

ESTUDO DA CAPACIDADE DA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR EM ENERGIA ELÉTRICA POR CÉLULAS FOTOGALVÂNICAS DE CORANTES BÁSICOS - Fe⁺²

Leonardo PEZZA*
Miguel Guilherme NEUMANN**
Fergus GESSNER**

RESUMO: Neste trabalho foram determinadas as fotovoltagens e fotocorrentes em células fotogalvânicas delgadas totalmente iluminadas (C.D.T.I.), utilizando sistemas constituídos por um corante e um agente redutor. A célula fotogalvânica, baseada no sistema tionina-Fe⁺² tem dado uma eficiência de 1,1 . 10⁻²% para a conversão de energia solar em energia elétrica.

UNTERMOS: Célula fotogalvânica; fotopotencial; fotocorrente; rendimento solar de engenharia.

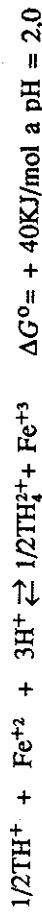
INTRODUÇÃO

Um corante, por definição, absorve intensamente em alguma região do espectro visível. Uma reação fotoquímica endotérmica envolvendo um corante pode ter aplicação na conversão de energia solar em energia elétrica^{1,2}.

A mais conhecida destas é a reação reversível de fotobranqueamento de corantes fenotiazínicos, como a da tionina e azul de metileno com íons ferrosos, que tem sido descrita nos trabalhos de RABINOWITCH³, POTTER & THALER⁴ e RABINOWITCH *et alii*⁵.

* Departamento de Geociências - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - 15100 - São José do Rio Preto - SP.

** Departamento de Química e Física Molecular - Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - 13560 - São Carlos - SP.



Esta reação é ligeiramente endérgica, sendo que os produtos leucotionina (TH_4^{2+}) e o íon férrico são incolores enquanto o corante tionina (TH^+) absorve em torno de 600 nm.

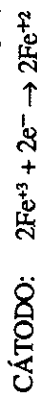
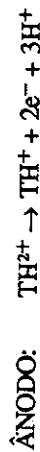
Os pares redox envolvidos na reação são do ponto de vista eletroquímico moderadamente reversíveis.

Pode-se retirar alguma potência elétrica do sistema em uma célula fotogalvânica, através da fotólise da solução próxima de um dos eletrodos (eletrodo iluminado).

O eletrodo iluminado torna-se negativo em relação a um não iluminado com valores oscilando entre 100–200 mV e, sob condições de curto-circuito, uma corrente pode ser continuamente retirada da célula.

Este comportamento é devido à diminuição do potencial redox da mistura, provocada pela fotólise da solução que toma-se parcialmente ou totalmente incolor.

Os processos que ocorrem no ânodo iluminado e no cátodo não iluminado são:



Assim, não se tem reação total e a célula pode operar por períodos prolongados sem o reabastecimento de reagentes.

Nos sistemas empregando células de tionina- Fe^{+2} e eletrodos de platina colocados em compartimentos distintos (um iluminado e outro escuro) são descritos na literatura alguns valores para a eficiência de conversão dessas células:

ARCHER¹, 0,0012%; POTTER & THALER⁶; 0,0003%

Em 1975, CLARK & ECKERT⁷ descreveram pela primeira vez um novo tipo de célula, que foi denominado de célula fotogalvânica delgada totalmente iluminada (C.D.T.I.), por não haver necessidade de um dos eletrodos ser mantido no escuro.

Neste dispositivo, a transdução fotogalvânica tem sido obtida usando um eletrodo transparente, geralmente SnO_2 , do tipo n (preferencialmente seletivo ao par corante/corante reduzido) junto com um segundo eletrodo (relativamente não seletivo ao par Fe(III)/Fe(II)) que geralmente é de platina ou SnO dopado com índio. Estudos do comportamento do sistema fotoredox tionina- Fe(II) neste tipo de célula têm sido mencionados por alguns autores^{10 a 13}.

No presente trabalho foi feito um estudo da capacidade de conversão de energia solar em elétrica por células fotogalvânicas delgadas totalmente iluminadas (C.D.T.I.),

utilizando sistemas conhecidos e inéditos os quais eram constituídos por um corante básico e Fe^{+2} como agente redutor. Para tal estudo foi idealizada uma nova célula do tipo C.D.T.I., além de algumas modificações no eleirodo de SnO_2 , do tipo n comumente empregado.

PARTE EXPERIMENTAL

a. Reagentes

a.1. Corantes

Os corantes relacionados na Tabela 1 eram de procedência Merck (grau de pureza – 99%) e foram empregados nas diversas etapas do trabalho experimental sem posteriores purificações.

a.2. Compostos Inorgânicos

Foram utilizados $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaOH e H_2SO_4 . Todos esses reagentes eram de procedência Merck apresentando pureza analítica.

a.3. Solventes

A água empregada no preparo das soluções foi tridestilada num aparelho de vidro Pyrex em presença de permanganato de potássio em meio alcalino. Este procedimento permite que qualquer material orgânico contido na água seja eliminado, evitando a absorção de substâncias orgânicas sobre o eletrodo semicondutor de SnO_2 tipo n .

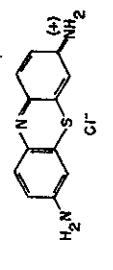
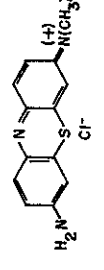
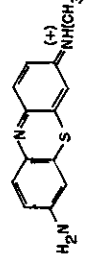
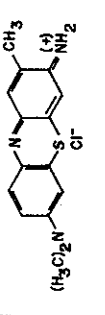
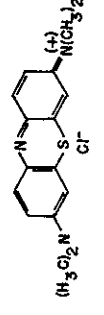
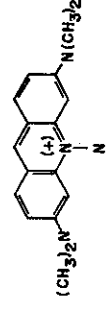
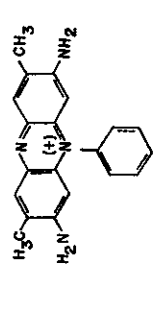
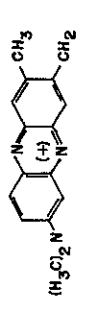
Também foi utilizada acetônitrila Merck de grau de pureza analítica, sem ulterior purificação.

a.4. Nitrogênio

O oxigênio dissolvido nas soluções fotogalvânicas foi eliminado através de borbulhamento destas com nitrogênio comercial tipo supersecco.

Os traços de oxigênio nele contidos foram eliminados através de borbulhamento do mesmo numa solução ácida de cloreto de vanádio(II), conforme descrito por MEITES¹⁴.

TABELA 1 - Corantes básicos utilizados nas soluções fotogalvânicas

Corante	Fórmula
tionina	
azure A	
azure C	
azul de toluidina-o	
azul de metileno	
laranja de acridina	
safranina - T	
vermelho neutro	

b. Célula fotogalvânica

Foi construída uma célula fotogalvânica delgada totalmente iluminada (C.D.T.I.), tendo área iluminada de 4,7 cm², o corpo de teflon, além de suportes metálicos adicionais para dar maior rigidez ao corpo de teflon. A separação entre os elementos de vidro, formando o volume preenchido com a solução fotogalvânica, foi feita usando como espessador um filme de polietileno, cuja espessura foi de 260 µm. A Fig. 1 ilustra a célula acima descrita.

c. Eletrodos

c.1. Eletrodos de vidro com depósito de SnO₂ com dopagem n

Tal eletrodo era de procedência Deutsche Uhrglas Fabrix (Alemanha Ocidental), com dimensões de 5,0 cm x 3,5 cm x 0,8 cm, resistência do filme de SnO₂ tipo n em torno de 400-500 Ω/quadado e funcionava como ânodo da célula fotogalvânica.

c.2. Eletrodo de vidro com depósito de SnO₂ degenerado com índio (In)

O eletrodo empregado era de procedência Nessa Glass (Alemanha Ocidental), com dimensões de 5,0 cm x 3,5 cm x 0,8 cm, resistência do filme por volta de 5Ω/quadado e tinha o papel de cátodo na célula fotogalvânica.

c.3. Eletrodo de vidro modificado de SnO₂ tipo n

Durante este trabalho, foi idealizado um novo eletrodo semicondutor de SnO₂ tipo n. Neste eletrodo (usado como ânodo) foi depositada uma camada de alumínio (500 Å de espessura), que antecedia o depósito do filme de SnO₂ tipo n.

Vários eletrodos deste tipo foram construídos, sendo os filmes metálicos de alumínio depositados sobre vidros tendo 5,0 cm x 3,5 cm x 0,9 cm por dimensões, utilizando uma evaporadora de vácuo Balzer.

Na obtenção dos filmes transparentes de SnO₂, os vidros foram mantidos a uma temperatura de 350°C, medida através de um termopar de crômio-alumínio.

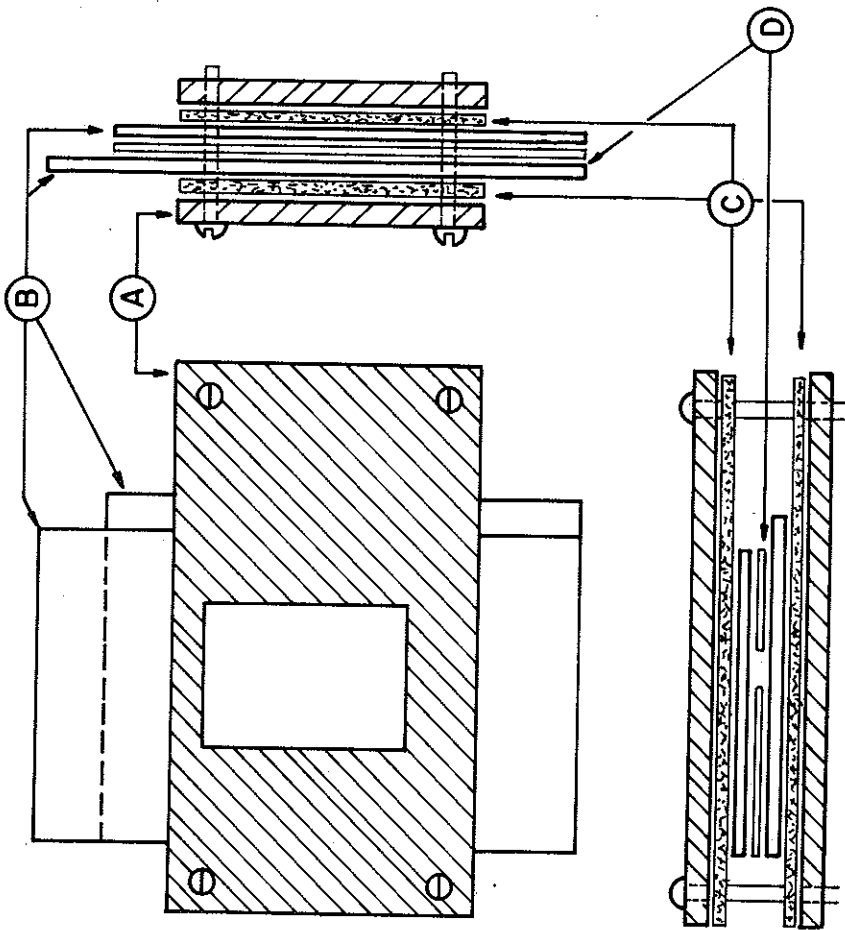


FIG. 1 - Célula fotoalvânica totalmente iluminada (C.D.T.I.)

- A. Suportes Metálicos
- B. Eletrodos Transparentes
- C. Corpo de Teflon
- D. Espessador de Polietileno

Um spray foi obtido mediante uma corrente de N_2 , passada através de uma solução de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ e NH_4F . Este spray foi então direcionado na superfície dos vidros, obtendo-se assim os filmes de SnO_2 tipo n .

O flúor colocado numa proporção de 10% para o estanho foi utilizado como dopante. A resistência dos depósitos situava-se entre 200-300 Ω /quadrado na região onde só temos SnO_2 tipo n depositado.

d. Conexão dos eletrodos ao circuito externo

O método que apresentou as melhores condições de reprodutibilidade e estabilidade foi a conexão dos eletrodos ao circuito externo por meio de solda com índio e índio amalgamado.

e. Equipamentos

Os espectros de absorção dos corantes foram obtidos através de um espectrofotômetro Beckman DU-7.

Na deposição de filmes metálicos de Al sobre os eletrodos de vidro, empregou-se uma evaporadora de vácuo Balzer com microprocessador para controle da espessura do filme.

Fotopotenciais e fotocorrentes observados para os diversos sistemas estudados foram monitorados com auxílio de um multímetro Fluke 8050 A e eventualmente de um eletrômetro digital Keithley - modelo 616.

Medida da potência radiante incidente sobre determinada célula fotoalvânica C.D.T.I. foi realizada com auxílio de um fotômetro digital Tektronix, tipo J 16.

Acertou-se o pH das soluções fotoalvânicas com um pHmetro digital Orion modelo 801 A.

f. Sistema experimental

O sistema empregado era constituído por um banco óptico graduado em cm, com um metro de comprimento, além de diversos componentes devidamente alinhados e localizados no mesmo (Fig. 2).

Como fonte de luz foi usada uma lâmpada de tungstênio-halogênio, modelo Osram H-3, de 55 W e 12 V, montada sobre um espelho parabólico. Um balão volumétrico de 250 ml contendo água tinha a função de focalizar a radiação proveniente da fonte de luz, além de servir como filtro de radiação ultravioleta.

Quando necessário, um filtro de infravermelho (Jenger tipo KG 3) foi colocado na frente da célula para evitar que tal radiação incidisse sobre a mesma.

Atrás da célula fotoalvânica foram colocados 2 filtros neutros da Kodak (ND 1,0 e ND 2,0) para enquadrar as radiações que atravessavam a célula dentro da faixa de leitura do fotômetro digital (Tektronix, tipo J 16) empregado.

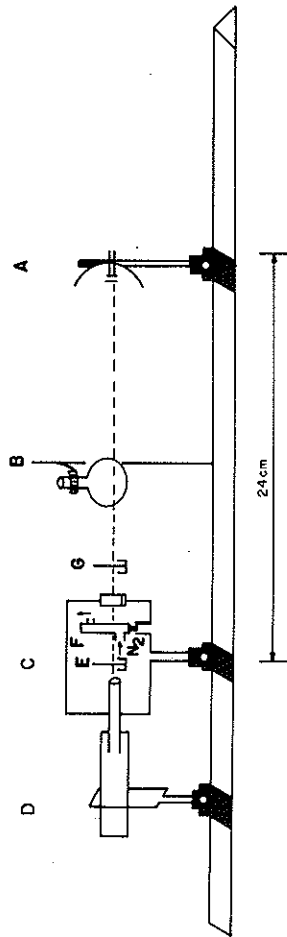


FIG. 2 - Sistema utilizado nas medidas experimentais.

A) Fonte de Luz, B, Filtro, C) Caixa de Medidas, D) Fotômetro, E) Filtro de Atenuação, F) Cubo de Vidro para inserção da célula fotoeletrônica, G) Filtro de Radiação Infravermelha.

Numa cuba de vidro, dentro da qual circulava nitrogênio purificado, era inserida a célula fotoeletrônica. Essa cuba continha dois furos que permitiam a passagem dos fios da célula, estabelecendo-se desta forma o contato desta com os instrumentos de medida. Uma vez estabelecido esse contato, uma massa especial de vedação era colocada nos furos.

Tanto a cuba como os filtros de atenuação e o sensor do fotômetro eram colocados numa caixa (com janela de vidro de 5 cm²), cuja estrutura de acrílico incolor permitia uma completa visão do funcionamento dos vários componentes, durante a realização das medidas experimentais.

g. Procedimento

Colocou-se um espessador de polietileno com 0,26 mm de espessura sobre a camada semicondutora de um eletrodo de SnO₂, tipo *n* ou modificado.

Um outro eletrodo de SnO₂ degenerado com índio foi colocado sobre este espessador, ao mesmo tempo em que era introduzido através de capilar de vidro cerca de 2 ml de solução fotoeletrônica, previamente deaerada (30 minutos com nitrogênio purificado), tendo a seguinte composição: 10⁻²M de corante, 10⁻²M de Fe⁺², 10⁻⁴M de Fe⁺³, o pH acertado ao valor 2,0 com uma solução diluída de H₂SO₄ e acetônitrila aquosa 50% (V/V) sendo utilizada com solvente.

As partes de teflon e metálicas da célula foram então colocadas, devidamente parafusadas, introduzindo-se a célula no sistema de medida (Fig. 2).

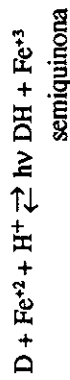
Mediu-se a voltagem da célula completa, em circuito aberto, sob iluminação (V_{ca}) e a corrente de curto-circuito (icc) que circulava pela célula, por meio de um multímetro Fluke 8050-A ou um eletrômetro Keithley - modelo 616.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, aparecem os valores de fotopotencial e fotocorrente para os diversos sistemas fotoeletrônicos empregados.

As reações fotoeletrônicas observadas para esses corantes (D) são as responsáveis pelo aparecimento de um fotopotencial e uma fotocorrente.

A reação ocorre em 2 etapas envolvendo a transferência de um elétron, tendo como intermediário uma semiquinona:



corante na forma leuco (incolor)

REHM & WELLER¹⁵ têm mostrado que para se obter uma eficiente conversão do corante no seu estado excitado (D*) em portadores de carga separados (DH₂), torna-se necessária uma reação com uma constante de velocidade de transferência de elétron (k_{te}) próxima do limite controlado por difusão. Assim, para avaliarmos a variação de energia livre total da reação no estado excitado (ΔG_s^o), torna-se necessário o conhecimento do potencial redox de D*.

Através do ciclo de FÖRSTER¹⁶ pode-se obter o potencial redox da molécula do corante no estado excitado:



$$E^{\circ}(D^*/D^-) = E^{\circ}(D/D^-) + (F)^{-1} \Delta E_D^* \quad (1)$$

onde:

D* = corante no estado excitado (tripleto)

D⁻ = corante semi-reduzido

E^o(D*/D⁻) = potencial de redução do par corante no estado tripleto/corante semi-reduzido, num certo pH

F = Faraday de carga elétrica

ΔE_D^{*} = energia de excitação para o estado tripleto do corante, na sua forma protonada adequada

Na literatura¹⁷, encontram-se valores de E^o(D*/D⁻) para alguns corantes, determinados por potenciometria em meio aquoso.

TABELA 2 - Rendimentos de células C.D.T.I. de corantes básicos em função da radiação visível

Corante	Classe	Vca(mV)	Icc (A)	W _I (b) (mW/cm ²)	E.S.E.(c) (%)
Tionina (λ _{max} =600nm)	fenotiazinas	80	151	10,5	6,1 · 10 ⁻³
Tionina ^(a)	fenotiazinas	125	160	9,8	1,1 · 10 ⁻²
azure A (λ _{max} =605nm)	fenotiazinas	54	134	11,9	5,6 · 10 ⁻³
azure C (λ _{max} =614nm)	fenotiazinas	82	134	11,2	5,2 · 10 ⁻³
azul de toluidina-o (λ _{max} =630nm)	fenotiazinas	70	65	10,5	2,3 · 10 ⁻³
azul de metileno (λ _{max} =638nm)	fenotiazinas	40	52	9,5	1,2 · 10 ⁻³
vermelho neutro (λ _{max} =522nm)	fenazinas	28	15	10,0	10 ⁻⁴
safranina-T (λ _{max} =518nm)	fenazinas	36	20	10,0	10 ⁻⁴
laranja de acridina (λ _{max} =490nm)	acridinas	30	15	10,0	10 ⁻⁴

λ_{max} - comprimento de onda de máxima absorção do corante

(a) - eletrodo de SnO₂ tipo n modificado foi empregado

(b) - potência luminosa incidente sobre a célula

(c) - eficiência solar de engenharia

Os polarogramas de alguns dos diversos corantes utilizados neste trabalho, juntamente com os respectivos valores de E^{1/2} foram obtidos anteriormente por PEZZA¹³, GESSNER *et alii*¹⁹ em meio de acetonitrila aquosa 50% (V/V).

Para avaliar o E^o(D^{*}/D⁻) dos corantes, assumiu-se a igualdade de E^{1/2} e E^o(D/D⁻), procedimento que é adotado por vários autores^{20, 22}.

Os valores de ΔE_D^{*} para alguns desses corantes são encontrados na literatura. Já os valores de ΔE_D^{*} para o azure A e o azure C foram calculados com base nos seguintes dados:

- p_{k_a} desses corantes no estado fundamental e excitado;
- espectros de absorção desses corantes;
- intervalo de separação S₁→T₁ (0,45 eV) para moléculas de corantes²²;
- equação derivada do ciclo de Förster.

A equação provinda do ciclo protolítico de FÖRSTER¹⁶ é dada por:

$$(25^{\circ}\text{C}) \quad \Delta p k^* = p k D^* - p k D f = 2,07 \cdot 10^{-3} (\bar{v}_B - \bar{v}_A) \quad (2)$$

onde:

p_{k_D}^{*} = p_{k_a} do corante no estado triplete.

p_{k_D} f = p_{k_a} do corante no estado fundamental.

\bar{v}_A = número de onda correspondente ao triplete ácido do corante.

\bar{v}_B = número de onda correspondente ao triplete básico do corante.

MARKS *et alii*²⁴ estudaram o transiente fotoquímico do vermelho neutro através da técnica de fotólise relâmpago. Entretanto, as informações disponíveis nesse trabalho são insuficientes para o cálculo do valor de ΔE_D^{*}.

Posteriormente, utilizando a mesma técnica, GESSNER *et alii*¹⁹ avaliaram a constante de velocidade de supressão do estado triplete da safranina-T (k_s), por íons ferrosos. A Tabela 3 mostra os valores de Δp_k^{*}, E^{1/2}, E_D^{*}, E^o(D^{*}/D⁻) e k_s para os diversos corantes estudados.

O significado de E^o(D^{*}/D⁻) é que o corante em seu estado triplete será capaz de oxidar espontaneamente um redutor cujo valor de potencial padrão de redução seja inferior ao de E^o(D^{*}/D⁻). O potencial padrão de redução do par Fe⁺³/Fe⁺² é 0,77V a 25°C.

Portanto, os valores de E^o(D^{*}/D⁻) encontrados, bem como os de k_s explicam a obtenção de valores mais elevados de fotocorrente e fotopotencial (Tabela 2) para os corantes da classe das fenotiazinas (Tionina, azure A, azure C, azul de toluidina-o e azul de metileno) em comparação com os encontrados para a safranina-T, vermelho neutro e laranja de acridina.

TABELA 3 - Valores de $E_0(D^*/D^-)$ e k_s para os corantes estudados

CORANTE	$p k^*$	$E^{1/2}$ vs Ag/AgCl (V)	E_D^* (eV)	$E_0(D^*/D^-)$ (V)	$k_s \cdot 10^7$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)
tionina	---	+ 0,078(a)	1,3 26	1,31 29	50,0 31
azure A	7,2 30	+ 0,053(a)	1,17	1,22(a)	---
azure C	7,0 30	+ 0,050(a)	1,15	1,20(a)	---
azul de toluidina-o	---	+ 0,058(a)	1,12 27	1,18(a)	---
azul de metileno	---	+ 0,065(a)	1,03 28	1,10(a)	7,0 28
vermelho neutro	---	---	---	---	---
safranina-T	---	---	---	---	≈ 0,1 19
laranja de acridina	---	- 0,97	2,00 20	1,01(a)	---

(a) - valores encontrados no presente trabalho

| | - referências

Assim, os corantes fenotiazínicos mostraram-se os mais promissores para a utilização em células fotogalvânicas. A eficiência solar de engenharia (E.S.E.) foi determinada para as diversas células C.D.T.I. dessa classe de corantes (Tabela 2), de maneira semelhante à de HALL *et alii*²⁵. A E.S.E., que é definida como a relação da potência elétrica fornecida pela célula pela potência luminosa incidente na mesma, trata-se da definição mais amplamente empregada e da que melhor se aplica na avaliação da capacidade real de uso prático das células fotogalvânicas.

Pode-se ainda observar na Tabela 2 que a modificação introduzida no eletrodo seletivo de SnO₂ tipo n mostrou-se satisfatória, dobrando praticamente o valor da E.S.E. e enquadrando-se entre as mais elevadas que foram divulgadas na literatura. Não obstante esses resultados promissores, ainda são necessários muitos estudos a nível de pesquisa básica, no sentido de tornar tais dispositivos aptos para uma aplicação prática.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jarbas de Castro Caiado do Departamento de Física do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, pela permissão na utilização da evaporadora de vácuo Balzer.

Ao Prof. Dr. Ivan Chambouleiron, do Instituto de Física da UNICAMP, pelo auxílio na obtenção das superfícies semicondutoras transparentes de SnO₂ tipo n.

À FINEC - Fundo de Incentivo à Pesquisa Científica e Tecnológica - pelos auxílios financeiros concedidos.

PEZZA, L. *et alii* - Study of solar energy conversion capacity to electrical energy by photogalvanic cells of basic dyes - Fe²⁺. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 13, 127-140, 1988.

ABSTRACT: In this work photovoltages and photocurrents were determined in totally illuminated thin-layer (TTL) photogalvanic cells, employing systems formed by a dye and a reducing agent. The photogalvanic cell, based on the iron-thionine system, has given an efficiency of 1,1.10⁻²% for the conversion of sunlight to electricity.

KEY-WORDS: Photogalvanic cell; photopotential; photocurrent; efficiency engineering sunlight.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARCHER, M. D. - *Photochemistry*, 6, 737 (1975).
2. ARCHER, M. D. - *Photochemistry*, 7, 561 (1976).
3. ARCHER, M. D. - *Photochemistry*, 8, 570 (1977).
4. RABINOWITZ, E. - *J. Chem. Phys.*, 8, 551 (1940).
5. RABINOWITZ, E. - *J. Chem. Phys.*, 8, 560 (1940).
6. POTTER, E. A. & THALER, L. H. - *Solar Energy*, 3, 1 (1957).
7. RABINOWITZ, E. & FRANCKOWIAK, D. - *J. Phys. Chem.*, 66, 663 (1962).
8. RABINOWITZ, E. & FRANCKOWIAK, D. - *J. Phys. Chem.*, 70, 3012 (1966).
9. CLARK, W. D. & ECKERT, J. A. - *Solar Energy*, 17, 147 (1975).
10. WILDES, P. D. & LICHTIN, N. N. - *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6568 (1978).
11. HALL, D. E.; ECKERT, J. A.; LICHTIN, N. N. & WILDES, P. D. - *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1705 (1976).
12. HALL, D. E.; WILDES, P. D. & LICHTIN, N. N. - *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1365 (1978).
13. ALBERY, W. J. & FOULDS, A. W. - *J. Photochem.*, 10, 41 (1979).
14. MEITES, L. - *Polarographic Techniques*, Interscience Public., New York, 1967, p. 89.
15. REHM, D. & WELLER, A. - *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73, 834 (1969).
16. GRABORWSKI, Z. R. & RUBASZEWSKA, W. - *J. Chem. Soc. Faraday* 1, 73, 11 (1977).
17. MEYER, H. M. & TREADWELL, T. W. - *Helv. Chim. Acta*, 35, 1444 (1952).
18. PEZZA, L. - *Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - São Paulo*, 1985.

19. GESSNER, F.; SPIRANDELLI, M. S.; NEUMANN, M. G. & PEZZA, L. - 2^o Encontro Informal de Fotoquímica e Fotobiologia da SBQ, IQ-USP, São Paulo, agosto de 1983.
20. CHAN, M. S. & BOLTON, J. R. - *Photochem. Photobiol.*, **24**, 561 (1980).
21. SEELY, G. R. - *Photochem. Photobiol.*, **27**, 639 (1978).
22. CHIBISOV, A. K. - *Khim. Vys. Energ.* **10**, 3 (1976).
23. CHAMBERS, R. W. & KEARNS, D. R. - *Photochem. Photobiol.*, **10**, 215 (1969).
24. MARKS, G. T.; LEE, D. E.; AIKENS, D. A. & RICHTOL, H. H. - *Photochem. Photobiol.*, **39**, 323 (1984).
25. HALL, D. E.; CLARK, W. D.; ECKERT, J. A.; LICHTIN, N. N. & WILDES, P. D. - *Bull. Amer. Ceramic. Soc.*, **56**, 408 (1977).
26. KRAMER, H. E. - *Z. Phys. Chem. N.F.*, **66**, 73 (1969).
27. POTTIER, R.; BONNEAU, R. & JOUSSOT-DUBIEN, J. - *Photochem. Photobiol.*, **22**, 59 (1975).
28. OHNO, T. & LICHTIN, N. N. - *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4636 (1980).
29. HOFFMAN, M. Z. & LICHTIN, N. N. - *Solar Energy Chemical Conversion and Storage*, Humana Press, Chifton, 1979, p. 153.
30. OHNO, T. & LICHTIN, N. N. - *J. Phys. Chem.*, **86**, 354 (1982).
31. WILDES, P. D.; LICHTIN, N. N.; HOFFMAN, M. Z.; ANDREWS, L. & LINSCHITZ, H. - *Photochem. Photobiol.*, **25**, 21 (1977).

Recebido em 15/07/88