

### 3. ACTINOMETRÍA QUÍMICA

---

En este capítulo se presentan las definiciones de términos y conceptos importantes, utilizados ampliamente en fotoquímica y específicamente en fotocatalisis. La descripción, características y ventajas de un buen actinómetro.

#### 3.1 Actinómetro

Existen varias definiciones, sin embargo la más ampliamente aceptada es la del glosario de términos usados en fotoquímica (recomendado por la IUPAC en 1996) [1], Sistema químico o dispositivo físico, el cual determina el número de fotones en la totalidad de un rayo o por unidad de tiempo. Este término es comúnmente utilizado para dispositivos utilizados en el rango de longitudes de onda UV y Visible [33, 20, 19].

#### 3.2 Actinómetro Químico

Un actinómetro químico o dosímetro es un sistema químico (fluido, gas sólido o un ambiente micro – heterogéneo) que realiza experimenta una reacción inducida por la luz (a una determinada longitud de onda) para la cual el rendimiento cuántico es bien conocido. Medir la velocidad de reacción nos permite conocer la velocidad de absorción de fotones. La determinación de la conversión de los productos produce el número total de fotones absorbidos por el líquido o el volumen del gas o la superficie del sólido, la cual puede tener cualquier forma o geometría [20].

La calibración de un actinómetro se realiza aplicando una lámpara o por mediciones absolutas de la irradiación. Los métodos fototérmicos son regularmente usados para calibrar actinómetros en términos absolutos [20].

### 3.3 Ventajas y Desventajas de la Actinometría Química

En un actinómetro químico, la conversión fotoquímica está directamente relacionada al número de fotones absorbidos ya que la acción química de la luz significa cambios químicos reversibles e irreversibles, por ejemplo, destrucción o reconstrucción de moléculas y, consecuentemente, de sus propiedades como el espectro. La actinometría química ha sido empleada en fotoquímica como un método simple y preciso para medir la radiación desde hace 70 años [20, 34].

Debido al reciente progreso en el desarrollo de detectores de radiación, semiconductores y equipo electrónico, los dispositivos físicos se han fabricado con una salida para lectura directa, haciéndose cada vez más popular entre los fotoquímicos para la medición de radiación. Los dispositivos físicos comúnmente son preferidos a los actinómetros químicos para los casos de geometrías de irradiación simples porque son más fáciles, rápidos y se desarrollan más precisamente en estas circunstancias [34].

Sin embargo, estas sobresalientes propiedades son inherentes solo en un número pequeño de radiómetros calibrados eléctricamente, disponibles solo en unos pocos laboratorios muy bien equipados. Estos radiómetros son especialmente termopilas o radiómetros piezoeléctricos, los cuales pueden ser calibrados de una manera absoluta por sustitución eléctrica sin la necesidad de ningún otro estándar. La mayoría de los detectores físicos, como las termopilas comunes, jouleómetros piezoeléctricos, o fotodiodos son solo estándares secundarios, la respuesta de éstos puede estar sujeta a cambios [34].

La sensibilidad de un jouleómetro puede disminuir con el uso debido al daño en la superficie por la radiación que se está midiendo. Lo mismo ocurre en las termopilas. La extensa sensibilidad espectral de los fotodiodos de silicio es aún alterada sin el uso, solo por envejecimiento. El grado de este efecto depende del rango de longitudes de onda en los cuales el detector va a ser utilizado. Un decrecimiento del 18% en la sensibilidad a 300 nm en un año se reporta como un

valor típico [4, 5]. Los fotodiodos sufren un daño que no se detecta visualmente y ocurre cuando el radiómetro es expuesto a altos niveles de radiación, generalmente  $10 \text{ MW cm}^{-2}$  para los fotodiodos de silicio en experimentos de ondas continuas, el resultado es un irreversible decremento en la sensibilidad y severos problemas de no-homogeneidad en la superficie. Consecuentemente se recomienda enfáticamente que recalibraciones periódicas de los detectores de radiación con estándares [34].

### 3.4 Características de Calidad en un Actinómetro Químico

Un actinómetro químico establecido para pruebas actinométricas debe tener las siguientes características [34]:

- El sistema fotoquímico debe ser simple y bien estudiado. La fotorreacción debe ser reproducible bajo condiciones experimentales bien definidas y fácilmente controlables. El rendimiento cuántico debe ser bien conocido y preciso para un gran número de longitudes de onda. Es deseable que tenga un amplio rango espectral útil y que el rendimiento cuántico sea independiente de la longitud de onda.
- Los componentes químicos deben ser térmicamente estables para excluir complicaciones debido a las reacciones en la oscuridad.
- Los sistemas analíticos deben ser simples. Se prefieren análisis espectrofotométricos directos o titulación.
- El sistema debe mostrar una gran sensibilidad.
- El manejo del sistema fotoquímico y la evaluación del número de fotones absorbidos debe ser simple y directo.



- El material actinométrico debe ser fácil de sintetizar y purificar. Preferentemente este debe estar comercialmente disponible.

### 3.5 Campos de Aplicación de la Actinometría Química

Es muy importante mencionar que la actinometría química cubre solo el rango de longitudes de onda arriba de los 795 nm. En los experimentos fotoquímicos se involucra una gran cantidad de complejas geometrías de radiación, por ejemplo, los fotorreactores del tipo circular, casi circular y tipo de canal. El actinómetro sirve mejor para la medición de la radiación absoluta y no tienen rival comparados con los detectores físicos [34]. En todo caso en los laboratorios de fotoquímica y fotobiología con poco equipo sofisticado pero donde los trabajadores tienen experiencia en técnicas químicas, la actinometría química es un procedimiento estándar para la medición de radiación.

Los fotoquímicos utilizan equipo físico para la medición de la radiación, pero necesitan estándares para las recalibraciones ocasionales de sus detectores. Los actinómetros químicos son la primera elección para este procedimiento. Para detectores con respuesta independiente de la longitud de onda, como las termopilas y los jouleómetros; la calibración por medio de actinómetros químicos es particularmente sencilla ya que la calibración a una sola longitud de onda es suficiente.

Las mediciones de energías de pulsos láser pueden ser realizadas convenientemente con jouleómetros. A altas energías la mayoría de los actinómetros probablemente perderían precisión y sensibilidad, debido a procesos multifotónicos que ocurren a altas densidades fotónicas. Sin embargo, si la linealidad de las lecturas de los jouleómetros se garantiza, una calibración repetida periódicamente con un actinómetro químico a energías reducidas del láser es una manera sencilla de controlar la precisión del medidor de energía. Aquellos actinómetros los cuales hayan sido investigados especialmente a altos flujos

fotónicos utilizando excitación láser pueden ser usados como estándares para este propósito [34].

### 3.6 Errores Potenciales en Actinometría Química

**Índice de Refracción:** En el caso de la radiación policromática la velocidad de conversión de los fotones a energía radiante necesita no solo del conocimiento del rendimiento cuántico y la absorbancia del actinómetro en el rango de longitudes de onda consideradas, pero también la distribución espectral de la fuente de radiación.

**Temperatura:** La influencia de la variación de temperatura ha sido investigada solo para un número pequeño de actinómetros químicos. La temperatura puede influir en un sistema actinométrico a través de la dependencia de la temperatura que tiene el rendimiento cuántico, la densidad del solvente y posiblemente la competencia de reacciones en la oscuridad.

El rendimiento cuántico fotoquímico usualmente no depende de la temperatura o solo muy ligeramente. La temperatura induce cambios en la densidad conduciendo un cambio correspondiente en la concentración y consecuentemente a un aparente cambio en la conversión química. Este efecto puede ser fácilmente cancelado midiendo la conversión a la temperatura de calibración del actinómetro químico o calculándola usando valores tabulados de densidades. Sin embargo, en algunos casos grandes variaciones de temperatura de las posibles reacciones en la oscuridad pueden tomar efecto. Por esto, deben evitarse las medidas actinométricas a diferentes temperaturas fuera del rango recomendado.

**Absorción de los fotoproductos:** Idealmente en el rango de longitudes de onda de los fotoproductos de un particular actinómetro químico no absorben radiación. En este caso se puede esperar un rango dinámicamente alto de mediciones actinométricas, como flujo de fotones o dosis de fotones. Si los

fotoproductos absorben se debe desarrollar un filtro interno que conduzca a una reducción del rango de conversión. Esta dificultad debe ser considerada con mucho cuidado y extrapolación de los datos ya que se recomienda una conversión infinitesimal [34].

**Grado de absorción del actinómetro:** Algunos actinómetros son diseñados para absorciones incompletas de la luz activa. Este arreglo es particularmente ventajoso para el caso de altos flujos fotónicos, ya que el volumen irradiado puede ser grande, así se evitan los problemas de no-homogeneidad durante la fotorreacción. Ya que en este caso se introducen errores adicionales por la reflexión de la luz y son necesarias mediciones de la transmisión durante la irradiación, estos sistemas son desfavorables para la medida de bajos niveles de radiación.

Los actinómetros que tienen una absorción completa permiten medidas convenientes y fáciles de evaluar y así son preferidas. A absorbancias altas el grado de penetración de la radiación es pequeño. Por lo tanto, a altos flujos fotónicos aparecen severos problemas de no-homogeneidad, que no pueden ser superados aún con un agitado efectivo. Esta posible fuente de error está insuficientemente discutida en la literatura, sin embargo para los efectos del presente trabajo podemos prescindir de esto.

**Contadores de cuantos policromáticos:** Los actinómetros químicos con rendimiento cuántico independiente de la longitud de onda, permiten contar los cuantos policromáticos en el rango de longitud de onda especificado proporcionado que se mantenga una absorción completa. En este caso cada fotón entrante en la solución actinométrica causará una conversión química con la misma probabilidad sin importar su energía. Los contadores de cuantos policromáticos son particularmente precisos debido a que su producto de conversión es independiente de la longitud de onda.