Keefer, Allen Jr. e Person [64], onde foi proposta uma equação análoga a uma equação cinética para a obtenção da possível ordem de decomposição da amostra irradiada, partindo da diferencial que relaciona o desaparecimento do reagente em função do número de pulsos (s),

$$\frac{-d P_{amostra}}{ds} \propto (P_{amostra})^n.$$

Integrando resulta:

$$\frac{1}{[P_{amostra}]^{n-1}} - \frac{1}{[P_{amostra}]_0^{n-1}} \propto (n-1)s.$$

O gráfico $\frac{1}{(P_{amostra})^{n-1}}$ em função de s deve ser uma reta; portanto

por tentativas é determinado $n-1$, de modo que o gráfico $1/(P_{amostra})^{n-1}$ em função de s seja linear.

Utilizando os dados da tabela 5, o valor de n calculado para o experimento com a molécula de éter dietílico foi de 0,92. Assim, neste caso, para os primeiros 60 pulsos do laser foi verificado que a decomposição do éter segue quase uma dissociação de primeira ordem global, corroborando os resultados dos dois modelos cinéticos utilizados previamente.

6.2.e) Verificação da lei de Beer-Lambert

Outro experimento realizado foi a verificação da obediência à lei de Beer-Lambert para este provável processo de absorção ressonante, mesmo sabendo que a absorção multifotônica apresenta uma fenomenologia complexa que não segue geralmente esta lei [65,66]. Na figura 12, está representado o comportamento do sistema na absorção da energia do laser, para pressões de éter inferiores a 30,0 Torr. As condições experimentais com relação à parte óptica foram idênticas aos estudos anteriores, com o feixe focalizado, pois foi observado que irradiando a amostra sem focalização do mesmo não ocorria a dissociação do éter, mesmo trabalhando a uma quantidade de energia de 1,2 J/pulso. O valor do coeficiente de absorção foi idêntico nas duas janelas de NaCl e a quantidade de energia transmitida - com a presença de amostra na cela continuava a mesma, após 200 pulsos, dentro de um erro experimental de 1%.

6.3. Estudo da variação do rendimento individual dos produtos

Uma vez realizadas as experiências acompanhando a eficiência de dissociação (rendimento global) pela variação da pressão - no sistema, foi analisada a variação do rendimento individual dos produtos provenientes da dissociação da amostra de éter, por análise

FIGURA 12

Absorbância da amostra de éter dietílico
em função da pressão

se cromatográfica quantitativa em fase gasosa.

Estas experiências visavam estudar a variação destes rendimentos com os seguintes parâmetros experimentais:

- a) quantidade de energia por pulso e
- b) pressão inicial da amostra de éter dietílico.

6.3.a) Variação do rendimento individual dos produtos em função da quantidade de energia por pulso

Neste estudo foi observada a influência da intensidade e da fluência na formação dos produtos, pois ambos estes parâmetros estão relacionados com a quantidade de energia por pulso proveniente do laser. Nas figuras 13 e 14 estão representados os comportamentos destes rendimentos e os dados experimentais na tabela 6.

Dentre os produtos apresentados, o etano segue um comportamento linear crescente somente a energias inferiores a 0,6 J/pulso, tendendo acima de tal valor a apresentar um rendimento quase que constante.

Dentre as hipóteses para explicar o processo de dissociação é conhecida a importância da intensidade, já que ocorre uma competição entre a velocidade de bombeamento ao quase-contínuo ou até mesmo ao contínuo com as colisões moleculares causando relaxação rotacional e vibracional [12], contribuindo a fluência para que seja alcançado o limite de dissociação onde novamente a intensidade é importante, já que a quantidade de energia acima do limite de dissociação vai depender da relação entre a cinética de decomposição e a velocidade de bombeamento [28]. Contudo, não é possível se saber a partir de que valor para a intensidade o processo é favorecido, assim como para que valores de fluência a molécula passa do quase-contínuo ao limite de dissociação, com os dados ex-

Tabela 6

Pressão de éter dietílico: 5,00 Torr,

Linha P(20) a 9,6 μm ,

número de pulsos: 200.

Quantidade de energia por pulso (J)	Pressão dos Produtos/Pressão inicial de éter dietílico					
	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ OH
0,2	0,0097	0,0071	0,0217	—	0,0122	—
0,4	0,414	0,0440	0,0912	—	0,0351	0,0143
0,6	0,0764	0,0741	0,1421	—	0,0512	0,0237
0,8	0,1101	0,0978	0,1764	0,0085	0,0597	0,0285
1,0	0,1383	0,1231	0,2114	0,0174	0,0663	—

FIGURA 13

Rendimento dos produtos da dissociação do éter dietílico em função da quantidade de energia por pulso

FIGURA 14

Rendimento dos produtos da dissociação em função
da quantidade de energia por pulso.

perimentais que possuímos. No entanto, deve existir um limite inferior para o qual o processo se inicie e outro superior de modo a não ocorrer mais um rendimento crescente e sim constante. Isto não foi observado e talvez esteja fora do intervalo de energias - empregado neste estudo.

Em contraposição ao processo de absorção multifotônica ressonante existe o processo colisional, que não pode ser considerado totalmente pois tanto CO , CH_4 e C_2H_2 como C_2H_6 são produtos que podem ser formados por reações de decomposição térmica, bem como por processos de recombinação radicalar. Assim, o decréscimo na curva do rendimento do etano deve estar relacionado com uma dificuldade progressiva de recombinação dos radicais $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Se a amostra é irradiada com uma quantidade de energia maior, isto deverá estar favorecendo, no caso do etano, um outro processo e consequentemente um outro produto, como por exemplo, o metano, onde um radical $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ formado com maior energia cinética pode sair da região focal mais rapidamente e abstrair um hidrogênio de qualquer espécie hidrogenada.

Quanto ao acetileno, foi verificado que o seu rendimento foi dependente da quantidade de energia por pulso com que a amostra de éter foi irradiada. Somente para valores de energia - acima de 0,8 J/pulso o rendimento de acetileno foi significativo. Abaixo de tal valor a quantidade de acetileno formada foi muito pequena, de modo que nos cromatogramas realizados a área de C_2H_6 encobriu quase que totalmente a área correspondente ao C_2H_2 , já que estas substâncias apresentam tempos de retenção muito próximos. Isto pode evidenciar, talvez, que o acetileno não seja originado da decomposição do éter dietílico, mas sim da decomposição de algum dos produtos primários formados, por exemplo a partir da

decomposição do etileno (colisional) característica de elevadas - temperaturas, pois na fotólise infravermelha do mesmo a conversão em H_2 e C_2H_2 é inferior a 10% [67]. Tal temperatura vibracional pode ser obtida, por exemplo, da transferência de energia vibracional de qualquer molécula excitada pelo laser colidindo com as moléculas de etileno formadas no sistema ou bombeamento do mesmo durante a cauda do pulso do laser de CO_2 .

6.3.b) Variação do rendimento individual dos produtos em função da pressão de éter dietílico

A verificação dos comportamentos individuais dos produtos em função da pressão inicial de éter dietílico irradiada - permitiu uma avaliação com respeito à natureza dos processos de formação de alguns dos produtos da dissociação, sendo este estudo complementar à experiência anterior. Os resultados estão mostrados na tabela 7.

Os tipos de curvas semelhantes para CO e CH_4 (fato observado também no estudo anterior) indicam, provavelmente, um mecanismo de formação de mesma natureza para estes produtos. Este comportamento pode estar relacionado a um processo térmico. O aumento crescente destes produtos com o aumento da pressão de éter evidencia um processo colisional, já que neste caso a quantidade de energia por pulso é constante (Fig. 15).

O etano, por sua vez, apresenta um comportamento linear decrescente em função de um aumento da pressão de éter irradiado. Considerando que a formação do etano deve ocorrer, de maneira significativa, a partir de radicais $\dot{C}H_3$, o comportamento de crescente seria um indício de que estes radicais estejam reagindo para formar outro produto, em detrimento da formação de etano, com

Tabela 7

Quantidade de energia por pulso: 1,0 J.,
 Linha P(20) a 9,6 μm ;
 número de pulsos: 200.

Pressão de éter dietílico (Torr)	Pressão dos produtos/Pressão inicial de éter dietílico					
	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ OH
1,00	0,0633	0,0372	0,1581	—	0,0846	—
2,00	0,0647	0,0735	0,2095	—	0,0824	—
3,00	0,0934	0,0897	0,2045	0,0174	0,0733	—
4,00	0,1174	0,1065	0,2117	—	0,0682	0,0401
5,00	0,1329	0,1162	0,2083	0,0196	0,0660	0,0376
6,00	0,1488	0,1304	0,2243	—	0,0660	0,0556
7,00	0,1525	0,1322	0,2118	0,0388	0,0589	0,0332
8,00	0,1753	0,1455	0,2210	—	0,0620	0,0327
9,00	0,1667	0,1393	0,2203	0,0346	0,0648	0,0305
10,00	0,1692	0,1426	0,2208	—	0,0552	—

FIGURA 15

Rendimento dos produtos da dissociação do éter dietílico em função da pressão

o aumento do número de colisões por unidade de tempo, favorecendo reações radiculares outras que não a recombinação $2\dot{\text{C}}\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$.

Ao mesmo tempo, o etileno apresentou um comportamento linear e praticamente constante em função da pressão da amostra - de éter, o que contrasta com os demais produtos observados. Esse comportamento pode estar ligado a uma possível via de dissociação particular: a dissociação unimolecular do éter, originando o etileno e etanol. Entretanto, o rendimento de etanol foi linear mas decrescente, enquanto que o acetaldeído também apresentou um rendimento decrescente a partir de pressões de éter acima de 5,00 Torr. Uma vez que aumentando a pressão da amostra deve aumentar a frequência de colisões, o declínio do rendimento do etanol pode estar relacionado com a dissociação do mesmo, contribuindo para a formação de H_2 , CO , CH_4 e mesmo CH_3CHO , tratando-se de uma decomposição térmica, verificada também por Barnard e Hughes [68] na pirólise do etanol. Mais ainda, segundo o trabalho de Leite [62], o etanol sofre decomposição por absorção multifotônica nas condições em que a amostra de éter foi irradiada nestes estudos, o mecanismo proposto para a dissociação do mesmo foi o seguinte:

sendo que elevadas pressões e intensidades favorecem a formação - de H_2 , CO e CH_4 , por meio de um canal de reação de energia maior (colisional) que a decomposição unimolecular em C_2H_4 e H_2O . Assim, o etanol formado pode estar sendo por sua vez irradiado e decomposto.

De maneira geral um processo térmico deve estar pre-

dominando sobre o processo de absorção multifotônica no caso do etanol formado neste estudo, de modo a se explicar o decréscimo - do rendimento de etanol e o aumento do rendimento de CH_4 e CO no estudo em função da pressão de éter dietílico irradiado.

O mesmo deve ocorrer com o acetaldeído, o qual se decompõe em CO e CH_4 , envolvendo colisões ou reações de radicais livres [69]. Laidler [39] verificou que a temperaturas em torno de 600°C o acetaldeído se decompõe em CH_4 e CO . Tal temperatura vibracional, em nossas condições experimentais, é seguramente obtida na região focal durante o processo de irradiação da amostra, de forma que uma fração de acetaldeído formado da decomposição do éter tem possivelmente energia interna suficiente para se dissociar em CO e CH_4 , sendo uma provável explicação para o rendimento crescente obtido no estudo em função da pressão da amostra para estes produtos. Por outro lado, foi observado que o processo de dissociação de acetaldeído pela irradiação da linha $\text{P}(20)$ a $9,6\text{ }\mu\text{m}$ é ineficiente [70], esperando-se uma mínima dissociação deste produto por absorção multifotônica nas nossas condições experimentais, já que os experimentos envolveram irradiações com 200 pulsos.

O comportamento observado para o acetileno, crescente com o aumento da pressão inicial de éter sugere, que o mesmo se origina de um processo colisional. Neste caso o aumento da pressão do sistema favorece um maior número de colisões por unidade de tempo, de modo que o etileno formado da dissociação do éter adquire energia para se decompor em H_2 e C_2H_2 , por transferência de energia vibracional, colidindo com as moléculas de éter excitadas pelo laser. No entanto, deve ser considerado também que o etileno formado é bombeado durante a cauda do pulso do laser de CO_2 [71], podendo ser decomposto posteriormente de forma a contribuir

para a formação de C_2H_2 , embora com um rendimento relativamente baixo, conforme observado, também, na referência 67.

6.4 Estudos com adição de gases inertes

6.4.1. Influência de um gás inerte no rendimento dos produtos de uma reação fotoquímica

A adição de um gás inerte a um reagente que absorve luz infravermelha eleva a capacidade calorífica da fase gasosa de modo a reduzir a magnitude do salto de temperatura produzido por uma determinada energia absoluta [18]. Devido à dependência exponencial da velocidade de reação com $1/T$, tal adição deve acarretar um decréscimo na conversão de produtos de qualquer reação térmica. Uma vez conhecendo os parâmetros de ativação, a magnitude do decréscimo da velocidade térmica pode ser prevista.

Se por um lado a adição de um gás inerte acarreta uma diminuição no rendimento de uma reação fotoquímica em decorrência - de relaxação $V-T/R$ [30,63,72-81], por outro lado, a adição de um gás inerte à amostra a ser irradiada pode elevar o rendimento da reação [82,83].

Os parâmetros controláveis com relação ao laser são: intensidade [12], baixa fluência (supressão [84]) ou elevada fluência (relaxação rotacional resultando em repopulação dos níveis da molécula de modo a prosseguir no processo de absorção [85]) e a forma do pulso do laser (quanto mais longo o pulso do laser maior a probabilidade de ocorrer desativação por colisões a uma pressão de gás inerte constante). Todos estes fatores podem influir, ora elevando ora diminuindo o rendimento de certas reações fotoquímicas que contenham gás inerte no sistema [12,83-87].

Nestes sistemas o efeito colisional é preponderante. Co

lisões entre moléculas excitadas com outras não excitadas podem ser classificadas em dois tipos: transferência de energia de uma molécula excitada a outra não excitada (ou vice-versa) ou distribuição da energia de excitação entre os diversos modos internos da molécula - excitada (transferência de energia V-V). Como a energia interna de uma molécula devido à sua interação com o campo de radiação é acumulada num determinado modo para pequena energia total absorvida, a redistribuição desta mesma energia a outros modos deve influenciar a probabilidade da molécula se dissociar e de promover reações químicas [88]. Portanto, aparte o controle do processo de difusão e do processo térmico, são esperados a partir de colisões entre moléculas de gases inertes e da espécie absorvente, relaxação rotacional, defasagem do processo de absorção coerente e uma redistribuição ou supressão da energia vibracional [83].

6.4.2 - Experimentos com éter dietílico e gases inertes

No que toca ao éter dietílico, foi realizada a irradiação da mesma em presença de argônio, hidrogênio, hélio, neônio e - óxido nitroso, verificando-se quantitativamente a variação do rendimento dos produtos por cromatografia em fase gasosa. Um estudo mais rigoroso foi realizado com argônio, variando a pressão do mesmo para uma pressão constante de éter, conforme apresentado na tabela 8.

Quando da irradiação da amostra de éter em mistura com pressões de argônio variando de zero a 3,00 Torr, o rendimento dos produtos não foi significativamente afetado, porém a pressões de argônio de 5,00 a 60,0 Torr ocorreu um decréscimo marcante nos mesmos (Fig. 16).

De um modo geral, o argônio agiu como um desativador - das moléculas de éter dietílico excitadas pelo laser, o que explica os rendimentos absolutos inferiores obtidos em todos os experimen-

Potência (J/p)	Pressão de Argônio (Torr)	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH
0,5	0,00	(*)	0,0448	0,1005	0,0305	—	—
0,5	1,00	—	0,0666	0,1244	0,0399	—	—
0,5	2,00	—	0,0483	0,0945	0,0309	—	—
0,5	3,00	—	0,0575	0,1080	0,0329	—	—
0,6	5,00	0,0260	0,0194	0,1241	0,0466	0,0202	0,0168
0,6	20,0	0,0505	0,0485	0,1084	0,0404	0,0192	0,0167
0,6	40,0	0,0782	0,0554	0,0954	0,0308	0,0183	0,0122
0,6	60,0	0,1118	0,0875	0,0954	0,0293	0,0163	0,0111
0,6	0,00(**)	0,0764	0,0741	0,1421	0,0512	0,0237	0,0248

(*) O argônio apresenta mesmo tempo de retenção (Porapak-S).

(**) Valores obtidos do estudo em função da potência.

Linha P(20) a 9,6 μm.

FIGURA 16

Influência de um gás inerte (argônio) no rendimento dos produtos da dissociação do éter dietílico

tos, quando comparados aos da irradiação do éter puro, apesar de os rendimentos relativos se comportarem de maneira bem diversa. Neste sistema a transferência de energia V-T, R durante colisões entre as moléculas de éter excitadas com moléculas de argônio deve predominar.

O decréscimo do rendimento de etileno, etanol, acetaldeído e etano pode ser explicado pelo que foi mencionado. Isto poderia sugerir, talvez, a existência de duas vias de dissociação unimolecular do éter dietílico: a dissociação em etileno e etanol e a outra, acetaldeído e etano. É certo que a primeira via deve predominar, visto que o rendimento do etileno é significativamente maior em relação aos outros produtos. A segunda via (formação de etano) - ocorre quase com certeza por via radicalar (recombinação de $2\dot{\text{C}}\text{H}_3$), e o comportamento apresentado estaria relacionado com a dificuldade de colisão entre dois radicais $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, pela diluição, favorecendo a formação de CH_4 por colisão com qualquer molécula hidrogenada, conforme já discutido anteriormente. Laidler[39] verificou que o etano se decompõe em etileno e hidrogênio a temperaturas próximas de 600°C . Este processo seria viável, caso o rendimento de etileno não fosse decrescente em função da pressão de argônio, pois certamente temperaturas vibracionais superiores a esta são obtidas na região focal [18].

Quanto ao rendimento crescente do CO e CH_4 com o aumento da pressão de argônio, está relacionado, provavelmente, ao comportamento decrescente do etanol e acetaldeído envolvidos em processos colisionais de dissociação, originando H_2 , CO e CH_4 .

Na Tabela 9, por sua vez, estão os dados referentes aos estudos dos sistemas éter/ H_2 , He, Ne e N_2O .

Foi observado que para o sistema éter/gases nobres, He e

Tabela 9

Gás misturado (Torr)	Potência (J/p)	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH
He							
5,00	0,6	0,0508	0,0474	0,0979	0,0346	—	—
20,00	0,6	0,0333	0,0269	0,0643	0,0263	—	—
Ne							
20,00	0,6	0,0927	0,0650	0,1078	0,0361	—	—
NO							
26,5	0,6	(**)	0,0918	0,1003	0,0229	—	—
H ₂							
20,0	0,6	0,0622	0,0427	0,0708	0,0254	—	—
N ₂ O							
20,0	0,6	0,0190	0,0193	0,0658	0,0192	0,0151	0,0135
nenhum gás misturado (*)	0,6	0,0764	0,0741	0,1421	0,0512	0,0237	0,0248

(*) Valor obtido do estudo em função da potência.

(**) O tempo de retenção do NO é igual ao de CO.

Linha P(20) a 9,

Ne, o rendimento dos produtos foi menor, comparado com os valores de referência (éter puro), somente o CO na mistura éter/Ne destoa desta afirmação. O baixo rendimento dos produtos deve estar relacionado, também, com a desativação de moléculas de éter excitadas pelo laser, por transferência de energia V-T, do mesmo modo que no estudo do sistema éter/argônio. O mesmo foi verificado para o sistema éter/H₂, aonde nem mesmo foi observado um aumento no rendimento de C₂H₆ o que seria esperado, caso a reação

ocorresse de maneira significativa.

A tentativa de irradiar o éter misturado com N₂O, foi a de observar um possível processo de combustão, pois o óxido nítrico é um comburente conhecido [89]. Nada ocorreu a tais pressões, a não ser um valor inferior no rendimento dos produtos de dissociação do éter, como no experimento com os gases nobres. Nem mesmo um novo produto foi detectado como no estudo da reação entre átomos de boro em presença de óxido nítrico [90].

6.5 - Estudos em misturas de éter dietílico com óxido nítrico

6.5.1 - A ação de captadores de radicais livres

O estudo da ação de captadores de radicais livres no processo de formação dos produtos de uma reação química em fase gasosa auxilia a proposição do mecanismo da mesma. Os métodos utilizados para tais estudos são diversos, incluindo a detecção de radicais livres pelo estudo espectroscópicos dos estados excitados dos radicais [3], assim como análise dos produtos finais ob

servando reação dos radicais formados com o captador ou a inibição da cinética de formação dos produtos detectados [67,91-94].

Nem sempre a adição de captadores inibe uma reação dependendo da reatividade dos radicais formados como é o caso do sistema $\text{CH}_3\text{OCH}_3/\text{NO}$ ou propileno [95], ou no estudo da eficiência da reação de decomposição do etanol no processo de absorção multifotônica do sistema $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{NO}$, apresentando um aumento da eficiência global da reação até pressões de 3,00 Torr de NO, decaindo a pressões mais elevadas deste último [62].

6.5.2 - Irradiação de amostras éter/NO

No estudo da irradiação do sistema éter/NO, foi verificado um aumento do rendimento de CH_4 em detrimento de um menor valor para C_2H_6 , de acordo com os resultados da tabela 10. As condições experimentais foram as seguintes:

Pressão de éter dietílico: 5,00 Torr

Número de pulsos: 200

Quantidade de energia por pulso: 0,6 J

Linha do laser: P(20) a 9,6 μm

Coluna cromatográfica: Porapak-S (35°C)

Este resultado não permite uma conclusão objetiva, principalmente por não ter sido detectado por cromatografia em fase gasosa a formação de HNO e nem tão pouco CH_3NO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$, HCN ou CH_3CN , produtos observados na pirólise inibida por NO do próprio éter dietílico [38,40]. Uma explicação seria a de que na região focal- onde provavelmente todo o processo acontece- deve ocorrer - uma rápida recombinação dos radicais formados, através de reações com energia de ativação muito próxima de zero, fato este que torna praticamente ineficiente a ação de captadores de radicais livres.

Tabela 10

Pressão de NO (Torr)	Pressão dos Produtos/Pressão inicial de éter dietílico			
	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
26,5	(*)	0,0918	0,1003	0,0229
Éter puro (Torr)				
5,00	0,0764	0,0741	0,1421	0,0512

(*) Apresenta mesmo tempo de retenção que o NO.

Uma solução seria a de irradiar uma pequena quantidade de éter - ($< 1,00$ Torr) em excesso de NO. Contudo, a sensibilidade da aparelhagem na detecção dos produtos finais foi o fator limitante em nosso trabalho.

A ineficiência do NO como captador de radicais livres, foi verificada também na referência 63, com relação ao radical $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, em que reações deste radical competem com a rápida reação de recombinação, levando à formação de C_2H_6 . Todavia, o rendimento superior de CH_4 , no sistema éter/NO, deve estar relacionado também com a eficiência de colisão dos radicais $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ formados com uma molécula hidrogenada qualquer, de modo a hidrogenar o radical ao invés de permitir recombinação do mesmo, como citado no caso acima [63].

6.6 - Estudo do sistema éter/oxigênio

6.6.1 - Combustões

Os estudos de queimas de compostos outros que não pequenos hidrocarbonetos, têm contribuído muito pouco para o enriquecimento deste tema, provavelmente devido aos complexos mecanismos que envolvem a combustão destes sistemas. O estudo do sistema - éter/ O_2 não foge à regra. Porém, é de se esperar que ele deva se comportar de maneira semelhante às reações de oxidação dos hidrocarbonetos maiores que o metano estudados até o momento [96,97].

A formação de radicais livres, pelo craqueamento térmico dos compostos orgânicos, certamente contribui para as etapas de iniciação de uma reação de combustão, gerando material altamente reativo para sustentar o processo. Contudo é aceito que a combustão se inicia pela reação

cujas endotermicidade está em torno de 40 a 50 kcal/mol [98]. Desde

que o oxigênio, por si só, é considerado um di-radical livre e estando em abundância nos processos de combustão, ele reage com vários dos radicais formados, produzindo espécies instáveis que se decompõem promovendo material reativo:

O processo em cadeia pode terminar por recombinação dos vários radicais formados ou desativação nas paredes. Certamente, em alguns dos produtos resultantes que apresentem uma ligação fraca esta poderá ser rompida, mesmo a temperaturas relativamente baixas, como por exemplo as reações:

que apresentam energia de ativação próximas a 40 kcal/mol.

Para hidrocarbonetos maiores que o metano, a iniciação envolve a remoção de um hidrogênio (secundário ou terciário), de modo que o radical formado é atacado por uma molécula de oxigênio:

Ambas as reações são exotérmicas e envolvem uma baixa energia de ativação, portanto são rápidas.

Pouca informação é encontrada na literatura de sistemas de substâncias orgânicas em mistura com oxigênio perfazendo a combustão induzida por radiação infravermelha. Em muitas das experiências o oxigênio age como um gás inerte estimulador, inibidor,

captador de radicais livres, ocasionador de transferência de energia vibracional intramolecular ou mesmo responsável por um enriquecimento isotópico [62,85,91,94,99-106] resultados diversos ao de uma combustão.

Entretanto, Riveros et al. irradiaram amostra de etanol em presença de oxigênio com o intuito de verificar o comportamento do mesmo através da irradiação com laser infravermelho. Ao ser irradiada a mistura de etanol com oxigênio, foi observada uma luminescência azulada em torno da região focal, sendo observadas reações quimiluminescentes que perduram por tempos muito maiores do que o pulso do laser [107].

Os produtos da irradiação do etanol com oxigênio, identificados por cromatografia em fase gasosa em coluna de Porapak-S, foram: metano, etileno, acetileno, etano e dióxido de carbono. O dióxido de carbono foi formado em quantidade relativamente pequena. Leite observou que o aumento da pressão de oxigênio na mistura, de 5,00 para 15,0 Torr, resultou em aumento da produção de dióxido de carbono, metano e acetileno, mas não modificou a do etileno e do etano. Explicou este efeito admitindo uma redistribuição intermolecular de energia por meio de colisões com moléculas de oxigênio, mais freqüentes na experiência com maior pressão deste; as vias que levaram à formação de etileno e etano não seriam sensíveis a tal efeito.

Finalmente, aventou a hipótese para a pequena extensão em que ocorreu a combustão: no volume de reação a concentração de radicais intermediários seria tão grande que a probabilidade de recombinação predominaria, ao invés da colisão e reação subsequente com moléculas de oxigênio. Também devido ao curto tempo de vida das moléculas de etanol superexcitadas, a probabilidade de colisões

com moléculas de oxigênio antes de se decomporem seria pequena.

6.6.2 - Rendimentos dos produtos na irradiação do sistema éter/oxigênio

Na irradiação da amostra de éter dietílico (5,00 Torr) em mistura com oxigênio (5,00-35,00 Torr), foi detectada apenas - uma pequena quantidade de CO_2 , juntamente com os demais produtos - já observados devendo-se isto, provavelmente, a reações rápidas entre radicais formados na região focal, ao invés de colisões e reações subseqüentes dos mesmos com moléculas de oxigênio, pois as - reações entre dois radicais apresentam energia de ativação muito próximas de zero [108].

Em seguida, foi verificado se porventura algum dos produtos da dissociação do éter era consumido prioritariamente, iniciando assim o processo de combustão, de modo que foi realizado o estudo do rendimento individual dos produtos em função da pressão de O_2 misturada ao éter dietílico. Os dados e as condições experimentais estão indicados na tabela 11.

A figura 17 ilustra o crescimento dos rendimentos de CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 e CH_3CHO até pressões de 25,0 Torr de oxigênio, decaindo com pressões maiores, isto é, próximas ao limite de quebra dielétrica (fenômeno discutido na secção 6.6.5). este comportamento crescente deve estar relacionado com a ativação de moléculas de éter por colisões com moléculas de O_2 ou repopulação rotacional. Neste último caso, deve ocorrer uma redistribuição intermolecular de energia por meio de colisões com moléculas de oxigênio, onde o efeito de repopulação rotacional nas moléculas de éter aumenta a eficiência de absorção de energia, explicando o aumento do rendimento de C_2H_4 . Ao mesmo tempo, deve ocorrer o efeito de -

Tabela 11

Pressão de éter dietílico: 5,00 Torr

Linha P(20) a 9,6 μm ; 0,6 J/pulso

Número de pulsos: 200

Pressão de O_2 (Torr)	Pressão dos Produtos/Pressão inicial de éter					
	CO	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
5,0	0,0350	0,0216	0,1449	0,0561	0,0323	0,0308
10,0	0,0382	0,0274	0,2036	0,0589	0,0342	0,0287
15,0	0,0447	0,0366	0,3067	0,0759	—	—
20,0	0,0382	0,0576	0,3328	0,0917	0,0453	0,0220
25,0	0,0492	0,0700	0,3264	0,0934	0,0467	0,0211
30,0	0,0612	0,0783	0,3119	0,0818	0,0340	0,0193
35,0	0,0376	0,0562	0,2856	0,0766	—	—

FIGURA 17

Influência do aumento da pressão de oxigênio
no rendimento dos produtos da
dissociação do éter dietílico

banho térmico, pois durante colisões de moléculas de éter excitadas pelo laser com moléculas de O_2 existe transferência de energia vibracional para o volume de reação do sistema. Esta energia cedida ao sistema, por sua vez, pode favorecer processos de reações colisionais radicalares ou não, o que explica, por exemplo, o aumento dos rendimentos de CO , CH_4 e C_2H_6 . No entanto, a pressões de O_2 acima de 25,0 Torr, havendo maior diluição na região focal, a recombinação dos radicais formados é em parte dificultada. Em toda a faixa estudada, certamente ocorre uma competição entre o processo de repopulação rotacional e o de transferência de energia. A pressões maiores, é possível que o processo de desativação semelhante ao do sistema éter/gases inertes, predomine, diminuindo o rendimento dos produtos [86].

A propósito, a partir de pressões de oxigênio acima de 20,0 Torr, o rendimento de CH_4 foi superior ao de CO , resultado oposto ao verificado na irradiação do éter puro. Isto se deve, possivelmente, a reações que consomem CO originando CO_2 , pois pequena quantidade deste último foi detectada por cromatografia em fase gasosa.

Ao mesmo tempo, o C_2H_5OH apresentou um rendimento decrescente, pois com o aumento da pressão de oxigênio deve aumentar o número de colisões, obtendo o mesmo, através de banho térmico, energia suficiente para se dissociar em H_2 , CO , CH_4 e CH_3CHO , o que pode explicar em parte o rendimento crescente destes produtos. Uma supressão da via responsável pela formação de etanol implicaria fatalmente num rendimento decrescente para o etileno (já que ambos devem ser formados pela dissociação unimolecular do éter), hipótese esta descartada pelos resultados experimentais obtidos.

6.6.3 - Estudo cinético do sistema éter/oxigênio

Outro estudo realizado, abaixo do limite de quebra dielétrica, foi o estudo cinético do sistema éter (5,00 Torr)/O₂(10,0Torr) que indicou um rendimento crescente para todos os produtos de dissociação do éter em função do aumento do número de pulsos a uma mesma quantidade de energia. O comportamento dos rendimentos dos produtos está reproduzido na Figura 18, e os resultados obtidos estão na Tabela 12.

O comportamento apresentado, rendimento crescente para todos os produtos, foi análogo ao da irradiação da amostra de éter puro. Contudo, era esperada também uma indicação de que algum dos produtos formados apresentasse um comportamento decrescente, indicando uma possível contribuição para a pequena formação de CO₂, ou trouxesse algum esclarecimento quanto às vias de dissociação propostas anteriormente. Com relação a este último item, o estudo deste sistema permite afirmar que o oxigênio age como um estimulador, pois os rendimentos absolutos observados com 200 pulsos nesta mistura são superiores aos valores obtidos na amostra pura. Entretanto, simultaneamente à dissociação unimolecular do éter, devem ocorrer também processos colisionais, pela própria natureza dos produtos formados: CO, CH₄, C₂H₆ e mesmo CH₃CHO. Portanto, não ocorre um estímulo ou inibição de determinada via de dissociação, mas sim a participação de alguns produtos formados, como por exemplo o etanol, favorecendo a formação de CO, CH₄ e H₂ pela própria dissociação em processos colisionais.

6.6.4 - O fenômeno de quebra dielétrica

Uma proposta para o complexo mecanismo em que ocorre a quebra dielétrica de um gás induzida por um laser, seria a de que

Tabela 12

Pressão de éter dietílico: 5,00 Torr

Pressão de oxigênio: 10,00 Torr

Linha P(20) a 9,6 μ m; 0,5 J/pulso

Número de pulsos	Pressão dos Produtos/Pressão de éter				
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH
50	0,0375	0,0836	0,0258	—	—
100	0,0554	0,1296	0,0392	0,0254	0,0113
150	0,0923	0,2115	0,0687	—	—
200	0,1242	0,2828	0,0973	0,0342	0,0287
250	0,1397	0,3525	0,1232	—	—
300	0,1629	0,3970	0,1300	0,0420	0,0288
400	0,1518	0,3839	0,1429	0,0499	0,0409
500	0,1883	0,4531	0,1702	0,0606	0,0442

FIGURA 18

Rendimento dos produtos da irradiação do
sistema éter/oxigênio

uma ionização inicial causada pela absorção de fótons pelo gás, resultaria num plasma de íons a uma elevada temperatura (superior a 10^4K). A expansão deste plasma, no entanto, resultaria numa onda de choque. Entretanto, é possível com o auxílio da espectroscopia por resolução de tempo determinara que intervalo ou a que temperatura do plasma em expansão são formados os produtos estáveis. Além disto, não é possível com base nos produtos formados estabelecer se os mesmos são formados por combinações entre reações íon-molécula, radical-radical ou radical-átomo.

Deve ser considerado ainda que o fenómeno de quebra dielétrica induzida por lasers não está restrito a uma interação ressonante entre a radiação e a matéria absorvente, de modo que não requer um "casamento" entre a linha de absorção da amostra e a frequência do laser [109]. No entanto, a quebra dielétrica induzida por laser de CO_2 envolve um mecanismo de reação em cadeia conhecido como avalanche de ionização. O mecanismo requer a presença de uma pequena quantidade de elétrons, os quais acelerados pelo campo do laser, ocasionam uma avalanche, culminando num plasma ionizado. Os elétrons iniciais podem ter origem a partir de partículas de poeira, raios cósmicos ou mesmo das janelas da cela de reação [110].

Miknis e Biscar [11] relataram um estudo de reações do tiaciclobutano e tiaciclopentano em mistura com O_2 induzidas por um laser de rubi. Os produtos gasosos identificados foram: CO_2 , SO_2 , H_2S , H_2O , COS , CS_2 e C_2H_2 . Nem todos esses produtos foram observados para cada pressão de O_2 adicionada, e nem tão pouco observados para ambos os compostos. Nenhuma reação foi observada em tiociclopentano na ausência de O_2 , ou com pressão parcial de O_2 de 50 Torr. A uma pressão de O_2 de 100 Torr, CO_2 , SO_2 e H_2O foram detectados como produtos de reação para ambos os compostos e somente a pressões

de O_2 acima de 150 Torr os demais produtos foram detectados. Por outro lado, observaram que a pressões de cerca de 1500 Torr de O_2 a reação foi suprimida. Sugeriram, também, que a distribuição dos produtos é provavelmente afetada pela temperatura do plasma, assim como as reações químicas que ocorrem durante a quebra dielétrica do gás dependem da potência do laser, a qual por sua vez pode ser relacionada com a temperatura máxima do plasma. Opinaram ainda que em suas experiências, devido à elevada temperatura obtida, tiociclobutano e tiociclopentano alcançam uma "não existência" e somente íons, átomos e radicais livres de elevada energia são formados, os quais reagem ao longo da frente de choque produzindo produtos estáveis.

Aldeman [112] observou a emissão de C_2 como a única emissão poliatômica na quebra dielétrica induzida por laser em tetracloreto de carbono, clorofórmio, acetona, metanol e hexano. Outras emissões observadas foram de espécies atômicas ionizadas incluindo C^{2+} . Analogamente, outros autores estudaram os diversos radicais livres originados pela fotólise através de um laser infravermelho [113-116], responsáveis ou não por emissão na região do visível.

Ronn e Langsam [109], por sua vez, estudaram a quebra dielétrica de metais carbonílicos, de SF_6 e OCS. Observaram que o fenômeno da quebra dielétrica depende da pressão da amostra gasosa em estudo, da pressão do captador utilizado no experimento e da potência e duração do pulso, parâmetros estes que variam de acordo com a amostra em estudo. Quanto à pressão da amostra, para este fenômeno, está intimamente relacionada à sua polarizabilidade e momento de dipolo, de tal forma que um decréscimo da polarizabilidade da amostra gasosa está condicionada a um aumento do momento de dipolo da mesma. Verificaram que moléculas de elevado momento de dipolo apresentam quebra dielétrica a pressões relativamente baixas, por exemplo, de

22 Torr para OCS.

6.6.5 - A quebra dielétrica no sistema éter/oxigênio

No que concerne à amostra de éter dietílico, ocorreu uma forte luminescência em todo o volume da cela logo nos primeiros pulsos de irradiação. O sistema constituído de 5,00 Torr de éter e pressões entre 35,0 e 50,0 Torr de oxigênio foi irradiado com a linha P(20) a 9,6 μm , com uma quantidade de energia fixada em 0,6J/pulso. A análise dos produtos em coluna Porapak-S (35°C), por cromatografia em fase gasosa, revelou traços de hidrogênio e uma área grande correspondente a dióxido de carbono. Nesta coluna o oxigênio apresentou mesmo tempo de retenção que o monóxido de carbono, sendo necessário analisar os produtos da combustão em coluna PM-13X (35°C), quando foi observado também CO como produto da combustão. Os rendimentos obtidos estão na tabela 13. Esta é uma indicação de que não se trata de uma combustão completa, mas sim de um fenômeno explosivo, conforme mencionado por Pilcher et al [117], que obtiveram a combustão completa do éter obtendo o valor de $\Delta H = -657,52 \pm 0,18 \text{ kcal/mol}$ para o processo, mostrando tratar-se de um processo altamente exotérmico.

Outro resultado relevante é o de que a pressões de oxigênio acima de 40,0 Torr a combustão sempre ocorreu apenas com o primeiro pulso proveniente do laser de CO₂. Este fato está com certeza relacionado com o próprio processo de quebra dielétrica do gás: nestas condições, forma-se um plasma na região focal e os radicais ou íons, formados em grande quantidade, podem propagar a reação por toda a massa gasosa [99,111,118-120].

6.6.6 - Considerações sobre a combustão do éter dietílico

De acordo com alguns dos resultados divulgados na literatura

Tabela 13

Pressão de O_2 (Torr)	Pressão dos produtos/Pressão de éter dietílico		
	H_2	CO	CO_2
40,0	—	0,0900	0,6200

tura, pode ser aventada, em parte, que a combustão do éter dietílico, observada neste trabalho, deva ocorrer de maneira semelhante ao observado para o n-heptano. Coats e Williams [121] relataram um estudo da combustão do n-heptano pela técnica de tubo de choque onde verificaram o desaparecimento do heptano mesmo antes da ignição de modo a dividir o processo em três regiões: degradação do n-heptano produzindo C_2H_4 e CO; desaparecimento de C_2H_4 e produção de C_2H_2 ; e consumo de C_2H_2 e O_2 com formação de CO_2 .

Assim, no sistema éter/ O_2 é possível que o éter se decomponha inicialmente nos produtos detectados, os quais reagiriam numa rápida seqüência formando CO e H_2 , que por sua vez poderiam reagir com um excesso de oxigênio presente originando CO_2 e H_2O .

Com base nos resultados e modelos apresentados para as etapas de oxidação de pequenos hidrocarbonetos [96,122], é aventado o seguinte esquema simplificado para a combustão do éter dietílico:

$H\cdot$, $O\cdot$, $OH\cdot$, H_2 , H_2O e C_2H_5OH foram omitidos por questões de simplificação, assim como etapas que envolvem $C_2H_3\cdot$, $C_2H\cdot$, $\cdot CH_2$, $CH\cdot$, C_2 e

outras espécies intermediários.

Com relação ao mecanismo da oxidação do CO, este pode envolver átomos de oxigênio, porém a maneira exata da reação ocorrer é duvidosa [97]. Lewis e von Elbe [123] sugeriram que a ramificação da cadeia ocorre através da ozona; assim,

Contudo, O_3 apresenta pouca reatividade com CO abaixo de 523 K. Outro esquema proposto seria:

um processo exotérmico e possível de ocorrer. Certamente, em sistemas contendo hidrogênio, o propagador de cadeia mais eficiente é o radical $OH\cdot$, como no caso da combustão de CO contendo traços de água [124]:

mais outras reações envolvendo oxigênio atômico [125-127].

Outra hipótese, porém remota, seria a de que estando o éter dietílico misturado com oxigênio e sendo irradiado com uma quantidade suficiente de energia, seja convertido inicialmente em peróxidos instáveis, os quais propagariam o processo por toda a fase gasosa.

Não estendendo em demasia o assunto, é apresentada a seguir uma lista de algumas reações possíveis no sistema éter/ O_2 [92,94,124,128,129-132].

Reações	ΔH^0 (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)
$H\cdot + O_2 \longrightarrow OH\cdot + O$	16,8	17
$CO + OH\cdot \longrightarrow CO_2 + H\cdot$	-24,4	0,60
$H\cdot + OH\cdot \longrightarrow H_2 + O$	- 1,0	7,0
$CH\cdot + O\cdot \longrightarrow CO + H\cdot$	-177	6,5
$CH\cdot + O_2 \longrightarrow CO + OH\cdot$	-159	—
$CH\cdot + O_2 \longrightarrow CO_2 + H\cdot$	-184	—
$OH\cdot + H_2 \longrightarrow H\cdot + H_2O$	-15,0	5,3
$OH\cdot + C_2H_6 \longrightarrow H_2O + \dot{C}_2H_5$	-21,2	—
$H\cdot + CO_2 \longrightarrow OH\cdot + CO$	24,9	—
$OH\cdot + CH_4 \longrightarrow H_2O + \dot{C}H_3$	-15,2	6,5
$O_3 + C_2H_6 \longrightarrow (CO, H_2O, H_2, CO_2, CH_4)$	—	13,9 a 14,7

7. Conclusões

De uma maneira geral a absorção de um fóton infravermelho não induz uma drástica transformação nas propriedades químicas dos reagentes, como os fótons visíveis e ultravioletas. Contudo, uma intensa radiação infravermelha de determinada frequência pode seletivamente e eficientemente depositar vários fótons em moléculas isoladas causando a dissociação das mesmas. Neste contexto está inserido este trabalho com a amostra de éter dietílico.

De acordo com os resultados obtidos, foram notadas certas particularidades no processo de dissociação infravermelha do éter dietílico no que diz respeito aos produtos formados e ao comportamento dos mesmos. Por exemplo: a formação de acetileno e o rendimento decrescente de etano, álcool etílico e acetaldeído com

o aumento da pressão da amostra irradiada apresentaram um comportamento diferente do observado na pirólise do éter dietílico [37], - não obstante o fato de os produtos majoritários serem os mesmos. Quanto à fotólise do éter no ultravioleta [41], a formação por via molecular do etileno é a via que menos contribui para a formação do mesmo, predominando a via radicalar como um todo na origem dos produtos formados.

Entretanto, a decomposição do éter dietílico pela absorção multifotônica no infravermelho, observada neste trabalho, está relacionada, muito provavelmente, a um processo de rearranjo molecular cujos produtos são obtidos a partir de um estado de transição de quatro centros, semelhante ao que apresentou Freeman [133] para a sua pirólise:

Tal processo foi sugerido para explicar a diferença da dependência de pressão nos dois modos de decomposição do éter. O modo que forma acetaldeído envolve energia de ativação provavelmente superior à da reação de formação de etanol. A formação de etanol (I), envolve uma nova ligação no oxigênio e a clivagem simultânea da ligação $\beta\text{C-H}$, sendo uma reação de primeira ordem. Além disso, levando-se em conta o elevado rendimento de etileno em relação aos demais produtos (34,6%, irradiando a amostra com 200 pulsos a 1 J), prati

camente constante com o aumento da pressão de éter irradiado, assim como a linearidade apresentada pela soma dos rendimentos do etileno e etanol em função da pressão da amostra, é muito provável que a formação destes produtos ocorra quase que exclusivamente pela dissociação unimolecular já citada como processo (I), envolvendo uma energia de ativação de aproximadamente 84 kcal/mol [39], e $\Delta H^0 = 16,6$ kcal/mol.

Não é descartada a possibilidade de ocorrência da reação (II); esta provavelmente deve ocorrer na dissociação da amostra de éter irradiada devido às altas energias internas que podem ser atingidas (talvez por transferência colisional de energia vibracional de moléculas de éter excitadas fornecendo mais energia a moléculas de éter já excitadas internamente; de modo que a formação de etano não deve ocorrer somente devido à recombinação de dois radicais livres $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. Não foi encontrado, na literatura, um valor da energia de ativação para a reação (II), que entretanto deve ser superior à do processo (I).

Analogamente, a soma dos rendimentos de acetaldeído e etano apresentou uma constância em função do aumento da pressão da amostra irradiada, podendo ser isto um indício de se originarem de uma mesma via de dissociação a partir do éter dietílico.

Por outro lado, o rendimento decrescente apresentado pelo etanol e acetaldeído em função do aumento da pressão de éter pode ser interpretado como provindo da dissociação dos mesmos, através de colisões, de modo a contribuírem para o rendimento crescente de CO e CH_4 , fato este observado também no sistema éter/argônio. No entanto, seria esperado um rendimento crescente, também, para o etano em função da pressão da amostra irradiada, conforme ocorreu com o CO e CH_4 , caso seja considerado que estes produtos se originam a

partir de reações de colisões entre as moléculas do sistema. Uma possível explicação para o rendimento decrescente do etano com o aumento da pressão de éter, seria a de que o mesmo (ou parte do mesmo) é originado a partir da recombinação de radicais $\dot{\text{C}}\text{H}_3$; assim, com o aumento da pressão de éter aumenta o número de colisões por unidade de tempo, favorecendo reações radicalares outras -com qualquer espécie hidrogenada - inclusive o próprio éter -, que - contribuam para a formação de CH_4 , o que pode ajudar a explicar o seu rendimento crescente.

Outra possibilidade a ser considerada seria a reação de dissociação do etano a qual Rice e Herzfeld [134], Lin e Back [135] e Loucks e Laidler [136], mostraram ser de elevada endotermicidade;

Apesar de a temperatura vibracional em nosso sistema ser muito alta, nem propano nem butano foram observados como produtos, de modo que esta dissociação não deve ocorrer de maneira significativa neste sistema.

Por conseguinte, a formação de CO , CH_4 e H_2 deve estar relacionada com o rendimento decrescente do acetaldeído, envolvido em colisões ou reações de radicais livres [69]. Laidler [39], verificou que a temperaturas em torno de 600°C o acetaldeído se decompõe em CH_4 e CO . Tal temperatura vibracional é seguramente obtida na região focal durante o processo de irradiação da amostra, de sorte que uma fração do acetaldeído formado da decomposição do éter contém, possivelmente, energia interna suficiente para se dissociar em CO e CH_4 , sendo isto uma provável explicação para o rendimento crescente destes produtos no estudo em função -

da pressão da amostra.

Analogamente, o etanol também deve sofrer dissociação, através de colisões, de modo a contribuir significativamente para o rendimento crescente de CO e CH₄, fato este evidenciado, também, no estudo do sistema éter/argônio. As equações representativas - deste processo são mostradas a seguir:

e

A energia de ativação da decomposição térmica do etanol obtida por Barnard e Hughes [68] foi de 46,2 kcal/mol para a reação não inibida e 57,4 kcal/mol para a reação inibida por NO, enquanto que a energia de ativação da decomposição do acetaldeído é de 55 kcal/mol [137].

Quanto ao formaldeído, um intermediário na dissociação do etanol, não foi detectado por cromatografia em fase gasosa, devendo provavelmente se dissociar em H₂ e CO, envolvendo uma energia de ativação de 44,5 kcal/mol [138], energia esta perfeitamente acessível nas condições experimentais deste estudo. Ao mesmo tempo, é possível também que radicais primários formados durante a dissociação ataquem o formaldeído, desde que a velocidade de reação de ataque de um radical metila ao formaldeído seja muito maior, por um fator de 10², do que um ataque às moléculas de éter dietílico à temperatura ambiente, conforme argumento apresentado no trabalho da decomposição infravermelha do éter dimetílico [48].

Quanto ao processo radicalar em si, as prováveis vias

de iniciação da decomposição do éter podem ser:

Rebberth e Laidler [139], assim como McKenney [39] deram preferência à quebra da ligação C-O, para explicar o mecanismo da pirólise do éter dietílico, justificando apresentar uma menor energia de ativação, em vez do mecanismo proposto por Rice e Herzfeld, e Smith e Hinshelwood [140], isto é, a quebra da ligação C-C. Todavia, Gowenlock [141] mostrou que os argumentos de Rebberth e Laidler não eram conclusivos e que a energia de ativação para ambos os processos é praticamente idêntica (77,5 a 78,0 kcal/mol). Portanto, o mecanismo proposto para essas duas possíveis vias de dissociação do éter, podem ser apresentadas como:

ou ainda

ou

$$E_a = 39,5 \text{ kcal/mol}$$

ou mesmo

Também é viável que os radicais formados abstraíam hidrogênio de moléculas de éter ou se recombinem da seguinte maneira:

$$E_a = 10 \text{ kcal/mol}$$

$$A \sim 10^{11}$$

$$E_a = 30 \text{ kcal/mol}$$

$$A \sim 10^{13}$$

ou

$$E_a = 10 \text{ kcal/mol}$$

$$A \sim 10^{11}$$

$$E_a = 39,5 \text{ kcal/mol}$$

$$A \sim 10^{14}$$

ou

Com relação ao proposto, o processo (1) deve predominar - no processo radicalar -, pois seria esperado que com a formação - de radicais $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ e $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ocorresse a formação de propano e butano, o que não foi detectado por cromatografia em fase gasosa, assim como nenhum outro homólogo de maior tamanho. Mesmo com um valor de $\Delta H^0 = 85,2 \text{ kcal/mol}$, calculado a partir dos resultados fornecidos - por Mikuni e Takahasi [41], é praticamente certa a predominância da via (1).

Isto não significa que não possa se formar butano ou - propano a nível de traços; porém se a formação de $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ neste sistema fosse importante certamente ocorreria a formação de uma quantidade finita de butano e propano, o que, aliás, ocorre na fotoquímica do éter dietílico no ultravioleta [41].

Outras vias de decomposição do éter podem ser cogitadas como:

porém de elevada energia de ativação, isto é, acima de 92 kcal/mol;

e possivelmente

Embora não tendo sido detectada água por cromatografia em fase gasosa nas condições em que as experiências foram realizadas, certamente ela se forma, em especial nos sistemas éter/oxigênio.

A presença da pequena quantidade de acetileno entre os produtos de dissociação tem origem na provável dissociação do etileno (colisional), característica de elevadas temperaturas,

visto que na fotólise infravermelha do mesmo a conversão a acetileno e hidrogênio foi inferior a 10% [67,142]. Tal temperatura vibracional poderia ser obtida até mesmo por transferência de energia vibracional de moléculas de éter excitadas pelo laser colidindo com as moléculas de etileno formadas no sistema. Há ainda evidências - de que o C_2H_4 formado é bombeado durante a cauda do pulso do laser de CO_2 [71].

Outra hipótese, aventada também por Hofmann, Klöpffer e Schäfer [47] é a de que a formação de acetileno seria proveniente - de reações primárias e não a partir de reações secundárias envolvendo a fotólise de etileno ou mesmo acetaldeído. Contudo, os produtos primários da dissociação do éter dietílico podem estar sendo excitados internamente de modo que uma fotólise suplementar destes - produtos seria dependente de ressonância da luz do laser com uma - banda de absorção. Assim, seria esperada também, uma dependência - no rendimento de acetileno com a pressão da amostra, com o possível aumento de colisões, resultando numa transferência de energia V-V e consequente variação na distribuição das espécies excitadas. Como não houve uma mudança no rendimento de etileno que pudesse apoiar tal fato e nem mesmo a tentativa de irradiar acetaldeído nas mesmas

condições em que foi irradiada a amostra de éter dietílico apresentou alguma indicação [70], é provável que a formação de acetileno - seja mesmo decorrente de reações de dissociação por processos colisionais dos produtos primários provenientes do éter dietílico.

Em síntese, as prováveis vias mais importantes para a dissociação do éter dietílico induzida pelo laser de CO_2 são as seguintes:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Mao, C.R., Presser, N., John, L.S., Moriarty, R.M., Gordon, R. J., J. Am. Chem. Soc. 103, 2105 (1981); Presser, N., Mao, C.R., Moriarty, R.M., Gordon, R.J., J. Chem. Phys. 78(10), 6021 (1983); Lewis, F.D., Teng, P.A., Weitz, E., J. Phys. Chem., 87(10), 1666(1983).
- 2) Karlov, N.V., Appl. Opt. 13, 301 (1974).
- 3) Geiger, J.S., Smith, D.R., Bonnett, J.D., Chem. Phys. 74, 239(1983).
- 4) Bar-Ziv, E., Kafri, O., Chem. Phys. Lett. 56(1), 47(1978); Mashni, M., Hess, P., Chem. Phys. Lett. 77(3), 541(1981); Appl. Phys. B 29(3), 205(1982).
- 5) Grant, E.R., Coggiola, M.J., Lee, Y.T., Schulz, P.A., Shen, Y.R., Chem. Phys. Lett. 52, 595(1977); Lee, Y.T., Shen, Y.R., Phys. Today, 33(11), 52(1980).
- 6) King, D.S., Stephenson, J.C., Chem. Phys. Lett. 51, 48(1977).
- 7) Isenor, N.R., Merchant, R.V., Hallsworth, R.S., Richardson, M.C., Can. J. Phys. 51, 1281(1973).
- 8) Preses, J.M., Weston Jr., R.E., Flynn, G.W., Chem. Phys. Lett. 48, 425(1977); Quick Jr., C.r., Wittig, C., Chem. Phys. Lett. 48, 420(1977).
- 9) Kolodner, P., Winterfeld, C., Yablonovitch, E., Opt. Commun. 20, 119(1977).
- 10) Benson, S.W., Colussi, A.J., Hwang, R.J., Tsee, J.J., Chem. Phys. Lett., 52, 349(1977).
- 11) Ambartzumian, R.V., Letokhov, V.S., Chemical and Biochemical Applications of Lasers. Ed. Moore, C.B., Academic Press, N. Y. 1977, Vol. III.
- 12) Stephenson, J.C., Blazy, J.A., Li, C., King, D.S., J. Chem. Phys., 76(12), 5989(1982).
- 13) Moore, C.B., Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 387(1971); Bloembergen, N., Yablonovitch, E., Phys. Today, 31(5), 23(1978); Ronn, A.M., Scien. Am., 240(5), 103(1979); Schulz, P.A., Sudbø, Aa. S., Krajnovich, D.J., Kwok, H.S., Shen, Y.R., Lee, Y.T., Ann. Rev. Phys. Chem., 30, 379(1979); Zewail, A.H., Phys. Today, 33(11), 27(1980).

- 14) Oraevskii, A.N., Savva, V.A., *Kratkie Soobschenia Po Fizike FIAN (Russian)* [Short Physical Communications of the P.N. Lebedev Institute, Moscow] 7, 50(1970).
- 15) Ambartzumian, R.V., Chekalin, N.V., Dolzhikov, V.S., Letokhov, V.S., Ryabov, E.A., *Chem. Phys. Lett.*, 25, 515(1974); *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 69, 72(1975) [*Sov. Phys. JETP* 42, 36(1975)].
- 16) Bloembergen, N., *Opt. Commun.* 15, 416(1975).
- 17) Akulin, V.M., Alimpiev, S.S., Karlov, N.V., Shelepin, L.A., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 69, 836(1975) [*Sov. Phys. JETP* 42, 427 (1975)].
- 18) Grunwald, E., Dever, D.F., Keehn, P.M., *Megawatt Infrared Laser Chemistry*, Wiley-Interscience publication, 1978.
- 19) Ambartzumian, R.V., Letokhov, V.S., *Acc. Chem. Res.*, 10, 61(1977).
- 20) Contrell, C.D., Galbraith, H.W., *Opt. Commun.* 18, 513(1976).
- 21) Letokhov, V.S., Makarov, A.A., *Opt. Commun.* 17, 250(1976).
- 22) Hougen, J.T., *J. Chem. Phys.*, 65, 1035(1976).
- 23) Hodgkinson, D.P., Briggs, J.S., *Chem. Phys. Lett.*, 43, 451 (1976).
- 24) Mukamel, S., Jortner, J., *Chem. Phys. Lett.*, 40, 150(1976).
- 25) Goodman, M.F., Stone, J., Dows, D.A., *J. Chem. Phys.*, 65, 5052(1976); Goodman, M.F., Stone, J., Dows, D.A., *ibid.* 65, 5062(1976).
- 26) Reisler, H., Kong, F., Wittig, C., Stone, J., Thiele, E., Goodman, M.F., *J. Chem. Phys.* 77(1), 328(1982).
- 27) Stephenson, J.C., King, D.S., *J. Chem. Phys.*, 78(4), 1867 (1983).
- 28) Sudbø, Aa. S., Schulz, P.A., Grant, E.R., Shen, Y.R., Lee, Y.T., *J. Chem. Phys.*, 70(2), 912(1979); *J. Chem. Phys.* 72, 4985(1980).
- 29) Lee, Y.T., Shen, R.Y., *Phys. Today*, 33(11), 52(1980).
- 30) Grunwald, E., Olszyna, K.J., Dever, D.F., Knishkowsky, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 99(20), 6515(1977).
- 31) Bachmann, H.R., Rinck, R., Nöth, H., Kompa, K.L., *Chem. Phys. Lett.*, 45(1), 169(1977); *J. Photochem.*, 10(6), 433(1979).

- 32) Preses, J.M., Weston Jr., R.E., Flynn, G.W., Chem. Phys. Lett., 46(1), 69(1977).
- 33) Selwyn, L., Back, R.A., Willis, C., Chem. Phys. 32(2), 323 (1978).
- 34) Danen, W.C., Munslow, W.D., Setser, D.W., J. Am. Chem. Soc., 99(21), 6961(1977).
- 35) Lyman, J.L., Jensen, R.J., Chem. Phys. Lett., 13(4), 421 (1972).
- 36) McAlpine, R.D., Evans, D.K., Adams, H.M., J. Chem. Phys., 78(10), 5990(1983).
- 37) Freeman, G.R., Danby, C.J., Proc. Roy. Soc. (London), A 245, 40(1958).
- 38) Freeman, G.R., Proc. Roy. Soc. (London), A 245, 49 (1958).
- 39) Laidler, K.J., McKenney, D.J., Proc. Roy. Soc. (London), A 278, 505 (1964).
- 40) Laidler, K.J., McKenney, D.J., Proc. Roy. Soc. (London), A 278, 517(1964).
- 41) Mikuni, H., Takahasi, M., J. Photochem., 16(3), 179(1981).
- 42) Wieser, H., Laidlaw, W.G., Krueger, P.J., Fuhrer, H., Spectrochim. Acta, A 24, 1055(1968).
- 43) Rosenfeld, N.R., Brauman, J.I., Barker, J.R., Golden, D.M., J. Am. Chem. Soc., 99, 8063(1977).
- 44) Brenner, D.M., Chem. Phys. Lett., 57(3), 357(1978).
- 45) Brenner, D.M., J. Phys. Chem., 86(1), 41(1982).
- 46) Huisken, F., Krajnovich, D., Zhang, Z., Shen, Y.R., Lee, Y.T., J. Chem. Phys., 78(6), 3806(1983).
- 47) Hofmann, H., Klöpffer, W., Schäfer, G., Gloor, J., Chem. Phys., 56, 337(1981).
- 48) Kutschke, K.O., Willis, C., Hackett, P.A., J. Photochem. 21, 207(1983).
- 49) Robinson, P.J., Holbrook, K.A., Unimolecular reactions, Wiley, N.Y. 1972.
- 50) Patel, C.K.N., Scien. Am. , 219(2), 23(1968).
- 51) Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand and Co., Inc., Princeton, N.Y., 1945.

- 52) Weber, M.J., Deutsch, T.F., IEEE J. Quantum Electron., QE-2(9), 369(1966).
- 53) Chemical Rubler Company, Handbook of Lasers, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1971.
- 54) Ciola, R., Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa, São Paulo, Edgar Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.
- 55) Silverstein, R.M., Bassler, C.G., Morrill, T.C., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 3ª ed. Wiley, traduzida N.Y., 1974, Cap. 3, pp. 78.
- 56) Sadtler, The Sadtler Standard Spectra, Phil., 1970, Espectros de RNM, I.V. e U.V.
- 57) Herzberg, G., Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Company, Inc., N.Y., 1945, Cap. III, 3, pp. 326.
- 58) Herzberg, G., Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Company, Inc., N.Y., 1945, Cap. II, 4, pp. 181 e Cap. III, 3, pp. 290.
- 59) Laidler, K.J., Chemical Kinetics, McGraw-Hill, 2ª ed., N.Y., 1978.
- 60) Ambartzumian, R.V., Letokhov, V.S., Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C. Bradley Moore, Academic Press., N.Y., 1977, Vol. III, pp. 190.
- 61) Ambartzumian, R.V., Letokhov, V.S., Chemical and Biochemical Applications of Lasers, Ed. C. Bradley Moore, Academic Press, N.Y., 1977, Vol. III, pp. 200.
- 62) Leite, S.R.A., Reações Químicas Provocadas por Absorção Multifotônica, tese de doutoramento apresentada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1983.
- 63) Kramer, J., J. Phys. Chem., 86(1), 26(1982).
- 64) Keefer, D.R., Allen Jr., J.E., Person, W.B., Chem. Phys. Lett., 43(2), 394(1976).
- 65) Olszyna, K.J., Grunwald, E., Keehn, P.M., Anderson, S.P., Tetrahedron Lett., 19, 1609 (1977).
- 66) Dever, D.F., Grunwald, E., J. Am. Chem. Soc., 98, 5055(1976).
- 67) Lesiecki, M.L., Guillory, W.A., J. Chem. Phys., 66(10), 4317(1977).

- 68) Barnard, J.A., Hughes, H.W.D., Trans. Faraday Soc., 56, 55(1960).
- 69) Benson, S.W., J. Chem. Phys., 40, 105(1964).
- 70) Riveros, J.M., Santini Filho, O., resultados não publicados.
- 71) Isolani, P.C., Riveros, J.M., Schweitzer, E.L., Steinfeld, J.I., em preparação para publicação (1984).
- 72) Preses, J.M., Watson Jr, R.E., Flynn, G.W., Chem. Phys. Lett. 46, 69(1977).
- 73) Grunwald, E., Olszyna, K.J., Dever, D.F., Keehn, P.M., Megawatt Infrared Laser Chemistry, Wiley, N.Y., 1978, pp. 15.
- 74) Paczkowski, M., Pierce, R., B. Smith III, A., Hochstrasser, R.M., Chem. Phys. Lett., 72(1), 5(1980).
- 75) Plum, C.N., Houston, P.L., Chem. Phys. 45(1), 159(1980).
- 76) Zheng, X., Xu, Z., Kong, F., Chem. Phys. Lett., 85(4), 418(1982).
- 77) Kuder, J.E., Holcomb, D.R., Chem. Phys. Lett., 86(1), 11(1982).
- 78) Kaldor, A., Hall, R.B., Cox, D.M., Horsley, J.A., Rabinowitz, P., Kramer, G.M., J. Am. Chem. Soc. 101(16), 4465(1979).
- 79) Yogeve, A., Loewenstein, R.M.J., Amar, D., J. Am. Chem. Soc., 94(4), 1091(1972).
- 80) Benson, S.W., Papagiannakopoulos, P., Kosnik, K., J. Photochem. 17, (2/3), 261(1981).
- 81) Setser, D.W., Nguyen, H.H., Danen, W.C., J. Phys. Chem., 87(3), 408(1983); Stone, J., Thiele, E., Goodman, M.F., J. Chem. Phys. 73(5), 2259(1980).
- 82) Sazonov, V.N., Khromov, I.E., Chem. Phys. 76(1), 25(1983); Woodin, R.L., Bomse, D.S., Beauchamp, J.L., Chem. Phys. Lett. 63(3), 630(1979).
- 83) Quick, C.R., Wittig, C., J. Chem. Phys. 69(9), 4201(1978).
- 84) Danen, W.C., Rio, V.C., Setser, D.W., J. Am. Chem. Soc. 104(20), 5431(1982).
- 85) Jang, J.C., Setser, D.W., J. Phys. Chem. 83(22), 2809(1979).
- 86) Duperrex, R., van den Bergh, H., J. Chem. Phys. 71(9), 3613(1979).

- 87) Baldwin, A.C., van den Bergh, H., J. Chem. Phys. 74(2), 1012(1981).
- 88) Ambartzumian, R.V., Letokhov, V.S., Chemical and Biochemical Applications of Laser, Ed. C.B. Moore, Academic Press, N.Y., 1977, Vol III, pp. 202.
- 89) Avouris, P., J. Phys. Chem., 84(14), 1797(1980).
- 90) Brzychuy, A., Dehaven, J., Prengel, A.T., Davidovits, P., Chem. Phys. Lett. 60(1), 102(1978).
- 91) Hill, G.A., Grunwald, E., Keehn, P., J. Am. Chem. Soc. 99(20), 6521(1977).
- 92) Butler, J.E., Fleming, J.W., Gross, L.P., Lin, M.C., Chem. Phys. 56(3), 355(1981).
- 93) Jalenak, W.A., Nogar, N.S., Chem. Phys. 41(3), 407(1979).
- 94) Borsella, E., Fantoni, R., Giardini-Guidoni, A., Sanna, G., Chem. Phys. Lett. 72(1), 25(1980).
- 95) Wojciechosviski, B.J., Laidler, K.J., Trans. Faraday Soc. 59, 369(1963).
- 96) Gardiner Jr., W.C., Olson, D.B., Ann. Rev. Phys. Chem., 31, 377(1980).
- 97) Franklin, J.L., Ann. Rev. Phys. Chem., 18, 261(1967).
- 98) Szwarc, M., Chem. Rev. 47, 75(1950); Szwarc, M., Sehon, A., Ann. Rev. Phys. Chem. 8(1957).
- 99) Kojima, H., Fukumi, T., Fukui, K., Naito, K., J. Phys. Chem. 84, 2528(1980).
- 100) Presser, N., Mao, C., Moriarty, R.M., Gordon, R.J., J. Chem. Phys. 78(10), 6021(1983).
- 101) Leite, S.R.A., Isolani, P.C., Riveros, J.M., Laser Induced Chemical reactions in Ethanol by Multiphoton Absorption, Can. J. Chem. (aceito para publicação).
- 102) Lester, M.I., Flynn, G.W., J. Chem. Phys. 72(12), 6424(1980).
- 103) Taylor, R.L., Lewis, P.F., Cronin, J., J. Chem. Phys., 73(5), 2218(1980).
- 104) de Haven, J., O'Connor, M.T., Davidovits, P., J. Chem. Phys., 75(4), 1746(1981).
- 105) Nip, W.S., Drouin, M., Hackett, P.A., Willis, C., J. Phys. Chem., 84(8), 932(1980).

- 106) Washida, N., Bayes, K.D., J. Phys. Chem., 84(11), 1309(1980).
- 107) Leite, S.R.A., Isolani, P.C., Riveros, J.M., Chem. Phys. Lett. 99, 442(1983).
- 108) Benson, S.W., Thermochemical Kinetics, John Wiley, N.Y., 1968.
- 109) Langsam, Y., Ronn, A.M., Chem. Phys. 54(2), 277(1981); Ronn, A.M., Chem. Phys. Lett., 42(2), 202(1976).
- 110) Ronn, A.M., Scien. Am. 240(5), 103(1979); Schwebel, H.A., Ronn, A.M., Chem. Phys. Lett. 100(2), 178(1983).
- 111) Miknis, F.P., Biscar, J.P., J. Phys. Chem. 75(5), 725(1971).
- 112) Adelman, A.H., J. Chem. Phys. 45, 3152(1966).
- 113) Reisler, H., Mangir, M., Wittig, C., Chem. Phys. 47, 49(1980).
- 114) Reisler, H., Mangir, M., Wittig, C., J. Chem. Phys. 73(5), 2280(1980).
- 115) Lesiecki, M.L., Hicks, K.W., Orenstein, A., Guillory, W.A., Chem. Phys. Lett. 71(1), 72(1980).
- 116) Mann, D.M., Chem. Phys. Lett., 47(1), 106(1977).
- 117) Pilcher, G., Skinner, H.A., Pell, A.S., Pope, A.E., Trans. Faraday Soc. 59, 316(1963).
- 118) Lin, C.T., Bertran, C.A., J. Phys. Chem. 82(21), 2299(1978).
- 119) John, P., J. Chem. Educ. 59(2), 135(1982).
- 120) Quinn, M., Sabet, Z., Alyassini, N., J. Phys. Chem. 86(15), 2880(1982).
- 121) Coats, C.M., Williams, A., 1979. 17th Int. Symp. Combust., pp. 611 - Pittsburgh: Combust. Int.
- 122) Gardiner, Jr, W.C., Scien. Am. 246, 86(1982).
- 123) von Elbe, G., Lewis, B., Roth, W., Symp. Combust. 5th, Pittsburgh, 1954, 610.
- 124) Gaydon, A.G., The Spectroscopy of Flames, Chapman and Hall, London, 1974, 2nd ed.
- 125) Kato, A., Cvetanovic, R.J., Can. J. Chem. 45, 1845(1967).
- 126) Grotheer, H.H., Just, Th., Chem. Phys. Lett. 78(1), 71(1981).
- 127) Keil, D.G., Tanzawa, T., Skolnik, E.G., Klemm, R.B., Michael, J.v., J. Chem. Phys. 75(6), 2693(1981).