

# Fotoquímica

## Aula 1

### História da Fotoquímica e interação da luz com a matéria

Prof. Amilcar Machulek Junior  
IQ/USP - CEPEMA

1

## Eternamente Estudando

**Numa sociedade com  
base no conhecimento,  
por definição é  
necessário que você seja  
estudante a vida toda.**

Tom Peters



2

## Estrutura do Curso

---

### **Fundamentos da Fotoquímica:**

1. Introdução à luz e às consequências da sua interação com a matéria;
2. Os processos fotofísicos e a cinética fotoquímica;
3. Decaimento unimolecular de estados eletronicamente excitados;
4. Espectroscopia de absorção e emissão e as transições radiativas
5. As transições não-radiativas
6. Transferência de energia;
7. Transferência de elétron.

3

## Estrutura do Curso

---

### **A Química dos Processos Avançados de Oxidação:**

1. Introdução aos Processo de Oxidação Avançados (POA)
2. Espécies ativas de oxigênio (ROS) e a sua geração (Oxigênio singlete; fotólise de água oxigenada; água supercrítica; fotólise VUV- ultravioleta de vácuo).
3. A química de mineralização de orgânicos.
4. Especiação e química-redox de complexos de Ferro (Hydra e MINEQ+; influência do pH e força iônica; interferência de íons inorgânicos e quelantes).
5. A reação de Fenton e suas modificações
6. Foto-Fenton (as etapas fotoquímicas: fotólise das espécies de ferro; fotólise das espécies de ferro na presença de íons inorgânicos e quelantes)
7. Organocatálise da reação de Fenton<sup>4</sup> (catecol/hidroquinona)

## Estrutura do Curso

### A Química dos Processos Avançados de Oxidação:

8. POA baseados em Fe(0)
9. POA baseados em semi-condutores (TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
10. Exemplos práticos de POA: Águas potáveis (RIOS/SOROS), solos in situ (S-ISCO) e cerâmica auto-limpante.
11. Técnicas experimentais: Montagens experimentais para reações de Fenton, foto-Fenton e com TiO<sub>2</sub>; dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; atinometria; TOC, DQO, toxicidade; Mecanismo e intermediários, GC/LC-MS, fotólise por pulso de laser.
12. Estudo mecanístico e simulação
13. Desafios e perspectivas

5

## Bibliografia

- 1) K. K. Rohatgi-Mukerjee, "Fundamentals of Photochemistry", Wiley Eastern Ltd., 1986.
- 2) S. L. Murov, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekker: NY, 1973.
- 3) A. M. Braun, M.-T. Maurette and E. Oliveros "Photochemical Technology", John Wiley & Sons Ltd., 1991.
- 4) T. Oppenländer. "Photochemical Purification of Water and Air", Wiley-VCH Verlag, 2003.

6

## Sistema de Avaliação

---

### **2 Provas escritas: (60%)**

2.1 – Fundamentos da Fotoquímica

2.2 – Química dos Processos Avançados de Oxidação

### **Relatório da Parte Experimental: (40%)**

### **Frequência mínima: (75%)**

7

## O que é a Fotoquímica?

---

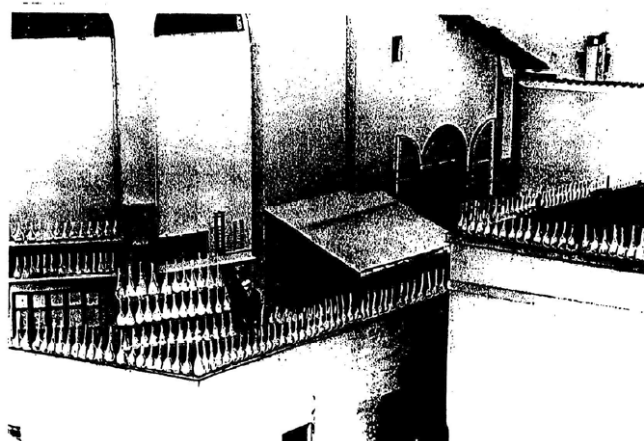
- Abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria (de sua criação até sua desativação).
- A Fotoquímica engloba estudos:
  - De processos de criação de estados excitados
  - Da dinâmica de relaxação e da redistribuição de energia estados excitados da molécula
  - Dos diversos processos de luminescência
  - De todos os processos não radiativos que desativam o estado excitado
  - Dos mecanismos de transferência de energia
  - Das transformações químicas sofridas pelo estado excitado (resultam novas espécies químicas).

8

## A interdisciplinaridade da Fotoquímica

- Um congresso típico de Fotoquímica pode reunir:
  - Teóricos em química quântica de estado excitado
  - Espectroscopistas de diversos tipos (ex. Luminescência ou absorção resolvida no tempo – segundos a fs)
  - Químicos interessados na fotorreatividade de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos
  - Químicos, biofísicos e bioquímicos que usam fenômenos fotofísicos para estudar sistemas organizados
  - Pesquisadores interessados em aplicações práticas da fotoquímica (fotopolimerização, fototerapia, **fotoquímica ambiental**).

9



*Figure 1. A photochemical laboratory at the beginning of this century: Giacomo Ciamician surveying dozens of flasks exposed to sunlight on the roof of the Chemistry Institute at the University of Bologna.*

10

## A pré-história da Fotoquímica no Brasil

- Corante vermelho urucu(m) era usado por povos indígenas como protetores solares (antes de 1500)
- Fogo de Santelmo (luminescência que aparecia na ponta dos mastros) conhecido pelos navegantes portugueses e espanhóis da época dos descobrimentos
- No final do séc. XVIII e início do XIX a percepção de fenômenos fotoquímicos e fotofísicos incluía:
  - ➔ a (quimi)luminescência do elemento P na presença de  $O_2$
  - ➔ a luminescência (fosforescência) de sulfetos de Ca e Ba no escuro após exposição ao sol
  - ➔ a relação entre a luz solar e o crescimento das plantas verdes.

11

## Os Primeiros Pesquisadores da Fotoquímica no Brasil

- Antoine Hercule Romualdo Florence
  - chegou ao RJ em 1824, era desenhista, desenvolveu a técnica de reprodução de imagem (photographie), não patenteou, isso foi 6 anos antes da redescoberta por Henry Fox Talbot (1834-Inglaterra).
- Prof. Dr. Hans Stamreich em 1940 fundou o Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQUSP (RAMAN).
- Prof. Dr. Fritz Feigl em 1946 trabalhou no Laboratório de Produção Mineral do M.A. (propriedades ópticas de cristais).
- Entre 1969-1977 CNPq(USP-UFRJ)/USA(CALTECH) Dr. David Mog e David Nicodem – UFRJ; Richard G. Weiss e Frank H. Quina – IQUSP). Montagem de Lab. e treinamento de pessoal (até hoje).
- Nos anos seguintes expandiu para IQSC, Unicamp, UNESP.
- Em 1982 primeiro ELAFOT (Chile) e 2001 primeiro EPOA (SP).

12

## Áreas de Pesquisa em Fotoquímica no Brasil

| ÁREA                                                              | CENTROS                                                                               |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Fotoquímica orgânica                                              | <u>USP-SP</u> , UFRJ, UFRRJ                                                           |
| Fotofísica em meios homogêneos                                    | <u>USP-SP</u> , <u>USP-SC</u> , UFRJ, UFF, UFBA                                       |
| Fotoquímica inorgânica                                            | <u>USP-SP</u> , <u>USP-SC</u> , <u>USP-RP</u>                                         |
| Luminescência de complexos inorgânicos                            | <u>USP-SP</u> , <u>USP-RP</u> , UNESP-Araraquara, UFPE                                |
| Sondas fotofísicas em sistemas organizados                        | <u>USP-SP</u> , <u>USP-SC</u> , <u>USP-RP</u> , UFRJ, UNICAMP, UNESP-SJR, UFRGS, UFSC |
| Sondas fotofísicas em sistemas poliméricos                        | UNICAMP, <u>USP-SC</u> , <u>USP-SP</u> , UFRGS                                        |
| Sondas fotofísicas associadas com macromoléculas biológicas       | UFRJ, <u>USP-SC</u> , UNIFESP, <u>USP-SC</u> , <u>USP-SP</u>                          |
| Fotoquímica de polímeros e processos de fotopolimerização         | <u>USP-SC</u> , <u>USP-SP</u>                                                         |
| Fotofísica de novos materiais                                     | UNICAMP, <u>USP-SC</u> , <u>USP-SP</u>                                                |
| Química quântica aplicada a estados excitados e teoria fotofísica | <u>USP-SP</u> , UNICAMP, <u>USP-RP</u> , UFPE, UFMG                                   |
| Fototerapia                                                       | <u>USP-RP</u> , UFU, UNICAMP                                                          |
| Quimiluminescência e Bioluminescência                             | <u>USP-SP</u>                                                                         |
| Fotoquímica ambiental                                             | UNICAMP, UFRJ, <u>USP-SP</u> , UFBA                                                   |
| Fotoquímica de biomassa                                           | UNICAMP, UFU, UFPR                                                                    |
| Conversão e armazenamento de energia solar                        | <u>USP-SP</u> , UFPB, UFPE, UNICAMP                                                   |

13

## Química do estado excitado

### □ Excitação eletrônica

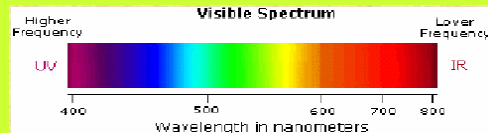
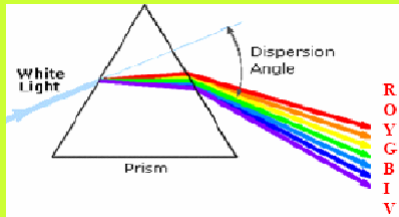
- ⇒ Mudança na ocupação do orbital molecular
- ⇒ Aumento da energia
- ⇒ Mudanças nas características da ligação e possivelmente na geometria
- ⇒ Mudança na distribuição de carga
- ⇒ Possíveis mudanças no spin eletrônico e na simetria orbital
  
- ⇒ Mudanças de:
  - Tempo de vida
  - Abilidade doador/aceptor de elétron
  - Características ácido/base

14

## Breve história do estudo da luz

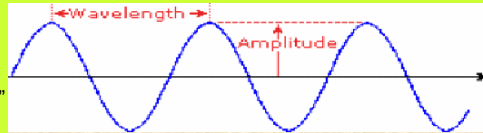
### 1. Sir Isaac Newton 1672:

Desenvolveu uma teoria "corpúscular" da luz. Mostrou que o componente colorido da parte visível da luz branca pode ser separado por um prisma.



### 2. Christian Huygens 1692:

Desenvolveu uma teoria "ondulatória" para a luz.



### 3. Han Christian 1820:

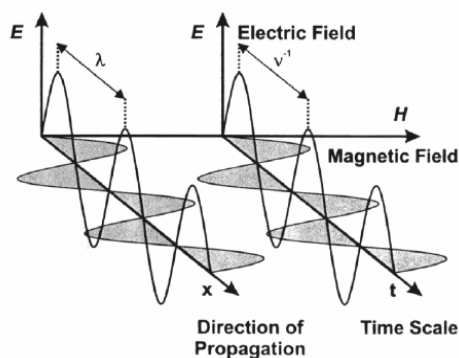
Mostrou que existe um campo magnético associado com um fluxo de corrente elétrica.

15

## Breve história do estudo da luz

### 4. James Clark Maxwell 1865:

Publicou "Dynamical Theory of the Electromagnetic Field". O qual combina todas as teorias da radiação eletromagnética. Mostrou que a luz consiste de ondas eletromagnéticas perpendiculares entre si.



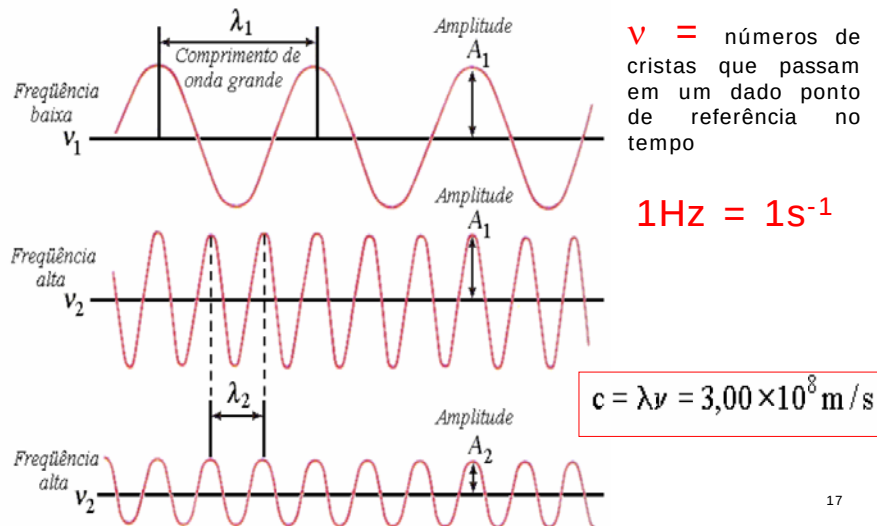
campos elétrico (E) e magnético (H) oscilatórios sinoidais, acoplados e em fase, em planos perpendiculares

$$\lambda = c_0 v^{-1}$$

16

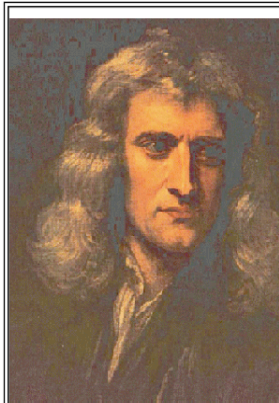


## Breve história do estudo da luz



17

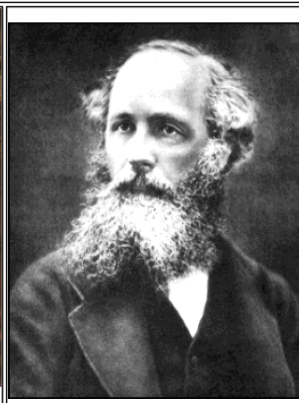
## Breve história do estudo da luz



Isaac Newton (1642-1727)



Christian Huygens (1629-1695)



James C. Maxwell (1831-1879)

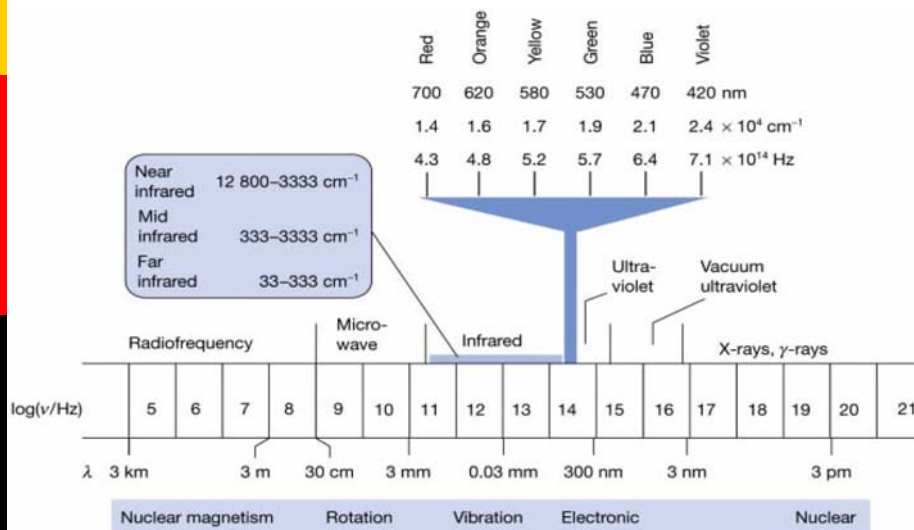
Feixe de partículas

Movimento ondulatório

Ondas eletromagnéticas

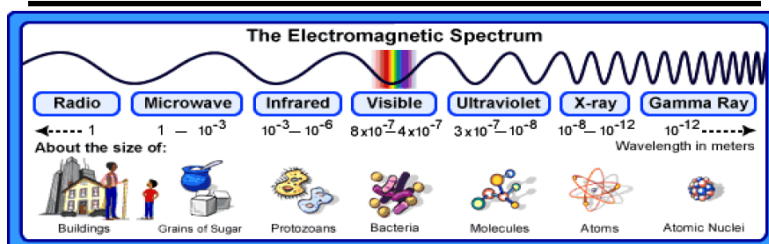
18

## Espectro eletromagnético



## Espectro eletromagnético

### The Electromagnetic Spectrum



- Units used for photon energies and wavelengths:
  - 1 eV = 8065.54 cm⁻¹ = 96.4853 kJ/mol = 23.0605 kcal/mol = 11604.4 K
  - 1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m; micron = 10⁻⁶ m = 1000 nm
- Solve in class: Calculate the energy, frequency, and wavenumber of a green photon (λ = 530 nm).

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

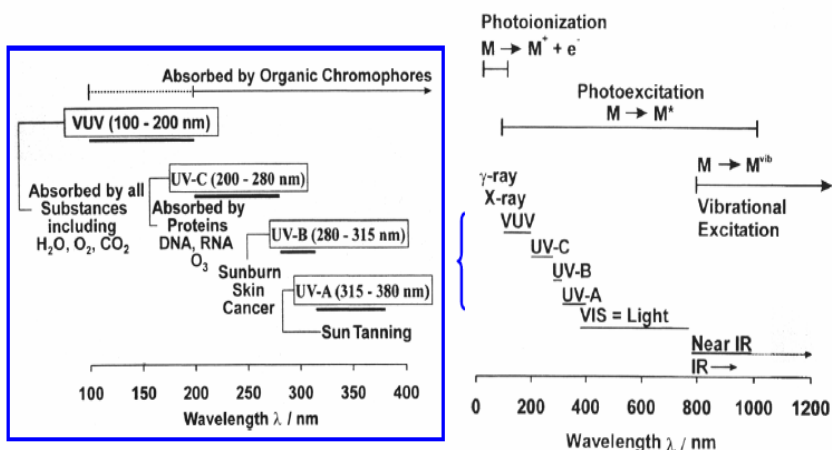
$$E = h\nu$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

(wavenumber)

## Espectro eletromagnético

Fotoquímica: ~200-700 nm (Braun et al., 1991)  
ou ~170-800 nm (Oppenländer, 2003)



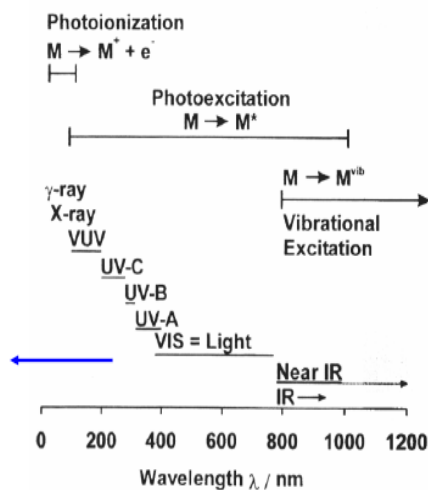
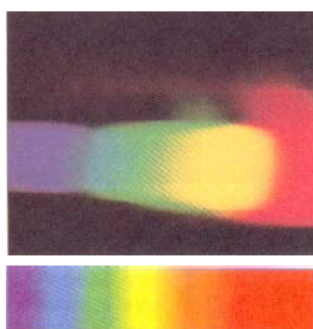
## Espectro eletromagnético

### Types of radiation important in lower atmosphere

- Ultraviolet and visible radiation ( $\lambda = 100\text{-}800\text{ nm}$ )
  - Excites bonding electrons in molecules
  - **Capable of breaking bonds in molecules** ( $\Rightarrow$  photodissociation)
  - Ultraviolet photons ( $\lambda = 100\text{-}300\text{ nm}$ ) have most energy, can break more and stronger bonds. We will pay special attention to them.
- Infrared radiation ( $\lambda = 0.8\text{ - }300\text{ }\mu\text{m}$ )
  - Excites vibrational motions in molecules
  - With a very few exceptions, infrared radiation is not energetic enough to break molecules or initiate photochemical processes
- Microwave radiation ( $\lambda = 0.5\text{ - }300\text{ mm}$ )
  - Excites rotational motions in molecules

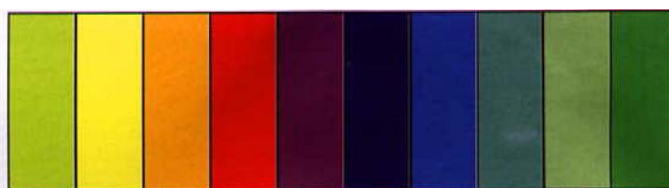
## Espectro eletromagnético

visível (VIS) (400-780 nm)



## Espectro eletromagnético

If a solution has this colour....



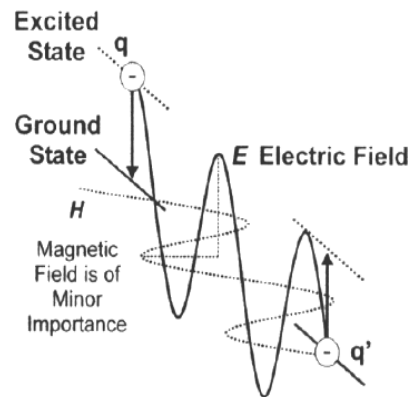
....it will absorb this colour....



Cor: é a luz não absorvida.

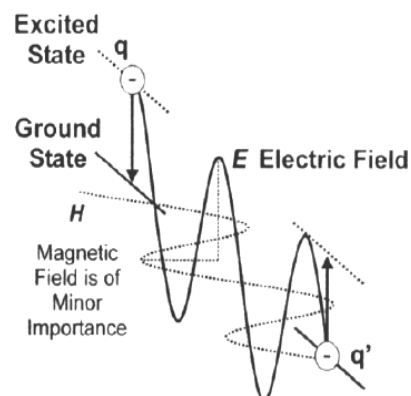
## Interação da luz com a matéria

A radiação eletromagnética pode interagir com elétrons de átomos e moléculas, por meio de absorção de energia.



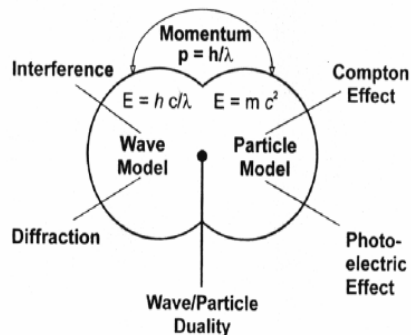
## Interação da luz com a matéria

O elétron em seu estado excitado é capaz de emitir energia na forma de ondas eletromagnéticas, princípio da geração da radiação UV/VIS. Dois elétrons q e q', em diferentes estados energéticos, estão acoplados por um campo elétrico oscilatório.



## Fluxo fotônico e equação de Plank

### Lei de Planck da Radiação



$$Q_\lambda = h\nu = hc_0/\lambda = hc_0\bar{\nu} \quad [\text{J}]$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

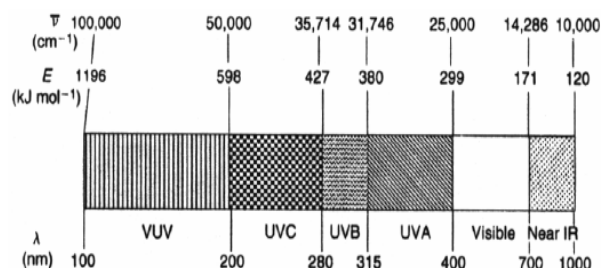
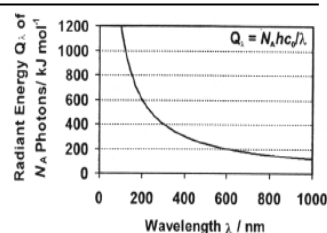
$$c_0 = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

um fóton representa um *quantum* de energia eletromagnética a uma dada frequência  $\nu$

## Fluxo fotônico e equação de Plank

$$Q_\lambda = N_A hc_0/\lambda \quad [\text{J mol}^{-1}]$$

1 mol de fótons = 1 einstein



## Exercício 1:

- 1) A frequência  $\nu$  de uma onda eletromagnética é  $4,4970 \times 10^{14}$  Hz. Calcule o comprimento de onda correspondente  $\lambda$  em nm e a energia radiante  $Q_\lambda$  para esse fóton.

$$\lambda = c_0 \nu^{-1} = 299792458 \text{ ms}^{-1} / 4,4970 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 6,666 \times 10^{-7} \text{ m} = 666,6 \text{ nm}$$

$$Q_\lambda = h\nu = 6,62606876 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1} \times 4,4970 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 2,980 \times 10^{-19} \text{ Jfótons}^{-1}$$