

## Capítulo I I

# Métodos y equipos utilizados

## II-1 Preparación de soluciones.

Los experimentos se realizaron a  $(25 \pm 1)$  °C excepto aquellos casos en los que se indique la temperatura específicamente. El agua destilada utilizada se filtró mediante un sistema Millipore. Todos los reactivos utilizados fueron de calidad p. a. y de marcas reconocidas.

Las soluciones acuosas de sustratos orgánicos se prepararon por dilución de las correspondientes soluciones saturadas a temperatura ambiente o por pesada en los casos de alcohol bencílico, fenol, ácido benzoico y los derivados fenólicos del  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno.

Se determinó la solubilidad en agua del *p*-xileno por no disponer del dato en bibliografía. Para este fin el *p*-xileno se extrajo de un volumen fijo de su solución acuosa saturada con una cantidad conocida de benceno o *n*-hexano hasta que no se observó la característica absorción UV del compuesto en la fase acuosa. La concentración del sustrato en la fase orgánica se determinó mediante la ley de Lambert-Beer a 274 nm empleando una curva de calibración de Absorbancia vs. concentración con soluciones de molaridades conocidas. La solubilidad del *p*-xileno en agua a 25 °C determinada de esta forma fue de  $(8.0 \pm 0.3) \times 10^{-4}$  M.

Para la determinación de la solubilidad del anisol en agua se prepararon por pesada soluciones diluidas del sustrato de concentraciones conocidas. A partir de medidas de absorbancia de dichas soluciones se estimó el coeficiente de absorción molar a 270 nm  $\epsilon^{270} = 1325.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Luego se midió la absorbancia de una solución acuosa saturada en anisol a 25 °C y se obtuvo una solubilidad de  $(2.28 \pm 0.01) \times 10^{-2}$  M.

Para la determinación de las masas se utilizó una balanza electrónica marca A&D modelo ER-182A cuya precisión es de  $\pm 0,1$  mg.

Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz Cary 3 UV-Visible ( Varian, Australia ), con ancho de banda entre 0,2 y 4 nm de acuerdo con el ancho de rendija seleccionado y velocidad máxima de muestreo de 33 ms . Para las determinaciones se usaron celdas de cuarzo de 1,0 cm de camino óptico.

Las concentraciones de sustratos orgánicos se eligieron cuidadosamente en los ensayos de determinación de las constantes de velocidad de reacción con distintos radicales, ya que si las soluciones son demasiado diluidas no se observa, dentro del error experimental, el aumento en la velocidad de decaimiento para el radical inorgánico. Por el contrario, si las concentraciones son muy elevadas la velocidad de decaimiento es tan rápida que no es posible observarla con nuestro equipo de flash fotólisis convencional.

Para la determinación de los espectros de los radicales orgánicos ( intermediarios de reacción ) se trabajó con soluciones concentradas o saturadas, de forma que todo el radical inorgánico formado reaccione con el sustrato en tiempos del orden del  $\mu\text{s}$ . Las trazas observadas en estas condiciones corresponden a los intermediarios formados a partir de las reacciones de los radicales inorgánicos con los sustratos orgánicos.

Las medidas de pH se tomaron con un pH-metro METROHM modelo 620, formado por un electrodo de vidrio combinado con una referencia interna de Ag/AgCl y un puente salino de KCl saturado. En la calibración se utilizaron soluciones amortiguadoras comerciales de pH 4,01; 7,00 y 10,0 ( Radiometer Copenhagen ).

Para la determinación de ion  $\text{F}^-$  se utilizó un electrodo selectivo RADIOMETER, KA-I F1052F, conectado a un pH-metro RADIOMETER modelo PHM220.

En los ensayos con tripolifosfato de sodio (  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , Merck ) y pirofosfato de sodio (  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , J.T.Baker ) las concentraciones de las soluciones se variaron entre  $5 \times 10^{-4}$  y  $5 \times 10^{-2}$  M. La disolución de estas sales en agua conduce a soluciones con valores de pH entre 9.5 y 10.5. Soluciones de menor pH se prepararon por adición de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( Merck ), y las muestras a pH = 13.5 se prepararon por agregado de KOH. En este último caso, las soluciones de tripolifosfato se burbujearon con  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  o aire sintético, antes de la alcalinización, para evitar la presencia de  $\text{CO}_3^{=}$  que puede interferir en los experimentos. Siempre se trabajó con soluciones frescas para evitar la hidrólisis del  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  que conduce a la formación de iones pirofosfato [ Audrieth y Bell, 1950 ]. En todas las condiciones de pH estudiadas, ambos polifosfatos se encuentran completamente disociados [ Corbridge, 1995 ].

## **II-2 Flash fotólisis convencional y láser.**

En el método de flash fotólisis el sistema en estudio es sometido a un corto e intenso flash de luz que logra una situación de no-equilibrio en la mezcla de reacción. Al producirse la absorción de luz por una molécula se originan especies en estados electrónicos excitados. Dichas especies pueden sufrir una transformación química permanente es decir, una reacción fotoquímica, o volver al estado fundamental del cual partieron a través de decaimiento radiativo o no radiativo. Estos procesos de decaimiento cubren un amplio intervalo de tiempos desde los picosegundos ( para relajación vibracional en solución ), nanosegundos ( para procesos radiativos entre estados de igual multiplicidad ), microsegundos ( para procesos radiativos entre

estados de distinta multiplicidad ) y en algunos casos hasta segundos ( para algunos radicales y especies químicas de vida larga ). Los intermediarios inestables se obtienen en concentraciones más altas que por otros métodos, lo que permite la preparación y el estudio de moléculas en estados electrónicos excitados. Las especies transientes formadas son detectadas por espectroscopía de absorción o de emisión.

El equipo trabaja en modo cinético, es decir, registrando los cambios de absorción en función del tiempo a una longitud de onda fija. Los espectros de absorción de los radicales se obtienen a partir de las absorbancias iniciales de las trazas, analizadas a distintas longitudes de onda.

La resolución temporal está limitada por la duración del flash que va desde los nanosegundos y picosegundos para láseres pulsados hasta unas decenas de microsegundos en el caso de lámparas de plasma. La intensidad del flash debe ser suficiente para producir un cambio detectable en el sistema en estudio, pero, de muy corta duración comparado con el tiempo de las reacciones a estudiar.

#### *Equipo de flash-fotólisis convencional*

Un equipo convencional de flash-fotólisis consta de tres partes principales: un arreglo experimental para producir un corto e intenso pulso de luz, un reactor o celda de reacción y un sistema de detección.

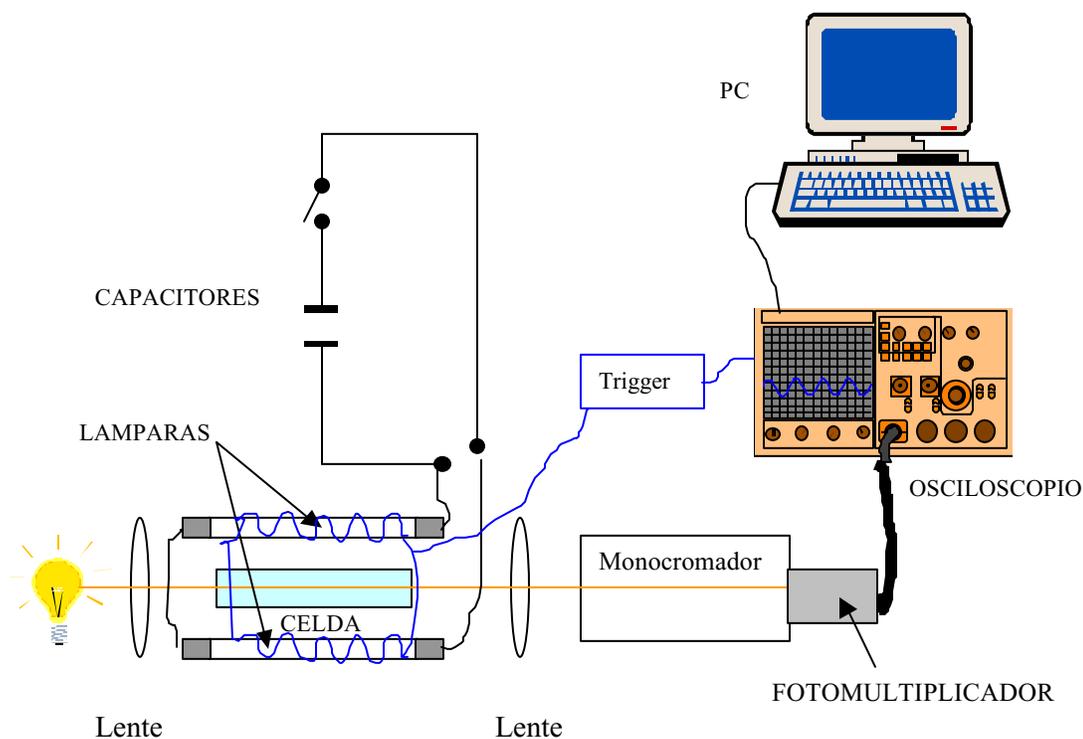
El equipo utilizado en este trabajo es un aparato convencional Xenon Co, modelo 720 C, cuya óptica y electrónica fueron modificadas con el objeto de aumentar la sensibilidad de detección [ San Román et al., 1980 ].

El *pulso de luz* se logra mediante la descarga de un banco de capacitores sobre las lámparas de flash que en nuestro caso, consisten en 2 tubos de cuarzo llenos de xenón a presión moderada ( Xenon Co. FP-5-100C ) ubicados a ambos lados de la celda de reacción. El disparo está sincronizado con el osciloscopio. Las lámparas emiten entre 210 nm y 600 nm, con un máximo en 400 nm. La intensidad de la descarga de los capacitores del flash se encuentra entre los 0,8 y 7,2 kV.

La *celda de reacción* es un cilindro de cuarzo con una camisa concéntrica que puede ser utilizada tanto para la termostatación por circulación de agua como para el uso de filtros. Las ventanas de cuarzo de la celda son paralelas y poseen un diámetro interno de 1 cm. Para la realización del presente trabajo y de acuerdo con las condiciones experimentales requeridas se empleó una celda con camino óptico  $l = 20$  cm .

El método de detección empleado fue la espectroscopía de absorción con la que pueden detectarse con alta sensibilidad las especies transientes generadas durante el flash. Se emplearon lámparas de análisis de mercurio de alta presión Osram HBO 100 W o de Xe-halógeno XBO-75 W/1. Las mismas fueron alimentadas con una fuente regulada que entrega potencia constante para atenuar las fluctuaciones de impedancia que se producen en las lámparas debido a las variaciones de trayectoria que experimenta el arco entre los electrodos. El haz de análisis proveniente de la lámpara se colimó y enfocó sobre la celda de reacción, ubicada entre las lámparas de flash.

La luz de análisis emergente de la celda se hizo incidir sobre la rendija de un monocromador Bausch & Lomb. La detección de la señal luminosa y su conversión en señal electrónica se realizó mediante un fotomultiplicador RCA 1P28. La señal del fotomultiplicador, se envía a la entrada diferencial de un osciloscopio LEADER LBO-5825 . Para la adquisición de datos se utilizó un programa de control para una interfase que comunica la memoria del osciloscopio con la memoria de la PC . A partir de los valores de absorbancia obtenidos con este equipo es posible analizar la cinética del proceso en estudio. En el **Esquema II.2.1** se presenta una simplificación del equipo descrito.



**Esquema II.2.1** Equipo utilizado en los ensayos de flash-fotólisis convencional.

### *Equipo de láser flash fotólisis*

Estos ensayos se realizaron en la Universidad Nacional de Río IV, Córdoba en colaboración con el Dr. N. A. García y la Dra. S. Criado . Se utilizó un Spectron SL400 Nd-YAG generando pulsos a 266 nm ( ~8 ns de ancho de pulso ). El haz del láser se desfocalizó para cubrir totalmente el camino óptico del haz de análisis producido por una lámpara de Xe de 150 W . Los experimentos se realizaron en una celda de cuarzo en geometría de 90 ° . El sistema de detección comprende un monocromador PTI acoplado a un fototubo Hamamatsu R666 PM . Las señales se adquirieron y promediaron con un osciloscopio digital Hewlett Packard 54504 y se transfirieron a una computadora para su posterior análisis.

## **II-3 Experimentos de irradiación continua.**

### *Medición de oxígeno disuelto*

La determinación de oxígeno disuelto se realizó con un electrodo polarográfico selectivo modelo Orion 97-08-99. Para la medición *in situ* de oxígeno disuelto en función del tiempo de fotólisis, se utilizó un fotorreactor cilíndrico de vidrio ( ~125 ml de capacidad ), adaptado para el montaje del electrodo, con una ventana circular de cuarzo ( diámetro ~2 cm ) para permitir el ingreso de la radiación de longitudes de onda menores a 300 nm. La membrana sensible al oxígeno queda fuera del campo de radiación para evitar que el haz afecte su comportamiento. El soporte del electrodo tiene un pequeño buzo magnético debajo de la membrana del electrodo que mantiene en agitación el sistema. Como fuente de radiación, se usó una lámpara Philips modelo HPK 125W cuyo haz fue colimado y enfocado sobre la ventana del reactor mediante una lente de cuarzo. Todos los experimentos se realizaron en el recipiente cerrado, sin volumen muerto y a 25°C.

### *Fotólisis con lámpara de mercurio*

Los experimentos de fotólisis continua realizados para la determinación de productos de reacción del TFT con los distintos radicales se utilizó un reactor anular de cuarzo con una lámpara de mercurio Philips HPK 125 W. Este reactor posee un encamisado central, por el que circula agua de refrigeración, para asegurar la disipación del calor producido por la lámpara de fotólisis y una placa porosa en la parte inferior por la que se inyectó aire sintético en el sistema favoreciendo el mezclado de la solución. Todo el conjunto se colocó dentro de un Termostato

MGW-LAUDA modelo NB-D8/17, que permitió mantener la temperatura en ( 25 ± 1 ) °C durante los ensayos.

En los ensayos para la determinación de los productos de reacción de los radicales fosfato con otros sustratos se utilizó un reactor anular de 400 ml y una lámpara de mercurio de baja presión ( Heraeus, MNNI 35/20, Alemania ) que emite en 254 nm y con menor intensidad a  $\lambda > 312$  nm.

#### II-4 Generación de radicales fosfato.

Los radicales fosfato en sus tres formas ácido-base se generaron por fotólisis de soluciones acuosas de  $K_4P_2O_8$  ( **Reacción II.4.1** ). El peroxidifosfato de potasio  $K_4P_2O_8$  se preparó mediante la electrólisis de una solución alcalina de  $K_2PO_4$  en presencia de KF y  $K_2CrO_4$  como se describe en la literatura [ Creaser y Edwards, 1972 ] y se purificó por recristalización.



Para estudiar las reacciones de cada radical fosfato individualmente, se ajustó el pH de las soluciones en  $4.0 \pm 0.2$  ,  $7.1 \pm 0.1$  o  $10.1 \pm 0.2$  , condiciones en las que el principal radical formado es  $H_2PO_4^{\cdot}$  ,  $HPO_4^{\cdot -}$  o  $PO_4^{\cdot 2-}$  respectivamente. Se utilizaron mezclas de  $H_2PO_4/KH_2PO_4$  ,  $KH_2PO_4/K_2HPO_4$  y  $K_2HPO_4/KOH$  y la fuerza iónica de las soluciones se mantuvo entre 0.1 y 0.2 M.

#### II-5 Generación de radicales aniones sulfato.

Los radicales  $SO_4^{\cdot -}$  se generaron fotoquímicamente a partir de soluciones acuosas de  $K_2S_2O_8$  ( Riedel de Haën ). El pH de las soluciones es aproximadamente 2,5 debido a que el sólido utilizado contiene agua y ácido ( < 0.3 % ) como impurezas. Las soluciones de pH 1 y 7 se prepararon agregando  $HClO_4$  o  $KOH$  respectivamente ( se evitó agregar soluciones amortiguadoras porque sus componentes pueden reaccionar con el ion radical  $SO_4^{\cdot -}$  ).

## II-6 Determinación de productos de reacción.

La determinación de productos de reacción del TFT con los distintos radicales se realizó en colaboración con la Dra. P. E. Allegretti, en el Laboratorio de Estudio de Compuestos Orgánicos, División Química Orgánica, UNLP. Se utilizó un cromatógrafo gaseoso HP 5890 Series II Plus equipado con una columna capilar de Sílica fundida HP5-MS GC , acoplado a un detector de masas selectivo HP 5972 A . El programa de temperatura utilizado fue el siguiente : isotérmico en 80 °C , calentamiento de 80 °C a 200 °C a 10 °C/min. , 5 min. isotérmico a 200 °C . Antes de la inyección en el cromatógrafo, los productos orgánicos fueron separados de la fase acuosa y concentrados en cartuchos de extracción en fase sólida Sep-Pak® C18 y luego extraídos con dietil-éter. Las concentraciones estimadas de productos generados en los experimentos de flash fotólisis son del orden de  $10^{-7}$  –  $10^{-5}$  M por flash. Por esta razón, para trabajar con concentraciones que puedan ser medidas por los equipos analíticos utilizados, varias cargas de la misma solución se fotolizaron tres veces cada una y se colectaron en el mismo cartucho antes de la extracción con solvente orgánico.

El producto generado por la reacción del  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*m*-cresol con  $\text{HPO}_4^-$  se determinó con el mismo equipo utilizando el siguiente programa de temperatura: isotérmico en 50 °C, calentamiento de 50 °C a 250 °C a 10 °C/min. Los volúmenes de inyección fueron de 1  $\mu\text{l}$  .

Los ensayos de radicales fosfato con otros sustratos se realizaron en el Lehrstuhl für Umweltmesstechnik, Karlsruhe, Alemania, en el grupo del Prof. A. Braun. Los productos se determinaron a partir de experimentos de fotólisis continua. El muestreo se realizó a intervalos regulares de tiempo sin superar nunca el 5% del volumen del reactor. Para evitar la reacción posterior de los productos primarios se trabajó a tiempos de irradiación de hasta 6 minutos y el consumo de reactivo nunca superó en 15% . Los productos orgánicos se extrajeron de la fase acuosa con volúmenes fijos de cloroformo y los extractos se guardaron en pequeños frascos de vidrio con tapas de PTFE/silicona a 4 °C. El análisis de los extractos se realizó por cromatografía gaseosa con un equipo HP 6890 Serie II Plus con una columna capilar de sílica fundida HP5-MS GC acoplada a un detector selectivo de masa HP 5973 . El programa de temperatura utilizado fue: temperatura inicial 30 °C , aumento a 20 °C/min hasta 130 °C , aumento a 30 °C/min hasta 320 °C y 320 °C durante 7 min. Como gas de corrida se utilizó helio a 29  $\text{cm}^3/\text{s}$  . Los volúmenes de inyección fueron de 2  $\mu\text{l}$  .

El análisis de iones en las correspondientes fases acuosas se realizó por cromatografía iónica ( Dionex DX 500 ) con detector por conductividad con supresor, utilizando una columna

4x250 mm IONPAC AS11 ( Dionex ) y precolumnas 4x50mm IONPAC AG11 ( Dionex ) y 5x35 mm ( 5  $\mu\text{m}$  ) IONPAC NG1 ( Dionex ). Se utilizó un gradiente de eluyente : 10 mM NaOH por 10 minutos, de 10 a 70 mM NaOH a una velocidad de 6 mM  $\text{min}^{-1}$  y de 70 a 10 mM NaOH a 12 mM  $\text{min}^{-1}$ . El flujo fue de 1 ml  $\text{min}^{-1}$  . Los volúmenes de inyección fueron de 10  $\mu\text{l}$  . Para estas determinaciones se trabajó en ausencia de soluciones buffer para evitar la saturación del detector.

## II-7 Detección de fosforescencia de oxígeno singlete resuelta en el tiempo ( TRPD ).

Esta técnica permite evaluar los tiempos de vida del  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  en ausencia ( $\tau_\Delta^0$ ) y en presencia de quencher ( $\tau_\Delta$ ), monitoreando el decaimiento del mismo por fosforescencia a 1270 nm. La intensidad de la señal ( $I$ ) es directamente proporcional a  $[\text{O}_2(^1\Delta_g)]$  a cualquier tiempo  $t$  y decae exponencialmente con un tiempo de vida ( $\tau_\Delta$ ), es decir,

$$I = I_0 e^{-t/\tau_\Delta} \quad \text{Ecuación II.7.1}$$

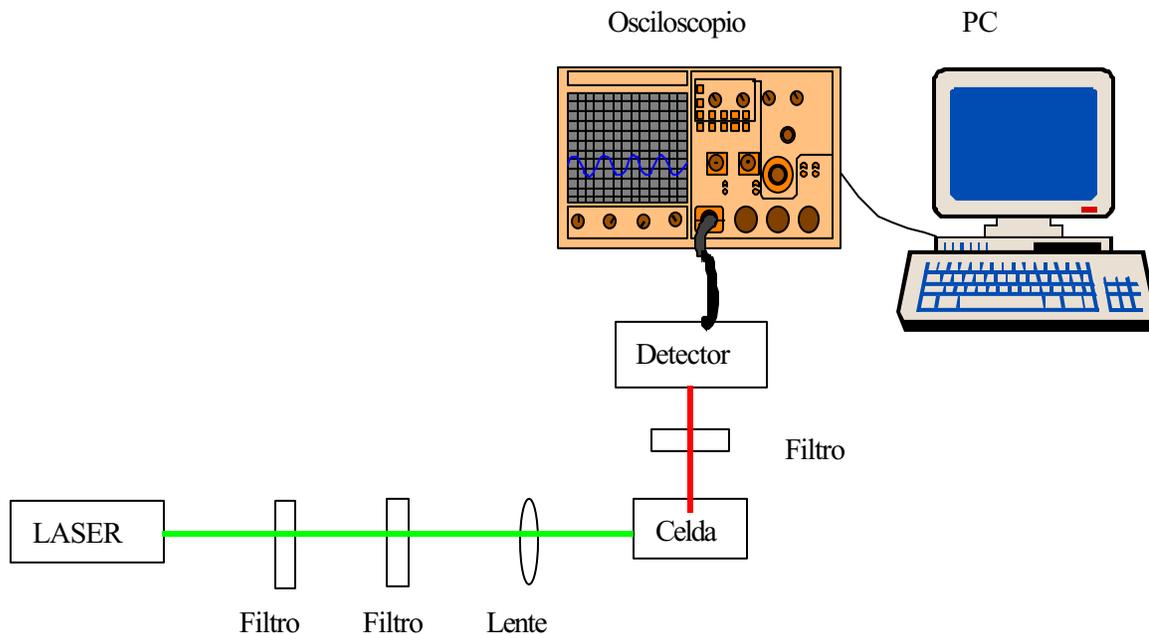
Realizando medidas en soluciones con diferentes concentraciones de quencher ( $Q$ ) pueden obtenerse valores de  $\tau_\Delta$  en función de  $[Q]$ . Utilizando la ecuación de Stern-Volmer (**Ecuación II.7.2**) puede obtenerse una recta graficando  $1/\tau_\Delta$  vs  $[Q]$  cuya pendiente es  $k_t$ .

$$\frac{1}{\tau_\Delta} = \frac{1}{\tau_\Delta^0} + k_t \times [Q] \quad \text{Ecuación II.7.2}$$

Estas determinaciones se realizaron en la Universidad Nacional de Río IV, Córdoba en colaboración con el Dr. N. A. García y la Dra. S. Criado. Se utilizó el equipo que puede verse en el **Esquema II.7.1**.

Como fuente se utilizó el segundo armónico de un láser Nd:YAG ( Spectron, SL 400 ) con emisión a 532 nm, de 18 ns de ancho de pulso y 350 mJ en la primera armónica. La radiación emitida es detectada perpendicularmente a la dirección del láser, usando un detector de Germanio ( Judson J16/8sp ) provisto de un sistema interno de filtros apropiados. La señal

eléctrica proveniente del detector es digitalizada por un osciloscopio ( Hewlett Packard 54200 ) y transferida, a través de una interfase IEEE, a una computadora personal en la que se procesan los datos.



**Esquema II.7.1** Equipo utilizado para las medidas de TRPD.

Las soluciones se prepararon en D<sub>2</sub>O ( Sigma ) de modo de obtener un valor de  $\tau_{\Delta}^0$  y  $\tau_{\Delta}$  mucho mayores que el tiempo de resolución del detector empleado ( 1  $\mu$ s ). Como sensibilizador se utilizó Rosa de Bengala. El pH se ajustó con KOH ( Merck, 99.99 % ) y los valores de pD se calcularon sumando 0.4 al valor de pH medido [ Mártire et al., 1993 ].

## **II-8 Evaluación de la constante de velocidad de desactivación reactiva de oxígeno singlete.**

Generalmente, la determinación de  $k_r$  se realiza utilizando métodos comparativos o relativos, es decir comparando el comportamiento cinético de la especie Q en estudio respecto de un compuesto de referencia ( R ) cuya constante de velocidad para la reacción con oxígeno

singlete (  $k_r^R$  ) se conoce. En este trabajo se utilizó el método descrito por Foote y Ching [ Foote y Ching, 1975 ] que consiste en la irradiación sensibilizada de los sustratos R y Q en condiciones de pseudo primer orden. A partir de soluciones de R ó Q de concentraciones conocidas, manteniendo constante la concentración de sensibilizador y la geometría del sistema, se mide el consumo de  $O_2$  disuelto en función del tiempo de irradiación, que puede describirse con la **Ecuación II.8.1**

$$-d[O_2]/dt = k_r \times [S] \times [O_2(^1\Delta_g)]_{ss} \quad \text{Ecuación II.8.1}$$

con  $S = R$  ó  $Q$  y  $[O_2(^1\Delta_g)]_{ss}$  = concentración de  $O_2(^1\Delta_g)$  en estado estacionario. Si  $[O_2(^1\Delta_g)]_{ss}$  se considera constante, integrando la **Ecuación II.8.1** se llega a

$$\ln ([O_2]/[O_2]_0) = - k_r \times [O_2(^1\Delta_g)]_{ss} \times t \quad \text{Ecuación II.8.2}$$

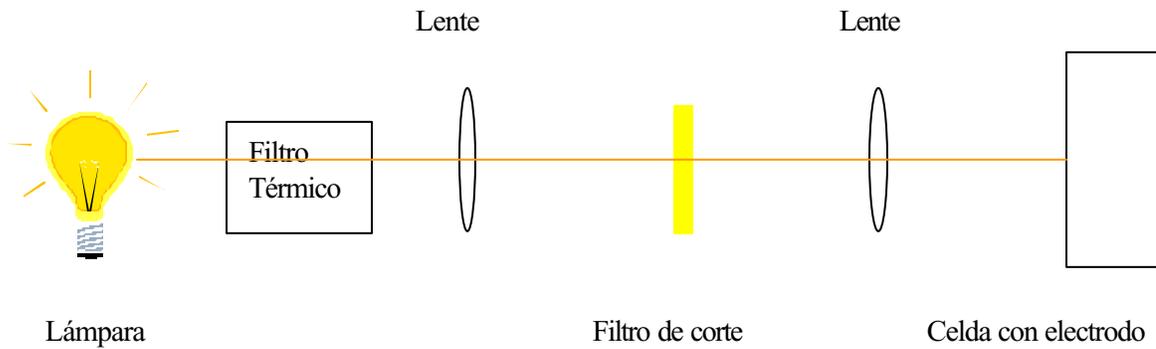
Al graficar  $\ln ([O_2] / [O_2]_0)$  vs. el tiempo se obtienen líneas rectas, lo que confirma un decaimiento de pseudo-primer orden donde la constante es proporcional a  $k_r$ . El valor de  $k_r^Q$  puede calcularse a partir de la relación de las pendientes de las rectas para Q y R ( **Ecuación II.8.3** )

$$\frac{\text{pendiente } Q}{\text{pendiente } R} = \frac{k_r^Q \times [Q]}{k_r^R \times [R]} \quad \text{Ecuación II.8.3}$$

En estos ensayos no se superó el 15 % de conversión, para minimizar la posibilidad de que los productos también reaccionen con  $O_2(^1\Delta_g)$  afectando la estimación del valor de  $k_r^Q$ .

En estos experimentos las soluciones acuosas fueron irradiadas con una lámpara de cuarzo-halógeno de 150W focalizada sobre la celda. Se interpuso un filtro de corte ( 410 nm ) para asegurar que solamente el sensibilizador absorbiera la luz. El **Esquema II.8.1** muestra el diseño experimental.

Las soluciones se prepararon con agua destilada y el pH se ajustó con KOH ( Merck, 99.99% ). Como sensibilizador se utilizó Rosa de Bengala. La sustancia elegida como referencia fue el alcohol furfúrico ( FFA ) puesto que se conoce que su constante de velocidad de reacción ( $k_r^R = 1.2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) es independiente del pH [ Scully y Hoigné, 1987 ]. Se trabajó con  $[S] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  para conservar la condición de pseudo primer orden ( $[S] \gg [O_2(^1\Delta_g)]_{ss}$ ).



**Esquema II.8.1** Equipo utilizado para las determinaciones de  $k_r^Q$ .

## II-9 Ensayos de Optoacústica resuelta en el tiempo ( LIOAS ).

La interacción de la radiación con la materia produce diversos efectos dependiendo de las características de la radiación y la naturaleza del medio. La absorción de energía conduce a la formación de especies excitadas, que pueden desexcitarse a su estado fundamental por desactivación radiativa o no radiativa. La desactivación no radiativa de las especies metaestables formadas causan el calentamiento local del medio, dando origen a ondas térmicas. Para soluciones con un coeficiente de absorción finito y un coeficiente de expansión cúbica ( $\beta = 1 / V dV/dT$ ) relativamente alto, esta expansión termoelástica se convierte en el proceso de desactivación más importante.

Aunque todos los métodos que miden directa o indirectamente las ondas térmicas pueden llamarse en forma general fototérmicos, el término fototérmico u optotérmico se restringe a dispositivos que detectan directamente el aumento de temperatura. Las ondas de calor generadas por la expansión térmica pueden estudiarse mediante detectores acústicos y, en ese caso, se los llama métodos fotoacústicos o optoacústicos.

La medida del calor producido en el medio luego de la absorción de un pulso de radiación electromagnética provee información cinética y termodinámica de los estados excitados o metaestables producidos directa o indirectamente en el sistema.

Como en todos los casos está involucrado el transporte de las ondas térmicas o sonoras, la magnitud del efecto fototérmico en cada uno de los métodos depende tanto de las propiedades termoelásticas del sistema, como de la cantidad de energía absorbida. Para soluciones diluidas

( concentraciones  $< 1\text{mM}$  ), puede suponerse que las propiedades termoelásticas son las del solvente, mientras que las propiedades ópticas son las del soluto.

Las técnicas fototérmicas son calorimétricas en esencia. Por lo tanto, luego de la absorción de energía como radiación  $E_\lambda$ , considerando un simple balance de energía se llega a una ecuación general ( **Ecuación II.9.1** ) que establece la relación entre varias formas de disipación de energía de las especies excitadas. Cuando ocurren otros procesos, éstos deben tenerse en cuenta en el balance energético que en general tiene la siguiente forma:

$$E_\lambda = \Phi_F E_F + \alpha E_\lambda + \Phi_{EST} E_{EST} \quad \text{Ecuación II.9.1}$$

donde

$E_\lambda$  : energía de un mol de fotones absorbidos a  $\lambda^{EXC}$ , en este caso a 266 nm

$\Phi_F$ : rendimiento cuántico de fluorescencia

$E_F$  : energía molar del estado que emite

$\alpha$  : fracción de energía transferida al medio como calor

$\Phi_{EST}$  : rendimiento cuántico de formación de especies con tiempo de vida mayor al tiempo de resolución del experimento o de productos estables

$E_{EST}$  : Contenido energético molar de especies con tiempo de vida mayor o al tiempo de resolución del experimento de productos estables

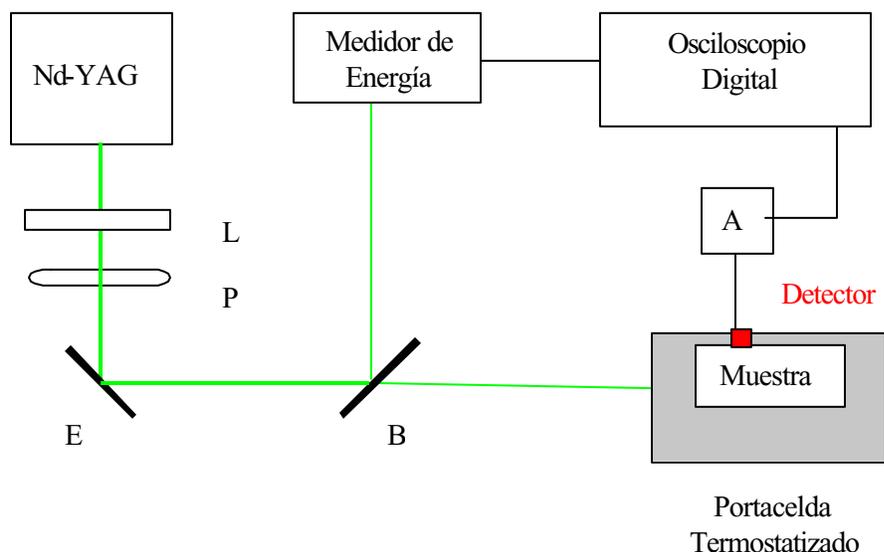
El tiempo de resolución de los métodos fototérmicos, es decir, la separación entre el calor de relajación rápido y el calor almacenado ( segundo y tercer término del miembro derecho de la **Ecuación II.9.1** ) depende del tiempo de duración del pulso y de la relación entre la constante de tiempo del proceso monitoreado y el tiempo de respuesta del equipamiento usado para el procesamiento de la señal.

El arreglo experimental utilizado en este estudio se muestra en el **Esquema II.9.1** . Como fuente de excitación se usó un láser  $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$  con Qswitch ( Surelite II, Continuum, pulso de 7 ns fwhm ), operando en el cuarto armónico (  $\lambda = 266$  nm ) y para la determinación de  $R = \chi / \chi^w$  en función de la temperatura un láser de nitrógeno LN2-005 laseroptics ( pulso de 10 ns fwhm y  $\lambda = 337$  nm ). La celda utilizada fue una cubeta de cuarzo espectrométrica de 1 x 1 cm. Las señales acústicas se detectaron con un transductor piezoeléctrico cerámico ( PZT-X5 ) de 4 x 4 mm . El diámetro del haz del láser se ajustó a 1 mm de diámetro, y el tiempo de resolución fue de  $\sim 1 \mu\text{s}$ .

La energía de excitación se atenuó con una lámina de media onda ( L ) y un polarizador ( P ) y se midió con un detector piroeléctrico ( RjP-765, Laser Precision ) usando una lámina de cuarzo como divisor de haz ( B ). Las señales acústicas se amplificaron ( A ), y luego se procesaron con un osciloscopio digital ( TDS 3032, Tektronix ), promediando 20 pulsos a fin de incrementar la relación señal/ruido.

Las soluciones se prepararon por dilución de las sales en agua Milli-Q. El pH = 8 de las soluciones de  $K_4P_2O_8$  se midió con cintas reactivas ( Merck ). Se trabajó con soluciones de muestra y referencia de igual absorbancia (  $A = 0.20 \pm 0.01$  ). La absorbancia se determinó con un espectrofotómetro Beckman DU-65 . En todos los casos la absorbancia no cambió al realizarse el ensayo, indicando que la concentración se mantuvo constante durante el mismo. Todos los ensayos se realizaron en soluciones saturadas en aire. La temperatura se mantuvo constante al  $\pm 0.1$  °C mediante un portacelda conectado a un criostato Julabo F12-HP. Como referencia calorimétrica se eligió el  $K_2Cr_2O_7$  ( Merck ).

Los ensayos a  $\lambda = 266$  nm se realizaron en el Centro de Investigaciones Ópticas ( CIOp-CICBA ) en colaboración con el Dr. G. Bilmes y la Lic. M. Mesaros.



**Esquema II.9.1** Arreglo experimental utilizado: L es una lámina de media onda, P un polarizador, E es un espejo y B un divisor de haz. El detector cerámico está conectado a un amplificador ( A ).