

UM SISTEMA DE CELA DE FOTÓLISE PARA DETECÇÃO SIMULTÂNEA DO CONSUMO DE REAGENTE E/OU FORMAÇÃO DE FOTO-PRODUTOS

Maria Amélia de Almeida, Maria de Fátima Paredes de Oliveira, Jailson Farias de Lima, Christian Graziani Garcia e Neyde Yukie Murakami Iha.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo - São Paulo - Cx.P. 20780 - 01498-970 - São Paulo - SP

Recebido em 11/1/94; cópia revisada em 29/3/94

A new photolysis cell set-up is described. The system is simple and original. Using commercially available cuvettes, it allows the simultaneous detection of photoproduct formation and/or the reactant decay.

Keywords: photochemical cell; photolysis; photochemistry.

1. INTRODUÇÃO

A fotoquímica descreve a interação da luz com as substâncias químicas. O crescente conhecimento sobre as propriedades da luz e matéria tem levado a avanços progressivos, que se iniciaram com algumas medidas qualitativas de fenômenos fotoquímicos e contam hoje com uma grande variedade de estudos de aspectos quantitativos disponíveis na literatura¹⁻⁵.

Para estas medidas quantitativas, tanto o tipo de fonte luminosa como os métodos e a aparelhagem para seleção de comprimento de onda e determinação de intensidade da luz incidente são de extrema importância. São ainda importantes a seleção de materiais ópticos e a construção de uma cela de fotólise^{4,6,7}.

Embora existam celas especialmente desenhadas para fotólise, em geral utilizam-se cubetas comercialmente disponíveis para esta finalidade. No entanto, muitas vezes o uso direto destas cubetas restringe os recursos disponíveis e tem servido de limite para arranjos mais criativos, que se adequem às necessidades reais ou à solução de problemas particulares. Por outro lado, a construção de celas especiais torna o custo proibitivo.

Esta nota técnica descreve o sistema que foi desenvolvido e vem sendo utilizado pelo nosso grupo de fotoquímica inorgânica e que vem sofrendo adaptações e sendo aprimorado, de acordo com a necessidade em particular, para fotólise e análise simultânea de consumo de reagente e/ou formação de produtos fotoquímicos. Isto é feito de uma forma rápida e eficiente, sob condições de temperatura e atmosfera controladas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Descrição do Sistema e Princípios Gerais

Em geral as celas de foto-reação são desenhadas ou para trabalhos sintéticos ou para fins quantitativos. O arranjo aqui descrito, Figura 1, é um sistema desenvolvido para esta última finalidade, adequado para determinações de rendimentos quânticos da reação bem como da influência da temperatura, comprimento de onda de irradiação, intensidade da luz incidente e de outras variáveis sobre os mesmos.

Ele consiste em duas cubetas de quartzo, A e B, de caminho óptico de 50,0 e 10,0 mm, respectivamente. Dependendo da foto-reação em estudo, quando há liberação de substâncias voláteis, a terceira cubeta, C, de caminho óptico de 10,0 mm é adaptada ao sistema. As cubetas A e B são conectadas através de um tubo tipo Tygon. A solução a ser fotolizada é adicionada na cubeta A de caminho óptico longo.

Estudos quantitativos requerem o conhecimento do número de quanta de luz, I_a , absorvido pela solução. Desta forma, é necessário que a cela de fotólise tenha o caminho óptico, l , uniforme e conhecido. A fração da luz absorvida pode então ser calculada, usando-se a lei de Beer, se forem conhecidas a concentração, c , e a absorvidade molar do substrato, ϵ , no comprimento de onda de irradiação.

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-\epsilon c l})$$

É importante notar que a altas absorvidades a intensidade da luz absorvida, I_a , torna-se igual à da luz incidente, I_0 , e a velocidade da reação fotoquímica é de ordem zero no substrato irradiado. Desta forma, o uso de cubetas de caminho óptico longo favorece as condições em que $I_a \cong I_0$. Esta aproximação é válida para absorvância igual ou superior a 2. O uso de cubetas de caminho óptico longo permite que se trabalhe com soluções de concentrações moderadas, mesmo para substâncias com baixa absorvidade molar, aumentando a fração absorvida da luz incidente.

A aproximação facilita o cálculo do rendimento quântico da reação ($R \xrightarrow{h\nu} P$) que é dado pela expressão a seguir:

$$\Phi = \frac{\text{n}^\circ \text{ de espécies de R consumido ou de P formado por unidade de tempo e volume}}{\text{n}^\circ \text{ de quanta absorvido por R por unidade de tempo e volume}}$$

A quantidade da espécie R consumida ou P formada pode ser diretamente determinada através da medida das variações espectrais na cubeta B para onde a solução é transferida pela inversão do sistema. É importante que a cubeta acoplada tenha caminho óptico menor para não se fazerem determinações espectrofotométricas com soluções de alta absorvidade, apropriadas para fotólise, onde a sensibilidade do aparelho é minimizada e o erro analítico é maior.

A cubeta C, quando utilizada para análise simultânea da substância volátil liberada pela foto-reação, é acoplada ao sistema através de um tubo de polietileno com um diâmetro aproximado de 1 mm e cujas extremidades estão inseridas nos septos de borracha⁸ para trabalhos em atmosfera inerte, fornecidos pela Aldrich. A extremidade dentro da cubeta C deve terminar numa esfera contendo vários furinhos, conforme a Figura 1, de tal forma que a difusão do gás e a sua análise pela solução contida na cubeta C seja feita de forma efetiva. Na saída do sistema acopla-se um borbulhador de vidro D para monitorar o fluxo de N_2 e assegurar a atmosfera inerte.

A introdução do gás nitrogênio no sistema é feita por uma torneira de duas vias, 1. A solução é mantida sob atmosfera inerte para evitar interferências de oxigênio na foto-reação e para o arraste de substâncias voláteis para a cubeta C, quando for o caso.

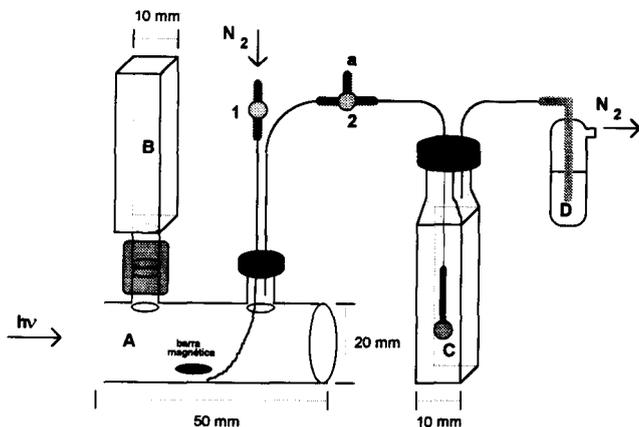


Figura 1. Sistema de cela de fotólise para detecção simultânea do consumo de reagente e/ou formação de foto-produtos.

A conexão à cubeta C faz-se através de uma torneira de três vias, 2, que evita a passagem da solução fotolizada à cubeta C quando se inverte o sistema para medida espectrofotométrica em B. Se a solução fotolizada fluir no capilar após a medida conecta-se a extremidade a da torneira 2 com a linha de nitrogênio. Em seguida, abre-se a torneira no sentido da cubeta A e borbulha-se o gás nitrogênio para que a solução que tenha eventualmente fluído da cubeta A volte para a cela de fotólise.

A solução é homogeneizada durante a fotólise através de uma microbarra magnética inserida na cubeta A para evitar o efeito de filtro interno. A termostatização é efetuada através de um termostatizador-circulador acoplado ao suporte da cela de fotólise para o controle dos processos térmicos.

2.2. Procedimento Experimental

As fotólises são realizadas num sistema fotoquímico da Oriol constituído de uma fonte modelo 78700 que alimenta uma lâmpada de mercúrio(xenônio) modelo 6291 que emite radiações de 200 a 900 nm. A seleção do comprimento de onda é realizada através de um filtro de interferência da Oriol, que transmite uma das raia do mercúrio. A interrupção do feixe é realizada por um obturador acoplado a um "Shutter Control" da Oriol.

A intensidade da fonte luminosa é determinada no início e no fim de cada experimento através de um actinômetro químico⁷ utilizando-se o mesmo sistema de cela de fotólise descrito.

O acompanhamento do processo fotoquímico é feito por mais de um método analítico com amostras duplicadas, ou em números superiores, até que se obtenham resultados reproduzíveis nas mesmas condições de fotólise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns resultados experimentais obtidos com o sistema descrito serão brevemente discutidos. Maiores detalhes poderão ser obtidos nas referências originais.

A reatividade de complexos pentacianoferrato (II),

$[(CN)_5FeL]^{n-}$ tem sido estudada pelo nosso grupo⁹⁻¹¹ determinando-se o rendimento quântico da foto-substituição de L ou de CN⁻. Para detecção direta da saída do ligante L nos complexos com L = CO, PPh₃, AsPh₃, SbPh₃ e P(OCH₃)₃, utilizou-se o sistema de cubetas A e B.

O mesmo arranjo, bem como o sistema completo da figura 1, foi utilizado na investigação de pares-iônicos entre complexos de cobalto(III) e ânions como oxalato, edta, etc.^{12,13}. Nestes estudos observou-se a formação de CO₂, que foi detectada qualitativamente¹³ ou quantitativamente, através de medidas turbidimétricas na cubeta C¹⁴.

Através do uso do sistema de cubetas desenvolvido tem sido possível determinar diretamente, via análise espectrofotométrica, o consumo de reagentes e/ou a formação de foto-produtos de forma mais eficiente, sem que seja necessária a adição de novos reagentes ao sistema ou mudanças da atmosfera de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP, CNPq e FINEP/PADCT pelo apoio financeiro, ao Hector Alexandre Chaves Gil pelo desenho e à Prof. Dra. Viktória Klara Lakatos Osório pela revisão cuidadosa do manuscrito.

REFERÊNCIAS

- Calvert, J. G.; Pitts, J. N.; "Photochemistry", Wiley, (1967).
- Turro, N. J.; "Modern Molecular Photochemistry", The Benjamin/Cummings Publ. Co., Inc., (1978).
- Balzani, V.; Scandola, F.; "Supramolecular Photochemistry", Ellis Horwood Ltd., (1991).
- Braun, A. M.; Maurette, M. T.; Oliveros, E.; "Photochemical Technology", John Wiley & Sons, (1991).
- Rohatgi-Mukherjee, K. K.; "Fundamentals of Photochemistry", Wiley Eastern, (1992).
- Smith, E. J.; Fitzgerald, J. M. (Ed.), "Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis: Solid, Solutions and Polymers", Marcel Dekker, Inc., (1971).
- Rabek, J. F.; "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics", Wiley-Interscience, (1982).
- Septos e tubos de Teflon devem ser utilizados para trabalhos em solventes orgânicos como benzeno, alcanos ou éteres.
- Murakami Iha, N. Y.; Toma, H. E.; Lima, J. F.; *Polyhedron*, (1988), 7, 1687.
- Murakami Iha, N. Y.; Lima, J. F.; *Inorg. Chem.*, (1991), 30, 4576.
- Lima, J. L.; Motonaga, S. N.; Murakami Iha, N. Y.; *J. Photochem. Photobiol.*, aceito para publicação.
- Almeida, M. A.; Murakami Iha, N. Y.; Utsuno, S.; *Japan Brazil Symp. Sc. Tech.*, (1988), 4, 404.
- Oliveira, M. F. P.; "Determinação de Constantes e Foto-reatividade de Pares-Iônicos entre Complexos de Cobalto (III) e Oxalato", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química-USP, (1993).
- Almeida, M. A.; Murakami Iha, N. Y.; *Química Nova (supl.)*, (1991), 14, FF-37.

Publicação financiada pela FAPESP