Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Contribuição ao estudo de processos fotoquímicos e fotofísicos iniciados por lasers

Paulo Celso Isolani

Tese de Livre-Docência

São Paulo
1987

"A Ciência é a arte de criar ilusões adequadas em que o tolo acredita ou de que discorda, mas que o homem sábio aprecia por sua beleza ou sua ingenuidade, sem por isso esquecer-se do fato de que elas são véus e cortinas humanas que ocultam a escuridão abissal do desconhecido."

C.G.Jung

Oferecimento

À Maria da Graça

A meus pais

A meus filhos

AGRADECIMENTOS

É difícil agradecer a tantas pessoas que tornaram os trabalhos aqui descritos possíveis, ou que nos apoiaram ou ainda que tornaram a nossa convivência no IQUSP agradável.

Contudo, alguns agradecimentos precisam ser explícitos, pedindo vênia por algum possível esquecimento. Assim sendo agradeço:

Ao Prof.Dr.José Manuel Riveros pelo apoio e pelo uso de seu equipamento.

Aos amigos Ivano G.R. Gutz, Peter W.Tiedemann, Ivo Giolito, Koshun Iha, Maria Encarnacion Vázquez Suárez, Lúcio Angnes, Nina Coichev F.Velloso, Silvia H.P.Serrano e Maura Vincenza Rossi. A alguns por discussões e trabalhos em colaboração extremamente proveitosos, e a todos pela amizade sincera e desinteressada.

Aos meus alunos e ex-alunos de pós-graduação, aos quais boa parte do que ora apresentamos se deve.

Ao Prof.Dr.Oswaldo Sala pela colaboração, tanto pelo uso de sua oficina, como de alguns dos seus equipamentos.

Aos Srs. Antonio Geraldo M.S.Ayrosa, Mário Otsuka e José Roberto Galvase pela manutenção e construção de equipamentos eletrônicos.

À FAPESP e CNPq, pelos auxílios a nós concedidos.

Finalmente, à minha esposa Maria da Graça, pelo nosso amor e pelo carinho com que datilografou esta tese e o memorial.

.♀.♀.♀.♀.♀.♀.♀.

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE PROCESSOS FOTOQUÍMICOS E FOTOFÍSICOS INICIADOS POR LASERS

BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

Introdução: Objetivos da Livre Docência - 1

Cap. I —> Montagens - Laboratório e Experimentos - 4

Cap. II —> Fotoquímica Multifotônica de Éter Dietílico . . . . . - 8

Cap. III —> Fotoquímica Multifotônica de Formiatos de Metila e Etila . . . . . - 24

Cap. IV —> Apreciação de Trabalhos Feitos em Colaboração (Fluoresc.IV, Raman, Esp. Luz em Cr.Líq., MIT (etanol,CARS). . . - 46

Cap. V —> Trabalhos em andamento . . . . . - 53

I N T R O D U Ç Ã O

OS OBJETIVOS DA LIVRE-DOCÊNCIA

A livre docência subsiste em nossa Universidade como uma tradição oriunda do sistema universitário alemão. Esta tradição, no entanto, foi descaracterizada, pois o conceito que aqui se faz da mesma difere completamente do que existe no país de origem.

Na Europa (em especial na Alemanha) o concurso de livre-docência é aberto a cientistas alheios aos corpos docentes que desejam oferecer cursos optativos nas Universidades, cursos estes inclusive pagos à parte pelos alunos que desejarem frequentá-los. Em nossa Universidade, por injunções políticas, a livre-docência passou a ser um degrau na carreira acadêmica, e, mais ainda, superior ao de doutor.

Outro fato a ser considerado é a atual psicose de "avaliação" que cada vez mais se agrava. Esta "avaliação" nos acompanha nos bancos escolares, deturpando a função das notas (que passam a ser mais importantes do que o aprendizado); continua na pós-graduação, já que o número de cursos necessários à integralização dos créditos para mestrado ou doutorado é excessivo, roubando tempo precioso que poderia ser dedicado a um trabalho experimental mais cuidadoso e consciente ou então à interpretação e discussão de resultados; continua por ocasião do concurso de ingresso na carreira acadêmica aonde há prova didática, prova

escrita, etc; segue ainda ao ser credenciado um orientador. Atualmente, aliás, vai seguir-nos pelo resto da vida profissional com os "recredenciamentos" baseados em critérios de validez duvidosa, como por exemplo o número de publicações, sem a preocupação de se valorizar o nível das mesmas e nem mesmo os trabalhos de pós-graduação orientados, os quais se constituem , em nossa opinião, na tarefa de cunho social de importância maior da Universidade.

Ainda em nossa opinião, a exigência de uma tese de livre-docência invalida o doutoramento como um certificado da capacidade do candidato em reconhecer um problema científico, propor uma metodologia para estudá-lo e finalmente resolvê-lo. Poder-se-ia objetar que hoje em dia muitos laboratórios são fábricas de teses, onde a formação do candidato cede lugar a muitas publicações; no entanto, se o espírito crítico do pesquisador científico fosse aplicado a este assunto, certamente não apenas a formação dos pós-graduados melhoraria, como também as exigências nos concursos seriam baseadas em critérios mais racionais, levando em conta as condições atuais do progresso.

Do mesmo modo, as provas escrita e didática repetem o que já foi feito no concurso de ingresso, além de caracterizarem um sistema medieval de avaliação.

É necessária, sob pena de esvaziamento do pouco que resta da nossa Universidade, a adoção de critérios de avaliação mais flexíveis e equilibrados. A adoção de critérios rígidos, como o número de publicações, explica (mas não justifica) o descaso que se nota atualmente pelas atividades docentes,

mormente nos cursos de graduação. Estes critérios equilibrados dificilmente se coadunam com exames formais, que na maior parte das vezes medem apenas a resistência psico-mental do candidato, em vez de seus conhecimentos.

Como dentro do sistema vigente a exigência da tese de livre-docência existe e provavelmente vai ser "democraticamente" mantida, a presente tem o objetivo de apresentar alguns dos trabalhos feitos em nosso laboratório e sob nossa orientação. Parte dos mesmos foi publicada (Cap.II); o restante, ou está sendo submetido para publicação em revistas especializadas (Cap.III) ou são estudos ainda em andamento. Assim sendo, a maior parte do conteúdo desta é ainda inédito.

Sendo cada um dos mencionados capítulos um trabalho independente, ater-nos-emos apenas aos aspectos essenciais dos problemas estudados, dirigindo o leitor mais interessado à bibliografia que acompanha cada um dos mesmos.

Posteriormente é feita uma apreciação sobre estudos feitos em colaboração (Cap.IV), bem como são apresentados resumos dos trabalhos ora em andamento (Cap.V).

.º.º.º.

CAPÍTULO I

MONTAGEM DE LABORATÓRIO E EXPERIMENTOS

Um dos preconceitos em voga na "avaliação" de currículos é o que afirma que trabalhos de montagens, seja de laboratórios, seja de instrumentação, são "coisas para técnicos" e portanto sem valor. É nossa opinião que tais trabalhos têm importância fundamental, sendo parte de um planejamento de metodologia para solução de um problema científico. Isto é ainda mais relevante em nosso país e em uma Instituição carente de verbas e facilidades para importação, como a nossa. Mais ainda: alguns conhecimentos na área de instrumentação são essenciais a qualquer cientista (mormente trabalhando em Físico-Química) e um pouco de trabalho manual consciente pode significar a diferença entre se poder ou não realizar um experimento.

Assim sendo, passaremos agora a descrever sucintamente as montagens por nós feitas, as quais, embora despretensiosas, foram de importância fundamental para a obtenção dos resultados que serão apresentados nos capítulos seguintes.

1) O laboratório de Fotoquímica (B4 sup.,sala 0477) foi todo ele reformado por nós pessoalmente, em especial no que diz respeito à instalação elétrica.

2) Construção de linhas de vácuo: foram construídas três, sendo duas para a manipulação de gases ou vapores e uma para a introdução de amostras gasosas em um cromatógrafo de gás. Tais linhas são metálicas, dotadas de bombas de vácuo

mecânica e de difusão e manômetros apropriados ao tipo de trabalho a ser executado em cada uma. As exaustões das bombas mecânicas são dirigidas para fora do prédio, podendo-se assim trabalhar com substâncias tóxicas ao mesmo tempo em que se mantém um ambiente fechado e seco, condição essencial ao tipo de óptica utilizado nos experimentos.

3) Projeto e construção de células de irradiação: as células são o ponto crucial de um experimento fotoquímico em gases. Foram projetadas células para análise dos produtos por espectroscopia no infravermelho e por cromatografia de gás. Outras células projetadas incluem as utilizadas para a observação de emissões de intermediários excitados, com diferentes geometrias.

4) Projeto e construção de montagens ópticas: suportes para lentes, espelhos e células de irradiação, com movimentos (para facilitar os alinhamentos), foram projetados ou construídos especificamente para os experimentos desejados.

5) Projeto e construção de instrumentação: foram projetados ou construídos por nós um integrador para ser acoplado à saída de sinal do cromatógrafo de gás, unidade de controle de um detector rápido infravermelho Ge:Au, medidor de energia de pulso para lasers ultravioleta - visível, controle de tempo de resposta para circuitos com fotomultiplicadora e contador de pulsos para lasers de CO_2.

6) Montagem de experimentos: foram montados por nós, pessoalmente, os experimentos de irradiação de amostras

com laser pulsado de CO_2, os de observação e resolução temporal de emissões de intermediários excitados (fotoquímicas com laser de CO_2) e de observação temporal de fluorescência excitada por laser pulsado de nitrogênio.

Houve outras montagens por nós feitas que não se enquadram nos trabalhos apresentados nesta tese. Dentre elas, destacamos a construção de um laser contínuo de CO_2 [1], aparelho para medir espalhamento Rayleigh em cristais líquidos, com resolução angular e registro automático, utilizando-se laser de He-Ne [2] e um sistema para o fornecimento de amostras e correção de resultados de análises de alunos por computador (feito em colaboração com o Dr. Ivano G.R.Gutz), que vem sendo aplicado há cinco anos no curso de Química Analítica Quantitativa I, deste Instituto [3].

.º.º.º.º.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO I

[1] P.C.Isolani, Quím.Nova, 2 (1979), 116

[2] P.C.Isolani, L.W.Reeves e J.A.Vanin, Can.J.Chem., 57 (1979), 1108; S.S.Funari, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (1986), pg.149.

[3] I.G.R.Gutz e P.C.Isolani, J.Chem.Ed., 60 (1983), 982.

.x.x.x.x.

CAPÍTULO II

FOTOQUÍMICA MULTIFOTÔNICA DE ÉTER DIETÍLICO

O advento de lasers pulsados funcionando na região do infravermelho com potências instantâneas elevadas abriu aos físicos e químicos a oportunidade de realizar fotoquímica em moléculas no estado eletrônico fundamental, pela excitação de modos vibracionais em sintonia com a frequência de irradiação. Em muitos casos dissociações e/ou reações são provocadas, abrindo-se assim um tipo de química muitas vezes inteiramente novo [1]. A maior aplicação prática de alguns destes fenômenos tem sido em enriquecimentos isotópicos, pelo fato de a monocromaticidade da irradiação e seletividade de absorção poder dissociar ou excitar apenas moléculas contendo um determinado isótopo do elemento considerado [2].

A dissociação multifotônica usando lasers pulsados de gás carbônico está restrita a moléculas poliatômicas , que possuem uma rica estrutura de transições vibracionais- rotacionais; isto possibilita a absorção de um elevado número de fótons se a radiação for suficientemente intensa. Estas intensidades são facilmente obtidas com os lasers tipo TEA, que podem facilmente fornecer potências da ordem de dezenas ou centenas de MW em pulsos de duração de alguns ns.

Deste modo, pode-se conseguir facilmente "temperaturas vibracionais" (é claro, em estado de não equilíbrio) superiores a 1000K em moléculas translacionalmente à temperatura

ambiente, pelo menos em tempos curtos após a irradiação.

As reações induzidas por lasers apresentam maior "limpeza" que aquelas realizadas em aparelhagens térmicas clássicas, pelo fato de a irradiação ser muito curta (menor que 10^{-6}s): a velocidade de aquecimento pode chegar a 10^{11}K.s^{-1} e a de resfriamento, 10^{6}K.s^{-1}. Se o feixe do laser for menor do que o diâmetro da célula de irradiação, efeitos de parede são desprezíveis. Usando-se geometria focalizada para a irradiação, praticamente todas as reações ocorrem na região focal.

Muitos estudos de dissociação multifotônica em moléculas grandes (para os físico-químicos) têm aparecido na literatura já há algum tempo [3]. Em quase todos os casos, mais de um canal de dissociação tem sido observado, consistindo em reações unimoleculares e/ou reações em cadeia de radicais livres. Experimentos em feixes moleculares, em condições onde não há colisões, mostraram que a energia de excitação é distribuída estatisticamente entre todos os modos vibracionais da molécula, até ou além do limite de dissociação, dada a curta duração do pulso. O processo de bombeamento na região do quase-contínuo pode ser descrito por equações cinéticas, usando-se modelos estatísticos como o RRKM [4]. As moléculas poliatômicas possuem elevada densidade de estados vibracionais e rotacionais e na prática não se observam efeitos de "gargalo" no bombeamento. Ao lado dos experimentos, há modelos teóricos que conseguem descrever adequadamente a absorção e dissociação multifotônicas na condição de ausência de colisões [5]. No entanto, em regimes colisionais a interpretação de resultados não é trivial e processos químicos muito

interessantes podem ocorrer.

Neste capítulo descrevemos a dissociação multifotônica de éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$). Esta molécula possui um número grande de graus de liberdade vibracionais e apesar da sua alta energia de dissociação, E_o=84 Kcal.mol^{-1} [6], pode ser facilmente dissociada por várias linhas do laser de CO_2 na região de 9,6 μm no intervalo de pressão de 1 a 10 Torr. Esta molécula existe nas conformações TT e TG à temperatura ambiente, sendo a TT mais estável. As absorções esperadas para a TT são devidas ao "rocking" do grupo CH_3 acoplado ao "wagging" do grupo CH_2 e ao estiramento C-C; para a TG, a absorção é devida ao estiramento C-C [7].

A pirólise deste éter foi estudada [6], apresentando como produtos C_2H_4, C_2H_6, C_2H_5OH e CH_3CHO. A temperaturas acima de 600K, o acetaldeído e o etanol se decompõem, produzindo CH_4, CO, C_2H_4 e H_2 via reações radicalares. Outros estudos [8] apontam como produto n-C_4H_{10}, formado por via radicalar. A fotólise UV do éter dietílico também foi estudada [9], tendo sido observado CH_4, C_2H_4, n-C_3H_8, n-C_4H_{10}, C_2H_5OH, CH_3CHO, 2-etoxibutano e 2,3-dietoxibutano. O processo dominante é a quebra da ligação C-O.

O presente estudo apresenta evidências de uma dissociação unimolecular produzindo etanol e etileno como o processo principal. O etanol por sua vez se decompõe, formando vários produtos que serão mencionados mais adiante.

O éter dietílico foi dissociado usando-se um

BIBLIOTECA Instituto de Química Universidade de São Paulo

laser Tachisto mod. 215 G (sintonizável). Energias foram medidas com detector piroelétrico Coherent Radiation mod. 210 e os comprimentos de onda com um analisador de espectro Optical Engineering mod. 16A. As células de irradiação foram feitas de vidro, tendo janelas ópticas de NaCl. O feixe do laser foi focalizado por lente de CdTe de f=25,4mm. As pressões foram lidas com manômetro de capacitância(MKS Baratron, mod. 221 A) e manômetro tipo Bourdon (Wallace & Tiernan, mod. 61-C-ID) este último para pressões acima de 10 Torr. Para as análises cromatográficas quantitativas dos produtos, utilizou-se uma célula com um reservatório lateral para o padrão cromatográfico, o qual era expandido após terminada a irradiação.

Os produtos foram identificados usando-se espectroscopia no infravermelho e cromatografia de gás. As análises quantitativas foram feitas apenas por CG, usando-se He como gás de arraste, detector de condutividade térmica e as colunas Porapak S, Porapak T, Carbowax 20M, Apiezon L e Peneira Molecular 13 X. O aparelho usado foi um cromatógrafo CG mod. 20D. A sensibilidade do detector foi calibrada para cada substância. As análises foram feitas após irradiação com 200 pulsos; para irradiação com as linhas P(20) a 9.6 μm (1048.6 cm^{-1}) e P (20) a 10.6 μm (944.2 cm^{-1}) os mesmos produtos foram observados. Todas as experiências subsequentes foram feitas com a linha P(20) de 9,6 μm (1048.6 cm^{-1}). Observou-se que a lei de Beer - Lambert para esta linha é obedecida até a pressão de 100 Torr e o coeficiente de absorção "médio" medido (geometria focalizada) foi de $\sim 1 \times 10^{-3}$ cm^{-1} $Torr^{-1}$.

A eficiência de decomposição do éter dietílico

seguido pelo aumento da pressão da célula, variou com a pressão inicial da amostra e com a energia por pulso do laser. Mantendo-se estes fatores fixos, esta eficiência em função do comprimento de onda de irradiação seguiu o perfil do espectro de absorção na região considerada, sugerindo um processo de absorção multifotônica ressonante.

A cinética de decomposição, seguida também pelo aumento da pressão, mostrou que o processo segue uma lei de primeira ordem durante os primeiros 60 pulsos, em relação ao desaparecimento do éter [10].

Os rendimentos individuais dos produtos crescem com o aumento da energia dos pulsos; os rendimentos normalizados de C_2H_4 + C_2H_2 ficam constantes em função da pressão, enquanto que CO e CH_4 sobem, sendo estes os responsáveis pelo aumento da eficiência de decomposição em função da pressão observada anteriormente. Isto sugere um mecanismo térmico (ou seja, colisional) para a formação destes produtos.

O uso de gases inertes (H_2, He, Ne, Ar) decresce todos os rendimentos de produtos, provavelmente devido à deexcitação de moléculas do éter por colisão. No entanto, aumentando-se as pressões destes gases (por exemplo Ar) os rendimentos de CO e CH_4 aumentam, sugerindo mais uma vez um mecanismo colisional para a formação dos mesmos.

A ocorrência de mecanismos do tipo radicalar nesta decomposição foi testada adicionando-se NO, um conhecido captador de radicais livres [11]. Os rendimentos de produtos

foram pouco alterados (como se NO fosse inerte) e nenhum produto novo (como CH_3NO, HCN, etc.) apareceu. Isto mostra que as reações estão ocorrendo em um volume extremamente localizado (região focal). Nestas condições, devido à alta concentração local, reações radical-radical têm grande possibilidade de ocorrer, já que são processos com energias de ativação muito próximas de zero.

Misturas de éter dietílico e oxigênio mostraram o mesmo tipo de comportamento para pressões até 40 Torr de O_2, com o aparecimento de apenas traços de CO_2. No entanto, para pressões maiores, ocorreu uma explosão logo no primeiro pulso ($E > 0.6J$). Os produtos observados aqui foram apenas CO_2, H_2O e traços de CO. Este fenômeno é claramente uma quebra dielétrica induzida por laser [12].

Todas as evidências experimentais apresentadas sugerem um canal de dissociação. Os processos primários poderiam ser:

$$C_2H_5O + nh\nu \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_5OH \qquad (I)$$

$$\longrightarrow CH_3CHO + C_2H_6 \qquad (II)$$

$$\longrightarrow {}^{\cdot}CH_3 + CH_2OC_2H_5{}^{\cdot} \qquad (III)$$

$$\longrightarrow 2C_2H_4 + H_2O \qquad (IV)$$

O aparecimento de C_2H_2 entre os produtos e os rendimentos decrescentes de C_2H_6, C_2H_5OH e CH_3CHO com o aumento da pressão inicial do éter mostram um comportamento distinto do observado para a pirólise e a fotólise UV do mesmo [6, 8, 9].

A reação I provavelmente se dá através de um estado de transição com anel de 4 membros. O fato de C_2H_4 ser o produto de maior rendimento apóia esta idéia, apesar do rendimento decrescente de etanol. Este último, por sua vez, decompõe-se nas condições experimentais usadas neste estudo [13] tendo como principal processo de dissociação a reação

$$C_2H_5OH + nh\nu \longrightarrow C_2H_4 + H_2O,$$

a qual é particularmente importante a pressões baixas. A pressões maiores, H_2, CO e CH_4 tornam-se também produtos importantes. Por outro lado, não se pode desprezar a decomposição térmica do etanol. Esta pirólise já foi estudada [14] e dois processos parecem predominar: um deles, a clivagem da ligação C-C, resultando daí reações radicalares que dão como produtos H_2, CO, CH_4 e CH_3CHO outro possível canal consiste na eliminação de H_2, dando CH_3CHO.

Levando tudo isto em conta e considerando- se o aumento dos rendimentos de CH_4 e CO com a pressão inicial do éter que foi observado neste estudo, cremos ser plausível que tais produtos sejam formados a partir de moléculas excitadas de etanol e acetaldeído; isto pode ser causado pelo aquecimento intenso que ocorre na região focal durante e brevemente após o pulso do laser. A evidência de que CO e CH_4 são produzidos por via térmica é ainda corroborada pelo experimento com Ar, mostrando que a pressões maiores (maior frequência de colisão) estes rendimentos aumentam.

Do mesmo modo que o etanol, o acetaldeído pode

contribuir para o rendimento destes produtos pela reação térmica

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO,$$

a qual seria favorecida pela pressão. A dissociação fotoquímica do acetaldeído nestas condições experimentais não ocorre [15].

A ocorrência da reação II pode ser possível devido à alta temperatura da região focal. Colisões com moléculas "quentes" podem produzir moléculas de éter com energia acima do limite de dissociação, por transferência V - V [16], abrindo-se assim este canal, de maior energia de ativação em relação à reação I.

A presença de etano entre os produtos de reação é uma clara evidência de que ocorrem reações radicalares, que poderiam ser iniciadas pela reação III. Esta reação, apesar de seu elevado ΔH^o (85 $kcal.mol^{-1}$) [9] parece ocorrer neste caso ao invés da dissociação da ligação C-O (ΔH^o = 77,5 $kcal.mol^{-1}$) [17], uma vez que butano e propano, presentes em outros estudos, não foram observados neste estudo, nem mesmo como traços e em qualquer condição experimental. Uma vez que estes são os principais produtos de reações de término de cadeia sua ausência aponta a reação III como possível início de reação radicalar, produzindo C_2H_6 e CH_3CHO.

O acetileno, não observado nas dissociações térmicas e fotólise UV, pode ser o resultado da decomposição de moléculas de etileno excitadas ou do bombeamento das mesmas durante o próprio pulso do laser [18]. A decomposição de C_2H_4 em C_2H_2 e H_2 por irradiação com laser de CO_2 é sabidamente um pro

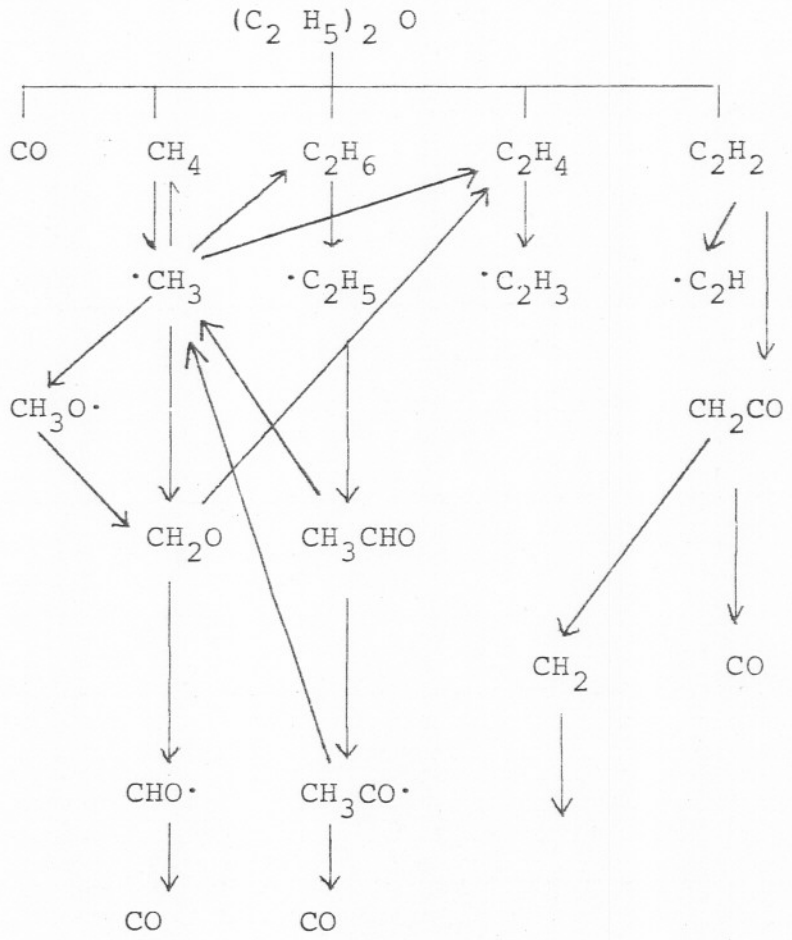
cesso pouco eficiente [19].

Não se pode descartar a possibilidade de ocorrência da reação IV, visto C_2H_4 ser o produto mais abundante nesta fotólise. A comprovação deste possível canal é prejudicada pela produção de C_2H_4 e H_2O por outras vias.

Finalmente, os experimentos com misturas éter dietílico-oxigênio mostraram que o último pode ser usado para promover a combustão iniciada por laser. Abaixo do limiar de quebra dielétrica ele pode ser usado como um gás inerte (ou quase inerte, já que se forma pequena quantidade de CO_2), apresentando um comportamento semelhante a Ar. O aumento dos rendimentos de produtos até ~25Torr de O_2 pode ser relacionado ao "enchimento de buracos" na estrutura rotacional durante o pulso do laser, aumentando assim a eficiência de absorção [20], enquanto que acima desta pressão O_2 age preferencialmente como desativador provavelmente por relaxação tipo V - T [21]. Por outro lado, o rendimento decrescente de C_2H_5OH em função da pressão inicial de éter leva a crer numa decomposição térmica do mesmo na região focal, o que inclusive pode explicar os comportamentos dos produtos que podem ser oriundos de sua decomposição.

Com relação à combustão, um paralelo pode ser feito com a combustão do n-heptano. Coats e Williams [22] concluiram que tal combustão pode ser dividida em três fases distintas: degradação porduzindo C_2H_4 e CO; desaparecimento de C_2H_4 e produção de C_2H_2; finalmente, consumo de C_2H_2, formando CO_2. Assim, em nossso caso é possível que o éter se decomponha inicialmente nos produtos detectados, que reagiriam formando CO

e H_2, os quais por sua vez reagiriam com O_2 formando CO_2. Com base em modelos na literatura para as etapas de oxidação de hidrocarbonetos pequenos [23] podemos propor o seguinte esquema tentativo para a combustão do éter dietílico:



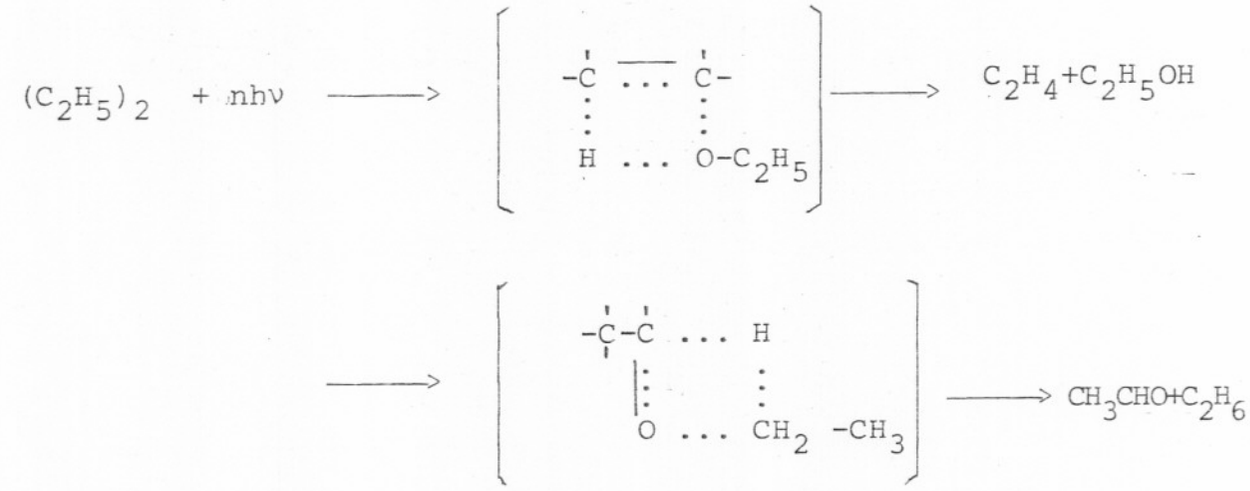
As espécies $H\cdot$, $O:$, $OH\cdot$, H_2, H_2O e C_2H_5OH foram omitidas para simplificar o esquema, assim como as reações de $C_2H_3\cdot$, $C_2H\cdot$, $:CH_2$, CH' , C_2 e outros intermediários. Quanto à oxidação do CO, este é um processo bem conhecido de reação radicalar em cadeia. Em sistemas contendo hidrogênio, o propagador mais eficiente é o radical $OH\cdot$:

$$CO + OH\cdot \longrightarrow CO_2 + H\cdot \qquad (\Delta G^{o} = 0.6 \text{ kcal.mol.}^{-1})$$

$$H\cdot + O_2 \longrightarrow OH\cdot + O\cdot \qquad (\Delta G^{o} = 16.8 \text{ kcal.mol}^{-1})$$

Ocorrem ainda outras reações envolvendo o oxigênio atômico [24].

Concluindo a discussão destes resultados, podemos dizer que a decomposição multifotônica do éter dietílico está muito provavelmente relacionada a um processo de rearranjo molecular envolvendo um estado de transição de quatro centros semelhante ao proposto por Freeman para pirólise do mesmo [6]:



Este segundo processo envolve provavelmente uma energia de ativação superior ao primeiro, porém não pode ser descartado pelo fato de altas energias internas poderem ser atingidas por absorção multifotônica.

Considerando o elevado rendimento do C_2H_4 em relação aos outros produtos (34,6%, 200 pulsos, 1J/pulso) e sua constância com relação à pressão inicial de éter, bem como a linearidade apresentada pela soma dos rendimentos de C_2H_4 e C_2H_5OH, podemos sugerir que a formação dos mesmos ocorra quase que exclusivamente pelo primeiro processo, o qual envolve uma energia de ativação de aproximadamente 84 kcal.mol.$^{-1}$ [6] sendo o ΔH^o = 16,6 kcal.mol^{-1}.

A formação de CO, CH_4 e H_2 deve estar relacionada com o rendimento decrescente do CH_3CHO, que pode se decompor em virtude de sua energia interna ou por processos radicalares. Laidler [6] verificou que a temperaturas em torno de 600°C o acetaldeído se decompõe em CH_4 e CO. Tal temperatura com certeza é ultrapassada na região focal do feixe do laser. Assim sendo, pode-se explicar o rendimento crescente destes produtos e a diminuição do CH_3CHO em função da pressão inicial da amostra irradiada.

Analogamente o etanol sofre decomposição, de natureza colisional [13] dando CH_4 e CO, fato este evidenciado em especial nos sistemas éter- argônio. As reações são as seguintes:

$$C_2H_5OH^* \longrightarrow CH_3CHO^* + H_2 \qquad \Delta H^o = 16,5 \ (kcal.mol^{-1})$$

$$\longrightarrow CH_4 + HCHO^* \qquad \Delta H^o = 10,3$$

$$HCHO^* \longrightarrow H_2 + CO \qquad \Delta H^o = 1,6$$

$$CH_3CHO^* \longrightarrow CH_4 + CO \qquad \Delta H^o = -4,6$$

O formaldeído não foi detectado, mesmo em traços, neste estudo, embora tenha sido observado em pequenos rendimentos na dissociação de etanol a pressões altas [25]. Certamente no presente caso a decomposição do mesmo deve ser completa, apesar de tal reação envolver uma energia de ativação de 44,5 $kcal.mol^{-1}$ [26]. Por outro lado, o formaldeído pode ser também atacado por radicais livres, como por exemplo o

$CH_3\cdot$ [27].

Quanto aos processos radicalares, a iniciação deve ser a ruptura de uma ligação C-C, uma vez que não se observou a formação de C_4H_{10} ou C_3H_8, produtos existentes na fotólise UV [9] e na pirólise do éter dietílico [8]. As reações podem ser:

$$(C_2H_5)_2O + nh\nu \longrightarrow CH_3\cdot + CH_2OC_2H_5$$

$$\cdot CH_2OC_2H_5 \longrightarrow CH_3\cdot + CH_3CHO^*$$

$$2\cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

$$CH_3CHO^* \longrightarrow CH_4 + CO \quad (\Delta H^o = -4{,}6 kcal.mol^{-1})$$

Este trabalho constituiu-se na dissertação de mestrado do Sr. Harrald V.Linnert [10] e já se encontra publicado na literatura [28]. Por este motivo, as tabelas de dados e gráficos correspondentes não foram aqui transcritos.

.º.º.º.º.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO II

[1] W.C.Danen e J.C.Jang, em "Laser Induced Chemical Processes", J.I.Steinfeld, ed., Plenum Press, New York (1981); P.A.Schulz, A.S.Sudbø, D.J.Krajnovich, H.S.Kwok, Y.R.Shen e Y.T.Lee, Ann.Rev.Phys.Chem., 30 (1979) 379; V.S.Letokhov, Phys.Today , 33 (1980) 34.

[2[C.B.Moore, Acc Chem.Res., 6 (1973) 323; V.S.Letokhov e C.B.Moore, Sov.J.Quant.Electr., 6 (1976) 259.

[3] H.Hoffman, W.Kloppfer, G.Schafer, J.Gloor, Chem. Phys., 56 (1981),337; J.E.Kuder e D.R.Holcomb, Chem.Phys. Lett., 86 (1982) 11; J.C.Stephenson e D.R.King. J.Chem. Phys., 78 (1983) 1967.

[4] E.R.Grant, P.A.Schulz, A.S.Sudbø, Y.R.Shen e Y.T.Lee, Phys., Rev.Lett., 40 (1978) 115; ibid., J.Chem.Phys., 69 (1978) 2313; ibid. J.Chem.Phys., 70 (1979) 912; ibid. J.Chem.Phys., 72 (1980) 4985.

[5] M.Quack, J.Chem.Phys., 69 (1978) 1282; ibid., Ber. Buns. Phys.Chem., 83 (1979) 757; ibid., 83, (1979) 1287; ibid., 85, (1981), 318.

[6] K.J.Laidler e D.J. McKenney, Proc.Roy.Soc.(London) A 278, (1964), 505; G.R.Freeman, Proc.Roy.Soc. (London) A, 245, (1958) 75.

[7] H.Wieser, W.G.Laidlaw, P.J.Kreuger, e H.Fuhrer, Spetrochim.Acta A, 24 (1968), 1055.

[8] J.F.Foucaut e R.Martin, Int.J.Chem.Kinet. 11 (1979), 789.

[9] H.Mikumi e M.Takahasi, J.Photochem., 16 (1981), 179.

[10] H.V.Linnert, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, (1984).

[11] B.J.Wojciechowski e K.J.Laidler, Trans.Far.Soc., 59 (1963) 369.

[12] A.M.Ronn, Chem.Phys.Lett., 42 (1976), 202;R.C.Sausa e A. M.Ronn, J.Chem.Phys., 81 (1984), 1716.

[13] S.R.A.Leite, P.C.Isolani e J.M.Riveros, Can.J.Chem., 62 (1984), 1380.

[14] J.A.Barnard e H.W.D.Hughes, Trans.Far.Soc.,56 (1960),55; B.C.Capelin, G.Ingram e J.Kokolis, Microchem. J., 19 (1974), 229; G.Ingram e S.M.H.Rizvi, Microchem. J., 19 (1974), 253.

[15] O.Santin Filho e J.M.Riveros, resultados não publicados (1984).

[16] J.T.Yardley e C.B.Moore, J.Chem.Phys., 46 (1967), 4491; B.L.Earl, P.C.Isolani e A.M.Ronn, Chem.Phys.Lett., 39 (1976), 95; R.A.Forber, R.E.McNair, S.F.Fulghum, M.S. Feld e B.J.Feldman, J.Chem.Phys., 72 (1980), 4693.

[17] B.J.Gowenlock, J.Chem.Phys., 21 (1953), 941.

[18] P.C.Isolani, J.M.Riveros, E.L.Schweitzer e J.I.Steinfeld, MIT Regional Laser Center Summary Report (1983-1985), Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, pg 23 (1985).

[19] M.L.Lesiecki e W.A.Guillory, J.Chem.Phys., 66 (1977), 4317; C.R.Quick Jr., A.B.Horwitz, R.E.Weston Jr. e G.W. Flynn, Chem.Phys.Lett., 72 (1980), 352.

[20] C.R.Quick Jr. e C.Wittig, J.Chem.Phys., 69 (1978), 4201; J.Stone, E.Thiecle, M.F.Goodman, J.C.Stephenson e D.S. King, J.Chem.Phys., 73 (1980) 2259.

[21] L.A.Gamss, B.H.Kohn, A.M.Ronn e G.W.Flynn, Chem.Phys.Lett., 41 (1976), 413; B.L.Earl e A.M.Ronn, Chem.Phys., 12 (1976), 113.

[22] C.M.Coats e A.Williams, Proc. 17th. Int. Symp. Combust., Pittsburgh, PA, pg 611 (1979).

[23] W.C.Gardiner Jr. e D.B.Olson, Ann.Rev.Phys.Chem., 31 (1980), 377; W.C.Gardiner Jr., Scient Amer., 246 (1982), 86.

[24] A.Kato e R.J.Cvetanovic, Can.J.Chem., 45 (1967), 1945; H.H.Grotheer e T.Just, Chem.Phys.Lett., 78 (19819, 71; D.G.Keil, T.Tanzawa, E.G.Skolmik, R.B.Kelmm e J.V.Michael, J.Chem.Phys., 75 (1981), 2693.

[25] H.V.Linnert, J.F.G. Faigle, P.C.Isolani e J.M. Riveros, resultados não publicados (1986).

[26] C.J.M.Fletcher, Proc.Roy.Soc. (London) A, 146 (1934), 357,

[27] K.O.Kutschke, C.Willis e P.A. Hackett, J.Photochem., 21 (1983), 207.

[28] H.V.Linnert e P.C.Isolani, An.Acad.Bras.Cienc., 57 (1985), 401.

.x.x.x.x.

C A P Í T U L O III

FOTOQUÍMICA MULTIFOTÔNICA DE FORMIATOS DE METILA E ETILA

As reações iniciadas por lasers pulsados de alta potência funcionando na região do infravermelho apresentam muitas vezes comportamentos novos e outras vezes demonstram ser apenas pirólises a alta temperatura. Nos últimos anos tem-se tentado estabelecer uma distinção entre estes processos puramente térmicos e reações verdadeiramente induzidas por absorção multifotônica [1] .

Neste capítulo apresentaremos uma contribuição tentativa a este assunto, a qual se constitui na comparação entre os comportamentos de formiatos de metila e etila na fotólise com laser pulsado de CO_2.

Ambos os ésteres absorvem diversas linhas do laser de CO_2 na região de 1000 cm^{-1}, sendo esta banda de absorção devida ao estiramento C-O. Observamos que o laser de CO_2 os dissocia, tanto por irradiação com luz de comprimento de onda na região de 9.6 μm como também de 10.6μm.

A pirólise de formiatos de alquila contendo hidrogênio em β no grupo alquila já foi estudada [2] . Os produtos de decomposição são geralmente ácido fórmico e a olefina correspondente; o mecanismo proposto para tais processos foi uma reação unimolecular com estado de transição contendo um anel de 6 membros. A interpretação dos resultados, no entanto, fica prejudicada pela decomposição de parte do

HCOOH em H_2, CO, CO_2, H_2CO e H_2O.

A decomposição térmica do formiato de etila foi estudada por Blades et al [3] em atmosfera de tolueno para evitar as reações radicalares de decomposição do ácido. Os únicos produtos observados nestas condições foram ácido fórmico e etileno.

A pirólise do formiato de metila foi estudada por Jain e Murwaha [4] em temperatura no intervalo 476-500°C. Os produtos encontrados foram H_2CO, CO, H_2 e traços de substâncias não identificadas. As evidências apresentadas mostraram que a reação principal deve ser:

$$HCOOCH_3 \longrightarrow 2\ HCHO$$

também observada por Krishmanachari na fotólise de flash do mesmo éster [5] .

Ausloos estudou a fotólise de vários formiatos de alquila na região do ultravioleta [6] . Os produtos observados para $HCOOCH_3$ (fase líquida) foram CO, CH_4, H_2 e CO_2. Para $HCOOC_2H_5$ (vapor), foram observados C_2H_4, C_3H_8 e C_4H_{10}, sugerindo os processos primários seguintes:

$$\begin{aligned} HCOO \longrightarrow\ & HOR^{\cdot} + CO \\ & HCO^{\cdot} + OR^{\cdot} \\ & H^{\cdot} + COOR^{\cdot} \\ & HCOO^{\cdot} + R^{\cdot} \end{aligned}$$

Para formiatos de alquila contendo um hidro

gênio em β a reação produzindo olefina e ácido fórmico foi também observada, sendo o processo predominante.

A fotólise do formiato de metila em fase gasosa foi estudada por Yee e Thynne [7], no intervalo de temperatura entre 30 e 130°C. Estes autores observaram a formação de H_2, CH_4, CO, CH_3OCH_3, H_2CO, CO_2, C_2H_6 e CH_3OH. Os processos primários por eles propostos foram:

$$HCOOCH_3 + h\nu \longrightarrow CH_3OH + CO$$
$$\longrightarrow CH_4 + CO_2$$
$$\longrightarrow HCO^{\cdot} + OCH_3^{\cdot}$$
$$\longrightarrow HCOO^{\cdot} + CH_3^{\cdot}$$
$$\longrightarrow H^{\cdot} + COOOCH_3^{\cdot}$$
$$\longrightarrow H^{\cdot} + CO_2 + CH_3^{\cdot}$$

Os processos desta fotólise mostraram ser essencialmente radicalares. A adição de NO causou o desaparecimento de CH_4 e o rendimento de CH_3OH caiu em 97%, mostrando que as dissociações diretas (as duas primeiras reações) contribuem de maneira insignificante para a formação dos produtos.

A fotólise de flash do formiato de metila também foi estudada [5]. A conclusão a que o autor chegou foi que os radicais metoxila são os precursores mais eficientes do H_2CO, ao invés dos radicais formila.

O presente estudo descreve a fotólise dos formiatos de metila e etila com laser pulsado de CO_2 realizada em nosso laboratório. O equipamento utilizado foi essenci

almente o mesmo já descrito no capítulo anterior; as diferenças correram por conta das análises cromatográficas, aonde padrões apropriados às composições das amostras analisadas e às colunas empregadas precisaram ser escolhidos.

O formiato de metila utilizado foi Riedel de Haen (grau analítico) e o formiato de etila, BDH (também grau analítico). A pureza destes ésteres foi testada por CG, não tendo sido observada qualquer quantidade detectável de impurezas. Os gases foram todos da Matheson (grau pesquisa) e foram usados sem purificação.

As luminescências de intermediários excitados foram detectadas por fotomultiplicadora rápida (RCA, C31034A-02) e observadas em osciloscópio digital de armazenamento (Tektronix mod. 468). A montagem deste experimento é essencialmente a mesma de estudos por nós feitos no Massachusetts Institute of Technology [8], com a diferença de terem sido usados filtros de interferência (Oriel) em lugar de um monocromador para isolar as emissões desejadas com melhor relação sinal/ruído.

Ambos os ésteres obedecem à Lei de Beer-Lambert para a absorção da radiação do laser até a pressão de 100 Torr. Devido à geometria focalizada do nosso experimento não é possível a medida de um coeficiente de absorção com significado físico; no entanto um coeficiente "médio" situa-se entre 2 e 5 X 10^{-4} $Torr^{-1}$ cm^{-1}.

IIIa - Dissociação de $HCOOCH_3$

Inicialmente, amostras do éster em questão (P=7,00 Torr) foram irradiadas com a linha P(20) da banda 00^01-02^00 na região de 9,6 μm (1046,8 cm^{-1}). Os produtos observados após 400 pulsos do laser foram CO, CH_4, CO_2, C_2H_6 e CH_3OH. Irradiando-se amostras idênticas com a linha P(20) da banda 00^01-10^00 na região de 10,6 μm (944,2cm^{-1}) apareceram apenas CO, CH_4 e CO_2 em quantidades detectáveis. Traços de H_2 foram observados em ambos os casos, mas nenhuma tentativa foi feita para analisar este produto devido às incertezas de detecção deste gás por condutividade térmica ao se usar He como gás de arraste [9]. Assim, todas as irradiações subsequentes (exceto quando mencionado o contrário) foram feitas com a linha de 1046.8cm^{-1} do laser de CO_2, devido aos maiores rendimentos e consequentes menores erros relativos nas análises quantitativas.

BIBLIOTECA Instituto de Química Universidade de São Paulo

Estas análises foram feitas usando-se as colunas Porapak-S a 35°C (para CO, CO_2, CH_4 e C_2H_6) usando-se C_3H_6 como padrão cromatográfico, e Carbowax 20M a 60°C para CH_3OH, usando-se éter dietílico como padrão.

A Tabela I mostra as pressões parciais normalizadas dos produtos de dissociação. Cada valor representa a média de dez análises e os erros são os desvios padrões de tais valores. As pressões indicadas são as pressões iniciais das amostras irradiadas.

O fato mais importante observado nestas

experiências foi a independência dos rendimentos normalizados de CO, CO_2 e CH_3OH em relação à pressão do éster (dentro do nosso erro experimental). Isto pode ser interpretado como uma possível evidência da ocorrência das seguintes reações:

$$HCOOCH_3 + nh\nu \longrightarrow CO + CH_3OH \qquad (I)$$

$$\longrightarrow CH_4 + CO_2 \qquad (II)$$

A presença de C_2H_6 entre os produtos é uma evidência da quebra da ligação C-O, com a formação de radicais $CH_3\cdot$, os quais podem abstrair um átomo H para formar CH_4 ou combinar com um radical idêntico para produzir C_2H_6. Este último caso é plausível, se considerarmos o pequeno volume da região focal do feixe do laser e a alta concentração local de produtos de dissociação. O processo considerado poderia ser o seguinte:

$$HCOOCH_3 + n\,h\nu \longrightarrow HCOO\cdot + CH_3\cdot \qquad (III)$$

$$HCOO\cdot \rightarrow CO, CO_2, H_2O, H_2 \qquad CH_3\cdot \rightarrow CH_4, C_2H_6$$

(reações radicalares)

Apesar de H_2O não ter sido detectada entre os produtos, sua formação não pode ser descartada. Nossa célula de irradiação é de vidro e a água pode ficar totalmente absorvida nas paredes, se for formada em quantidades reduzidas. A formação de metano pelas reações subsequentes à via (III) pode explicar a relação não-estequiométrica entre os rendimentos de CH_4 e CO_2.

Outro fato a ser considerado é que CH_3OH pode sofrer dissociação multifotônica nas condições reinantes em nosso experimento [10]. Apesar de a porcentagem de conversão ser muito pequena, este produto, já ao ser formado e durante o pulso do laser, pode ser decomposto, antes de ter tempo suficiente para sair da região focal. Isto pode explicar a relação não estequiométrica entre os rendimentos de CO e CH_3OH, ao lado do fato de CO ser produto de reação do radical HCOO· formado pela reação (III).

A tabela II mostra o efeito da adição de He e Ar sobre os rendimentos destes produtos. O primeiro fato a ser notado é que o hélio diminue sistematicamente todos os rendimentos. Isto pode ser explicado pela eficiência deste gás como desativador de moléculas vibracionalmente excitadas, via processos V - T,R [11]. Já o Ar (2ª tabela) inicialmente aumenta e depois diminue estes rendimentos. Precisamos aqui considerar as duas maneiras pelas quais o argônio pode agir neste caso: em primeiro lugar, como um banho térmico, "tampando buracos" na distribuição de população rotacional do estado fundamental durante o pulso do laser, aumentando assim a eficiência da absorção, e em segundo lugar como desativador vibracional, processo este que predomina a pressões maiores. No caso do hélio, o segundo processo predomina pela maior frequência da colisão, causada pela maior velocidade destes átomos. É por este motivo que He é um desativador muito eficiente.

Este tipo de comportamento foi estudado para outros gases, medindo-se apenas o rendimento de CO, que é o

produto formado em maior quantidade e portanto facilmente quantificado com pequenos erros. A Tabela III mostra os resultados obtidos. O CO foi analisado em coluna de Peneira Molecular 13X, sendo o próprio gás adicionado usado como padrão cromatográfico.

À primeira vista nota-se que todos os gases (com exceção do H_2) comportam-se de modo semelhante ao Ar, aumentando e posteriormente, com o aumento da pressão parcial, abaixando os rendimentos. O H_2 age de modo semelhante ao He e as explicações já apresentadas para aquele comportamento valem para este caso.

Um fato estranho observado foi o de gases "reativos", como H_2, O_2 e NO, sendo este último um conhecido captador de radicais livres, comportarem-se do mesmo modo que os inertes. Mais ainda: em todos os casos não se detectou a formação de novos produtos, mesmo em traços. Evidentemente, isto em si não é uma evidência, pois sabe-se que o NO, por exemplo, pode reagir sem o aparecimento de produtos novos [12]. Este comportamento já foi observado em geometria focalizada em outros sistemas [13] e é provavelmente devido ao pequeno volume da região focal, onde radicais estão presentes em altas concentrações locais. Nestas condições, reações radical-radical são altamente prováveis, uma vez que têm energias de ativação muito próximas de zero e portanto podem ocorrer praticamente em cada colisão entre os reagentes apropriados [14].

Uma situação inteiramente diferente se configurou quando o formiato de metila (10,0 Torr) foi irradiado em mistura com excesso de oxigênio (40,0 Torr). O primeiro pulso

do laser provocou uma explosão acompanhada de luminescência em todo o volume da célula. Os únicos produtos detectados foram CO_2 (coluna Porapak S), água (Carbowax 20M) e traços de CO (Peneira Molecular 13X). O éster desapareceu completamente.

Aqui o fenômeno é totalmente diferente de tudo o que foi até agora descrito, uma vez que a reação deve estar sendo iniciada por uma quebra dielétrica [15]. Nestas condições um grande número de radicais é formado, inclusive termicamente, e eles têm condições de propagar reações em cadeia por toda a massa gasosa. É importante notar que, sendo a quebra dielétrica uma ionização, reações íon-molécula devem também ocorrer.

O fenômeno de explosão não foi observado nas mesmas condições experimentais (incluindo a energia por pulso, quando o laser foi sintonizado na linha P (20) de 10,6 μm .Obviamente esta deveria ser uma condição ainda melhor para a ocorrência de uma quebra dielétrica, uma vez que a obsorção da radiação é menor que a 9,6 μm .Concluimos daqui que deve estar havendo um intenso aquecimento local devido à absorção (9,6 μm) o que deve facilitar a ionização do meio.

É ainda interessante mencionar que não se observou qualquer dissociação (em nenhum sistema e comprimento de onda de irradiação) quando a lente focalizadora de f= 25,4 mm foi substituída por um espelho de cobre dourado de f=1m. Este resultado mostra a importância da densidade de potência (ou talvez da fluência) neste caso, onde o coeficiente de absorção é bastante pequeno.

Parece-nos que neste caso estamos realmente diante de uma verdadeira dissociação iniciada por absorção multifotônica. As evidências que temos, no entanto, são indiretas e baseadas apenas na análise dos produtos. Poder-se-ia esclarecer o mecanismo desta dissociação fazendo-se um experimento em condições de não-colisão, como por exemplo em feixe molecular, com detecção direta dos fotofragmentos. De qualquer modo, a química surgida foi interessante do ponto de vista das diferenças observadas com relação a pirólise e fotólise convencionais.

III b - Dissociação de $HCOOC_2H_5$

Irradiando-se amostras de 10,00 Torr de formiato de etila com a linha P(20) da banda de 9,6 μm pode-se observar (coluna Porapak S a 35°C) CO, CH_4, C_2H_4, C_2H_2 e CO_2 (traços). Mudando-se a linha do laser para P(20) da banda de 10,6 μm apareceram apenas traços de C_2H_4 e CO. Assim sendo todos os experimentos subsequentes foram feitos a 9,6 μm.

Os estudos de rendimentos normalizados em função da pressão inicial do éster estão apresentados na Tabela IV. Nota-se inicialmente que C_2H_4 e CO são os produtos dominantes e que seus rendimentos são bem maiores do que no caso do formiato de metila. É ainda evidente que a soma dos rendimentos de C_2H_4 e C_2H_2 é independente da pressão inicial da amostra irradiada, dentro dos limites de erro experimental. Isto pode ser uma evidência de que o etileno seja formado por via unimolecular seguido por decomposição térmica para produzir acetileno, reação esta já observada na dissociação multifotônica de outras substâncias [13]. Por outro lado, existem

evidências experimentais de que o etileno pode ser bombeado (após a sua formação) pelo próprio pulso do laser, o que pode auxiliar a sua decomposição [16]. Assim sendo, podemos propor as seguintes reações:

$$HCOOC_2H_5 + n\,h\nu \longrightarrow CO + H_2O + C_2H_4 \quad (IV)$$

$$C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$$

A água não foi detectada e a possível razão para isto já foi discutida para o formiato de metila. O metano é frequentemente um produto de reações radicalares; neste caso pode-se sugerir a quebra da ligação C - O (éster):

$$HCOOC_2H_5 + n\,h\nu \longrightarrow HCO\cdot + C_2H_5O\cdot \quad (V)$$

O radical etoxila pode por sua vez decompor-se posteriormente:

$$C_2H_5O\cdot \longrightarrow CH_4 + CHO\cdot$$

Aparentemente a quebra da ligação C - C do grupo etila ou C - O alcoólica não ocorre, uma vez que C_2H_6 ou outras parafinas não foram detectadas, mesmo em traços.

Outra reação possível, considerando-se a grande energia colocada na molécula durante a irradiação, pode ser:

$$C_2H_5O\cdot \longrightarrow C_2H_4 + OH\cdot$$

cuja ocorrência é apoiada pela observação de emissão deste radical e que será discutida na próxima secção deste capítulo.

É claro que esta observação não é conclusiva com relação à ocorrência desta reação, uma vez que os radicais OH· podem ser formados por várias vias em nossas condições experimentais. A existência dos radicais OH· pode explicar o consumo de CO pela reação:

$$OH\cdot + CO \longrightarrow CO_2 + H$$

Os dados da literatura sobre esta reação [14] são: $\Delta H^o = -24,4$ kcal.mol^{-1} e $k = 3,1 \times 10^{11} \exp(-600/RT)$. Esta energia de ativação é realmente baixa e a reação é muito rápida. Isto pode explicar a relação não-estequiométrica dos rendimentos de CO e CH_4 e o aparecimento de CO_2 em pequenas quantidades. Infelizmente, pelo fato de este produto ser formado em quantidades tão pequenas, não foi possível analisá-lo quantitativamente dentro de uma margem de erro aceitável. É necessário, aliás, considerar uma possível formação direta de CO_2:

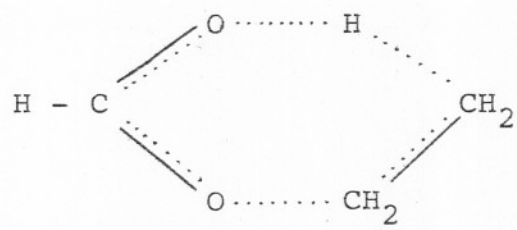
$$HCOOC_2H_5 + nh\nu \longrightarrow CO_2 + H_2 + C_2H_4 \quad (VI)$$

Já foi mencionado que C_2H_6 não foi observado entre os produtos. Isto nos deixa apenas com a possibilidade de formação direta pela reação (VI), a qual certamente tem ΔH^o maior do que a reação (IV). No entanto, como não conhecemos as energias de ativação para ambas as reações, este problema fica em aberto.

Tentou-se ainda estudar a eficiência de conversão por pulso do laser, medindo-se os rendimentos dos produtos em função do número de pulsos da irradiação. Infelizmente gráficos lineares ou logarítmicos relacionando estes resultados

não mostraram qualquer tendência definida de comportamento.

Importa aqui acentuar o fato de que a independência dos rendimentos de CO e C_2H_4 com a pressão inicial de amostra aponta esta eliminação de olefina como um processo unimolecular semelhante ao já obse-vado na fotólise e pirólise do mesmo éster [2, 3,6]. Evidentemente, a formação de um estado de transição com anel de 6 membros,



envolve certamente uma energia de ativação mais baixa do que qualquer outro processo, em que várias ligações tem de ser quebradas. Este mecanismo parece ser essencialmente o mesmo observado na fotólise e na pirólise deste éster.

III c - Observação de Intermediários Excitados

Ao se irradiar estes ésteres, observa-se quase sempre uma fraca luminescência na região focal do feixe de laser. Usando filtros de interferência adequados fomos capazes de isolar emissões a 310, 430, 515 e 633 mm de comprimento de onda. As emissões foram as mesmas para ambos os ésteres e podem ser atribuídas a transições bem conhecidas: 310 nm, $A\,^2\Sigma^+ \longrightarrow X\,^2\pi$ do radical OH· [17], 430 nm, $A\,^2\Delta \longrightarrow X\,^2\pi$ do radical CH· [18], 515 nm, $A\,^3\pi_g \longrightarrow X\,^3\pi_u$ da molécula C_2 [19] e 633 nm, à

BIBLIOTECA Instituto de Química Universidade de São Paulo

transição vibracional $11^03 \longrightarrow 00^00$ da molécula H_2O [17]. Estas bandas são observadas em chamas de substâncias orgânicas [17] e em vários processos de dissociação multifotônica [8,10].

Observando-se o comportamento destas emissões com resolução temporal obtiveram-se curvas que puderam ser reproduzidas por simulação em computador como uma soma de dois processos, sendo um de formação, caracterizado por uma constante de 1ª ordem k_1 e um decaimento (radiativo) caracterizado por uma segunda lei exponencial de constante k_2:

$$I = \frac{k_1 Io}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

onde o parâmetro pré-exponencial foi acertado para reproduzir as intensidades observadas.

Na ausência de reações suficientemente rápidas que consumam estes intermediários, k_2 representa o inverso do tempo de vida radiativo enquanto que k_1 representa a velocidade de formação das espécies excitadas. Os valores calculados são apresentados na Tabela V.

Os valores de k_2 concordam, dentro do nosso erro experimental, com os valores encontrados na literatura para os tempos de vida radiativos para estas emissões [20]. No entanto, o significado das constantes de formação e a natureza das reações que dão origem a estas espécies são menos claros. As presenças de CH·, OH· e C_2 em reações de combustão é muito comum, apesar de suas origens não serem claras (17]. Neste caso, cremos que eles possam se originar dos fotofragmentos por dissociação, devido à alta temperatura reinante na região

focal, ou, no caso de H_2O excitada, trata-se de produto de dissociação ou reação, formado com grande energia interna. Uma evidência desta alta temperatura é, no caso de $HCOOC_2H_5$, o crescimento do rendimento de C_2H_2 com a pressão inicial de éster: este é um processo característico de altas temperaturas e tem sido observado em condições similares às do presente trabalho [13].

.♀.♀.♀.♀.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO III

[1] W.C.Danen, W.D.Munslow e D.W.Setser, J.Am.Chem.Soc., 99 (1977), 6961.

[2] A.T.Blades, Can.J.Chem., 31 (1953), 418; A.T.Blades e D.W.Gilderson, ibid., 38 (1960), 1407; A.T.Blades,ibid., 32 (1954), 366.

[3] A.T.Blades e H.S. Sandhu, Int.J.Chem.Kin., 3 (1971), 187.

[4] D.V.S.Jain e B.S.Murwaha, Indian J.Chem., 7 (1969), 901.

[5] S.L.N.G. Krishmanachari, Photochem.Photobiol., 20 (1974), 33.

[6] P.Ausloos, Can.J.Chem., 36 (1958), 383.

[7] M.J.Yee e J.C.J.Thynne, Tans.Far.Soc., 63 (1967), 1656; ibid., Ber.Buns.Phys.Chem., 72 (1968), 211.

[8] J.M.Riveros. P.C.Isolani e S.R.A.Leite, Chem.Phys. Lett., 99 (1983), 442.

[9] R.Ciola, "Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa", E. Blucher, S.Paulo, pg. 49 (1973).

[10] I.Messing, S.V.Filseth, C.M.Sadowski e T.Carrington, J. Chem.Phys., 74 (1981), 3874; S.E.Bialkowski e W.A.Guillory, J.Chem.Phys., 67 (1977), 2061.

[11] L.A.Gamss, B.H.Kohn, A.M.Ronn e G.W.Flynn, Chem.Phys.Lett., 41 (1976), 413; B.L.Earl e A.M.Ronn, Chem.Phys., 12 (1976), 113.

[12] B.J.Wojciechowski e K.J.Laider, Trns.Far.Soc., 59 (1963), 369.

[13] S.R.A.Leite, P.C.Isolani e J.M.Riveros, Can.J.Chem., 62 (1984), 1380; H.V.Linnert e P.C.Isolani, An.Acad. Bras. Ciênc., 57 (1985), 401; S.R.A.Leite, P.C.Isolani e J.M. Riveros, An.Acad.Bras.Cienc., 54 (1982), 669.

[14] I.Glassman, "Combustion", Academic Press, New York (1977)

[15] A.M.Ronn, Chem.Phys.Lett., 42 (1976), 202; R.S.Sausa e A.M.Ronn, J.Chem.Phys., 81 (1984), 1716.

[16] P.C.Isolani, J.M.Riveros, E.L.Schweitzer e J.I.Steinfeld, MIT Regional Laser Center Summary Report (1983-1985), Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, pg. 23 (1985).

[17] A.G.Gaydon, "The Spectroscopy of Flames", Chaoman & Hall, London (1974).

[18] A.A.Bass e H.P.Broida, Natl.Bur.Stand.Monograph. nº 24 (1959).

[19] R.A.Durie, Proc.Roy.Soc.A, 211 (1952), 110.

[20] A.Baronawski e J.R.McDonald, Chem.Phys.Lett., 56 (1978), 369; J.R. McDonald, A.P.Baronawski e V.M.Donnelly, Chem. Phys., 33 (1978), 161.

.x.x.x.x.

CAPÍTULO III - TABELAS

TABELA I

Pressões normalizadas de produtos de dissociação de formiato de metila (400 pulsos, 0,8 J/pulso, 9,6μm)

P inicial (Torr)	10^2 x P produtos / P inicial (éster)				
	CO	CH_4	CO_2	C_2H_6	CH_3OH
0,50	19,9±0,1	—	—	—	—
2,00	20,0±0,2	1,5±0,1	1,0±0,2	0,9±0,1	7,8±0,2
4,00	19,9±0,1	1,2±0,2	1,0±0,2	0,8±0,1	7,8±0,2
6,00	19,7±0,1	1,3±0,1	1,0±0,1	0,6±0,1	7,5±0,2
8,00	19,8±0,1	1,3±0,1	1,0±0,1	0,7±0,1	7,8±0,2
10,00	19,5±0,2	1,2±0,1	1,1±0,1	0,4±0,1	7,5±0,2

TABELA II

Rendimentos normalizados de produtos de dissociação em misturas de formiato de metila com He (1ª tabela) e Ar (2ª tabela). P inicial do éster 9,00 Torr, 400 pulsos, 0,5J/pulso.

PHe (Torr)	10^3 x P produtos/P éster		
	CO	CO_2	CH_4
0	69 ± 1	5,4 ± 0,2	3,1 ± 0,3
1,00	70 ± 2	5,9 ± 0,3	3,8 ± 0,2
3,0	62 ± 3	4,7 ± 0,1	3,1 ± 0,3
5,0	50 ± 2	4,2 ± 0,3	2,4 ± 0,1
7,0	51 ± 2	3,6 ± 0,1	2,1 ± 0,2
9,0	43 ± 1	3,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1

PAr (Torr)	10^3 x P produtos/P éster		
	CO_2	CH_4	C_2H_6
0	5,4 ± 0,2	3,1 ± 0,3	2,0 ± 0,1
1,00	6,2 ± 0,3	4,2 ± 0,2	2,5 ± 0,4
3,0	7,6 ± 0,2	5,2 ± 0,3	2,6 ± 0,3
6,0	9,7 ± 0,3	7,6 ± 0,3	3,1 ± 0,2
8,0	8,0 ± 0,3	8,0 ± 0,2	2,4 ± 0,1
10,0	6,0 ± 0,2	7,8 ± 0,3	1,9 ± 0,2
12,0	5,5 ± 0,2	7,8 ± 0,2	1,5 ± 0,2

TABELA III

Rendimentos de CO normalizados em misturas de formiato de metila com vários gases. Pressão inicial do éster, 5,00 Torr; 400 pulsos, 0,4 J/pulso.

P gás (Torr)	10^2 x P CO/P éster				
	H_2	Ar	Ne	NO	O_2
0	5,2 ± 0,1	5,2 ± 0,2	4,9 ± 0,1	5,2 ± 0,3	5,1 ± 0,2
5,0	4,8 ± 0,1	7,5 ± 0,2	5,1 ± 0,2	5,1 ± 0,4	5,0 ± 0,2
10,0	3,9 ± 0,2	8,0 ± 0,2	6,9 ± 0,3	5,2 ± 0,3	5,0 ± 0,2
15,0	2,9 ± 0,1	8,7 ± 0,2	6,6 ± 0,1	5,2 ± 0,3	5,7 ± 0,3
20,0	—	7,4 ± 0,2	6,3 ± 0,5	5,2 ± 0,1	8,4 ± 0,4
25,0	—	—		4,7 ± 0,2	5,8 ± 0,4

TABELA IV

Pressões normalizadas dos produtos de dissociação de formiato de etila (400 pulsos, 0,8 J/pulso)

P inicial (Torr)	10^2 x P produtos/P éster (inicial)				
	CO	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_4 C_2H_2
2,00	35,9 ± 0,5	—	38,3 ± 0,4	1,8 ± 0,3	40,1 ± 0,2
4,00	34,4 ± ,05	1,1 ± 0,1	37,6 ± 0,2	4,3 ± 0,1	41,9 ± 0,2
6,00	33,0 ± 0,5	1,7 ± 0,1	34,8 ± 0,1	6,0 ± 0,1	40,8 ± 0,1
8,00	32,4 ± 0,3	1,7 ± 0,1	32,6 ± 0,3	7,1 ± 0,2	39,8 ± 0,3
10,00	32,3 ± 0,4	1,9 ± 0,1	31,9 ± 0,4	8,3 ± 0,1	40,2 ± 0,4

TABELA V

Constantes de velocidade medidas para as fluorescências de intermediários excitados.

a) $HCOO\ CH_3$ (P = 10,00 Torr)

Comprimento de onda (nm)	k_1	k_2 (S^{-1})
310	$2x10^6$	$4x10^5$
430	$1,5x10^7$	$2x10^6$
510	$3x10^6$	$4x10^5$
633	$1x10^6$	$3x10^6$

b) $HCOO\ C_2H_5$ (P = 9,50 Torr)

310	$4x10^6$	$5x10^5$
430	$3x10^7$	$2x10^6$
510	$4x10^6$	$6x10^5$
633	$1x10^6$	$3x10^6$

C A P Í T U L O IV

APRECIAÇÃO DE TRABALHOS FEITOS EM COLABORAÇÃO

IV.I - Transferência de Energia Vibracional em Fluoreto de Metila

Este trabalho foi realizado em colaboração com os Drs. Boyd L.Earl e Avigdor M.Ronn, no Brooklyn College da City University of New York, ocasião em que tomávamos conhecimento das potencialidades dos lasers de CO_2 como iniciadores de processos fotoquímicos e fotofísicos. Entre estes últimos situa-se a técnica de fluorescência induzida por laser pulsado de CO_2.

A molécula por nós estudada foi CH_3F e este foi o primeiro estudo a fornecer um valor de constante de velocidade de transferência de energia "para cima" dentro de um mesmo modo vibracional em uma molécula poliatômica.

O nível vibracional ν_3 (estiramento C-F) foi excitado com a linha P (20) da banda de 9,6 μm de um laser de CO_2 tipo "Q-Switched". A fluorescência do nível $2\nu_3$ foi isolada com filtro de interferência de banda passante de 4.65 a 5,13 μm usando-se um detector rápido In-Sb e um edutor de forma de onda, para observar o comportamento temporal da mesma, a qual foi estudada no intervalo de pressão de 150 a 400 mTorr.

As constantes de ativação desta fluorescência foram medidas a várias pressões, resultando como valor final para o processo de 2ª ordem $k=1200 \pm 300\ ms^{-1}$, que posteriormente

foi confirmada por outros pesquisadores [1] .

Este trabalho foi publicado na revista Chemical Physics Letters [2].

IV.2 - Efeito Raman Pré-Ressonante no Clatrato de SO_2 em Hidroquinona

Este estudo foi realizado em colaboração com o Dr. Paulo Sérgio Santos, deste Instituto. O que motivou este trabalho foi o fato de este clatrato ser o único colorido formado pela hidroquinona e os dados cristalográficos e espectrocópicos revelarem uma interação desta com o SO_2 extremamente pequena. Pensou-se em estudar a transição responsável pela cor com a técnica Raman que pode dar informações também sobre estados excitados.

O clatrato em questão foi estudado por espectroscopia no U.V. e os espectros Raman foram obtidos com as radiações das linhas de 457,9 , 488,0 , 514,5nm (laser Ar^+) e 647,1nm (laser Kr^+). Observou-se que as bandas a 700 e 1258 cm^{-1} da hidroquinona sofreram grandes aumentos ao se ir para comprimentos de onda menores. Por outro lado, o espectro de absorção no U.V. mostrou que a banda centrada em 290nm do SO_2 cresceu pelo menos dez vezes quando comparada com a do gás dissolvido em n-hexano.

Baseados nos fatos observados propôs-se a existência de um complexo de transferência de carga, o que explica a cor e o efeito Raman pré-ressonante observados. Assim,

apesar de os dados cristalográficos e de espectroscopia de absorção nada mostrarem, conseguiu-se claros indícios de uma forte interação entre o SO_2 e a hidroquinona. Não existe contradição entre estas observações, uma vez que as intensidades das linhas Raman estão relacionadas com propriedades ligadas ao estado excitado, enquanto que outras observações estão ligadas a propriedades do estado fundamental. Deste modo, temos evidências de que esta interação é forte no estado excitado, mesmo sendo fraca no estado fundamental.

Este trabalho foi publicado na revista Chemical Physics Letters [3] .

IV.3 - Espalhamento Rayleigh em Cristais Líquidos Orientados

O estudo em questão foi feito em colaboração com os Drs. José Atílio Vanin e Leonard W.Reeves, que buscavam na época (e ainda hoje) elucidar as estruturas de cristais líquidos liotrópicos formados em sistemas detergentes/água. Um dos tipos de cristais (conhecido como Tipo II nemático) tem a propriedade de se orientar em um campo magnético com os eixos ópticos das micelas na direção perpendicular ao mesmo.

Observamos que a componente despolarizada da luz espalhada (usou-se laser de He-Ne como fonte) apresentava um padrão semelhante ao de uma difração, em função do ângulo de observação.

A separação angular entre estes máximos foi

medida e revelou um espaçamento da ordem de 9,2 μm para fases de decanoato de sódio/decanol/KCl/ água ou decilsulfato de sódio/decanol/Na_2SO_4/água e 19 μm para fases de dodecanoato de sódio/KCl/água.

Tais distâncias foram atribuídas ou a dimensões micelares ou a empacotamentos de micelas formando microdomínios com as dimensões mencionadas. Hoje sabemos, por trabalhos feitos com espalhamento de raios X, que a segunda hipótese é a mais plausível.

Este trabalho foi publicado no Canadian Journal of Chemistry [4] .

IV.4 - Fotoquímica Multifotônica do Etanol

Este estudo foi realizado em colaboração com os Drs. José Manuel Riveros e Sérgio Roberto de Andrade Leite (na época pós-graduando) e consistiu no estudo dos produtos de de dissociação de etanol quando irradiado por laser de CO_2 tipo TEA. A aparelhagem empregada já foi descrita nos capítulos anteriores.

Observaram-se como produtos de dissociação H_2, C_2H_4, C_2H_2, CO, CH_4, C_2H_6 e traços de CH_3CHO. Fizeram-se estudos sistemáticos da dependência dos rendimentos dos produtos em função da pressão inicial de amostra do pulso do laser, fluência, largura do pulso, modo transversal de oscilação do laser e efeitos de gases inertes [5] .

Os resultados obtidos nestes estudos eviden

ciam que a formação de C_2H_4 é possivelmente um processo unimolecular iniciado por absorção multifotônica. Os demais produtos são formados, muito possivelmente, por vias colisionais, radicalares ou não.

Este estudo foi publicado na revista Canadian Journal of Chemistry [6] .

Durante a irradiação do etanol em mistura com oxigênio, observou-se uma luminescência na região focal do feixe do laser. Tal luminescência foi por nós estudada quando fomos ao Regional Laser Center do Massachusetts Institute of Technology e mostrou ser constituída por emissões de radicais CH· e moléculas C_2, tendo sido estudados os comportamentos temporais das mesmas. A adição de O_2 ao etanol aumenta as intensidades e durações destas fluorescências, mostrando que tais misturas podem sustentar reações químicas luminescentes por tempos bem maiores que a duração dos pulsos do laser.

Este trabalho foi publicado na revista Chemical Physics Letters e apresentado em congresso internacional [7].

De volta ao IQUSP montamos aparelhagem com mais recursos para continuar este estudo. Com a mesma fomos capazes de observar emissões de radicais OH· e de moléculas de água vibracionalmente excitadas ($11^{o}3$) nas mesmas misturas. Estes resultados foram apresentados em forma parcial na Academia Brasileira de Ciências [8] .

A investigação da dissociação do etanol continuou em outra viagem nossa ao Regional Laser Center do MIT

BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

quando trabalhamos com espectroscopia Raman corente anti-Stokes (CARS) em colaboração com o Sr. Eric L.Schweitzer e o Dr. Jeffrey I.Steinfeld. Usando a aparelhagem por eles desenvolvida fomos capazes de observar a formação do etileno na região focal do laser de CO_2, sendo observado que o mesmo, após formado e durante o pulso do laser, continua sendo bombeado, o que pode explicar em parte o aparecimento de C_2H_2. A observação mais importante foi a de C_2H_4 ser um fotogragmento subsequente à absorção multifotônica, confirmando nossas suposições de estudos anteriores.

Este trabalho foi publicado entre os resumos de estudos realizados no Regional Laser Center do MIT [9] .

IV.5 - Fotoquímica Multifotônica de Cloreto de Etila

Trabalho semelhante ao etanol foi feito para C_2H_5Cl, tendo sido observados como produtos apenas C_2H_4 e C_2H_2. A formação de C_2H_4 parece ser unimolecular e sua eficiência foi medida em função do número de pulsos. Conseguiu-se dissociar C_2H_5Cl por transferência de energia a partir de CH_3F, que não dissocia nas condições experimentais utilizadas.

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com os Drs. José Manuel Riveros e S.R.A.Leite, tendo sido publicado nos Anais da Academia Brasileira de Ciências [10] .

.º.º.º.º.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO IV

[1] R.A.Forber, R.E.McNair, S.F. Fulghum, M.S.Feld e B.J. Feldmam, J.Chem.Phys., 72 (1980), 4693.

[2] B.L.Earl, P.C.Isolani, e A.M.Ronn, Chem.Phys.Lett., 39 (1976), 95.

[3] P.S.Santos e P.C.Isolani, Chem.Phys.Lett., 67 (1979), 487.

[4] P.C.Isolani, L.W.Reeves e J.A.Vanin, Can.J.Chem., 57 (1979), 1108.

[5] S.R.A.Leite, Tese de Doutoramento, Universidade de S.Paulo (1983).

[6] S.R.A.Leite, P.C.Isolani e J.M.Riveros, Can.J.Chem., 62 (1984), 1380.

[7] J.M.Riveros, P.C.Isolani e S.R.A.Leite, Chem.Phys. Lett., 99 (1983), 442; P.C.Isolani e J.M.Riveros, XVI Informal Conference on Photochemistry, Harvard University, Cambridge, Mass. EUA, trab.M-18 (1984).

[8] J.F.Faigle, H.V.Linnert, P.C.Isolani e J.M.Riveros, Sessão Regular da Academia Brasileira de Ciências de 10/09/1985, São Paulo. Resumo em An.Acad.Bras.Cienc., 57 (1985), 522.

[9] P.C.Isolani, J.M.Riveros, E.L.Scheitzer e J.I.Steinfeld , MIT Regional Laser Center Summary Report (1983-1985), Spectroscopy Laboratory, MIT, pg 23 (1985).

[10] S.R.A.Leite, P.C.Isolani e J.M.Riveros. An.Acad.Bras.Cienc., 54 (1982), 669.

.x.x.x.x.

CAPÍTULO V

ESTUDOS EM ANDAMENTO

V.1 - Fluorescência de Corantes e sua Relação com o Ambiente

A recente aquisição pelo nosso laboratório de um laser pulsado de nitrogênio capaz de fornecer energias da ordem de dezenas de microjoules em tempos alguns de nanosegundos veio abrir a nós a possibilidade de estudos de cinéticas de processos fotofísicos. Em particular interessou-nos a fluorescência de corantes, uma vez que tais experimentos podem trazer importantes informações sobre os micro-ambientes em que os mesmos se encontram.

Um destes corantes, conhecido como Auramina-O, apresenta um comportamento muito interessante em relação à viscosidade do meio. Os rendimentos quânticos crescem com o aumento da mesma e isto foi atribuído à progressiva inibição da rotação dos anéis aromáticos da molécula, o que aumenta a conjugação entre eles, baixando a diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental e aumentando a probalidade de transição radiativa [1,2] .

Não existe na literatura qualquer estudo sobre os tempos de vida de fluorescência desta molécula, à exceção de um trabalho em que tais tempos foram estimados a partir da integração da banda de emissão e cálculo da força do oscilador [2] .

A intenção do presente estudo é a medida de tempos de vida de fluorescência e rendimentos quânticos, procurando relacioná-los com o micro-ambiente em que o corante se encontra. Os experimentos foram montados por nós e no momento estão sendo realizados pelo Sr.Ourides Santin Filho, pós - graduando sob nossa orientação.

No momento estamos estudando dois corantes: Auramina O (hidrofílico) e Naphtol AS-ITR (lipofílico). Os tempos de vida e rendimentos quânticos de fluorescência de ambos já foram estudados em função das condições do meio. Para a Auramina O, os tempos de vida permaneceram constantes (dentro de um erro experimental de 15%) com variações de pH, força iônica e concentração de corante, em soluções aquosas. A viscosidade do meio (misturas água-glicerol) mostrou influir pouco, nestes tempos, tendo sido observada apenas uma constante de decaimento.

Para o Naphtol-AS-ITR igualmente a natureza do solvente e a viscosidade alteraram pouco as constantes de decaimento (misturas clorofórmio-óleo de silicone). Alguns resultados típicos obtidos para estes sistemas estão apresentados na Tabela VI. Cremos que os tempos de vida apresentados são confiáveis, devido à velocidade de resposta de nosso sistema de detecção. Outros dados importantes para os nossos estudos são os rendimentos quânticos, que podem ser medidos sem problemas, devido à reprodutibilidade das curvas obtidas.

No momento estamos iniciando um estudo em liomesofases, em colaboração com o Dr. José A.Vanin. É impor

tante conhecer a natureza dos micro-ambientes, e o estudo das fluorescências nestes meios pode vir a fornecer importantes informações estruturais não acessíveis a outras técnicas. Até o momento não surgiu na literatura qualquer estudo desta natureza e esperamos poder apresentar uma contribuição original, com informações relevantes sobre alguns cristais líquidos.

V.2 - Construção de Bureta Automatizada

Este trabalho desenvolve-se em colaboração com as Dras. Maria E.V.Suárez e Nina C.F.Velloso e os pós-graduados Jairo J. Pedrotti e Mauro Bertotti, todos da área de Química Analítica deste Instituto.

Na realidade, a operação desta bureta é parte de projeto mais ambicioso, ou seja, a construção de um titulador totalmente automatizado controlado por computador.

A bureta foi construída com seringa hipodérmica de 50 ml na qual um pistão de Teflon desloca volumes conhecidos ao ser introduzido. Este pistão é movido por passo (200 passos/volta) através de parafuso de passo pequeno. Espera-se fornecer volumes da ordem de 30 ml com precisão da ordem de microlitro (a calibração será feita posteriormente por pesagem de água).

Foi montada uma interface para controle do motor de passo por microcomputador Apple II, a qual já está funcionando perfeitamente. O "software" está no momento em fase de otimização, já sendo possível se comandar o volume de

sejado do teclado do computador.

A próxima fase será a implementação de aquisição de dados para o sensor da titulação. Iniciaremos com uma titulação potenciométrica, sendo os potenciais lidos através de interface A-D e isto servindo (através de software adequado) para controlar a velocidade da adição de volumes de titulante e determinação matemática do ponto final da titulação.

V.3 - Analisador de SO_2 Atmosférico pelo Método de Injeção em Fluxo

Este estudo está sendo feito em colaboração com os Drs. Ivano G.R.Gutz e Nina C.F.Velloso, da área de Química Analítica deste Instituto, e consta inicialmente da melhora em alguns dos ítens dos equipamentos de análise por injeção em fluxo existentes.

Já foi construído e funciona satisfatoriamente uma válvula de nove vias para a injeção de amostras e reagentes em fluxo, válvula esta de operação suave, podendo ser operada por um simples solenóide (atuador eletromagnético).

Experimentos realizados com um detector espectrofotométrico construído por nós já mostraram ser factível a detecção do SO_2 na faixa de concentração de 10^{-5}M utilizando-se o método desenvolvido por Neves, Velloso e Klockow [3].

Estamos no momento comprando uma unidade detectora espectrofotométrica comercial, que tem um sistema eletrônico de amplificação melhor que o construído por nós. Com

esse detector espera-se chegar à faixa de 10^{-6}M, o que tornará este método atraente para análises de poluição atmosférica.

É ainda nossa intenção interfacear o sistema de análise por injeção em fluxo com microcomputador, automatizando totalmente a sua operação. O injetor operado por solenóide já pode ser comandado do teclado ao computador, faltando ser feito o "hardware" para a parte de aquisição de dados, que será, aliás, muito semelhante ao do titulador automático.

.º.º.º.º.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO V

[1] W.R.Seitz, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry , 5 (1980), 367.

[2] G.Oster e Y.Nishijima, J.Am.Chem.Soc., 78 (1956), 1581.

[3] E.A.Neves, J.Gebert e D.Klockow, 3rd. International Congree on Analytical Techniques in Enviromental Chemistry and 14th Annual Symposium on the Analytical Chemistry of Pollutants, Barcelona, 1984; E.A.Neves, N.C.F.Velloso e D.Klockow, 1º Congresso Brasileiro de Química Ambiental, Salvador, BA, 1985.

.x.x.x.x.

TABELA VI

TEMPOS DE VIDA DE FLUORESCÊNCIA DE CORANTES EM FUNÇÃO DA VISCOSIDADE DO MEIO

a) Auramina-O (água/glicerol)

Viscosidade (cP)	Tempo de vida (ns)
3,6	7,4
5,5	8,8
8,9	8,7
15,5	10,8
28,2	11,7

b) Naphtol-AS-ITR (clorofórmio/óleo de silicone)

20,8	4,5
35,5	2,8
59,0	5,6
94,4	5,4
226,5	5,1

BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo