UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SUPRESSÃO DE LUMINESCÊNCIA DO

ESTADO EXCITADO DO ÍON

UO_2^{++} POR ÂNIONS MO-

NOVALENTES

Gerson A. Santarine

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Car-
los, Universidade de São Pau-
lo, para a obtenção do Título
de DOUTOR EM CIÊNCIAS "FÍSICA
APLICADA".

Orientador: Prof. Dr. Robert Lee Zimmerman

São Carlos - SP
1986

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - 1313
FÍSICA

278

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Gerson Antonio Santarine

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE janeiro DE 19 87.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Robert Lee Zimmerman

- Orientador

Dr. Máximo Siu Li

Dr. Miguel Guillermo Neumann

Dr. Ana Maria Galindo Massabni

Dr. Luiz Carlos Scavarda do Carmo

Para minha esposa

IONY

e

tia **ZIZINHA**

(in memorian)

Este trabalho foi realizado
nas dependências dos Laboratórios de Laser e Fotoquími
ca do Instituto de Física e
Química da Universidade de
São Paulo - São Carlos -São
Paulo - Brasil.

AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas:

Prof. Dr. Robert Lee Zimmerman , pela orientação, ensinamentos e amizade demonstrada durante nossos anos de convivência.

Prof. Dr. Miguel G. Neumann, pelas valiosas sugestões e discussões não poupando esforços para a realização deste trabalho. Ainda pela permissão para utilização das instalações do Laboratório de Fotoquímica.

Prof. Dr. Carlos Massone, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo apoio e sobretudo pela colaboração na construção do Laser de N_2 .

Prof. Dr. Renê Ayres de Carvalho e Técnico Lírio O. Baptista de Almeida, pelas constantes e valiosas críticas relacionadas à construção do circuito eletrônico destinado ao processamento de sinais de fluorescência.

Profa. Dra. Elisabeth B. Stucchi e Profa. Dra. Ana Maria G. Massabni , ambas do Laboratório de Química Inorgânica da UNESP - Araraquara, pela constante disposição em colaborar, bem como valiosas discussões.

MSc. Marco Antonio da Silva, pelo constante apoio, calorosas discussões e inestimável assistência na parte computacional. Também pela amizade.

MSc. Antonio Eduardo H. Machado, pelas medidas relativas aos experimentos de "fotólise relâmpago", valiosas sugestões e amizade.

Prof. Dawilson Lucato, pela amizade de todas as horas e proveitosas lições de vida.

Carlito Lariucci, Antonio Carlos Faria, Itamar J. Moraes e respectivas famílias, pelo apoio e amizade.

Colegas do Laboratório de Fotoquímica, Ieda Pastre, Agnaldo Robinson, Carla Smith, Reinaldo Ruggiero e Leonardo Pezza , pelas críticas e sugestões e por compartilharem tantas horas de proveitosos estudos.

Aos técnicos Djalma Chinaglia e Renê de Oste, pela seriedade e profissionalismo na confecção de alguns dispositivos usados neste trabalho.

À Nêuri Lúcia Mendonça Antunes, pela eficiência e pelo serviço datilográfico.

Um agradecimento muito especial à minha esposa IONY, pelo constante apoio, dedicação e incentivo, principalmente nos momentos difíceis encorajando-me a superar as barreiras inerentes à atividade acadêmica.

Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo suporte financeiro concedido durante o curso.

Comissão Examinadora e a todos que direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho pudesse ser realizado.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

Construção de um espectrômetro destinado à determinação de tempos de vida de estados atômicos e moleculares excitados salientando-se projeto e construção de dispositivo eletrônico destinado à separação de componentes de fluorescência. Destaca-se a importância deste espectrômetro na determinação de baixas concentrações de íons fluorescentes em solução.

Estudos relacionados à supressão de fluorescência dos sistemas Uranilo-Nitrato e Uranilo-Iodato.

Identificação da espécie transiente radical em $\text{IO}_3^\bullet$ em solução aquosa.

Proposição de mecanismo destinado do cálculo da constante de velocidade de supressão (probabilidade por unidade de tempo) para cada sistema estudado.

ABSTRACT

We have studied the reactions of the Uranyl ion UO_2^{++} in the excited state with the monovalent inorganic ions NO_3^- and IO_3^- in aqueous solutions at normal temperature using three techniques:

Fluorescence in the steady state

Flash photolysis

Fluorescence decay after excitation.

With increasing concentration of these ions we observe a decrease in the normalized intensity and a decrease in the decay time of the fluorescence of the Uranyl ion in the solution and a corresponding appearance of the radicals $\text{NO}_3^\cdot$ or $\text{IO}_3^\cdot$. In each case the radical was identified by its optical absorption spectrum. These results suggest that the quenching of fluorescence of the Uranyl ion in each case is owing to an electron transfer reaction. In the case of the Nitrate ion the transfer may occur after the formation of an ionic pair ($\text{UO}_2^+ \cdots \text{NO}_3^-$) in the ground state. Evidence for static quenching in the system Uranyliodate was not forthcoming. We propose a mechanism for the determination of the velocity constant

(probability per ion pair per unit time) for each of the systems. We discuss effects of the formation of ion pairs in the case of the nitrate. Details are presented of a Nitrogen laser excited fluorescence spectrometer and associated instrumentation developed for the determination of the time decay of emission spectra. Its usefulness for the quantitative determination of traces of phosphorescent ions in ambiental water is pointed out.

RESUMO

Estudou-se a reação do íon Uranilo UO_2^{++} no estado excitado com os íons inorgânicos monovalentes Nitrato NO_3^- e Iodato IO_3^- em solução aquosa à temperatura ambiente, utilizando-se das técnicas de fluorescência em regime de estado estacionário, fotólise relâmpago e fluorescência resolvida no tempo. Com o aumento da concentração de tais íons numa solução contendo Uranilo observou-se uma diminuição na intensidade de fluorescência e no tempo de vida para os sistemas Uranilo-Nitrato e Uranilo-Iodato, assim como o aparecimento dos radicais $\text{NO}_3^\bullet$ e $\text{IO}_3^\bullet$ respectivamente, identificados por seus transientes espectros de absorção óptica. Tais resultados sugerem que a supressão de fluorescência do íon Uranilo por ambos os íons é devida à uma reação de transferência de elétrons. No caso da supressão pelo Nitrato a transferência pode acontecer ainda a partir do par iônico formado no estado fundamental $[\text{UO}_2 \cdots \text{NO}_3]^+$. Não foi encontrada evidência de supressão estática para o sistema Uranilo-Iodato. Discute-se neste trabalho, o mecanismo proposto para a determinação da constante de velocidade de supressão de fluorescência para

ambos sistemas e ainda efeitos de formação de pares iônicos relativos aos íons nitrato em solução. Evidencia - se também a construção de um espectrômetro destinado à determinação de tempos de vida de emissão e concentração de traços de íons fluorescentes em solução.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS	iv
ABSTRACT	v
RESUMO	vii
1. <u>INTRODUÇÃO</u>	1
2. <u>PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM ESPÉCIES MOLECULARES ELETRONICAMENTE EXCITADAS</u>	
2.1. Introdução	8
2.2. Mecanismo de dexcitação molecular	8
2.3. Tipos de caminhos fotofísicos para dexcitação	10
2.3.1. Processos de desativação unimoleculares	10
2.3.1.1. Processos radiativos	12
2.3.1.2. Processos não radiativos ...	13
2.3.1.3. Processos de dissociação ...	13
2.4. Processos de desativação bimoleculares	13
2.4.1. Transferência de Energia Eletrônica ..	14
2.4.2. Transferência de Carga Eletrônica	15

2.5. Tratamento cinético	17
2.6. Colisão em solução	19

3. INSTRUMENTAÇÃO

3.1. Introdução	24
3.2. Construção do Espectrômetro	24
3.2.1. Descrição da montagem	24
3.2.2. Justificativa para desenvolvimento do processador	23
3.3. Análise teórica para pulso de fluorescência.	30
3.3.1. Simulação do pulso de fluorescência .	34
3.4. Construção do processador de sinais de fluo- rescência	37
3.4.1. Descrição do Circuito. Princípio de funcionamento	37
3.4.2. Diagrama de blocos	37
3.4.3. Parte Digital	39
3.4.4. Parte Analógica	42
3.5. Testes de Calibração	47
3.5.1. Linearidade	47
3.5.2. Determinação de baixas concentrações de Urânio em água.....	49

3.5.3. Medidas de tempos de relaxação em complexos de Terras raras	51
3.6. Considerações Gerais	51
3.6.1. Blindagem fotomultiplicadora e Circuito	51
3.6.2. Ruído de Radio Frequência gerado pelo pulso de laser N_2	52
3.7. Metodologia da técnica de fotólise relâmpago e fluorimetria sob iluminação contínua	54
3.7.1. Fotólise relâmpago	54
3.7.2. Fluorimetria sob iluminação contínua.	57

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Introdução	59
4.2. Aparelhagem utilizada	59
4.3. Reagentes	61
4.4. Solvente	62
4.5. Preparação das amostras	62
4.5.1. Nitrato de Urânio $UO_2(NO_3)_2$	63
4.5.2. Perclorato de Urânio $UO_2(ClO_4)_2$...	63
4.6. Espectros Eletrônicos	64
4.6.1. Espectro de Absorção do UO_2^{++}	64
4.6.2. Espectro de Emissão	66

4.7. Metodologia da reação de supressão de fluo - rescência para sistema Urânio-Nitrato	68
4.8. Fatores de correção para determinação da concentração de íons NO_3^- em solução aquosa	72
4.8.1. Atividade iônica e fator de atividade	73
4.9. Mecanismo de Fotorreatividade para sistema Urânio-Nitrato	77
4.9.1. Cálculo da constante de velocidade de fluorescência k_q e constante de equilíbrio K	87
4.9.2. Determinação da distância de interação entre íons do par iônico. $[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+$ no estado fundamental.	88
4.10. Radical $\text{NO}_3^\bullet$. Formação e cinética de desaparecimento	89
4.11. Reação de supressão de fluorescência para sistema Urânio Iodato.	96
4.11.1. Construção do gráfico de supressão de emissão do estado excitado do íon UO_2^{++} pelo íon IO_3^- .	96
4.11.2. Radical $\text{IO}_3^\bullet$. Formação e cinética de desaparecimento	98

5. CONCLUSÕES

5.1. Aspecto experimental	105
---------------------------------	-----

5.2. Aspecto acadêmico	108
5.3, Sugestão	109
APÊNCICE A	110
APÊNDICE B	115
BIBLIOGRAFIA	118

INTRODUÇÃO

O estudo dos fenômenos fotofísicos e fotoquímicos ocupam-se de efeitos e reações os quais são iniciados por íons ou moléculas eletronicamente excitados. Processos fotofísicos como fluorescência ou fosforescência encontram ampla variedade de aplicações científicas e tecnológicas, enquanto a fotoquímica orgânica de síntese fornece métodos para manufatura de uma vários produtos, os quais dificilmente seriam produzidos em ausência de luz. O processo de fotopolimerização utilizado em fotografia e a síntese de agentes antioxidantes por fotossulfonação são alguns dos inúmeros exemplos que se pode citar relativos à aplicaça

ção de estados atômicos e moleculares excitados. Na Biolo
gia, fenômenos como fisiologia da visão, efeitos mutagênico
s da luz, processo fotossintético nas plantas além de
outros, ilustram a importância e abrangência de fenômenos
ligados à interação da radiação com a matéria.

De maneira geral, a visualização das várias e-
tapas de cada processo fotofísico ou fotoquímico envolvi-
do no estudo de determinado sistema, assume essencial im-
portância, uma vez que é a cinética de reação de estados
eletronicamente excitados (geralmente de curta duração)
que conduz convenientemente à compreensão dos principais
fenômenos fotoinduzidos, variando desde fenômenos de su -
pressão de luminescência às complexas reações fotoquími -
cas intra ou intermoleculares.

O objetivo desta tese é analisar princípios e
demonstrar experimentalmente a maneira pela qual o estudo
da supressão de emissão de luminescência (fluorescência ou
fosforescência) de moléculas ou íons fotoexcitados pode
levar à compreensão dos mecanismos interativos envolvidos
responsáveis pelo fenômeno, assim como a determinação de
valores experimentais de alguns dos principais parâmetros
físicos associados correspondentes.

Considerando-se uma solução contendo íons ou moléculas fluorescentes em presença de espécies supressoras, segue-se que uma reação bimolecular de supressão de emissão pode ser entendida como sendo uma concorrência com o processo de emissão espontânea da espécie excitada (emissora). Basicamente estas reações de supressão são processos de transferência de energia ⁽¹⁾ ou processos de transferência de elétrons ⁽²⁾. Uma referência relacionada a estas reações será evidenciada na Secção II.

O trabalho aqui apresentado é relativo à reação de supressão de fluorescência do íon Uranilo UO_2^{++} , pelos íons inorgânicos monovalentes Nitrato NO_3^- e Iodato IO_3^- em solução aquosa à temperatura ambiente.

De larga data, a fotofísica e fotoquímica do íon Uranilo tem merecido e recebido considerável atenção dos pesquisadores, devido às suas peculiares características de luminescência, bem como poder de oxidação de uma grande quantidade de substratos orgânicos e inorgânicos ⁽⁶⁾. Em algumas das principais propriedades do íon Uranilo salienta-se: espectro de absorção com picos na região ultra-violeta e visível do espectro, espectro de emissão com banda larga centrada em $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ m}\mu$, além

de um tempo de vida de estado excitado relativamente longo em solução (microsegundos). Tais características o colocam em condições de privilégio na investigação de reações envolvendo fotooxidação ou fotorredução por outras moléculas ou íons.

As mais importantes reações de Urânio fotoexcitado tem sido reportadas na literatura (6-17) na maioria das vezes como sendo oxidação de substratos ambos por mecanismos de abstração de hidrogênio ou transferência de carga eletrônica, ou ainda fotossensitização de certos processos por transferência de energia, contudo, uma visualização direta e satisfatoriamente convincente do mecanismo de reatividade é ainda objeto de controvérsia não podendo ser estabelecido a não ser em alguns casos. Este fato associado às propriedades físicoquímicas dos íons inorgânicos monovalentes Iodato e Nitrato, motivou de maneira especial o desenvolvimento deste trabalho na expectativa de se delinear e visualizar diretamente o mecanismo da fotorreatividade do Urânio em presença de tais espécies iônicas, como de fato ocorreu. A partir dos experimentos de supressão de fluorescência, ficou evidenciado que com o aumento da concentração de íons Nitrato ou Iodato numa solução contendo Urânio, houve simultaneamente uma diminuição na intensidade de emissão e no tempo de vi-

da de fluorescência do Urânio, bem como o aparecimento dos radicais $\text{NO}_3^\bullet$ e $\text{IO}_3^\bullet$, respectivamente identificados por seus espectros transientes de absorção óptica através de experimentos de fotólise relâmpago. A observação e identificação de tais espécies radicalares associada a valores experimentais encontrados para a constante de velocidade de supressão de emissão para cada sistema, (Urânio-Nitrato e Urânio-Iodato) quando comparados a valores experimentais encontrados para a constante difusional do solvente, sugerem numa clara evidência que a reação de supressão de fluorescência deve se processar via mecanismo de transferência de elétrons entre duas espécies interagentes. O conteúdo desta tese trata especificamente deste assunto.

Para a realização da parte experimental além dos equipamentos convencionais existentes nesta Instituição, fez-se necessário a construção de um espectômetro destinado à determinação de tempos de relaxação de estados atômicos e moleculares excitados. Para tanto, utilizou-se como fonte de excitação para a amostra um laser pulsado de nitrogênio (construído nas dependências deste Laboratório sob orientação do Prof. Carlos Massone) e um processador eletrônico para sinais rápidos, destinado à

separação temporal de componentes de fluorescência. Durante a construção do espectrômetro e dispositivo processador de sinais, teve-se em mente a utilização de materiais de fácil acesso, bem como desenvolvimento de um aparato que não requisesse componentes por demais sofisticados, visando aplicação imediata nas experiências propostas.

O trabalho aqui desenvolvido é apresentado conforme se segue:

Na Secção II, a seguir, sucintamente alguns conceitos básicos relacionados à mecanismos de desativação de íons ou moléculas eletronicamente excitadas são apresentados.

Na Secção III, descreve-se a construção e funcionamento do espectrômetro destinado à determinação de tempos de relaxação de espécies fluorescentes. Descreve-se também sucintamente as técnicas de fotólise relâmpago e fluorimetria sob iluminação constante, utilizadas neste trabalho.

Na Secção IV, os métodos experimentais são descritos. São também apresentados os resultados experimentais relativos à supressão de fluorescência dos sistemas Urânio-Nitrato e Urânio-Iodato, seguido de discussões.

A Secção V é reservada às conclusões gerais e sugestões.

Bibliografia e Apêndices Suplementares são encontrados no final deste Trabalho.

SECÇÃO II. PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM ESPÉCIES MOLECULARES E LETRONICAMENTE EXCITADAS 1-6

2.1 - INTRODUÇÃO

Esta Secção tem o objetivo de descrever de maneira qualitativa e sucinta os principais mecanismos de relaxação para espécies moleculares fotoexcitadas, com rápido enfoque (também qualitativo) para o mecanismo de desativação bimolecular por transferência de elétron. Isto se justifica, uma vez que os resultados experimentais ilustrados e discutidos na Secção IV são explicados por tal mecanismo. Uma discussão detalhada quantitativa do assunto tratado nesta secção pode ser encontrado nas Referências Bibliográficas citadas no final deste trabalho.

2.2. MECANISMOS DESEXCITAÇÃO MOLECULAR

Um estado eletrônico excitado induzido em uma molécula por absorção de um fóton gera virtualmente uma nova espécie a qual possui propriedades físicas e químicas diferentes daquelas correspondentes à molécula no es-

tado fundamental. Uma das mais importantes consequências da absorção da luz é aquela que aumenta a afinidade eletrônica e decresce o potencial de ionização.

À temperatura ambiente a maioria das moléculas se encontram no estado fundamental com estado vibracional zero. Ao absorver um fóton, o elétron passa desse estado vibracional a um outro estado eletrônico e vibracional com energia superior, sendo que durante este processo, não ocorre variação da distância internuclear (Princípio de Franck-Condon). A molécula excitada a este alto estado de energia tende a retornar ao estado fundamental, a menos que esteja envolvida numa reação fotoquímica. Em gases monoatômicos à baixas pressões e temperaturas, transições reversas com emissão de luz são provavelmente o único modo de retorno ao estado fundamental. Por outro lado em sistemas condensados, por exemplo, líquidos ou sólidos ou mesmo em gases poliatômicos à pressões consideráveis, há mais de um caminho viável para que a molécula possa dissipar a energia excitacional. Estes diferentes processos de relaxação são agrupados sob duas formas para moléculas eletronicamente excitadas. Alguns são propriedades intrínsecas da molécula excitada sendo portanto unimoleculares, enquanto outros dependem de perturbações externas os quais podem envolver processos de colí

são bimolecular. Tais processos podem ocorrer num período de tempo menor que o tempo de vida radiativo natural da molécula excitada.

2.3. TIPOS DE CAMINHOS FOTOFÍSICOS PARA DEXECITAÇÃO

2.3.1. Processos de desativação unimoleculares

O Diagrama de Jablonski o qual representa a estrutura de estados eletronicamente excitados e os mais importantes processos envolvendo a relaxação de tais estados é ilustrado na Figura 2.1.

O estado fundamental S_0 é o estado inicial da molécula antes da excitação.

Os estados excitados singlete ($S_1, S_2 \dots S_n$) são formados após a absorção de um fóton. Muitas reações fotoquimicamente induzidas podem ocorrer no mais baixo estado "singlet" excitado (S_1).

Os mais altos estados "triplet" ($T_2, T_3 \dots T_n$) podem ser formados apenas quando a molécula num estado tripleto menor absorver um novo fóton.

Figura 2.1 - Diagrama de Jablonski

Uma vez a molécula excitada, a energia excitacional pode ser dissipada de acordo com os seguintes processos unimoleculares:

2,3,1,1. Processos Radiativos

Os processos radiativos são classificados em: fluorescentes e fosforescentes. A emissão de fluorescência pode ser visualizada na Figura 2.1, de acordo com o esquema:

Por se tratar de uma transição "permitida" possui um tempo de relaxação bastante rápido (nanossegundos).

A fosforescência segue o esquema;

Possui tempo de vida consideravelmente maior que a fluorescência.

2.3.1.2. Processos Não Radiativos

São processos de relaxação onde o excesso de energia é perdido para o meio na forma de calor. Na Figura 2.1, pode ser visto como:

2.3.1.3. Processos de Dissociação

Processo no qual a energia excitacional é suficiente para romper a ligação molecular, fazendo com que a espécie excitada seja dissociada em produtos primários, os quais podem ou não recombinar-se após a dissociação.

2.4. PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO BIMOLECULARES

São processos onde duas espécies tem participação. A espécie excitada ao retornar ao estado fundamental pode fazê-lo através de dois mecanismos distintos: transferência de energia eletrônica ou transferência de elétron.

2.4.1. Transferência de Energia Eletrônica

Um importante processo bimolecular de supressão de luminescência de uma espécie foto-excitada é o processo de transferência de Energia Eletrônica. Neste processo a molécula inicialmente excitada pela absorção da radiação pode transferir esta energia de excitação por mecanismo não radiativo à outra molécula a qual é transparente para este particular comprimento de onda. A segunda molécula agora excitada pode sofrer vários processos fotofísicos de relaxação de acordo com sua própria característica. Duas possibilidades são possíveis para a ocorrência deste processo: transferência de longo e curto alcance. A transferência de energia a longo alcance acontece quando a espécie molecular excitada transfere sua energia de excitação à uma outra espécie molecular (denominada aceptora) à distâncias compreendidas entre 20 - 100 Å, ou seja, muito maiores que os diâmetros de colisão das duas espécies. De acordo com a teoria proposta por Förster e colaboradores, as interações dipolo-dipolo são predominantemente importantes neste processo. No processo de transferência de energia de curto alcance, quase sempre há uma pequena superposição da nuvem eletrônica da espécie doadora à da espécie aceptora ficando a transferência

de energia limitada à uma curta distância d interação (10 - 15 Å). A probabilidade deste processo pode ser calculada a partir das teorias desenvolvidas por Dexter e Ermolaev. Em ambos os processos a interação entre a molécula excitada e a espécie aceptora é apenas energética, não havendo portanto troca efetiva de carga entre elas.

2.4.2. Transferência de Carga Eletrônica

Um outro processo bimolecular de supressão de luminescência, (tratado nesta Tese) refere-se ao mecanismo de transferência de elétron entre as duas espécies. Quando o tempo de vida do estado foto-excitado é suficientemente longo, a espécie excitada terá chance de encontrar-se com uma molécula de um soluto e sofrer uma colisão. Neste caso, diferentes processos podem ocorrer dependendo da natureza e magnitude desta interação. De forma geral tal interação quase sempre envolve algum grau de transferência de carga, formando frequentemente complexos entre a espécie excitada e moléculas convenientemente adicionadas à solução. Interação fraca pode levar à transferência de energia por mecanismos de "exchange", transferência de elétron ou simplesmente desativação do estado

excitado catalizado em alguns casos pela espécie supressora. Interação forte pode conduzir à formação de uma nova espécie molecular denominada "exciplex", isto é, um complexo entre a molécula excitada e a molécula supressora, a qual pode sofrer desativação radiativa ou não e ainda transferência de elétron, bem como, para outros tipos de reação química. Quando o estado excitado ou a reação associada acontece em complexos de metais de transição e o solvente é polar, a interação é geralmente fraca.

Figura 2.2. Dexecitação bimolecular de acordo com tipos de interação envolvidos.

Logo após a colisão e antes que o elétron excitado (da

espécie luminescente) retorne ao estado fundamental, um elétron procedente da espécie supressora migra para o orbital vazio na espécie excitada, outrora ocupado pelo elétron que sofreu excitação. Este fato "per si" configura o fenômeno da supressão de emissão da luminescência da espécie excitada com a evidência para a transferência efetiva de uma carga eletrônica. O diagrama ilustrado na Figura 2.3 explicita este efeito.

O diagrama esquemático ilustrado na Figura 2.2 refere-se às possibilidades de desativação de complexos ativados sob influência de interação fraca e forte, formado por um estado excitado e uma molécula supressora de luminescência.

2.5. TRATAMENTO CINÉTICO

Os formalismos desenvolvidos por Marcus (), e outros para processos de transferências de elétrons podem ser aplicados para ambos os processos de transferência de elétrons e transferência de energia. Para um estado excitado com reação de transferência de elétrons o seguinte esquema cinético se aplica:

Figura 2.3. Diagrama esquemático para transferência de elétrons entre espécies moleculares em solução.

Neste caso k_d é a constante de velocidade de difusão, k_{-d} constante de velocidade de separação do complexo de encontro, k_{el} e k_{-el} são constantes de velocidade para o passo de transferência de elétrons e k_s constante de velocidade que incluem todos os passos com exceção de k_{-el} (desaparecimento das espécies radicais). Aqui o valor experimental da constante de supressão comparado à constante difusional do solvente torna-se importante para o diagnóstico na identificação do mecanismo pelo qual a molécula excitada sofre o processo de supressão de luminescência.

2.6. COLISÃO EM SOLUÇÃO

Uma condição primária para que haja um processo de supressão bimolecular é a aproximação de duas moléculas, o que numa terminologia comum é chamada de colisão. A "proximidade" da aproximação geralmente é um termo variável que depende da natureza da interação das moléculas.

las que colidem. Para moléculas gasosas no estado fundamental as colisões são definidas pela teoria cinética dos gases, baseadas no modelo da esfera rígida. O número de colisões por segundo entre moléculas diferentes A e B e entre moléculas do mesmo tipo é dado por respectivamente

$$\left[\frac{8 \eta RT}{\mu} \right]^{1/2} \gamma_{AB}^2 [A][B]$$

e

$$2 \left[\frac{\eta RT}{M_A} \right]^{1/2} \gamma_A^2 [A]^2$$

onde μ é a massa reduzida $\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

M_A e M_B pesos moleculares de A e B respetivamente γ_{AB} soma dos raios das moléculas A e B, definido uma grandeza chamada de secção de choque $\sigma_R = \gamma_{AB}^2$ em cm^2 , quando as duas esferas estão em contacto. A frequência de colisão por unidade de concentração à temperatura ambiente é da ordem de $10^9 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para uma molécula no estado excitado, um contacto direto numa interação não precisa ser necessariamente efetiva, definindo-se neste caso na secção de choque de colisão óptica, a qual é muito maior que aquela para colisão cinética. Esta nova secção é proporcional ao quadrado da distancia R_{AB} , sobre a qual a molécula excitada pode interagir com outra molécula para induzir mudança química ou física. Esta aproximação é usual para gases e vapores.

No caso de soluções líquidas, a teoria das colisões gasosas não é aplicável devido ao efeito "gaiola" de Franck-Rabinovith.

Neste particular duas moléculas de soluto rodeadas por moléculas de solvente fazem muitas repetidas colisões antes de se afastarem à distância de interação onde esta se torne desprezível. Isto é chamado um encontro envolvendo usualmente 20 - 100 colisões. Moléculas de soluto inicialmente separadas podem somente vir a se aproximar por um processo relativamente lento de difusão. Se o número de colisões que duas moléculas necessitam fazer antes de interagir é pequeno comparado ao número que elas fazem na "gaiola" de solvente, a velocidade da reação bimolecular é limitada pela velocidade de formação de novos encontros através da difusão. Neste caso, a viscosidade η do líquido torna-se um fator de controle para dada temperatura.

A teoria das reações controladas por difusão derivadas das equações de Debye e Smoluchowski é baseada

na Lei de Difusão de Fick. De acordo com esta expressão, a constante de velocidade de supressão de luminescência k_d para reações bimoleculares é dada pela expressão:

$$k_d = p \frac{4\pi R_{AB} N (D_A + D_B)}{1000} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$$

onde

D_A e D_B são os coeficientes de difusão para as duas moléculas que colidem.

R_{AB} raio de encontro é a soma dos raios de interação $a_A + a_B$ de acordo com ilustração na Figura 2.4.

p = fator de probabilidade por encontro. (de que haja orientação)

Os coeficientes de difusão são dados pela equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k T}{6\pi \eta r}$$

sendo

k = constante de Boltzman

r = raio cinético de difusão da molécula.

(a)

(b)

Figura 2.4. Representação esquemática de:

a) colisão cinética

b) colisão óptica.

Considerando-se r_A e r_B o raio associado das duas moléculas que difundem:

$$D_A + D_B = \frac{k T}{6 \pi \eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$$

Assumindo-se que $a_A = a_B = a$ então $R_{AB} = 2a$ e $r_A = r_B =$ tem-se:

$$k_d = p \frac{8 R T}{3000 \eta} \frac{a}{r} \quad [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$$

Supondo que o raio de interação e o raio cinético são iguais e o fator de probabilidade $p = 1$ encontra-se:

$$k_d = \frac{8 R T}{3000 \eta} \quad [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$$

Desta maneira, conclui-se que a constante de velocidade bimolecular depende apenas da viscosidade e da temperatura do solvente. R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e η a viscosidade do solvente. O cálculo para a constante de velocidade para reações bimoleculares em solução controladas por difusão impõe o limite superior para a ocorrência de tais reações.

SECÇÃO III. INSTRUMENTAÇÃO

3.1. INTRODUÇÃO

Com finalidade de se determinar tempos de relaxação de estados atômicos e moleculares excitados, assim como baixas concentrações de íons fluorescentes em solução, desenvolveu-se e construiu-se um espectrômetro, tendo como base um laser de nitrogênio como fonte para excitação da amostra e um processador eletrônico para sinais de fluorescência. Esta secção tem a finalidade de descrever o desenvolvimento e montagem de tal aparato. Descreve-se também rapidamente as técnicas de fotólise relâmpago e fluorescência sob iluminação contínua. O conjunto destas três técnicas permitiu o estudo da supressão de fluorescência do íon Uranilo pelos íons Nitrato e Iodato.

3.2. CONSTRUÇÃO DO ESPECTRÔMETRO

3.2.1. Descrição da Montagem

Figura 3.1. Representação do espectrômetro para determinação de tempos de vida de estados foto excitados.

Com o objetivo de se determinar tempos de vida de estados atômicos e moleculares excitados, especialmente relacionados ao íon Urânio, construiu-se o espectrômetro ilustrado na Figura 3.1, descrito abaixo:

Um pulso de excitação emergente do laser de nitrogênio com $\lambda = 337$ nm, largura de pulso de 5 ns, energia de 0.5 mJ por pulso e frequência de pulsação de 3 Hz é focalizado na amostra através da lente L_1 . A amostra torna-se excitada ao absorver a luz ultra-violeta proveniente do laser e fluoresce na região visível do espectro. A lente L_2 focaliza a luz de fluorescência no fotocátodo de um fotodetector - uma fotomultiplicadora RCA 150 AVP - através de um filtro cuja finalidade é bloquear a luz ultra-violeta de relativa intensidade espalhada pela amostra, a qual poderia chegar ao fotocátodo causando indesejáveis níveis de saturação ou mesmo danos permanentes. O sinal da fotomultiplicadora é processado através de um circuito desenvolvido para tal finalidade e acoplado a um osciloscópio ou microamperímetro. No caso de acoplamento ao osciloscópio, este é engatilhado externamente pelo sinal de RF gerado pelo pulso de laser através de uma antena. Com o auxílio de uma câmara fotográfica, sinais relativos ao decaimento da fluorescência podem ser fotografados da tela do osciloscópio e

os tempos de vida correspondentes determinados. O fototransistor ilustrado na Figura 3.1 tem o objetivo de disparar um circuito digital, o qual destina-se a processar o sinal proveniente do anodo da fotomultiplicadora através de uma chave analógica.

NOTA: L_1 distancia focal = 15 cm

L_2 distancia focal = 10 cm

3.2.2. Justificativa para desenvolvimento do processador

Durante as experiências cinéticas relacionadas à fluorescência do íon Urânio realizadas no espectrômetro construído, um fato que mereceu atenção refere-se à incidência de luz ultra-violeta (proveniente do laser) espalhada pela amostra, atingir o fotocátodo da fotomultiplicadora conforme citado anteriormente. Objetivando suprimir tal efeito de largura temporal de alguns nanossegundos, experimentou-se diversos filtros ópticos interpostos entre a amostra e a fotomultiplicadora, verificando-se que a quase totalidade dos filtros experimentados, apresentava alguma fluorescência induzida pela radiação ultra-violeta espalhada, evidenciando-se resultados insatisfatórios e inviabilizando-os para tal aplicação.

Após exaustivos testes, optou-se pelo filtro GG 395 (Zeiss). A opção por tal filtro deveu-se ao fato deste ser o único testado a não exibir fluorescência induzida pela radiação incidente, apesar do inconveniente de transmitir uma pequena fração da radiação espalhada e esta atingir o fotocátodo do fotodetector. Este fato apesar de minimizar o problema não o elimina, uma vez que o desejável seria que apenas radiação proveniente da fluorescência da amostra (no caso o Urânio) incidisse no fotocátodo do detector. Situação semelhante verifica-se quando na determinação da concentração de traços de Urânio (UO_2^{++}) em solução aquosa, posteriormente usada como teste de calibração para este espectrômetro. Estas amostras costumam apresentar impurezas orgânicas denominadas ácidos húmicos que, uma vez excitadas com luz ultra-violeta, emitem fluorescência numa banda larga centrada em $\lambda \approx 410 \text{ nm}$, sobrepondo-se parcialmente à banda de emissão do Urânio. O tempo de decaimento desta fluorescência é da ordem de uns poucos nanossegundos (análogo ao pulso de luz espalhada) enquanto que a fluorescência do Urânio tem um tempo de vida de alguns microssegundos. Nestes dois casos, considerando-se a impossibilidade de se eliminar convenientemente os efeitos de espalhamento da luz ultra-violeta, assim como efeitos da fluorescência relativa aos ácidos húmicos por

processo óptico convencional , desenvolveu-se e construiu-se um dispositivo eletrônico destinado à separação destes sinais indesejáveis da fluorescência desejável , valendo-se da propriedade de tempos de decaimento diferentes para ambos . O princípio de funcionamento do dispositivo consiste na utilização de um circuito de engatilhamento eletrônico, de tal forma que se abra uma janela de tempo após o término do sinal correspondente à componente rápida indesejável (fluorescência do ácido húmico ou efeitos relativos à luz espalhada) e ainda resposta instrumental do circuito, de maneira que só sejam aceitos sinais relativos à fluorescência desejada.

A conveniência do desenvolvimento deste dispositivo neste laboratório levou em consideração algumas seguintes vantagens, entre elas:

- baixo custo
- facilidades de manutenção
- facilidades de obtenção dos componentes no mercado nacional
- projetado especificamente para atender experiências propostas.

A seguir, é feita uma análise teórica para um pulso de fluorescência, o qual destina-se à parametrização da resposta instrumental do dispositivo. Desta forma, pode-se localizar o domínio do sinal correspondente à componente "rápida", (luz espalhada por exemplo) resposta instrumental do dispositivo e componente relativa ao decaimento da fluorescência do Uranilo τ_s .

3.3. ANALISE TEÓRICA PARA PULSO DE FLUORESCÊNCIA

A visualização do pulso de fluorescência de uma amostra de Uranilo na tela de um osciloscópio revela claramente três componentes distintas. Uma relativa à fluorescência "rápida" (relativa à luz ultra-violeta espalhada) uma componente instrumental e a fluorescência do Uranilo propriamente dita. Um modelo teórico para tal pulso (com finalidade de otimização do sinal) pode ser conseguido considerando-se $Q_0(t)$ a carga total (relativa à fluorescência rápida ou luz espalhada e à fluorescência do Uranilo relativamente mais lenta) que chega ao anodo da fotomultiplicadora. Uma expressão para $Q_0(t)$ pode ser escrita como;

$$Q_0(t) = F^* (1 - e^{-t/\tau_F}) + S^* (1 - e^{-t/\tau_S}) \quad (1)$$

onde

F^* = fração da carga total correspondente à fluorescência rápida.

S^* = fração da carga total correspondente à fluorescência lenta.

τ_F = tempo de vida da fluorescência rápida

τ_S = tempo de vida da fluorescência lenta

A corrente através de $R_{14}C_5$ (veja esquema 1), pode ser escrita como:

$$C_5 \frac{d}{dt} V(t) + \frac{V(t)}{R_{14}} = \frac{dQ_0(t)}{dt} \quad (2)$$

onde:

$V(t)$ = voltagem através de R_{14}

C_5 = capacitância total de anodo

derivando-se a equação (1) e substituindo-se na equação (2)

tem-se:

$$C_5 \frac{dV(t)}{dt} + \frac{V(t)}{R_{14}} = F e^{-t/\tau_F} + S e^{-t/\tau_S}$$

com

$$F = \frac{F^*}{\tau_F}$$

e

$$S = \frac{S^*}{\tau_S}$$

solução da equação homogênea:

$$V'(t) = A e^{-t/R_{14}C_5} \quad \text{com} \quad A = \text{constante}$$

solução particular:

$$V''(t) = A_1 e^{-t/\tau_F} + A_2 e^{-t/\tau_S} \quad \text{com}$$

$$A_1 = \text{constantes}$$

com

$$A_2 = \text{constantes}$$

onde

$$A_1 = \frac{R_{14} \tau_F F}{\tau_F - R_{14} C_5}$$

$$A_2 = \frac{R_{14} \tau_S S}{\tau_S - R_{14} C_5}$$

A solução geral da equação (2) pode ser escrita

como:

$$V(t) = V'(t) + V(t)''$$

com

$$A = - \frac{R_{14} \tau_F F}{\tau_F - R_{14} C_5} - \frac{R_{14} \tau_S S}{\tau_S - R_{14} C_5}$$

Desta maneira, uma expressão final para a tensão de saída na fotomultiplicadora torna-se:

$$V(t) = \frac{R_{14} \tau_F F}{R_{14} C_5 - \tau_F} \left(e^{-t/R_{14} C_5} - e^{-t/\tau_F} \right) + \frac{R_{14} \tau_S S}{\tau_S - R_{14} C_5} \left(e^{-t/\tau_S} - e^{-t/R_{14} C_5} \right) \quad (3)$$

com a condição de que:

$$\tau_F \ll R_{14}C_5 \ll \tau_S$$

$V(t)$ = expressão para voltagem através de $R_{14}C_5$

3.3.1. Simulação do pulso de fluorescência

A partir da expressão da tensão na saída da fotomultiplicadora e dos valores experimentais para as grandezas F , S , τ_F e τ_S , o pulso de fluorescência pode ser simulado, com objetivo de parametrizar o valor de $R_{14}C_5$ da maneira mais conveniente. A Figura 3.2 mostra um gráfico de simulação do pulso onde se observa nitidamente a contribuição de cada componente.

- a. representando a subida do pulso refere-se à fluorescência rápida τ_F (ou luz espalhada pela amostra).
- b. descreve a resposta instrumental do circuito ($R_{14}C_5$).

Figura 3.2 - Contribuição de componentes descritas pela equação (3) para valores experimentais de

R_{14} , C_5 , τ_F , τ_S , F e S

a = subida do pulso correspondente à fluorescência rápida, (τ_F)

b = resposta instrumental do dispositivo ($R_{14}C_5$)

c = componente relativa à fluorescência lenta (τ_S)

c. relaciona-se à componente relativa à fluorescência lenta τ_s (neste caso, fluorescência do Uranilo),

A evidência da componente de fluorescência rápida (indesejável) associada às mal sucedidas tentativas de eliminá-la por processos ópticos, fizeram com que a utilização de recursos eletrônicos com tal finalidade se tornasse inevitável. Descrever-se-á a seguir, a construção de um dispositivo processador de sinais objetivando aplicação na solução deste problema.

3.4. CONSTRUÇÃO DO PROCESSADOR DE SINAIS DE FLUORESCÊNCIA

3.4.1. Descrição do Circuito. Princípio de Funcionamento

Embora a idéia inicial de um circuito de engatilhamento eletrônico com janela temporal para aceitar somente fluorescência desejável fosse mantida inalterada, vários circuitos diferentes foram projetados e construídos finalmente optando-se pela configuração atual, constituído de circuitos analógicos e digitais, conforme ilustra o esquema 1. A proposta básica do aparelho consiste em se produzir um curto circuito o anodo da fotomultiplicadora durante o tempo de decaimento da fluorescência rápida e constante de tempo instrumental do circuito. Um pulso de comando digital com largura variável é usado para acionar o comando de sua chave analógica, a qual conecta o anodo à terra durante o tempo pré-determinado pela largura do pulso.

3.4.2. Diagrama de Blocos

A Figura 3.3 ilustra a concepção em diagrama de

Figura 3.3 - Concepção do circuito processador de fluores
cência em diagrama de blocos.

blocos do dispositivo separador de sinais de fluorescência. Detalhes do conjunto de blocos são evidenciados na descrição do circuito, a seguir:

3.4.3. Parte Digital

O objetivo deste circuito consiste na geração de um pulso TTL com largura temporal variável, para comandar uma chave analógica CH_1 . A Figura 3.4 relaciona-se às formas de onda das várias etapas deste processo, para os pontos indicados no esquema 1. A geração do pulso de comando tem início quando o pulso de laser incidindo simultaneamente na amostra e no fototransistor FT_1 , faz com que este entre em condução gerando um pulso positivo (P_1). Este pulso dispara um "Schmidt Trigger" ST (P_2), que por sua vez, aciona o temporizador T_1 com largura de pulso determinada por $R_{17}C_6$. A saída Q do temporizador T_1 (P_3) dispara o temporizador T_2 com largura temporal definida por $R_{27}C_7$ (P_4 e P_5). O pulso quadrado $\bar{Q}$ (P_5) na saída de T_2 é enviado ao comando da chave analógica CH_1 com finalidade de processar o sinal proveniente de IC_1 . A saída Q de T_2 (P_4) através de C_8 atua em CH_1 com finalidade

ESQUEMA 1

Figura 3.4 - Formas de onda para pulsos indicados no esquema 1, características do discriminador.

de de compensar efeitos de injeção de carga. (Efeitos inerentes à chave com esta aplicação). A chave analógica CH_1 irá permanecer aberta ou fechada (uma vez acionada pelo pulso de comando) conforme o nível lógico mostrado na tabela abaixo:

TABELA VERDADE PARA CH_1

Nível Lógico	CH_1 4066
0	não conduz
1	conduz.

3.4.4. Parte Analógica

Uma vez que a amostra é excitada pelo pulso do laser e fluoresce, a diferença de potencial negativa, correspondente aos fotoeletrons originários do anodo do fotodetector através de $R_{14}C_5$ é amplificado por IC_1 com ga-

nho determinado por R_{29} e R_{19} , em configuração inversora. C_5 representa a capacitância total equivalente, compreendendo capacitância de anodo, cabo de conexão à R_{29} e capacitor inserido no circuito convenientemente. A assinatura da resposta instrumental do circuito é definida por $R_{14}C_5$. A saída de IC_1 é conectada a um osciloscópio para determinação dos tempos de relaxação. Uma outra possibilidade refere-se à integração do sinal de fluorescência (já processado) através de IC_2 . C_9R_{30} e C_9R_{31} são as constantes de tempo de integração.

Após colocação em funcionamento dos circuitos eletrônicos do dispositivo separador de componentes de fluorescência, algumas verificações experimentais puderam ser evidenciadas. Dentre elas, destaca-se a comparação do modelo teórico proposto para o pulso de fluorescência e o pulso real, fotografado da tela do osciloscópio. A Figura 3.5 ilustra a fotografia de um pulso real de fluorescência de uma solução de perclorato de Uranilo em meio ácido à concentração de 10^{-2} molar. A Figura 3.6 corresponde à sua superposição das três curvas relativas à Figura 3.2. A superposição das Figuras 3.5 e 3.6 evidenciam a excelente concordância do resultado experimental ao teórico, previsto pela equação (3). A fotografia deste sinal foi obti-

Figura 3.5 - Fotografia real de um sinal de fluorescência
de uma solução de nitrato de Uranilo à
pH = 1

. 5 Volts/di V

. 5 μ s /di V

Figura 3.6 - Superposição das curvas ilustradas na Figura 3.2.

da a partir da tela do osciloscópio Tektronix 7904 com auxílio de uma câmara fotográfica Pentax. As curvas das Figuras 3.2 e 3.6 , simuladas no Computador VAX 11/780.

3.5. TESTES DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO

Uma vez em funcionamento, o dispositivo passou por uma série de testes de calibração visando aplicação nas experiências propostas. Dentre os testes destacam-se:

3.5.1. Linearidade:

Testes relativos à linearidade do circuito eletrônico e fotomultiplicadora acoplada foram realizados para várias tensões no fotodetector variando-se a intensidade luminosa incidente no fotocatodo através de filtros neutros. Os resultados mostraram-se satisfatórios para todos os experimentos realizados. A Figura 3.7 ilustra resposta do sistema para tensão de operação no fotodetector de $V = 1000$ Volts. O desvio de linearidade estimado foi menor que 2%.

Figura 3.7 - Resposta para sistema de detecção de luminescência constituído de circuitos eletrônicos acoplados à fotomultiplicadora.

3.5.2. Determinação de Baixas Concentrações de Urânio com água

Outro teste de calibração do dispositivo consistiu na determinação de baixas concentrações do íon Urânio UO_2^{++} em solução aquosa (21). Neste caso, preparou-se uma solução estoque de perclorato de Urânio $UO_2(ClO_4)_2$ em solução aquosa e a partir desta solução preparou-se diversas soluções com concentração de 100 ppm, 50 ppm, 30 ppm, 10 ppm e 5 ppm. Ajustou-se o pH da solução homogeneizando-as acondicionando-as em cubetas previamente construídas. Excitou-se cada solução com radiação proveniente do laser de nitrogênio a $\lambda = 337 \text{ nm}$ e integrou-se a fluorescência proveniente do íon UO_2^{++} dois microsegundos após disparo do laser. Plotou-se o logaritmo do sinal de emissão versus logaritmo da concentração obtendo-se uma inclinação 1:1 evidenciando-se na curva linear (28). A Figura 3.8 ilustra resultados experimentais relativos à determinação da concentração de Urânio em solução aquosa à temperatura ambiente.

Figura 3.8 - Determinação da concentração de traços de UO_2^{++} em solução aquosa. (Massa vol.)

3.5.3. Medidas de Tempos de Relaxação em Complexos de (29, 30) Terras Raras .

Outro teste de calibração para o espectrômetro construído, consistiu em medidas de tempos de relaxação de complexos de Eu^{+++} e Mn^{++} , sendo tais medidas endereçadas ao Grupo de Química Inorgânica da UNESP - Araraquara São Paulo. Resultados obtidos neste Laboratório em confronto com dados obtidos em Laboratório no exterior para as mesmas amostras revelaram boa concordância.

3.6. CONSIDERAÇÕES GERAIS

3.6.1. Blindagem da fotomultiplicadora e circuito

Na montagem final do dispositivo, a fotomultiplicadora foi envolvida em μ metal com finalidade de se blindar campos magnéticos originários de núcleos de transformadores relativos às fontes de alimentação dos circuitos eletrônicos. Desta forma, impede-se efeitos interferentes na trajetória dos elétrons entre o fotocatodo e dinodos.

3.6.2. Ruído de RF gerado pelo pulso de Laser N_2

O alto nível de ruído eletromagnético gerado pelo pulso de laser de N_2 tornou obrigatória a efetivação de uma blindagem ajustada à conveniência dos circuitos referentes à parte analógica e fontes de alimentação do sistema. Tomou-se o cuidado de se evitar que o sinal de RF se propagasse para a rede elétrica através da fonte de alimentação (esta já inserida no interior da blindagem do laser) utilizando-se de um filtro "sintonizável".

As fotografias ilustradas nas Figuras 3.9 e 3.10 detalham a montagem do circuito processador de fluorescência e evidenciam uma visão panorâmica do espectrômetro montado.

Figura 3.9 - Detalhe do processador de sinais de fluorescência.

Figura 3.10 - Visão panorâmica do Espectrômetro formado. Ao fundo ve-se o Laser de N_2 . O osciloscópio e a fonte de alta tensão são vistos em primeiro plano.

3.7. METODOLOGIA DA TÉCNICA DE FOTÓLISE RELÂMPAGO E FLUORIMETRIA SOB ILUMINAÇÃO CONTÍNUA

3.7.1. Fotólise relâmpago

Fotólise relâmpago é uma técnica por meio da qual situações de não equilíbrio podem ser geradas em curtos intervalos de tempo. Um arranjo esquemático é ilustrado na Figura 3.11. Um poderoso jato de luz, com energia de até 10^5 J/pulso e duração de alguns microssegundos é obtido descarregando-se um banco de capacitores através de lâmpadas apropriadas. Os compostos em estudo são colocados em um recipiente alinhado paralelamente às lâmpadas. No instante da incidência do "flash", ocorre uma extensa fotólise, evidenciando como produtos primários geralmente radicais livres e estados tripletes, produzidos em concentrações muito superiores à aquelas obtidas em experiência com iluminação contínua e baixa intensidade.

Antes que tais espécies retornem ao estado fundamental, uma segunda fonte de luz é utilizada para detectar espectroscopicamente tais estados. Com a luz procedente da segunda fonte atravessando a solução, a variação da densidade óptica devido às espécies transientes pode ser monitorada em função do tempo para determinado comprimen-

Figura 3.11 - Arranjo esquemático para técnica de fotólise relâmpago.

Figura 3.12 - Absorção dos estados excitados ($T_1, T_2, \dots, T_n$) com emprego da técnica da fotólise relâmpago.

to de onda, evidenciando-se dados sobre a natureza e cinética das reações das espécies envolvidas. A Figura 3.12 ilustra uma absorção típica entre estados excitados ($T_1 \dots T_n$) com auxílio de tal técnica.

3.7.2. Fluorimetria sob iluminação contínua

Nesta técnica, a amostra é irradiada com luz de excitação proveniente de um monocromador em regime de estado estacionário, tornando-se luminescente. A radiação de emissão é recolhida e analisada por um segundo monocromador acoplado à uma fotomultiplicadora e a um registra - dor. Um diagrama esquemático deste arranjo é ilustrado na Figura 3.13.

Figura 3.13 - Montagem para a técnica de fluorescência sob iluminação contínua.

SECÇÃO IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUÇÃO

O objetivo desta secção é descrever a metodologia e procedimentos básicos experimentais inerentes ao estudo da supressão de luminescência do estado excitado do íon Uranilo pelos íons Nitrato (NO_3^-) e Iodato (IO_3^-). Apresenta-se também os resultados experimentais seguido de respectivas discussões.

4.2. APARELHAGEM UTILIZADA

As experiências sobre a supressão de luminescência foram realizadas utilizando-se dos seguintes aparelhos:

* PHMETRO MICRONAL MOD. B 347

- Medidas de PH das soluções.

* ESPECTROFOTÔMETRO BECKMAN DU7

- Espectros de absorção

* ESPECTROFLUORÍMETRO AMINCO BOWMAN JA 8660A

- Espectros de emissão e experimentos de supressão de luminescência para sistema Urânio-Nitrato.

Os experimentos foram feitos com o porta-amostras modificado convenientemente para as medidas propostas. A célula contendo a solução foi adaptada de maneira que a luz de excitação irradiasse a amostra próximo à parede reduzindo-se desta forma o caminho óptico e evitando-se os indesejáveis efeitos da auto-supressão. Como detector utilizou-se uma fotomultiplicadora IP-21 e como fonte de excitação da amostra, uma lâmpada de xenônio de alta pressão 150 W. Um arranjo esquemático é ilustrado na Secção III, figura 3.13.

* ESPECTRÔMETRO APPLIED PHOTOPHYSICS KN 20

- Experimentos de fotólise relâmpago, empregado na determinação do espectro de espécies radicalares. Uma descrição sucinta desta técnica pode ser encontrada na Secção III.

* ESPECTRÔMETRO PARA DETERMNAÇÃO DE TEMPOS DE VIDA DE ESTADOS EXCITADOS

- Medidas de tempos de vida do Urânio e estudos de supressão de luminescência para sistema Urânio-Iodato. Este instrumento projetado e construído aqui no Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, está detalhado na Secção III.

4.3. REAGENTES

Foram utilizados os seguintes reagentes:

Perclorato de Urânio	$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	-----
Nitrato de Urânio	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	-----
Iodato de Potássio	KIO_3	ilegível
Nitrato de Sódio	NaNO_3	Elibra
Ácido Perclórico	HClO_4	Merck
Ácido Nítrico	HNO_3	Merck
Ácido Ascórbico	97%	BDH
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	-----

Os reagentes comerciais foram utilizados sem

qualquer purificação prévia.

4.4. SOLVENTE

A água utilizada como solvente para preparação das soluções foi bi-destilada em atmosfera e pressão ambientais.

NOTA: Todos os experimentos foram efetuados sem degasar as soluções. O efeito do oxigênio dissolvido nas experiências de supressão de fluorescência do Urânio são negligenciáveis.

4.5. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho dois sais de Urânio foram utilizados como fonte de íons Urânio. O Nitrato de Urânio $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ usado no estudo do sistema Urânio-Nitrato e o Perclorato de Urânio $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ usado no estudo do sistema Urânio-Iodato.

4.5.1. Nitrato de Urânio $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

O Nitrato de Urânio $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ foi preparado a partir de Urânio metálico (amostra cedida pelo Prof. Robert Lee Zimmermann, procedente de Oak Ridge) atacado com ácido nítrico e água a frio, Após várias filtrações para eliminação das impurezas que ficaram precipitadas, aqueceu-se a solução a 55°C a fim de que o excesso de água, bem como de ácido nítrico fosse eliminado em sucessivas evaporações, o que de fato aconteceu. A seguir, procedeu-se a cristalização do sal a 0°C .

4.5.2. Perclorato de Urânio $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$

O perclorato de Urânio $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ foi preparado a partir do óxido de Urânio U_3O_8 com ácido perclórico e água à quente numa reação estequiométrica. Logo após acrescentou-se um pequeno excesso de ácido com a finalidade de se evitar a hidrólise da solução. O excesso de água foi eliminado por evaporação lenta e adições sucessivas de água bi-destilada. A solução foi concentrada e cristalizada a 0°C .

Ambos os sais cristalizados foram mantidos em dessecador com pentóxido de fósforo sob vácuo por mais de vinte e quatro horas antes do preparo das soluções.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

4.6. ESPECTROS ELETRÔNICOS

4.6.1. Espectro de Absorção do UO_2^{++}

Dois foram os compostos investigados; o Nitrato de Uranilo $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ e o Perclorato de Uranilo $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ em solução aquosa, meio ácido ($\text{pH} = 1$) e à temperatura ambiente. Tanto para o primeiro quanto para o segundo composto, não se observou alteração significativa em seus espectros de absorção sugerindo-se que os íons NO_3^- e ClO_4^- não possuem efeitos interferentes quanto à estrutura espectral nas condições utilizadas. Para tais experimentos empregou-se uma célula de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Os espectros foram medidos na

Figura 4.1. Espectro de Absorção do íon UO_2^{++}

região compreendida entre $\lambda = 290 \text{ nm}$ e $\lambda = 500 \text{ nm}$, evidenciando-se um máximo de absorção no início da região visível situado em $\lambda = 415 - \lambda = 416 \text{ nm}$ e outro na região uv. A Figura 4.1 ilustra o espectro de absorção óptico típico (6) correspondente ao íon UO_2^{++} proveniente da solução de nitrato de Urânio. A concentração da solução foi mantida constante em torno de 10^{-2} Molar. (concentração de Nitrato de Urânio).

4.6.2. Espectro de Emissão

O espectro de emissão do UO_2^{++} excitado foi obtido a partir de uma solução de Nitrato de Urânio $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ à $\text{pH} = 1$ e à temperatura ambiente em um espectrofluorímetro J4-8960A com fendas para excitação e emissão de 1 mm. A amostra líquida foi excitada com luz proveniente de uma fonte de Xenônio de 150 W a comprimentos de onda de $\lambda = 337 \text{ nm}$ e $\lambda = 415 \text{ nm}$. A estrutura espectral da emissão revelou-se praticamente a mesma para ambas as excitações, com picos em $\lambda = 496 \text{ nm}$, $\lambda = 517 \text{ nm}$ e $\lambda = 543 \text{ nm}$, embora com intensidades diferentes (6).

Utilizou-se de uma célula de quartzo de 5 mm de caminho óptico para contenção das amostras, sendo a

Figura 4.2. Espectro de emissão para íon Urânio
(Excitação em 337 nm e 430 nm).

leitura de emissão observada a 90° da luz de excitação .
Tais espectros foram corrigidos para cada comprimento de
onda de acordo com os fatores de correção evidenciados no
Apêndice A. A Figura 4.2 ilustra um espectro típico de
emissão do $^{*}\text{UO}_2^{++}$ nas condições acima descritas. De pos-
se destes espectros de absorção e emissão procedeu-se a
investigação das reações de supressão pelos íons Nitrato
e Iodato, descritas a seguir.

4.7. METODOLOGIA DA REAÇÃO DE SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA SISTEMA URANILO-NITRATO

4.7.1. Construção do Gráfico de Supressão do Estado Excitado do íon Urânio pelo íon Nitrato.

Os valores experimentais correspondentes às
constantes de velocidade de supressão k_q e constante de
equilíbrio K para o sistema $\text{UO}_2^{++}/\text{NO}_3^-$ puderam ser de-
terminadas a partir das experiências de fluorescência em
regime de estado estacionário. O gráfico de supressão da
emissão foi determinado integrando-se após inúmeras medi-
das e tratamento estatístico apropriadas a razão entre as
intensidades de fluorescência do Urânio puro (I_F^0) e do
Urânio na presença do íon NO_3^- (I_F) versus concentração

de NO_3^- . Neste caso, a concentração de UO_2^{++} foi mantida constante, variando-se a concentração de NO_3^- entre 0,5 à 4.0 Molar. A utilização de altas concentrações de Nitrato sugeriu a necessidade das correções evidenciadas nas páginas seguintes visando determinação da concentração efetiva de tais íons livres na solução (introdução do fator γ). As soluções para os experimentos de supressão de fluorescência foram preparadas por diluições sucessivas a partir de soluções estoque de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ e NaNO_3 . A escolha do sal Nitrato de Sódio (NaNO_3) como fonte de íons Nitrato NO_3^- deveu-se ao fato da não interferência do íon Na^+ na reação de supressão (6).

O pH das soluções foi ajustado com ácido perclórico (17), sendo a amostra excitada em $\lambda = 430 \text{ nm}$. Nestes experimentos eliminou-se ao máximo a possibilidade de efeitos de auto-supressão introduzindo-se variações na geometria da amostra. A Figura 4.3 ilustra resultados experimentais para supressão de luminescência do estado excitado do íon UO_2^{++} pelo íon Nitrato. Os pontos assinalados com o símbolo $\circ$ representam valores para supressão de fluorescência correlacionadas à concen-

Figura 4.3. Supressão de luminescência do Urânio pelo íon Nitrato para valores de concentração nominal e efetiva de íons NO_3^- na solução.

TABELA 4.1

I_O^F / I_F		Concentração Nominal NO_3^- [Molar]	Concentração efetiva NO_3^- [Molar]
1.21	0.25	.5	.3
1.3	0.3	.7	.41
1.38	0.3	1	.55
1.73	0.4	2	.96
2.0	0.4	3	1.31
2.36	0.5	4	1.64

Tabela 4.1

Razão de intensidades de emissão de fluorescência do íon Urânio em função da concentração nominal e efetiva de íons Nitrato.

tração nominal de íons Nitrato na solução. Já os pontos marcados com o símbolo • referem-se a valores experimentais para abcissa corrigidos, isto é, para concentração efetiva de íons Nitratos livres na solução. Esta correção é necessária, uma vez que o efeito de supressão é regulado apenas pela concentração dos íons Nitrato que não estão associados aos íons sódio.

4.8. FATORES DE CORREÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EFETIVA DE IONS NO_3^- EM SOLUÇÃO (32,33)

O fato da supressão de luminescência do estado excitado do íon Uranilo pelo íon Nitrato NO_3^- só ser caracterizado a partir de altas concentrações deste e em virtude da existência de pares iônicos numa solução de NaNO_3 à concentrações superiores a 0,05 Molar impõe a necessidade da introdução de coeficientes de atividade γ , com objetivo de se efetivar a concentração de íons NO_3^- livres na solução. Isto se justifica uma vez que o mecanismo de supressão é regulado apenas pela concentração destes íons.

4.8.1. Atividade iônica e fator de atividade

Na dedução da lei de ação das massas, supõe-se que as concentrações efetivas ou massas ativas componentes podem ser expressas por concentrações molares, o que termodinamicamente é correto. Um eletrólito binário ao se dissociar, tem uma equação de equilíbrio do tipo:

ou

$$\frac{a_A \times a_{B^-}}{a_{AB}} = K$$

onde a_{A^+} , a_{B^-} e a_{AB} representam as atividades de A^+ , B^- e AB respectivamente, sendo k a constante de dissociação termodinâmica. O conceito de atividade, uma grandeza termodinâmica se deve a Lewis. Tal grandeza relaciona-se com a concentração nominal por um fator denominado coeficiente de atividade. Desta forma:

atividade iônica = concentração nominal x fator de atividade

$$\text{ou} \quad A = \gamma C$$

A determinação experimental dos fatores de atividade para os vários eletrólitos pode ser efetuada por vários métodos, dentre os quais, medidas de condutividade elétrica de solução. Os valores experimentais do coeficiente de atividade média utilizados neste trabalho com o intuito de corrigir a concentração nominal dos íons NO_3^- foram retirados da Referência 32.

A Tabela 4.2 evidencia valores relativos aos coeficientes de atividade γ para NaNO_3 , relacionados à concentração nominal do mesmo eletrólito em solução aquosa. Na figura 4.4 mostra a variação do coeficiente de atividade média (γ) com a concentração nominal de íons Nitrato em solução aquosa.

Figura 4.4 - Variação do coeficiente de atividade média para concentração nominal de íons Nitrato em solução aquosa à temperatura ambiente.

TABELA 4.2

Concentração Nominal (M)	Coefficiente Ati- vidade Média (γ)	Concentração Nominal (M)	Coefficiente Ati- vidade Média (γ)
0.1	.758	1.6	.490
0.2	.752	1.7	.486
0.3	.664	1.8	.484
0.4	.630	1.9	.482
0.5	.615	2.0	0.481
0.6	.590	2.5	0.475
0.7	.583	3.0	0.438
0.8	.560	3.5	0.423
0.9	.550	4.0	0.410
1.0	.548	4.5	0.398
1.1	.540	5.0	0.388
1.2	.520	5.5	0.380
1.3	.512	6.0	0.373
1.4	.510		
1.5	.509		

Tabela 4.2

Coeficientes de Atividade Média para
 NaNO_3 em solução a 25°C .

4.9. MECANISMO DE FOTORREATIVIDADE PARA SISTEMA URANILO-NITRATO

De posse do gráfico de supressão da luminescência de estado excitado do íon UO_2^{++} pelo Nitrato e observada a correção necessária para efetivação da concentração de íons Nitrato livres, torna-se mister a proposição de um mecanismo para fotorreatividade do sistema que possa se ajustar aos valores experimentais encontrados, objetivando a determinação experimental o valor da constante de velocidade de supressão k_q . Neste caso todas as possíveis interações fotofísicas ou fotoquímicas entre os dois íons são consideradas. O processo tem início quando o UO_2^{++} livre, ou complexado pelo Nitrato na solução (no estado fundamental) absorve radiação, conforme ilustra o esquema abaixo:

I_A e I_C são intensidades de absorção das duas espécies excitáveis. Após a excitação, o ${}^*\text{UO}_2^{++}$ pode sofrer os seguintes processos de desativação:

k_F , k_q e k_D correspondem à constante de velocidade de fluorescência, supressão e desativação por conversão interna respectivamente.

O complexo formado pelos íons Uranilo e Nitrato (no estado fundamental) após a excitação pode retornar a este estado através dos processos:

k_{FC} , k_{qC} e k_{DC} correspondem às constantes de velocidade de desativação do complexo por emissão de fluorescência, supressão e desativação por colisão respectivamente.

A intensidade total de absorção I_T é escrita como:

$$I_T = I_A + I_C$$

seja:

$$I_F = k_F^* [UO_2^{++}] + k_{FC}^* [UO_2 \dots NO_3]^+ \quad (0)$$

onde

I_F = intensidade de emissão.

No estado estacionário da taxa de desaparecimento do UO_2^{++} excitado é dada por:

$$\frac{d}{dt} [UO_2^{++}] = 0$$

ou

$$\frac{d}{dt} [UO_2^{++}] = I_A - k_F^* [UO_2^{++}] - k_q^* [UO_2^{++}] [NO_3^-] - k_D^* [UO_2^{++}] = 0$$

na ausência da entidade supressora $[NO_3^-]$ a concentração de Uranilo excitado torna-se:

$$[UO_2^{++}] = \frac{I_A}{k_F + k_D} \quad (1)$$

e na presença de $[\text{NO}_3^-]$:

$$^*[\text{UO}_2^{++}] = \frac{I_A}{k_F + k_q[\text{NO}_3^-] + k_D} \quad (2)$$

Para o complexo $^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+$ a taxa de desaparecimento no estado estacionário pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} ^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+ &= I_C - k_{FC} ^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+ - \\ &- k_{qC} ^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+ [\text{NO}_3^-] - k_{DC} ^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+ = 0 \end{aligned}$$

ou

$$I_C = k_{FC} ^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+ + k_{qC} ^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+ [\text{NO}_3^-] + k_{DC} ^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+$$

A concentração do complexo no estado excitado é dada por:

$$^*[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+ = \frac{I_C}{k_{FC} + k_{qC}[\text{NO}_3^-] + k_{DC}} \quad (3)$$

O UO_2^{++} pode formar complexo com o íon Nitrato

no estado fundamental de acordo com a reação:

$$K = \frac{[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+}{[\text{UO}_2^{++}] [\text{NO}_3^-]}$$

onde K = constante de equilíbrio do sistema.

$$\text{mas } [\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+ = [\Lambda^0] - [\text{UO}_2^{++}]$$

onde

$$K = \frac{[\Lambda^0] - [\text{UO}_2^{++}]}{[\text{UO}_2^{++}] [\text{NO}_3^-]}$$

Portanto

$$[\text{UO}_2^{++}] = \frac{[\Lambda^0]}{K[\text{NO}_3^-] + 1} \quad (4b)$$

Sendo a absorção do UO_2^{++} proporcional à concentração de UO_2^{++} pode-se escrever:

$$\frac{I_A}{I_C} = \frac{[\text{UO}_2^{++}]}{[\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3]^+}$$

de maneira análoga,

$$\frac{I_T}{I_A} = \frac{[UO_2^{++}] + [UO_2 \dots NO_3]^+}{[UO_2^{++}]} \quad (5)$$

Combinando-se as equações (2) e (5), tem-se:

$$^*[UO_2^{++}] = \frac{I_T [UO_2^{++}]}{[\Lambda^O] (k_F + k_q [NO_3^-] + k_D)} \quad (6)$$

Substituindo a equação (4) em (6)

$$^*[UO_2^{++}] = \frac{I_T}{(K[NO_3^-] + 1)(k_F + k_q [NO_3^-] + k_D)} \quad (7)$$

para o par iônico $[UO_2 \dots NO_3]^+$ tem-se:

$$\frac{I_F}{I_C} = \frac{[UO_2^{++}] + [UO_2 \dots NO_3]^+}{[UO_2 \dots NO_3]^+} = \frac{[\Lambda^O]}{[UO_2 \dots NO_3]^+}$$

ou

$$I_C = \frac{I_T [UO_2 \dots NO_3]^+}{[\Lambda^O]} \quad (8)$$

Substituindo a equação (8) na equação (3), evidencia-se que:

$$^*[UO_2 \dots NO_3]^+ = \frac{I_T([A^O] - [UO_2^{++}])}{[A^O]} \cdot \frac{1}{k_{qC}[NO_3^-] + k_{FC} + k_{DC}}$$

e com $[UO_2^{++}] = \frac{[A^O]}{K[NO_3^-] + 1}$ chega-se à:

$$^*[UO_2^{++} \dots NO_3]^+ = \frac{I_T K [NO_3^-]}{(K[NO_3^-] + 1)(k_{qC}[NO_3^-] + k_{FC} + k_{DC})} \quad (9)$$

Na ausência do supressor $[NO_3^-]$, a emissão de fluorescência é dada por:

$$I_F^O = k_F^* [UO_2^{++}] \quad (10)$$

Substituindo a equação (1) na equação (10), tem-se:

$$I_F^O = k_F \frac{I_A}{k_F + k_D} \quad (11)$$

Na presença do supressor $[NO_3^-]$ a intensidade

de emissão de fluorescência é escrita como:

$$I_F = k_F^* [UO_2^{++}] + k_{FC} [UO_2 \dots NO_3]^+ \quad (10a)$$

Substituindo-se as equações (7) e (9) em (10):

$$I_F = \frac{k_F I_T}{(K[NO_3^-] + 1)(k_F + k_q[NO_3^-] + k_D)} + \frac{k_{FC} I_T K[NO_3^-]}{(K[NO_3^-] + 1)(k_{qC}[NO_3^-] + k_{FC} + k_{DC})} \quad (12)$$

Fazendo-se a relação I_F^0 / I_F chega-se à:

$$\frac{I_F^0}{I_F} = \frac{(1+K[NO_3^-]) \frac{k_F}{k_F + k_D}}{\frac{k_F}{k_F + k_q[NO_3^-] + k_D} + \frac{k_{FC} K[NO_3^-]}{k_{qC}[NO_3^-] + k_{FC} + k_{DC}}} \quad (13)$$

Considerandô-se a constante de velocidade de desativação do complexo por colisão k_{DC} grande, o segundo termo do denominador torna-se desprezível, portanto:

$$\frac{I_F^O}{I_F} = (1 + K[NO_3^-]) \left(\frac{k_F + k_Q[NO_3^-] + k_D}{k_F + k_D} \right) \quad (14)$$

fazendo-se:

$$\frac{1}{k_F + k_D} = \tau_{FL}' \quad (15)$$

encontra-se a expressão abaixo, a qual permite determinar os valores da constante de velocidade de supressão de emissão k_Q e constante de equilíbrio do complexo K, uma vez que valores experimentais das outras grandezas envolvidas na expressão são medidos.

$$\frac{I_F^O}{I_F} = 1 + (k_Q \tau_{FL}' + K)[NO_3^-] + K k_Q \tau_{FL}' [NO_3^-]^2 \quad (16)$$

A simbologia utilizada nesta dedução é descrita abaixo:

I_A = absorção devida ao UO_2^{++} livre na solução.

I_C = absorção devida ao complexo $[UO_2 \dots NO_3]^+$

k_F = constante de velocidade de emissão de fluorescência

k_q = constante de velocidade de supressão de fluorescência

k_D = constante de velocidade de desativação por colisão

k_{FC} = constante de velocidade de fluorescência do complexo

k_{QC} = constante de velocidade de supressão de fluorescência para o complexo

k_{DC} = constante de desativação por colisão do complexo

Δ = calor

I_T = intensidade total de absorção

K = constante de equilíbrio do complexo no estado fundamental

Λ^0 = fração total dissociado e não dissociado.

I_F^0 = intensidade de emissão de fluorescência do $^{*}UO_2^{++}$ na ausência do supressor.

I_F = intensidade de emissão de fluorescência do $^{*}UO_2^{++}$ na presença do supressor

τ_{FL} = tempo de vida do $^{*}UO_2^{++}$ na ausência do supressor

$*$ = relaciona-se a estados excitados.

4.9.1. Cálculo da constante de velocidade de supres-
são de fluorescência k_q e constante de
equilíbrio K_0

De posse da expressão (16) e valores experi-
mentais ilustrados na Tabela 4.1, com auxílio do méto-
do dos mínimos quadrados determinou-se os coeficientes A
e B, onde:

$$A = K k_q \tau_{FL} \quad (17)$$

e

$$B = K + k_q \tau_{FL} \quad (18)$$

objetivando determinação de K e k_q .

Os cálculos fornecem:

$$A = .10462$$

$$B = .64871$$

Medidas de tempos de vida realizadas no espec-
trômetro desenvolvido e construído, (citado na seção III)
para o UO_2^{++} na ausência de NO_3^- revelam para $\tau_{FL} \approx 2,9$
microssegundos. Com este valor e valores de A e B nas e-
quações (17) e (18) acha-se:

$$K = 0,29 \pm 0.1$$

$$k_q = 1.22 \times 10^5 \quad M^{-1}S^{-1}$$

Este valor de k_q comparado ao valor encontrado por ARVIS e colaboradores (17) (utilizando-se de medidas de tempos de vida) evidencia uma diferença por um fator 2.5. Tal fato pode ser entendido levando-se em conta a formação do par iônico no estado fundamental entre o nitrato e o sódio (sal usado como fonte de íons NO_3^-) à concentrações superiores à 0,1 molar e obviamente introduzindo-se os coeficientes de atividade média para $NaNO_3$ com finalidade de efetivar a concentração dos íons Nitrato Livres na solução. Esta correção desloca a concentração para mesmo valor da ordenada. Os autores citados não levaram em consideração tal fato, - considerando-se numa solução de, por exemplo, 4 Molar que todos os íons estivessem livres quando na verdade, apenas 1.64 Molar o são. Esta correção justifica a proposta de um novo modelo para supressão de luminescência, o qual leva em consideração a formação de um par iônico no estado fundamental entre o Uranilo e o Nitrato.

4.9.2. Determinação da distância de interação entre íons do par iônico [$UO_2^+ \dots NO_3^-$] no estado fundamental

O valor experimental da constante de equilíbrio K para formação da espécie associada $|\text{UO}_2 \dots \text{NO}_3|^+$ no estado fundamental relaciona-se à expressão de energia livre de formação da espécie associada da solução, permitindo determinar a distância de interação entre os íons UO_2^{++} e NO_3^- :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (19)$$

onde

ΔG° = energia livre

R = constante

T = temperatura

K = constante de equilíbrio

e

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{eletr.}} + \Delta G_{\text{ñ eletr.}}$$

considerando-se:

$$\Delta G_{\text{eletr.}} = \frac{|Z_{\text{UO}_2^{++}}| |Z_{\text{NO}_3^-}| e^2 N}{E_{\text{H}_2\text{O}} R}$$

onde

$Z_{\text{UO}_2^{++}}$ = carga devida ao íon UO_2^{++}

$Z_{\text{NO}_3^-}$ = carga devida ao íon NO_3^-

ϵ_{H_2O} = constante dielétrica da água

N = número Avogrado

R = distância de interação

e = carga elementar

$$e \quad \Delta G_{\tilde{n} \text{ eletr.}} = 0$$

encontra-se a distância de interação entre os íons do complexo no estado fundamental igual a:

$$R = 4.7 \pm \overset{\circ}{A}$$

4.10. RADICAL $NO_3^\bullet$. FORMAÇÃO E CINÉTICA DE DESAPARECIMENTO

Nas experiências de fotólise relâmpago de solução aquosa de Nitrato de Urânio ($C = 10^{-2}$ M) em presença de íons NO_3^- à concentrações superiores a 0,5 Molar, observou-se a formação de uma espécie transiente de longa duração de vida com espectro de absorção óptica constituída por três picos com máximos situados em $\lambda_0 = 600$ nm, $\lambda_1 = 635$ nm e $\lambda_2 = 675$ nm, conforme ilustra a Figura 4.5. Tal espectro é atribuído ao radical $NO_3^\bullet$.

O valor experimental da constante de supressão de emissão comparado à constante difusional do solvente juntamente com a presença da espécie radicalar, sugere que a reação de supressão de luminescência do $^{*}UO_2^{++}$ pelo íon NO_3^- é devido à uma reação de transferência de elétron evidenciando-se:

Figura 4.5 - Espectro de absorção atribuído ao radical NO_2 , obtido por fotólise relâmpago.

e

TABELA 4.3

$\lambda(\text{nm})$	Abs x 10^{-4}	$\lambda(\text{nm})$	Abs x 10^{-4}
700	4.8 $\pm$.5	640	8.1 $\pm$.8
695	4.5 $\pm$.4	635	12.4 $\pm$.8
690	4.5 $\pm$.4	630	11.3 $\pm$.5
685	5.9 $\pm$.5	625	8.9 $\pm$.4
680	6.5 $\pm$.7	620	8.1 $\pm$.8
675	9.2 $\pm$.7	615	6.5 $\pm$.7
670	8.9 $\pm$.4	610	8.1 $\pm$.8
665	7.0 $\pm$.5	605	8.1 $\pm$.8
660	7.0 $\pm$.8	600	9.2 $\pm$.7
665	4.8 $\pm$.5	595	8.9 $\pm$.4
650	4.85 $\pm$.5	690	6.5 $\pm$.7
645	5.9 $\pm$.5	685	5.9 $\pm$.5

Tabela 4.3

Resultados experimentais revelando espectro de absorção óptica para espécie transiente $\text{NO}_3^\bullet$ em presença de UO_2^{++} excitado.

Dados cinéticos ilustrados na Figura 4.6 revelam que o radical $\text{NO}_3^\bullet$ desaparece por uma reação de primeira ordem com uma constante de velocidade $k = 1.35 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Para reação de desaparecimento do $\text{NO}_3^\bullet$ sugere-se:

TABELA 4.4.

t(microssegundos)	Int.	Abs x 10 ⁻³	ln Absorbância
0	0.45	2.45	-6.0
5	0.425	2.31	-6.07
10	0.40	2.17	-6.13
15	0.375	2.04	-6.19
20	0.350	1.90	-6.26
25	0.275	1,77	-6.33
30	0.30	1,63	-6.41

Tabela 4.4

Valores experimentas para cinética de desaparecimento do radical NO₃[•] em solução aquosa, à temperatura ambiente.

Figura 4.6 - Cinética de desaparecimento
para radical $\text{NO}_3^\bullet$.

4.11. REAÇÃO DE SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA SISTEMA

URANILO-IODATO

4.11.1. Construção do gráfico de supressão de emis

são do estado excitado do íon UO_2^{++} pelo
íon IO_3^-

$$\frac{1}{\tau_0} = k_1 \quad \text{tempo de vida de } {}^*\text{UO}_2^{++} \text{ na ausência } \text{IO}_3^-$$

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_q \text{IO}_3^- \quad \text{tempo de vida do } {}^*\text{UO}_2^{++} \text{ na presença de } \text{IO}_3^-$$

$$k_1 = \frac{1}{k_F + k_D}$$

k_q = constante de supressão

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q [\text{IO}_3^-]$$

O gráfico de supressão (figura 4.7) foi determinado plotando-se τ_0/τ versus concentração de IO_3^- mantendo-se constante a concentração de UO_2^{++} .

A fotorreatividade do sistema Urânio-Iodato se faz via os seguintes mecanismos:

Figura 4.7 - Supressão de emissão do $^*\text{UO}_2^{++}$ pelo íon Iodato.

onde

k_F = constante de velocidade de fluorescência

k_q = constante de velocidade de supressão

k_D = constante de velocidade de desativação por colisão.

$$k_q = 6,55 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4.11.2. Radical $IO_3^\cdot$. Formação e cinética de desaparecimento

Experimentos de fotólise relâmpago de solução aquosa de perclorato de Uranilo em presença de íons IO_3^- evidenciaram a formação de uma espécie transiente com tempo de vida relativamente longo e espectro de absorção com picos em $\lambda = 440 \text{ nm}$, $\lambda_1 = 490 \text{ nm}$, e $\lambda_2 = 540 \text{ nm}$ conforme Figura 4.8. Atribui-se este transiente ao radical $IO_3^\cdot$. Este fato, aliado ao valor experimental da constante de velocidade de supressão indica que a reação de supressão de emissão de luminescência do UO_2^{++} é devida à uma reação de transferencia de elétrons, ou seja:

Figura 4.8 - Espectro de absorção óptica atribuído
ao radical IO_3 pelo método de fotólise relâmpago.

TABELA 4.5

$\lambda(\text{nm})$	Abs $\times 10^{-4}$	$\lambda(\text{nm})$	Abs $\times 10^{-4}$
430	9.08 $\pm$ 0.5	500	9.7 $\pm$ 0.5
435	11.1 $\pm$ 0.3	510	6.0 $\pm$ 0.5
440	12.5 $\pm$ 0.4	515	6.1 $\pm$ 0.5
445	9.06 $\pm$ 0.7	520	7.4 $\pm$ 0.3
450	8.4 $\pm$ 0.3	525	7.8 $\pm$ 0.3
455	7.8 $\pm$ 0.3	530	9.0 $\pm$ 0.6
460	6.9 $\pm$ 0.6	535	9.1 $\pm$ 0.5
465	6.9 $\pm$ 0.6	540	10.9 $\pm$ 0.4
470	6.1 $\pm$ 0.6	545	10.0 $\pm$ 0.3
475	7.6 $\pm$ 0.4	550	8.4 $\pm$ 0.66
480	10.7 $\pm$ 0.35	555	7.2 $\pm$ 0.5
485	12.8 $\pm$ 0.3	560	6.0 $\pm$ 0.5
490	13.2 $\pm$ 0.3	565	6.7 $\pm$ 0.4
495	10.5 $\pm$ 0.5	570	5.6 $\pm$ 0.5

Tabela 4.5

Espectro de absorção óptica para espécie transiente $\text{IO}_3^\bullet$.

Dados cinéticos ilustrados na Figura 4.9 mostram que $\text{IO}_3^\cdot$ desaparece por uma reação de primeira ordem com tempo de meia vida de $\tau = 189 \times 10^{-6}$ seg.

Sugere-se como reação de crescimento de IO_3^- :

Figura 4.9 - Cinética de desaparecimento
para radical $\text{IO}_3^\bullet$.

TABELA 4.6

t(μs)	Int	Abs	ln Abs
0	0.6	1.3×10^{-3}	-6.64
20	0.567	1.23×10^{-3}	-6.69
40	0.533	1.15×10^{-3}	-6.76
60	0.500	1.08×10^{-3}	-6.82
80	0.467	1.01×10^{-3}	-6.89
100	0.433	0.94×10^{-3}	-6.96
120	0.400	0.87×10^{-3}	-7.04
140	0.367	0.8×10^{-3}	-7.13
160	0.333	0.72×10^{-3}	-7.23

Tabela 4.6

Valores experimentais para cinética de desaparecimento do radical $\text{IO}_3^\bullet$, solução aquosa à temperatura ambiente.

NOTA: Os espectros dos transientes $\text{NO}_3^\bullet$ e $\text{IO}_3^\bullet$ foram de terminados envolvendo-se a cuba de reação contendo as amostras em filtro KODAK CAT 1763945, visando bloquear incidência de radiação uv proveniente da luz do "flash". As medidas foram realizadas 20 microssegundos após o disparo das lâmpadas de "flash". A constatação de ambas espécies radicalares foi efetuada utilizando-se ácido ascórbico como supressor de radicais.

5. CONCLUSÕES

A conclusão deste trabalho pode ser abordada sob dois aspectos distintos: Um experimental relacionado à contribuição específica através do desenvolvimento de uma pesquisa sistemática sobre a supressão de luminescência do estado excitado do íon Uranilo por íons inorgânicos e outro acadêmico, relativo à aquisição de conhecimento específico no contexto de um programa de pós-graduação.

5.1. ASPECTO EXPERIMENTAL

No tocante do aspecto experimental, a construção da instrumentação destinada à determinação de tempos de relaxação de estados atômicos e moleculares excitados descrito na Secção III, juntamente com a utilização de técnicas conjugadas de fotólise relâmpago e fluorimetria sob iluminação contínua permitiram a realização de uma pesquisa ordenada sobre a supressão de luminescência do estado excitado do íon Uranilo pelos íons monovalentes Nitrato e Iodato em solução aquosa à temperatura ambiente.

Quanto aos dados experimentais ilustrados e

discutidos na Secção IV ficou evidenciado que o efeito da supressão de fluorescência em ambos os casos deve se processar por um mecanismo via transferência de elétron entre a espécie supressora e a espécie excitada, ao se formar um complexo de encontro no estado excitado entre as duas espécies, o que leva à formação de radicais com a consequente desativação da espécie excitada ao estado fundamental.

No caso específico do sistema Urânio-Nitrato, observou-se a formação de um par iônico no estado fundamental entre o íon Urânio e o íon Nitrato $[UO_2 \dots NO_3]^+$. Sugere-se que a reação de transferência de elétrons pode ainda acontecer a partir deste par iônico no estado excitado com um íon Nitrato livre na solução.

O mecanismo proposto para a fotoreatividade deste sistema (Secção IV) permitiu determinar experimentalmente o valor da constante de equilíbrio K para a formação deste complexo. O valor encontrado para esta grandeza situa-se na faixa de valores reportados na literatura, obtido por outros métodos. Sob este aspecto, salienta-se que o modelo proposto para a fotoreatividade para este sistema permite interpretação satisfatória para as observações experimentais.

A dependência do valor experimental da constante de equilíbrio do complexo com a variação da energia livre da solução, permitiu calcular a distância de interação entre os íons Urânio e Nitrato no complexo $[UO_2^+ \dots NO_3^-]^+$. O valor encontrado foi considerado bastante satisfatório.

Em relação ao sistema Urânio Iodato, não se encontrou nenhuma evidência da formação de par iônico no estado fundamental, isto é, ausência total do par iônico do tipo $[UO_2^+ \dots IO_3^-]^+$, sugerindo-se que o mecanismo de supressão de emissão do Urânio neste caso, é regulado apenas por íons livres na solução. Em outras palavras, a supressão de luminescência só acontece a partir da formação de um complexo de encontro entre o Urânio excitado e um íon Iodato IO_3^- livre na solução.

A despeito do desempenho apresentado pelo dispositivo eletrônico processador de sinais de fluorescência utilizado no espectrômetro construído, este revelou-se bastante satisfatório conforme indicam os resultados ilustrados na Secção III. Experiências relativas à determinação da concentração de traços de Urânio em água ²⁸ e experiências visando determinação de tempos de relaxação de complexos de terras raras ^{(29) (30)} corroboraram a

boa performance do dispositivo construído.

Levando-se em conta o baixo custo e aplicabilidade do espectrômetro (com processador de sinais) em experimentos envolvendo fluorescência ou fosforescência, as seguintes características podem ser evidenciadas:

- Possibilidade de ajuste na largura de pulso de comando a atuar na chave analógica com finalidade de rejeitar sinal indesejável.
- Possibilidade de ajuste na largura temporal do sinal analógico a ser integrado.

Isto o torna bastante susceptível à aplicação em ampla faixa de experimentos envolvendo amostras luminescentes com tempos de relaxação diferentes.

5.2. ASPECTO ACADÊMICO

Este aspecto é visto como referente à capacitação relativa a procedimentos básicos inerentes à realização de uma pesquisa inserida num programa de pós-graduação variando desde a preparação de um Plano de Trabalho conve-

niente e viável à construção e utilização de equipamentos e instrumentos de medição, no estabelecimento dos resultados finais.

5.3. SUGESTÃO

- Construção de um espectrômetro de fotólise relâmpago tendo como fonte de excitação, pulsos de laser com largura temporal na faixa de nanossegundos. Isto possibilitará determinação de valores experimentais para constantes de velocidade de formação de complexos de encontro e de espécies radicalares.

APÊNDICE A

FATORES DE CORREÇÃO PARA ESPECTRO
DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

APÊNDICE A

FATORES DE CORREÇÃO PARA ESPECTRO DE EMIS SÃO DE FLUORESCÊNCIA

Uma vez que a resposta espectral da fotomultiplicadora é variável para os comprimentos de onda na região de estudo, faz-se necessário a determinação de fatores de correção para os espectros de emissão de fluorescência. Um experimento com este objetivo consistiu na utilização de uma lâmpada de tungstênio de espectro conhecido (●) adaptada no porta-amostras do espectrofluorímetro. Efetuou-se leituras das intensidades relativas experimentais a diferentes comprimentos de onda (o) em intervalos de cinco nanômetros conforme ilustr a Figura 1c. Das intensidades relativas à lâmpada e correspondentes leituras da fotomultiplicadora para cada comprimento de onda, obteve-se um gráfico com fatores médios de correção para tais espectros, ilustrado na Figura 2c.

A Tabela 3c relaciona-se aos valores experimentais para os fatores de correção usados para corrigir os espectros de emissão de fluorescência.

Figura 1c. Resposta espectral de lâmpada de tungstênio e fotomultiplicadora.

Figura 2c. Fatores de correção para espectro de emissão de fluorescência.

Tabela 3c. Fatores de correção para espectro
de emissão de fluorescência.

λ (nm)	fator de correção	λ nm	fator de correção
350	.495	480	.925
355	.532	485	.895
360	.566	490	.865
365	.605	495	.840
370	.645	500	.812
375	.678	505	.785
380	.713	510	.755
385	.745	515	.720
390	.774	520	.690
395	.803	525	.660
400	.830	530	.625
405	.885	535	.580
410	.880	540	.525
415	.903	545	.460
420	.925	550	.395
425	.943	555	.335
430	.957	560	.290
435	.947	565	.255
440	.987	570	.220
445	.997	575	.187
450	1.000	580	.160
455	0.995	585	.155
460	.990	590	.135
465	.980	595	.098
470	.965	600	.080
475	.950		

APÊNDICE B

LISTA DE COMPONENTES UTILIZADAS NA
MONTAGEM DO PROCESSADOR DE SINAIS
DE FLUORESCÊNCIA

APÊNDICE B

LISTA DE COMPONENTES UTILIZADAS NA MONTAGEM DO
PROCESSADOR DE SINAIS DE FLUORESCÊNCIA

Código Número	Descrição	Comentários
R ₁	10 M Ω 1/8 ω	
R ₂	330 k Ω 1/4 ω	
R ₃	220 k Ω 1/4 ω	
R ₄	220 k Ω 1/4 ω	
R ₅	220 k Ω 1/4 ω	
R ₆	220 k Ω 1/4 ω	
R ₇	220 k Ω 1/4 ω	
R ₈	220 k Ω 1/4 ω	
R ₉	220 k Ω 1/4 ω	
R ₁₀	220 k Ω 1/4 ω	
R ₁₁	220 k Ω 1/4 ω	
R ₁₂	220 k Ω 1/4 ω	
R ₁₃	150 k Ω 1/4 ω	
R ₁₄	5 k Ω	TRIMPOT
R ₁₅	1 k Ω 1/8 ω	
R ₁₆	2.7 k Ω 1/8 ω	
R ₁₇	3.3 k Ω	TRIMPOT
R ₁₉	20 k Ω 1/8 ω	
R ₂₀	200 k Ω	
R ₂₁	200 k Ω 1/8 ω	

Código Número	Descrição	Comentários
R ₂₂	800 k Ω 1/8 ω	
R ₂₃	20 k Ω 1/8 ω	
R ₂₄	33 k Ω	TRIMPOT
R ₂₅	10 k Ω	TRIMPOT
R ₂₆	1 k Ω 1/8 ω	
R ₂₇	33 k Ω	TRIMPOT
R ₂₉	5 k Ω 1/8 ω	
R ₃₀	100 k Ω 1/8 ω	
R ₃₁	200 k Ω 1/8 ω	
C ₁	.01 μ F/250 V	Polietireno
C ₂	.01 μ F/250 V	Polietireno
C ₃	.02 μ F/250 V	Polietireno
C ₄	.5 μ F/250 V	Polietireno
C ₅	Variável	Veja descrição do texto
C ₆	1000 pF/16 V	Polietireno
C ₇	.01 μ F/16 V	Polietireno
C ₈	~ 2 ps	Ajustável para CH ₁
F _T	TIL 81	Fototransistor
S _T	74132	Schmidt Trigger
T ₁	74121	Temporizador
T ₂	74121	Temporizador
IC ₁	LH0062	Amplificador Operacional
IC ₂	3130	Amplificador Operacional
CH ₁	CB4066	Chave Analógica

BIBLIOGRAFIA

- (1) PASTRE, I.A. - Transferência de Energia entre Estados singlete de Corantes Básicos. Tese de Mestrado, IFQSC/USP, 1985.
- (2) BALZANI, V. & SCANDOLA, F. - Photochemical Conversion and Storage of solar Energy. Academic Press 1981, pg. 97.
- (3) ROHATGI-MUKHERGEE, K.K.- Fundamentals of Photochemistry. Wiley, 1978.
- (4) TURRO, N.J.M.-Molecular Photochemistry. New York, Benjamin, 1967.
- (5) MOORE, W.J. - Physical Chemistry. Engliwood cliffs, Prentice Hall, 1962.
- (6) RABINOWITCH, E.& BELFORD, R.L. Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds. Oxford, Pergamon Press, 1964.

- (7) BURROWS, H.D. & KEMP, J. - J. Chem. Soc. Rev. 3, 139 (1974).
- (8) SANDHU, S.S.; KOHLY, K.B.; BRAR, A.S. - Inorg. chem. 23, 3609 (1974).
- (9) BURROWS, H.D.; FORMOSINHO, S.J.; MIGUEL, M.G.M.; COELHO, F.P. - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72, 163 (1976).
- (10) MATSUSHIMA, R.; & FUJIMORI, H.; SAKURABA, S. - J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 7, 1072 (1974)
- (11) SAKURABA, S.; MATSUSHIMA, R. - Bull. Chem. Soc. Japan 43, 1950 (1970)
- (12) SAKURABA, S. MATSUSHIMA, R. - Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2359 (1970).
- (13) HILL, R.J.; KEMP, T.J. and (in part) ALLEN, D.M. and COT, A. J.C.S. Faraday I 70, 847 (1974).
- (14) OHYOSHI, A. & VERRI, K. J. Inorg. Nucl. Chem. 36 374 (1974).

- (15) KATO, Y. & FUKUTOMI, H. J. Inorg. Nucl. Chem.
38, 1323 (1976).
- (16) MORIYASU, M.; YOKOYAMA, Y.; IKEDA, S. J. Inorg.
Nucl. Chem. 39, 2211 (1977).
- (17) ARVIS, M.; KELLER, N.; FOLCHER, G.; HICKEL, B. J.
of Photochemistry, 21, 313 (1983).
- (18) MARTIN, T.W.; HENSHALL, A.; GROSS, R.C., J. Am.
Chem. Soc. 85, 113 (1963).
- (19) COX, A.; KEMP, T.J.; REED, J.W. Chem. Soc. Faraday I
76, 804 (1980).
- (20) GRÜNWALD, T.R. & RABANI, J. - J. Phys. Chem. 84,
2981 (1980).
- (21) ROBBINS, J.C. - Can. Instr. Min. Metall. Bull 71,
793, 61 (1978).
- (22) KENNEY-WALLACE, G.A.; WILSON, J.P.; FARREL, J.F.;
GUPTA, B.K. - Talanta 28, 107 (1981).

(23) DAVIDOV, A.V.; DOLROLYUBSKYA, T.S.; NEMODRUK, A.A.

J. Anal. Chem. of URSS 16, 68 (1961).

(24) FORMOSINHO, S.J. & MIGUEL, M.G.M. J. Chem. Soc.

Faraday Trans. I, 1717 (1984).

(25) MIGUEL, M.G.M.; FORMOSINHO, S.J.; CARDOSO, A.C.

J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 80, 1735 (1984).

(26) FORMOSINHO, S.J. & MIGUEL, M.G.M. J. Chem. Soc.

Faraday Trans I 80, 1745 (1984).

(27) CRESPI, M.S. - Fotorredução da safranina por compostos aromáticos nitrogenados. Tese de Mestrado , IFQSC-USP (1985).

(28) SANTARINE, G.A. & ZIMMERMAN, R.L. 36a. Reunião

Anual da SBPC, Resumos (1984).

(29) NUOVO, J.B.; STUCCHI, E.B.; SANTARINE, G.A.; MASSABNI, A.M.G. ACIESP - Química de Lantanídeos e Actinídeos (1985).

- (30) LIMA, J.S.; SANTARINE, G.A.; STUCCHI, E.B.; MASSABNI, A.M.G. 6º Encontro Regional de Química - São Carlos, Resumos, Pag. 36, (1985).
- (31) NEWMANN, M.G.; MACHADO, A.E.H.; SANTARINE, G.A. 2º Congresso Fotoquímico, Rio de Janeiro (1986).
- (32) DOBOS, D. Eletrochemical Data. New York, Elsevier Co., 1975, p. 194-5
- (33) VOGEL, A.I. Química Analítica Cuantitativa. Buenos Aires, Ed. Kopilusz, 1969.
- (34) MARCUS, A. - Techniques of Chemistry. Vol. 6 John Wiley & Sons (1974).
- (35) RCA LINEAR INTEGRATED CIRCUITS - RCA Corporation (1974).
- (36) STIFFEY, A.V.; BLANCK, D.L.; LIEB., G.I. Journal of Chem. Educ. 62 (4), 360 (1985).
- (37) GARVER, W.P. Rev. Sci. Instrum. 52(4) (1981).

- (38) The TTL Data Book - Texas Instruments (1973).
- (39) The linear and Interface Circuits Data Book. Texas Instruments (1973).
- (40) POWER - Transition and TTL Integrated Circuit Applications . Texas Instruments Series (1977).
- (41) CONNOLLY, J.S. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. Academic Press (1981).
- (42) DANIELE, M. * J. Phys. Chem. 73, 3710 (1969).