# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NITRATO DE URANILO AMINÓXIDOS AROMÁTICOS

Maria Graziela Alvarenga dos Santos Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo 2004 Depósito da Dissertação: 17/12/2004 BIBLIOTECA INSTITUTODE QUÍMICA Universidade de São Paulo 22.146

# "Síntese e caracterização de compostos de coordenação de nitrato de uranilo aminóxidos aromáticos"

# MARIA GRAZIELA ALVARENGA DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Inorgânica.

Aprovada por: Prof. Dr. JIVALDO **ARIO MATOS** (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. PAULO CELSO ISOLANI IQ - USP

Prof. Dr. ALCÍDIO ABRÃO IPEN - SP

> SÃO PAULO 03 DE MAIO DE 2005.



89 0

Pelo medo de arriscar, Muitas vezes perdemos bens, Que se poderia conseguir, Se não fosse o receio de tentar. (William Sheakspeare)

Este trabalho é dedicado ao professor que mais me incentivou a fazer mestrado, ao professor que mais elogiou todos os meus trabalhos, e sempre acreditou em minha capacidade e minha vontade de crescer. Ao meu amigo Jujú (professor Julcir Batista de Almeida), é uma pena não ter visto este trabalho concluído, pois é o responsável pelo início do mesmo. À professora Léa Barbieri Zinner, pela amizade, orientação, incentivo, paciência e pelo carinho durante a realização deste trabalho, e também pelas horas de lazer e pelas boas oportunidades de viajar, os meus sinceros agradecimentos. Nem sempre as coisas saem como imaginamos ou desejamos, no entanto é preciso aceitar as perdas e seguir em frente. Nestas horas, descobrimos com quem podemos contar e às vezes a dor e o medo se transformam numa agradável surpresa. A Má por todo o carinho, paciência e por ser uma pessoa tão especial.

A Vera e Rita pela amizade, incentivo e por me darem toda a o apoio para iniciar este trabalho.

A Pat pela amizade, paciência e pelas horas de lazer.

A minha amiguinha Natasha pelas figuras, pela paciência, compreensão, e principalmente pela companhia, pelas horas de lazer e por todos os momentos especiais.

A minha amiga Cris por todo apoio financeiro e emocional, pela paciência, compreensão e incentivo, também pelas horas de lazer e descontração, principalmente por cuidar de tudo para que eu pudesse me dedicar a este trabalho; sem uma irmã mais velha eu jamais teria terminado.

Agradeço ao professor Geraldo Vicentini (in memoriam), pela orientação, paciência e incentivo, e por não ter me deixado desistir diante dos problemas.

Agradeço ao prof. Jivaldo do Rosário Matos, por ter assumido a minha orientação, pelo incentivo, pela compreensão e pela paciência. Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pela bolsa concedida;

Ao Dr. Flavio Machado de Souza Carvalho do Instituto de Geociências pelos difratogramas de raios-x;

Ao Prof. Paulo Celso Isolani pela obtenção dos espectros de emissão e pelas sugestões;

À Dr<sup>a</sup>. Kyioe Umeda pelas sugestões, conselhos e amizade.

À Dr<sup>a</sup>. Thais Vitória da Silva Reis por tudo o que me ensinou, pelas sugestões neste trabalho e pela amizade e incentivo;

Ás minhas amigas Neide e Pat pelas horas de lazer.

Aos colegas da USP: Creusa, Perpétua, Claudia, Nara, Luis, Mauro, Pedro e Tereza,

À todos os alunos, professores e funcionários do Instituto de Química da USP;

Aos colegas e alunos da E. E. Padre Manoel de Paiva;

Meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização de compostos de coordenação formados a partir do sal nitrato de uranilo hexaidratado e os ligantes piridina-N-óxido e suas três formas isoméricas derivadas (2-picolina-N-óxido, 3-picolina-N-óxido e 4-picolina-N-óxido).. Os complexos foram preparados a partir da reação do sal nitrato de uranilo hexaidratado com os aminóxidos aromáticos em meio etanólico, na proporção 1:2. Os compostos foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios x pelo método do pó, termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), testes de solubilidade e espectroscopia de emissão na região do visível. Os compostos foram isolados na forma sólida, apresentam coloração amarelada e são praticamente insolúveis na maioria dos solventes. Os resultados analíticos sugerem fórmula geral UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2L e as curvas TG/DTG e DSC permitiram avaliar o comportamento térmico dos complexos. Os espectros de absorção no infravermelho indicam que os complexos foram isolados na forma anidra e que a coordenação do ligante ocorre através do oxigênio do grupo NO, Os difratogramas de raios x pelo método do pó não indicam a presença de isomorfismo entre os compostos. As curvas TG/DTG permitiram inferir que o composto UO2(NO3)2.2(pyO) é o mais estável. As curvas DSC evidenciam o processo de fusão no início da decomposição térmica dos complexos. O produto final corresponde a uma mistura de UO<sub>3</sub> e U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> como produto final.

# ABSTRACT

The synthesis and characterization of complexes or uranyl nitrate with pyridine-N-oxide and the three derivatives isomeric forms (2-picoline-N-oxide, 3-picoline-N-oxide and 4-picoline-N-oxide) as ligands are described. They were prepared by reaction of hydrated uranyl nitrate with ligands in ethanolic solution (molar ratio 1:2). The compounds were characterized by CHN microanalyticalprocedures, infrared spectroscopy, x ray power diffraction, TG/DTG and emission spectroscopy. The analytical results suggest de general fornula  $UO_2(NO_3)_2.2L$  and the NO group oxygen. X ray power diffraction patterns do not indicate the presence of isomphism for this series of compounds. The the compounds have luminescence and the thermal decomposition yield a mixture of  $UO_3$  and  $U_3O_8$  as final product.

# **SUMÁRIO**

1	Introdução e Objetivos	16
1.1	Introdução	17
1.2	Objetivo Geral	18
1.3	Objetivos Específicos	18
1.4	Referências Bibliográficas	19
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1	Considerações Gerais a respeito do Urânio	21
2.2	Considerações Gerais sobre o Sal Nitrato de Uranilo	23
2.3	Considerações Gerais sobre os Aminóxidos Aromáticos	25
2.4	Referências Bibliográficas	29
3	Parte Experimental	32
3.1	Matérias Primas	33
3.1.1	Sal Nitrato de Uranilo Hexaidratado	33
312	Ligantes	33
313	Reagentes	33
3.2	Preparação dos Compostos	33
321	Preparação do Ligante Piridina-N-Óxido	33
322	Síntese dos Complexos	36
33	Caracterização dos Complexos	37
3.3.1	Análise Elementar	38
3.2.2	Testes de Solubilidade	38
3.3.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	39
3.3.4	Espectroscopia de Emissão na Região do Visível	39
3.3.5	Análise Térmica	40
3.3.5.1	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	40
3.3.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	41
3.3.6	Difração de Raios X (Método do Pó)	42
3.3.7	Referências Bibliográficas	42
4	Resultados e Discussão	43
4.1	Aspectos Gerais	44
4.2	Dados Analíticos e Estequeometria Sugerida	44
4.3	Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	45
4.3.1	Introdução	45
4.3.2	Características Específicas do Ânion Nitrato	46
4.3.3	Características Espectroscópicas do Sal	47
4.3.4	Características Espectroscópicas a respeito dos Aminóxidos	50
	Aromáticos	
4.4	Espectroscopia de Emissão na Região do Visível	62
4.4.1	Introdução	62
4.4.2	Tipos de Espectros	62
4.4.3	Excitação das Amostras	63
4.4.4	Métodos de Excitação	64
4.4.5	Vantagens da Técnica	65
4.4.6	Desvantagens da Técnica	65
4.4.7	Considerações Gerais sobre os Espectros dos Compostos de	70
	Coordenação	

4.5	Análise Térmica	70
4.5.1	Introdução	70
4.5.2	Termogravimetria (TG)	71
4.5.3	Termogravimetria Derivada (DTG)	71
4.5.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	72
4.5.5	Aplicações na Química dos Compostos de Coordenação	73
4.5.6	Curvas TG/DTG e DSC do Sal	73
4.5.7	Curvas TG/DTG e DSC do Complexo formado com o ligante	75
	Piridina-N-Óxido	
4.5.8	Curvas TG/DTG e DSC do Complexo formado com o ligante 2-	77
	Picolina-N-Óxido (2-picNO)	
4.5.9	Curvas TG/DTG e DSC do Complexo formado com o ligante 3-	78
	Picolina-N-Óxido (3-picNO)	
4.5.10	Curvas TG/DTG e DSC do Complexo formado com o ligante 4-	79
	Picolina-N-Óxido (4-picNO)	
4.6	Difração de Raios X (Método do Pó)	82
4.6.1	Introdução	82
4.6.2	Produção dos Raios X	83
4.7	Testes de Solubilidade	84
4.8	Referências Bibliográficas	86

# **SUMÁRIO DE FIGURAS**

- 2.1 Urânio metálico
- 2.2 Pechblenda
- 2.3 Obtenção dos compostos de urânio, a partir do U metálico
- 2.4 Sal nitrato de uranilo (yellow cake)
- 2.5 Estruturas I, II e III da piridina-N-óxido
- 3.1 Reação de oxidação da piridina
- 3.2 Diagrama de preparação da piridina-N-óxido
- 3.3 Diagrama de síntese dos complexos
- 3.4 Diagrama de caracterização

3.5 - Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min<sup>-1</sup>) e razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> de uma amostra de CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

3.6 – Curva DSC de uma amostra de índio metálico, obtida na célula DSC de fluxo de calor, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL.min<sup>-1</sup>) e razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>

4.1 - Espectro de absorção no infravermelho do sal nitrato de uranilo

4.2 – Espectro de absorção no infravermelho do ligante piridina-N-óxido (pyO)

4.3 – Espectro de absorção no infravermelho do ligante 2-picolina-N-óxido (2-picNO)

4.4 – Espectro de absorção no infravermelho do ligante 3-picolina-N-óxido(3-picNO)

4.5 – Espectro de absorção no infravermelho do ligante 4-picolina-N-óxido (4-picNO)

4.6 – Espectro de absorção no infravermelho do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(pyO)<sub>2</sub>

4.7 – Espectro de absorção no infravermelho do complexo  $UO_2(NO_3)_2$ .(2-picNO)<sub>2</sub>

4.8 – Espectro de absorção no infravermelho do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(3-picNO)<sub>2</sub>

4.9 – Espectro de absorção no infravermelho do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(4picNO)<sub>2</sub>

4.10 – Espectros de Emissão do Composto UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(pyO)<sub>2</sub>;  $\lambda$  = 350nm a) T = 298K e b) T = 77K

4.11 – Espectros de Emissão do Composto  $UO_2(NO_3)_2.(2-picNO)_2$ ;  $\lambda = 350$ nm a) T = 298K e b) T = 77K

4.12 – Espectros de Emissão do Composto  $UO_2(NO_3)_2$ .(3-picNO)<sub>2</sub>;  $\lambda$  = 350nm a) T = 298K e b) T = 77K

4.13 – Espectros de Emissão do Composto  $UO_2(NO_3)_2$ .(4-picNO)<sub>2</sub>;  $\lambda$  = 350nm a) T = 298K e b) T = 77K

4.14 – Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 5°C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e N<sub>2</sub> do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

4.15 – Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e N<sub>2</sub> do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2(pyO)

4.16 – Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e  $N_2$  do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2(2-picNO)

4.17 – Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e  $N_2$  do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2(3-picNO)

4.18 – Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e N<sub>2</sub> do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2(4-picNO)

4.19 – Sobreposição das curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e  $N_2$  dos complexos UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2L e do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

4.20 - Espectros contínuos em função do potencial acelerador

4.21 – Difratograma de raios x (método do pó)

# SUMÁRIO DE TABELAS

- 2.1 Características específicas dos ligantes
- 3.1 Outros Reagentes; Procedência e Utilização
- 4.1 Resultados analíticos para o complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2L

4.2 - Estiramentos do grupo NO3 monodentado

4.3 - Estiramentos do grupo NO3 bidentado

4.4 - Freqüências apresentadas no espectro do sal nitrato de uranilo hexaidratado

4.5 – Freqüências apresentadas no espectro do ligante piridina-N-óxido (pyO)

4.6 – Freqüências apresentadas no espectro do ligante 2-picolina-N-óxido (2-picNO)

4.7 – Freqüências apresentadas no espectro do ligante 3-picolina-N-óxido (3-picNO)

4.8 - Freqüências apresentadas no espectro do ligante 4-picolina-N-óxido (4-picNO)

4.9 - Comparação entre os espectros dos quatro complexos obtidos

4.10 – Comparação das freqüências da banda vNO em relação ao sal, aos ligantes livres e aos complexos

4.11 - Bandas presentes nos espectros de emissão

4.12 – Equação de reação de composição térmica do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O e suas respectivas perdas de massa

4.13 – Equação de reação de composição térmica do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>).2(pyO) e suas respectivas perdas de massa

4.14 – Equação de reação de composição térmica do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>).2(2-picNO) e suas respectivas perdas de massa

4.1.5 – Equação de reação de composição térmica do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>).2(3-picNO) e suas respectivas perdas de massa

3.1.6 – Equação de reação de composição térmica do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>).2(4-picNO) e suas respectivas perdas de massa



## 1.1 INTRODUÇÃO

O nitrato de uranilo hexaidratado possui 2, 3 ou 6 moléculas de água, dependo da maneira na qual é cristalizado (1 - 3). Sua propriedade mais importante é a alta solubilidade em diferentes solventes orgânicos (3), pois isso permite a extração do íon uranilo em soluções aquosas, possibilitando a formação de complexos com vários tipos de ligantes. Os primeiros estudos das propriedades espectroscópicas do (UO<sub>3</sub>)<sup>2+</sup> foram realizados por Brewsther em meados do século IXX (4). O objetivo principal dos estudos espectroscópicos dos sais de uranilo é deduzir sua estrutura molecular e a interação entre os íons uranilo e os ligantes envolvidos (5). Dentre as mais importantes aplicações deste íon estão os fotoprocessos que incluem coletores solares (6), conversões fotoquímicas de energia solar (7) e fotocatálise (8). Aplicações analíticas da luminescência do uranilo resultam em métodos com alta sensibilidade e seletividade para a determinação deste íon em amostras geológicas (9). Os compostos de adição com aminóxidos aromáticos vem sendo estudados há muito tempo (10 - 19), porém após um rico levantamento bibliográfico, não foram encontrados trabalhos que descrevam a síntese e a caracterização de complexos de nitrato de uranilo e aminóxidos aromáticos.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é a síntese e a caracterização de complexos obtidos a partir do sal nitrato de uranilo hexaidratado e alguns ligantes aromáticos, que contém oxigênio com átomo doador de elétrons.

## **1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1) Sintetizar complexos a partir do sal nitrato de uranilo hexaidratado e os ligantes: piridina-N-óxido (pyO) e as três formas e isoméricas da metilpiridina-N-óxido; [2-picolina-N-óxido (2-picNO), 3-picolina-N-óxido (3-picNO) e 4-picolina-N-óxido (4-picNO)].

2) Sintetizar o ligante piridina-N-óxido a partir da reação de oxidação da piridina com peróxido de hidrogênio em meio de ácido acético.

3) Caracterizar os complexos através das seguintes técnicas analíticas: análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, testes de solubilidade, condutância eletrolítica molar. espectroscopia de emissão na região do visível, difração de raios x (método do pó) e análise térmica.

4) Estudar o comportamento térmico dos complexos através das seguintes técnicas: termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

#### 1.4 Referências Bibliográficas

1. DE AQUINO, A. R.; ISOLANI, P. C.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; ZINNER, L. B.; VICENTINI, G.; J. Alloys Compd., 323 – 324 (2001) 18.

2. GRIFFTH, R. at al., J. Phys. Chem. Col., 62 (2001) 833.

3. COTTON, A.; WILKINSON, G.; Advanced Inorganic Chemistry, 3<sup>th</sup>ed. John Wiley & Sons, New York (1972).

4. HOUWER, S.; WALRAND, C. G.; J. Alloys Compd. 323 - 324 (2001) 683.

5. MOULIN, C.; DECAMBOX, P.; MOULIN, V.; DACILLON, J. G.; Anal. Chem. 67 (1995) 348.

6. FOLCHER, G.; KELLER, N.; J. Paris Sol. Energy Matter, 10 (1984) 303.

7. JORGENSEN, C. K.; REISFELD, R.; Struct. Bond. (Berlin) 20 (1982) 121.

8. SUIB, S. L.; CARRADO, K. A.; Inorg. Chem. 24 (1984) 200.

9. RABINOVITCHT, E.; BELFORD, R. L.; Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds, Pergamon Press, Oxford (1964).

10. ZINNER, L. B.; MATOS, J. R.; NASCIEMNTO, A. B.; Inorg. Chim. Acta 141 (1988) 305.

11. DE MATOS, J. F. X.; NIINISTO, I.; MATOS, J. R.; VICENTINI, V. ZINNER, L. B.; Acta Chem. Scand., a 42 (1988) 111.

12. ZINNER, L. B.; MATOS, J. R.; Lanthanide Actinide Res., 3 (1990) 195.

13. ZINNER, L. B.; MATOS, J. R.; Eur. J. Sol. State Inorg. Chem. 28(1991) 295.

14. VICENTINI, G.; AYALA, J. D.; MATOS, J. R.; Thermochim. Acta 191 (1991) 317.

15. VICENTINI, G. MEIRA DA SILVA, E., MATOS, J. R.; ZINNER, K.; Thermochim. Acta 195 (1992) 39.

16. MATOS, J. R.; DE FARIA, Z. F.; GIOLITO, I.; ZINNER, L. B.; Thermochim. Acta 205 (1992) 253.

17. MATOS, J. R.; CARVALHO, L. R. F..; GIOLITO, I.; VICENTINI, G..; Thermochim. Acta 209 (1992) 169.

18. VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; ARICÓ, E. M.; ZINNER, K.; MATOS, J. R.; DE MATOS J. R. X.; Thermochim. Acta, 228 (1993) 137.

19



BIBLIDIECA INSTITUTO DE QUÍMICA Universidade de São Paulo

#### 2.1 Considerações Gerais a respeito do Urânio

A química estrutural dos actinídeos vem sendo cada vez mais estudada, pois estes elementos possuem uma grande variedade de números de coordenação e diferentes geometrias. Esta versatilidade estrutural devese ao efeito do forte campo cristalino das configurações eletrônicas 5f, bem como os grandes raios atômicos dos metais, que variam de acordo com os números atômicos e de oxidação. Os orbitais 5f não são completamente blindados e influenciados pelos elétrons 6s e 6p, permitindo assim uma expansão suficiente para que haja sobreposição dos orbitais dos ligantes (1).

O urânio é o quarto elemento da série dos actinídeos. Elementos descobertos há aproximadamente 200 anos, cujas propriedades e aplicações vem sendo cada vez mais estudadas (2,3). Foi descoberto em 1787 por Klaproth e isolado por Péligot em 1841. Sua radioatividade foi determinada por Bequerel em 1896 e seu nome foi uma homenagem ao planeta Urano (2). É um metal branco-níquel, pesado, brilhante e duro (Figura -2.1), e que pode ser convertido a íons com diferentes estados de oxidação, portanto é capaz de formar inúmeros compostos, sendo a maioria coloridos, os quais são interessantes objetos de estudo (2,5). A ocorrência mais comum do urânio é na uraninita ou pechblenda (Figura 2.2), que é uma forma mais brilhante da uraninita, isto é, um complexo de uranilo e chumbo, que pode conter lantânio, tório e itrio. Além disso, pode ocorrer também na carnotita (uranovanadato de potássio e sódio), autunita (fosfato de urânio e cálcio hidratado), torbenita (fosfato de urânio e cobre hidratado), zeunerita (arseniato de cobre e urânio hidratado) (6). Para se obter urânio metálico a partir deste minério, deve-se tratá-lo com diuranato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, que pode ser convertido a U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> por calcinação ao ar, seguida de uma redução com carbono em forno de arco elétrico (4).

Em solução, possui quatro estados de valência: 3, 4, 5 e 6. Os estados tri, tetra e hexavalentes, em solução, apresentam, respectivamente, cores vermelho, verde e amarelo, que são características assim como seus determinados por espectrofotometria (11).

21



Figura 2.1 – Urânio metálico (5)



Figura 2.2 – pechblenda (6)

O estado trivalente ( $U^{3+}$ ) é produzido em solução através da ação de poderosos agentes redutores, porém é rapidamente oxidado quando em contato com solventes orgânicos. O estado tetravalente ( $U^{4+}$ ) é estável, quando na ausência de ar ou de agentes oxidantes, mas na presença destes, é lentamente oxidado. O estado pentavalente ( $UO_2$ )<sup>+</sup> não é estável em solução. O estado hexavalente ( $UO_2$ )<sup>2+</sup> é o estado mais comum do urânio, apesar de ser facilmente reduzido a ( $UO_2$ )<sup>+</sup> e em seguida a U<sup>4+</sup> (3). A Figura 2.3 mostra alguns compostos de urânio, que podem ser obtidos a partir do urânio metálico (7).



Figura 2.3 – Obtenção dos compostos de urânio, a partir do U metálico (7).

#### 2.2 Considerações Gerais sobre o Sal Nitrato de Uranilo

Dentre os compostos de urânio, o sal mais comum é o nitrato de uranilo cuja fórmula é:  $UO_2(NO_3)_2.xH_2O$ , sendo variável a quantidade de moléculas de água, dependendo da concentração do ácido nítrico utilizado na preparação do sal. Se o ácido utilizado for diluído, x = 2; concentrado, x = 3 e quando fumegante x = 6. Este sal caracteriza-se por seu alto grau de solubilidade em diversos solventes orgânicos e sua alta capacidade de complexação (7 – 12). A Figura 2.4 ilustra o sal nitrato de uranilo na sua forma sólida e diluído em solução aquosa.

O nitrato de uranilo hexaidratado é o sal mais estudado dentre os sais de uranilo, porque é o mais fácil de ser obtido (10), visto que exerce um papel muito importante nos estudos a respeito da estabilidade (14) e na obtenção de outros compostos de urânio com diferentes ligantes (14,15). A propriedade mais importante deste sal é sua alta solubilidade em diversos solventes orgânicos, que permite a extração de urânio de soluções aquosas. O íon uranilo pode se complexar facilmente com vários tipos de ligantes (9).

O íon uranilo,  $(UO_2)^{2^+}$ , consiste de um íon de urânio de valência 6+, ligado a dois íons oxigênio numa estrutura linear, na qual o urânio situase entre dois íons de oxigênio e todos os elétrons estão emparelhados (16).



Figura 2.4 - Sal nitrato de uranilo (yellow cake) (5)

Estudos espectroscópicos a respeito deste íon foram investigados pela primeira vez por Brewster (17) em meados do século XIX. O principal objetivo do estudo espectroscópico dos sais de uranilo é elucidar suas estruturas moleculares e interações com diferentes ligantes (18). A espectroscopia do íon uranilo será mais detalhada no capitulo 4.

O nitrato de uranilo possui inúmeras aplicações, sendo que as mais importantes são: coletores solares (18), conversões fotoquímicas de energia solar e fotocatálise (20,29).

Aplicações analíticas provenientes da luminescência deste íon resultaram em métodos sensíveis e seletivos para determinação deste íon no ambiente e em amostras geológicas (21). Este íon emite luminescênciaentre 500 e 660 nm e sua presença é marcada pela cor verde oliva característica (30).

#### 2.3 Considerações Gerais sobre os Aminóxidos Aromáticos

As propriedades dos aminóxidos aromáticos são conhecidas desde 1940, porém os primeiros estudos relacionados à síntese e caracterização de complexos metálicos de aminóxidos aromáticos datam de 1961 (22 – 24).

Os aminóxidos aromáticos podem ser obtidos através da Noxidação de sua amina aromática correspondente, e esta reação altera significativamente a reatividade do anel (19 – 21), produzindo uma alteração na distribuição da densidade eletrônica do anel aromático (23,24).

O oxigênio nos aminóxidos aromáticos é básico, e possibilita à adição eletrofílica de íons metálicos, ácidos de Lewis, prótons, halogênios e compostos orgânicos receptores de elétrons (24 – 26).

Os efeitos dos substituintes do anel são manifestados através das alterações nas propriedades físicas e químicas do anel aromático (22).

Os substituintes receptores de elétrons aumentam o caráter da dupla ligação NO, que corresponde à uma maior contribuição da estrutura II (Figura – 2.5), desta forma há um deslocamento no estiramento vNO para freqüências mais altas. Por outro lado, substituintes doadores de elétrons provocam o deslocamento vNO para freqüências mais baixas (26).

A coordenação dos aminóxidos aromáticos ocorre através do oxigênio do grupo N – O, e isto conduz ao deslocamento de várias bandas e absorção em seus espectros na região do infravermelho; como por exemplo:

- Diminuição da freqüência vNO (que normalmente ocorre entre 1200 e 1300 cm<sup>-1</sup>) relacionada a formação da ligação metal-oxigênio e a diminuição na ordem de ligação (27, 28).
- O deslocamento da freqüência vNO pode ocorrer quando os substituintes são potentes receptores de elétrons (19).
- Aumento na freqüência da deformação no plano (δNO), que normalmente ocorre em aproximadamente 850 cm<sup>-1</sup> (29).
- Aumento na freqüência da deformação CH fora do plano (γCH), que geralmente ocorre entre 700 e 900 cm<sup>-1</sup>, pois há uma diminuição na densidade eletrônica do anel (29).

O grupo  $N^+ - O^-$  é fortemente polarizado em ambas as direções e pode agir como doador ou receptor de elétrons, isso facilita tanto as substituições nucleofílicas como as eletrofílicas (25).

No aminóxido, o par de elétrons do nitrogênio, antes da ligação N – O, está localizado em orbital sp<sup>2</sup>, portanto a ligação N – O encontra-se no mesmo plano do anel aromático e os elétrons  $2p\pi$  do oxigênio interagem diretamente com os sistemas de elétrons  $\pi$  do anel, modificando assim, a reatividade da molécula da piridina (26).

A reatividade e outras propriedades das piridinas-N-óxido tem sido atribuídas às diferentes configurações eletrônicas das moléculas, e foram sugeridas contribuições iguais das estruturas canônicas I, II e III, conforme ilustrado na Figura 2.5 (27).

Os substituintes que doam elétrons ao anel, aumentam a contribuição da estrutura III, e os substituintes que retiram elétrons das posições 2 e 4 do anel, aumentam a contribuição da estrutura II.

A coordenação das piridina-N-óxido e seus derivados aos íons metálicos resultam da doação da densidade eletrônica do oxigênio e do nitrogênio no anel aromático (26 - 29,31 - 34).

26



Figura 2.5 – Estruturas I, II e III da piridina-N-óxido (27)

Neste trabalho foram empregados os seguintes aminóxidos aromáticos: piridina-N-óxido (pyO), 2-picolina-N-óxido (2-picNO), 3-picolina-N-óxido (3-picNO) e 4-picolina-N-óxido (4-picNO); para os quais, algumas características especificas estão listadas na Tabela 2.1.

Ligante	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural	Massa Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Ref. Bibl.
piridina-N-óxido (pyO)	C₅H₅NO		95,102	67	(35)
2-picolina-N- óxido (2-picNO)	C₀H <sub>7</sub> NO	CH <sub>3</sub>	109,13	48 – 50	(36)
3-picolina-N- óxido (3-picNO)	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO		109,13	38 – 50	(37)
4-picolina-N- óxido (4-picNO)	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	CH <sub>3</sub>	109,13	182 – 185	(38)

Tabela 2.1 -	Características	específicas	dos ligantes
--------------	-----------------	-------------	--------------

### 2.4 Referências Bibliográficas

1. BOMBIERI, G.; Inorg. Chim. Acta, 139 (1978) 21.

2. MADDOCK, A. G.; Inorganica Chimica Acta, 139 (1987).

3. BAILAR, J. C., EMILÉUS, H. J., NYHOLM, R., TOROLMAN - DICKENON,

A. F.; Comprehensive inorganic chemistry, Pergamons Press, Oxford (1975).

4. OHWEILER, O. A.; "Química Inorgânica", v. II, Edgard Blucher Ltda (1973).

5, DYER, H.R.; Dyer Enterprises, Tenense, U.S.A (2003).

6.http://www.myspace.eng.br/quim/quim1\_092.asp

7. HESLOP, R. B. & JONES, K.; "Química Inorgânica", Fundação Calouste Gulberkian, 2ªed., Lisboa (1976).

8. COTTON, S.; "Lanthanides and Actinides", Oxford University Press, New York (1991).

9. COTTON, F. A. & WILKINSON, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons Inc., London (1980).

10. QUAGLIANO, J. V.; FUJITA, J.; FRANZ, G.; PHILLIPS, D. J.; WALMSLEY, J. A. & TYREE, S. Y.; J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 3770.

11. GRIFFTH, R.; J. Phis. Chem. Sol., 62 (2001) 833.

12. DE AQUINO, A. R., ISOLANI, P.C., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., ZINNER, L. B. & VICENTINI, G.; J. Alloys and Comp., 323 – 324 (2001) 18.

13. JORGENSEN, C. K., REISFELD, R.; Struct. Bonding (Berlin) 50 (1982) 121.

14. OHWADA, K.; Schpectrochim. Acta, v. 35A (1978) 1283.

15. HIRATA, M.; MONJYSHIRO, H.; SEKIN, R.; ONOE, J.; NAKAMATSU, H., MUKOYAMA, T.; ADACHI, H. & TAKEUCHI, K.; J. of Electron Spectroc. and Related Phenomens, 83 (1997) 59.

16. LEUNG, A. F.; HAYASHIBARA; SPADARO, J; J. of Phys. Chem. Sol., 60 (1999) 299.

17. HOUVER, S., WALRAND C.G.; J. Alloys Comp., 323 – 324 (2001) 683.

18. MOULIN C., DECEMBOX, P., MOULIN, V., DAULLON, J. G.; Anal. Chim., 67 (1995) 348.

19. FOLCHER, G., KELLER, N.; J. Paris Solar Energy Matter, 10 (1984) 303.

20. SUIB, S. L., CARRADO, K. A.; Inorg. Chem., 24 (1984) 200.

21. RABINOVITCH, E., BELFORD, R. L.; Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds (1964).

22. KARRAKER, D. G.; J. Chem. Educ., 47 (1970) 424.

23. SINHA, S. P.; Struct. And Bonding, 25 (1976) 69.

24. KARAYANNIS, N. M., PYTLEWSKIS, L. L. & MIKULSKI, R. M.; Coord. Chem. Rev., 11 (1973) 93.

25. GARVEY, R. G.; NELSON J. H. & RAGSDALE, R. O.; Coord Chem. Rev., 3 (1968)375.

26. KARAYANNIS, N. M.; SPECA, A. N.; CHASAN, P. E. & PYTLEWSKI, L. L.; Coord. Chem. Rev., 20 (1976) 37.

27. KATRISTZKY, M. A.; Quart. Rev. Chem. Soc., 76 (1954) 3527.

28. MATOS, J. R.; "Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 3-Picolina-N-Óxido (3-picNO)", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (1984).

29. JAFFÉ, H. H. & JONES, H. L.; Advanced Hetrocycl. Chem., 3 (1964) 209.

30. BLASSE, G.; Inorg. Chim. Acta, 129 ()1987) 115.

31. SHINDO, H.; Pharm. Bull., 4 (1956) 460.

32. CUNHA, M. C. F.; Compostos de Adição entre Isotiocianatos de Lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO), dissertação de mestrado, IQ-USP (1988) 9.

33. KIDA, S., QUAGLIANO, J. V., WALMSLEY, J. <sup>a</sup> & TYRRE, S. Y.; Spectrochim. Acta, 19 (1963) 189.

34. HERLOCKER, D. W.; DRAGO, R. S. & IMHOF-MEEK, V., Inorg. Chim., 5 (1966) 2009.

35. MELO, C. W.; "Preparação e Estudo dos Compostos entre Trifluoroacetatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III) e o Ligante Piridina-N-Óxido", dissertação de mestrado, IQ-USP (1992).

36. LIMA, F. J. S.; "Síntese, Caracterização e Estudo dos Compostos de Adição de Picratos de Lantanídeos (III) e Picrato de Ítrio (III) com a 2-Picolina-N-Óxido (2-picNO)", tese de doutorado, IQ-USP (1993). 37. MATOS, J. R.; "Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 3-Picolina-N-Óxido (3-picNO)", dissertação de mestrado (1984).

38. SILVA, E. M.; "Síntese e Caracterização de Complexos de Picratos de Lantanídeos (III) com a 4-Picolina-N-Óxido (4-picNO)", dissertação de mestrado, IQ-USP (1991).



### 3.1 Matérias Primas

#### 3.1.1 Sal Nitrato de Uranilo Hexaidratado

Este sal foi adquirido da Baker Analyzed Reagent e utilizado como tal.

### 3.1.2 Ligantes:

Os ligantes 2-picolina-N-óxido, 3-picolina-N-óxido e 4-picolina-N-óxido foram adquiridos da Aldrich e utilizados como tais. O ligante piridina-N-óxido foi sintetizado a partir da N-oxidação da piridina (Aldrich) em meio de ácido acético (Merck).

### 3.1.3 Reagentes

Os outros solventes empregados estão listados na Tabela 3.1 com sua respectiva procedência e utilidade neste trabalho.

### 3.2 Preparação dos Compostos

### 3.2.1 Preparação do Ligante Piridina-N-Óxido

A piridina-N-óxido foi obtida através da reação da piridina, na presença de ácido acético glacial, e peróxido de hidrogênio (solução aquosa 35%), conforme a reação apresentada na Figura 3.1.

Num béquer de 300 mL colocou-se 40 g de piridina em 300 mL de ácido acético glacial. Adicionou-se 50 mL de peróxido de hidrogênio (35%) e a mistura foi aquecida, em banho-maria a 70 – 80°C. após 3 horas, adicionou-se outros 35 mL de solução de peróxido de hidrogênio (ao todo 1,7 mols de peróxido) e a mistura foi mantida por mais de 9 horas na mesma temperatura.

A mistura foi transferida para um balão de fundo redondo e concentrada, à pressão reduzida até seu volume atingir, aproximadamente 100 mL; em seguida foi diluída com 100 mL de água, e novamente concentrada sob pressão reduzida.

Reagente	Utilização	Procedência
Etanol Absoluto	Obtenção do Complexo	Merck
Clorofórmio	Solvente na Síntese da pyO	Merck
Ácido Acético Glacial	Meio de Interação na Síntese da	Merck
	руО	
Peróxido de Hidrogênio	Oxidante na Síntese da pyO	Carlo Erba
Carbonato de Sódio	Secante na Síntese da pyO	Carlo Erba
Acetato de Sódio	Secante na Síntese da pyO	Carlo Erba
Cloreto de Cálcio	Secante na Síntese da pyO	Carlo Erba
Metanol	Teste de Solubilidade	Merck
Etanol	Teste de Solubilidade	Synth
Clorofórmio	Teste de Solubilidade	Merck
Acetona	Teste de Solubilidade	Merck
Acetonitrila	Teste de Solubilidade	Merck
Nitrometano	Teste de Solubilidade	Carlo Erba
Tetracloreto de	Teste de Solubilidade	Carlo Erba
Carbono		
N-hexano	Teste de Solubilidade	Aldrich
Benzeno	Teste de Solubilidade	Aldrich
Nitrobenzeno	Teste de Solubilidade	B. Herzog
Tolueno	Teste de Solubilidade	Merck
Dimetoxipropano	Teste de Solubilidade	Merck
Dimetilacetamida	Teste de Solubilidade	Merck
Dimetilformamida	Teste de Solubilidade	Merck

Tabela 3.1 – Outros Reagentes; Procedência e Utilização



Figura 3.1 – Reação de oxidação da piridina (1)



Figura 3.2 - Diagrama de preparação da piridina-N-óxido
O resíduo foi alcalinizado com carbonato de sódio, misturado a 250 mL clorofórmio e agitado vigorosamente. Após repouso, isolou-se o resíduo de carbonato de sódio e acetato de sódio por filtração. A solução obtida foi passada por um filtro contendo sulfato de sódio e o clorofórmio foi removido por destilação simples. A piridina-N-óxido obtida foi destilada entre 116 – 118°C a 2mmHg (1). O diagrama da Figura 3.2 ilustra as etapas envolvidas na síntese deste ligante.

### 3.2.2 Sínteses dos Complexos

Antes do início das sínteses, todos os ligantes foram submetidos à secagem em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro e submetidos à pressões reduzidas por meia hora, afim de diminuir a umidade dos ligantes..

Os complexos foram preparados através da reação entre o nitrato de uranilo hexaidratado com os respectivos ligantes em álcool etílico absoluto (proporção 1:2). A solução foi deixada em repouso por no mínimo 12 horas para cristalização. O sólido produzido foi submetido a secagem sob pressão reduzida e em seguida armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro e mantido sob pressão reduzida. O diagrama da Figura 3.3 mostra as etapas envolvidas na síntese.



Figura 3.3 – Diagrama de Síntese dos Complexos

# 3.3 Caracterização dos Complexos

Os complexos foram caracterizados conforme ilustrado no diagrama da Figura 3.4.



Figura 3.4 – Diagrama de Caracterização

# 3.3.1 Análise Elementar

O objetivo desta análise é definir a estequeometria dos complexos formados, a partir da determinação quantitativa dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio em cada composto.

Esta quantificação foi realizada por processo microanalítico, no qual foi utilizado o analisador de C, H e N da marca Pelkin Elmer, modelo 2400 do Laboratório de Microanálise da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

# 3.3.2 Testes de Solubilidade

Foram realizados testes de solubilidade para observar o comportamento dos compostos em diversos solventes com diferentes

constantes dielétricas. Os testes foram feitos qualitativamente a temperatura ambiente e com leve aquecimento, colocando-se pequenas quantidades da amostra em tubos de ensaio e adicionando-se os respectivos solventes ou caso não houvesse dissolução o tubo era levemente aquecido em banho Maria. Os solventes utilizados foram: água, metanol, etanol, clorofórmio, acetona, acetonitrila, nitrometano, tetracloreto de carbono, n-hexano, benzeno, nitrobenzeno, tolueno, dimetoxipropano, dimetilacetamida e dimetilformamida.

#### 3.3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do sal nitrato de uranilo hexaidratado ligantes e compostos de coordenação foram registrados utilizando-se um espectrômetro marca Nicolet, modelo MAGNA 550 na Oxiteno S/A Indústria e Comércio. Os espectros foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando a metodologia de pastilha, com aproximadamente 1% da amostra diluída em KBr, procedente da Merck com 99% de pureza. No caso dos ligantes líquidos, os espectros foram registrados espalhando um fino filme entre placas de KBr.

#### 3.3.5 Espectroscopia de Emissão na Região do Visível

Os espectros de emissão foram registrados a temperatura ambiente e a 77K, na região de 570 a 640 nm, usando-se um espectrofluorímetro marca Zeiss, modelo ZFM4, que apresenta dois monocromadores (excitação e emisssão) com resolução de aproximadamente 3Å. As amostras foram excitadas por uma lâmpada de xenônio de 150W, com radiação de 394 nm de comprimento de onda.

#### 3.3.6 Análise Térmica

#### 3.3.6.1 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Foram obtidas curvas TG/DTG do sal nitrato de uranilo hexaidratado, de cada um dos ligantes (pyO, 2-picNO, 3-picNO e 4-picNO) e de cada um dos respectivos complexos, empregando uma termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu, na faixa de temperatura entre 25 e 900°C, utilizando cadinho de platina com aproximadamente 6 mg de amostra sob atmosfera dinâmica de ar com vazão (50 mL/min) e razão de aquecimento 10°C/min. Antes dos ensaios fez-se a verificação do instrumento empregando-se uma amostra de oxalato de cálcio monoidratado conforme norma ASTM (E1582 – 93). A Figura 3.5 demonstra as curvas TG/DTG da amostra do padrão de oXalato de cálcio, confirmando que a termobalança estava adequada para os ensaios.



Figura 3.5 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar  $(50 \text{ mL.min}^{-1})$ e razão de aquecimento de  $10^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup> de uma amostra de CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

#### 3.3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas a partir da célula DSC-50 da marca Shimadzu na faixa de temperatura entre 25 e 600°C, utilizando cadinho de alumínio parcialmente fechado, com aproximadamente 2mg de amostra, atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL/min) e razão de aquecimento de 10°C/min. A célula DSC foi verificada antes dos ensaios no eixo de temperatura utilizando padrões de índio ( $T_{fusão} = 156,6^{\circ}C$ ) e zinco ( $T_{fusão} = 419,5^{\circ}C$ ) metálicos com pureza de 99,99%. Para o fluxo de calor empregou- se o  $\Delta H_{fusão}$  do índio metálico (28,7g<sup>-1</sup>). A Figura 3.6 mostra a curva DSC para o aquecimento e resfriamento da amostra de índio metálico obtida na célua DSC de fluxo de calor, os valores de temoperatura de fusão do índio e do zinco e valor do  $\Delta H_{fusão}$  do índio estão de acordo com o esperado. está de acordo com o esperado.



Figura 3.6 - Curva DSC de uma amostra de índio metálico, obtida na célula

DSC de fluxo de calor, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL.min<sup>-1</sup>) e razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>

# 3.3.7 Difração de Raios X (Método do Pó)

Foram registrados difratogramas de raios x (método do pó) dos quatro complexos formados, utilizando um difratômetro de raios x. modelo D5000 da Siemens, com radiação CuK $\alpha$  variando ângulo de 3 á 65°.

# 3.3.8 Referências Bibliográficas

1. OCHIAI, E.; J. Org. Chem., 189 (1953) 18.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Aspectos Gerais

Os complexos foram obtidos em meio alcoólico, pois a maioria dos complexos metálicos formados a partir de aminóxidos aromáticos se decompõe em presença de água (1).

Os complexos obtidos apresentaram-se como sólidos cristalinos com coloração amarelada e um pouco mais opaca do que o sal nitrato de uranilo hexaidratado, pouco higroscópicos e insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos. Esse resultado inviabilizou as medidas de condutância eletrolítica molar.

#### 4.2 Dados Analíticos e Estequeometria Sugerida

A determinação quantitativa de urânio foi feita a partir das curvas TG/DTG e seus detalhes serão discutidos posteriormente. A quantificação de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi obtida por análise elementar e os resultados estão listados na Tabela 4.1 juntamente com a porcentagem de urânio obtida por TG/DTG.

Os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com o calculado conforme a estequeometria, que foi sugerida  $UO_2(NO_3)_2.2L$ , onde L = pyO, 2-picNO, 3-picNO ou 4-picNO.

L	са	rbono	hidr	ogênio	nitro	ogênio	u	rânio
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
руО	20,54	20,65	1,71	1,82	9,56	9,40	42,61	41,80
2-picNO	23,54	22,58	2,31	2,06	9,22	9,36	35,60	35,64
3-picNO	23,54	23,83	2,31	2,51	9,22	8,51	35,30	35,64
4-picNO	23,54	23,75	2,31	2,35	9,22	8,93	29,61	29,70

Tabela 4.1 – Resultados analíticos	para o complexo	UO2(NO3)2.2L
------------------------------------	-----------------	--------------

# 4.3 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

#### 4.3.1 Introdução

A espectroscopia na região do infravermelho (IR), certamente, é uma das técnicas analíticas mais importantes disponíveis no mundo da química. Os espectrômetros no infravermelho estão disponíveis no mercado desde 1940. Nesta época, os instrumentos continham prismas que agiam como elementos dispersivos, mas em meados de 1950 foram introduzidas as redes de difração. Porém o avanço mais significativo foi à introdução da Transformada de Fourier (FT-IR), que melhorou consideravelmente a qualidade dos espectros obtidos (2). A radiação infravermelha corresponde a parte do espectro localizada entre as regiões do visível e microondas, isto é, entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. (3)

Esta técnica diz respeito aos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula; sendo que uma parte da radiação infravermelha incidente na molécula é absorvida para determinados comprimentos de onda. As várias vibrações que ocorrem ao mesmo tempo forma um espectro vibracional característico dos grupos funcionais contidos na molécula (4).

Os espectros de absorção na região do infravermelho podem ser utilizados para identificação de compostos puros ou para detectar e identificar impurezas. A maior parte dos compostos identificados por infravermelho são orgânicos, embora haja uma gama muito grande de compostos inorgânicos que podem ser identificados.

Para a identificação de um composto, compara-se seu espectro com uma série limitada de espectros de entidades que possuem características semelhantes à substância a ser analisada. Deve-se comparar a intensidade do pico, sua freqüência e largura das bandas com as características dos espectros das espécies que podem estar presentes no composto (5,6).

45

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho há muito tempo é utilizada no estudo estrutural de compostos de coordenação. Através da comparação dos espectros pode-se observar:

 Deslocamentos, desdobramentos ou surgimento de novas bandas relacionadas à coordenação do ligante e do tipo de átomo envolvido nesta interação;

• Coordenação ou não do ânion e alterações no seu modo de coordenação ao íon metálico central;

• Presença ou não de moléculas de água (7,8).

# 4.3.2 Características Espectroscópicas do Ânion Nitrato

Sabe-se por análise de difração de raios-x que o íon nitrato (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> coordena-se de três maneiras ao íon metálico central:

- Monodentada e simétrica;
- Bidentada e assimétrica, ou;
- Formando uma ponte bidentada.

É muito difícil diferenciar estas estruturas por espectroscopia vibracional, pois sua simetria é muito próxima ( $C_{2V}$  ou  $C_S$ ). Porém, a espectroscopia vibracional ainda é utilizada para distinguir ligantes mono de bidentados.

O grupo NO<sub>3</sub> monodentado exibe três estiramentos NO e sua simetria é  $C_{2V}$ , conforme listados na Tabela 4.2. Quando está presente como um quelato bidentado apresenta três bandas de absorção conforme listado na Tabela 4.3.

estiramento	Freqüência (cm <sup>-1</sup> )	Característica
ν <sub>5</sub>	1420	$v_a(NO_2)$
ν <sub>1</sub>	1305	v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )
ν <sub>2</sub>	1008	ν(NO)

Tabela 4.2 – Estiramentos do grupo NO<sub>3</sub> monodentado

# Tabela 4.3 – Estiramentos do grupo NO<sub>3</sub> bidentado

estiramento	Freqüência (cm <sup>-1</sup> )	Característica
ν <sub>1</sub>	1476.	v(NO)
ν <sub>5</sub>	1290	v <sub>a</sub> (NO <sub>2</sub> )
ν <sub>2</sub>	1025	v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )

A separação das duas bandas de alta freqüência é de 115 cm<sup>-1</sup> para o complexo monodentado e 186cm<sup>-1</sup> para o bidentado, mas existem complexos que possuem os dois tipos de coordenação. Em geral, a separação das duas bandas de alta freqüência é maior para a coordenação bidentada do que a monodentada, se os complexos forem similares.

Usa-se a combinação  $v_1 + v_4$  para o (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> livre que aparece na região entre 1800 – 1700 cm<sup>-1</sup>. O  $v_4$  (próximo à 700cm<sup>-1</sup>) divide-se em duas bandas de magnitude esperada: quando a coordenação é monodentada a separação entre estas bandas é entre 26 – 5 cm<sup>-1</sup>, mas se a coordenação for bidentada a separação será entre 66 – 20 cm<sup>-1</sup> (9).

# 4.3.3 Características Espectroscópicas do Sal

O espectro no infravermelho do sal  $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$  ilustrado na Figura 4.1 apresenta bandas características dos íons nitrato e uranilo (Tabela 4.4), assim como uma banda larga e forte na região entre 4000 –  $3000cm^{-1}$  confirmando a presença de moléculas de água de hidratação.

Tabela 4.4 – Freqüências apresentadas no espectro do sal nitrato de uranilo hexaidratado

atribuições	(6)	(7)	este trabalho
ν(NO)	1476	_	1533
ν <sub>a</sub> (NO <sub>2</sub> )	1290	—	1277
ν <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )	1025	—	1026
v <sub>a</sub> (UO)	931	965/942	951
v <sub>s</sub> (UO)	856	871	839

\*Todos os valores foram medidos em cm<sup>-1</sup>.





# 4.3.4 Características Espectroscópicas a respeito dos Aminóxidos Aromáticos

Os aminóxidos aromáticos são coordenados ao metal através do grupo N – O, e isto pode ser observado pelo deslocamento característico de várias bandas na região do infravermelho.

Nos complexos da piridina-N-óxido e seus derivados substituídos, geralmente a freqüência do estiramento N – O ( $\nu$ NO) é mais baixa do que no ligante livre (11 – 13).

A seguir são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho dos aminóxidos aromáticos utilizados neste trabalho (Figuras: 4.2, a 4.5), e em seguida, as respectivas tabelas (Tabela: 4.5 a 4.8), onde são realizadas comparações entre os valores experimentais obtidos neste trabalho e os dados retirados da literatura.

As bandas de maior interesse nesse trabalho são aquelas referentes a vNO e  $\delta$ NO, pois são as que sofrem deslocamentos quando da coordenação do ligante.



%Transmitância

Figura 4.2 – Espectro de absorção no infravermelho do ligante piridina-N-óxido (pyO)



%Transmitância .%

52



%Transmitância .%



atribuições	(14)	(11)	(15)	este trabalho
ν(NO)	1242	1243	1240	1236
β(CH)	1174/1069	1183/1078	1168	1174
respiração do anel	1016	1012	1012	1016
v (CH)	913/771	922/777	912/763	916/771
δ(NO <sub>2</sub> )	834	842	834	837

Tabela 4.5 – Freqüências apresentadas no espectro do ligante piridina-Nóxido (pyO)

\*Todos os valores foram medidos em cm<sup>-1</sup>.

# Tabela 4.6 – Freqüências apresentadas no espectro do ligante 2-picolina-Nóxido (2-picNO)

atribuições	(16)	(12,17)	(18)	este trabalho
ν(NO)	1242	1242	1253	1223
δ(NO <sub>2</sub> )	846	850	849	850
γ(CH)	768	757	771	773

\*Todos os valores foram medidos em cm<sup>-1</sup>.

# Tabela 4.7 -- Freqüências apresentadas no espectro do ligante 3-picolina-Nóxido (3-picNO)

atribuições	(6)	(7)	este trabalho
ν(NO)	1476	_	1533
v <sub>a</sub> (NO <sub>2</sub> )	1290	_	1277
v <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )	1025	—	1026
v <sub>a</sub> (UO)	931	965/942	951
v <sub>s</sub> (UO)	856	871	839

\*Todos os valores foram medidos em cm<sup>-1</sup>.

atribuições	(27)	(28)	(29)	este trabalho
ν(NO)	1252	1247	1260	1215
β(CH)	1189	1173	1235	1182
δ(NO <sub>2</sub> )	857	855	855	854
ν (CH)	758	828	830	833

Tabela 4.8 – Freqüências apresentadas no espectro do ligante 4-picolina-Nóxido (4-picNO)

\*Todos os valores foram medidos em cm<sup>-1</sup>.

# 4.3.5 – Características Espectroscópicas dos Complexos Formados

Foram realizadas comparações qualitativas entre os espectros dos complexos formados, do sal e dos ligantes livres. Nas figuras 4.7 a 4.10, estão representadas a sobreposição dos espectros dos quatro complexos formados e em seguida (Tabela 4.9) estão descritas as principais bandas atribuídas

BIBLIOTEGA INSTITUTO DE QUÍMICA Universitado de São Paulo









# BIBLICTECA INSTITUTO DE QUÍMICA Universidade de São Paulo

atribuições	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . (pyO) <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . (2-picNO) <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . (3-picNO) <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . (4-picNO) <sub>2</sub>
v(NO)	1527	1522	1543	1529
	1473	1497		1495
$\nu_a(NO_2)$	1288	1277	1282	1288
			1263	
$v_{s}(NO_{2})$	1034	1032	1034	1034
v <sub>a</sub> (UO <sub>2</sub> )	939	920	945	922
	922		918	
δ(NO <sub>2</sub> )	839	850	802	856
γ(CH)	768	775	-	773
deformação	671	-	677	
do anel	571		582	

# Tabela 4.9 - Comparação entre os espectros dos quatro complexos obtidos

\*Valores atribuídos em cm<sup>-1</sup>

As bandas referentes ao íon nitrato mostram que os complexos apresentam simetria  $C_{2V}$  e coordenação bidentada, além de apresentarem deslocamentos quando comparados aos ligantes livres, ao sal e aos respectivos complexos, o que sugere que a coordenação ocorre através do grupo NO (30 – 32).

	Ligante Livre	Complexo
Piridina-N-óxido	1236	1288
2-Picolina-N-Óxido	1223	1277
3-Picolina-N-Óxido	1272/1264	1282
4-Picolina-N-Óxido	1215	1288

Tabela 4.10 – Comparação das freqüências da banda vNO em relação ao sal, aos ligantes livres e aos complexos

\*Os dados dos ligantes livres pertencem à referência 5 e todos os valores foram medidos em cm<sup>-1</sup>.

# 4.4 Espectroscopia de Emissão na Região do Visível

# 4.4.1 Introdução

Quando alguns metais são expostos à chama aparecem fortes características. Este processo é útil para análise qualitativa destes elementos. Caso a luz de uma destas chamas atravesse um espectroscópio, aparecerão várias linhas com cores características, e cada radiação corresponderá a um comprimento de onda definido, que lhe atribui uma posição fixa no espectro. Os principais métodos de excitação são a centelha elétrica e o arco elétrico (33).

As análises quantitativas realizadas através de um espectroscópio baseiam-se na relação entre a potencia de radiação emitida de determinado comprimento de onda e a quantidade do referido elemento na amostra. A potência radiante é influenciada por diversas variáveis, incluindo a temperatura do arco excitante e seu tamanho, forma e material dos eletrodos, portanto os procedimentos devem ser padronizados e os espectros desconhecidos devem ser analisados comparando-os com os espectros de padrões preparados nas mesmas condições do aparelho.

A espectroscopia de emissão possui um lugar de destaque na instrumentação fotoelétrica de leitura direta e na fotometria de chama. Os instrumentos fotográficos mais atuais são pequenos e seu objetivo é uma análise qualitativa, que precede a análise quantitativa da amostra (5).

# 4.4.2 Tipos de Espectros

Existem três tipos de espectros:

- espectros contínuos;
- espectros de bandas;
- espectros de raias.

Os espectros contínuos são emitidos por sólidos incandescentes e não tem linhas nitidamente definidas, enquanto que os espectros de bandas são formados por linhas que se aproximam umas das outras a medida em que se aproximam de um limite (a cabeça da banda), são formados quando as moléculas são excitadas. Os espectros de raias (linhas) são formados por linhas bem definidas, espaçadas e sem localização regular. São característicos de átomos ou íons excitados e que emitem luz com comprimentos de onda definidos (33).

#### 4.4.3 Excitação das Amostras

Segundo a teoria quântica, cada átomo ou íon possuem estado de energia definidos que podem armazenar vários elétrons. Quando o átomo se encontra no estado fundamental, os elétrons possuem energia mais baixa, com o fornecimento de energia (excitação) seja esta elétrica ou térmica, é possível promover um ou mais elétrons para um nível de energia mais elevado e mais afastado do núcleo. Os elétrons excitados tendem a retornar para o estado fundamental e neste retorno emitem um quantum de radiação. Como os níveis de energia são definidos e apenas algumas modificações destes estados são possíveis, o espectro de emissão possui um número limitado de comprimentos de onda. Quanto maior a energia fornecida, mais excitado estarão os elétrons e portanto maior será possível obter um maior número de linhas espectrais. A intensidade de uma linha espectral depende da quantidade de estados de transição dos elétrons excitados (33).

#### 4.4.4 Métodos de Excitação

Existem várias formas de se obter espectros de emissão. Para substancias gasosas, por exemplo, a excitação ocorre facilmente quando se passa uma descarga elétrica de alta voltagem através da amostra contida em um tubo de vidro.Enquanto que nas amostras sólidas, são necessários

63

processos mais complexos, mas normalmente, se passa uma forte descarga (centelha) elétrica entre duas porções da amostra ou entre a amostra e um contra-eletrodo que não contém os elementos a serem determinados. Se a amostra for pó ou estiver em solução, torna-se possível colocá-la em um depósito perfurado na extremidade de um eletrodo de grafita, que por sua vez é ligado ao eletrodo inferior (geralmente positivo).

O eletrodo superior pode ser uma haste de grafita, pois esta é altamente refrataria, é um bom condutor elétrico e não origina linhas espectrais próprias.

O arco de corrente contínua (c. c.) é um método mais sensível de excitação, e seu principal uso é na análise qualitativa de metais. Uma corrente de cinco a quinze ampéres, a 220V escoa de um arco em série com um resistor variável (10 a 40 $\Omega$ ). É possível que se obtenha corrente através de um gerador.

A grande desvantagem deste método é sua amostragem desigual pois a descarga localiza-se em "pontos quentes" na superfície do eletrodo. Mas isso pode ser corrigido num arco de corrente alternada (c. a.), onde a descarga é interrompida cerca de 120 vezes por segundo, porém é necessária uma fonte de 1000 a 5000V e de 1 a 5A. O fluxo da corrente é controlado por um indutor ou resistor variável. Este arco é muito útil para analisar resíduos em soluções previamente evaporadas na superfície do eletrodo (5).

#### 4.4.5 Vantagens da Técnica

- O procedimento é especifico para o elemento a ser determinado;
- O método é rápido.
- O resultado pode ser permanentemente registrado em uma chapa fotográfica.
- Pode se determinar pequenas concentrações do elemento ou até mesmo traços (33)

# 4.4.6 Desvantagens da Técnica

- Para análise qualitativa é necessária a presença e de espectros padrões para que seja realizada uma comparação entre eles;
- É um método de pouca exatidão e pouca precisão (33).

# 4.4.7 Considerações sobre os Espectros dos Compostos de Coordenação

Os espectros de emissão foram registrados em  $\lambda$  = 350 nm a 77K e a temperatura ambiente , e estão representados nas Figuras 4.10 a 4. 17. Os espectros de todos os complexos consistem numa série de quatro bandas vibronicamente estruturadas, apresentando luminescência em ambas as situações, sendo que em 77K as bandas são mais finas e mais definidas e á temperatura ambiente são mais largas e portanto não há definição de seus desdobramentos. Na Tabela 4.11 é realizada uma comparação entre as bandas dos espectros dos quatro compostos de coordenação à 77K e à 289K.

Complexo	Temperatura		λ (ι	nm)	
$UO_2(NO_3)_2.(pyO)_2$	77K	495	510	533	558
	298K	492	514	535	562
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .(2-	77K	490	512	538	561
picNO) <sub>2</sub>	298K	495	517	538	565
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .(3-	77K	492	515	537	560
picNO) <sub>2</sub>	298K	492	515	537	565
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .(4-	77K	495	512	537	560
picNO) <sub>2</sub>	298K	495	512	537	560

Tabela 4.11 - Bandas presentes nos espectros de emissão









#### 4.5 Análise Térmica

#### 4.5.1 Introdução

Análise Térmica é o grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (34 - 37).

Os primeiros estudos realizados em aquecimento de materiais datam de 800 a. C., enquanto que a fabricação do vidro data de 3400 a. C., época das discussões filosóficas entre os alquimistas, que trabalhavam como elementos como fogo, a terra, a água e o ar e sua relação com os minerais (aproximadamente 1500 d. C.), seguidos pelo desenvolvimento da termometria e da calorimetria. Porém foi apenas no século XIX que surgiu o interesse pelo aquecimento controlado de materiais.

A criação da Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTA) em Aberdeen (1965) foi o que disponibilizou equipamentos, provocando um grande avanço nos estudos térmicos e suas aplicações.

As discussões do ICTA levaram a conclusão de que a análise térmica poderia ser um bom método de análise química e que o método é baseado em três elementos: amostra, reagente e sinal; considerando o calor um reagente.

Também foi sugerido que a definição de análise térmica fosse extendida para permitir o aquecimento rápido da amostra a elevadas temperaturas, seguido de medidas de suas propriedades em condições de tempo e temperaturas controladas.

Todos os instrumentos de análise térmica possuem vários fatores em comum, e existe uma variedade de técnicas de acordo com as várias propriedades físicas que podem se medidas. As medidas resultam numa curva que relata os eventos térmicos da amostra (34).

70

Neste trabalho serão utilizadas duas técnicas de análise térmica: termogravimetria (TG)/termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (35).

### 4.5.2 Termogravimetria (TG)

Nesta técnica a variação da massa da substância é medida, enquanto a amostra é submetida a um aquecimento ou resfriamento num programa controlado de temperatura e numa atmosfera pré-estabelecida (35,37).

Os ensaios de termogravimetria são realizados através de um instrumento chamado termobalança, que permite a pesagem continua de uma amostra em função da temperatura quando esta é aquecida ou resfriada (38 - 40).

Durante o processo são registradas curvas de perda ou ganho de massa em função da temperatura e/ou tempo (37). Nestas curvas podese observar degraus em relação ao eixo de ordenadas, que correspondem 'as variações de massas sofridas pela amostra. Os patamares indicam que as espécies presentes naquela faixa de temperatura são termicamente estáveis (41), e os diferentes patamares representam as distintas etapas de decomposição da amostra.

# 4.5.3 Termogravimetria Derivada (DTG)

Na DTG, a curva é registrada a partir da curva TG e corresponde a derivada primeira da curva termogravimétrica em função da temperatura (35). A derivada primeira é uma relação entre as derivadas da massa e do tempo ou da temperatura. Desta maneira, os patamares são substituídos por picos que delimitam as áreas correspondentes às mudanças de massa ocorridas na amostra (38).
### 4.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica baseia-se em medir as mudanças energéticas de uma substância. A palavra diferencial enfatiza que as medidas envolvem tanto a amostra como a referência (34 – 37).

Existem dois métodos de medidas utilizados em Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC com compensação de potencia (equipamento desenvolvido pela Perkin Elmer) e DSC com fluxo de calor (desenvolvido por outras empresas).

No DSC com compensação de potencia, tanto a amostra como a referência são submetidas a aquecimento ou resfriamento isoladamente em compartimentos separados, portanto é possível mantê-las em condições isotérmicas. Desta forma, se a amostra sofrer alterações de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico, haverá uma variação na potencia de entrada do forno correspondente, anulando assim esta diferença, isto é, haverá um balanço nulo de temperatura.

No DSC com fluxo de calor, a amostra e a referência são colocados em cadinhos com dimensões semelhantes, localizados sobre um disco termoelétricos e aquecidos por apenas uma fonte de calor. Assim, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência entre a junção dos dois termopares (41).

A grande diferença nos dois modos de DSC consiste na apresentação dos resultados. No DSC com compensação de potência foi adotada a convenção da termodinâmica, em que um evento endotérmico ( $\Delta$ H>0) é caracterizado por um pico ascendente na curva DSC, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva DSC por um pico descendente.

A partir dos ensaios de DSC é possível detectar fenômenos físicos e químicos através da obtenção de curvas termoanalíticas. Os principais fenômenos físicos que podem ser observados são: transição cristalina, fusão, vaporização, sublimação, adsorção, dessorção, absorção,

72

transição ponto Curie, transição cristal-líquido, transição vítrea e capacidade calorífica.

Dentre os fenômenos químicos podem-se destacar: quimiossorção, dessolvatação, desidratação, decomposição, degradação oxidativa, oxidação em atmosfera gasosa, reações óxido-redução, reações em estado sólido, polimerização, pré-cura e reações catalíticas, entre outros.

As curvas termoanalíticas são obtidas através de determinadas condições experimentais, dentre as quais pode-se destacar: a programação de temperatura, o tipo de cápsula térmica, a massa de amostra, a atmosfera dinâmica e a vazão de gás, a razão de aquecimento. Essas condições devem ser efetuadas de forma criteriosa e mantidas ao longo de todo experimento, a partir do momento em que sejam adotadas como padrão. A validação do método proporciona alto grau de confiança e segurança no método analítico e na qualidade dos resultados, além de reduzir a probabilidade de falhas e necessidade de repetições de análise (46)

### 4.5.5 Aplicações na Química dos Compostos de Coordenação

Na Química de Coordenação as técnicas TG/DTG fornecem dados relativos à estabilidade térmica dos compostos analisados, bem como de sua decomposição térmica, dados estes que associados a outras técnicas como análise elementar permitem definir a estequeometria dos complexos e/ou suas fórmulas mínimas. Os dados obtidos no DSC complementam a interpretação das informações obtidas através da decomposição térmica das espécies submetidas ao processo (41).

### 4.5.6 Curvas TG/DTG E DSC do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

A Figura 4.10 ilustra as curvas TG/DTG e DSC da amostra de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. O material foi aquecido até aproximadamente 800°C e apresentou decomposição em seis etapas distintas de decomposição térmica, das quais as quatro primeiras correspondem a perda de moléculas

de água. Na quinta etapa, para o sal anidro, ocorre decomposição térmica dos íons nitrato e o produto final (obtido na sexta etapa) é o óxido de urânio (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Os resultados do DSC concordam com aqueles extraídos das curvas TG/DTG. Pode-se observar que as seis moléculas de água são eliminadas em quatro etapas distintas, conforme representado na tabela 4.12.



 $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ 

Equações das Reações de Decomposição Térmica		Perdas de	
		Massa	
	%Calc.	%Exp.	
$UO_2(NO_3)_2.6H_2O \longrightarrow UO_2(NO_3)_2.6H_2O +$	7,74	7,18	
2H <sub>2</sub> O			
$UO_2(NO_3)_2.4H_2O \longrightarrow UO_2(NO_3)_2.3H_2O +$	3,89	3,59	
1H <sub>2</sub> O			
$UO_2(NO_3)_2.3H_2O \longrightarrow UO_2(NO_3)_2.1,5H_2O +$	5,37	5,38	
1,5H <sub>2</sub> O			
$UO_2(NO_3)_2.1,5H_2O \longrightarrow UO_2(NO_3)_2 +$	5,12	5,38	
1,5H <sub>2</sub> O			
$UO_2(NO_3)_2 \longrightarrow UO_3 + N_2O_5$	21,51	21,51	
$3UO_3 \longrightarrow U_3O_8 + 1/2O_2$	1,06	1,06	

Tabela 4.12 – Equação de reação de decomposição térmica do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6.H<sub>2</sub>O e suas respectivas perdas de massa.

### 4.5.7 Curvas TG/DTG E DSC do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(pyO)<sub>2</sub>

As curvas TG/DTG e DSC do complexo  $UO_2(NO_3)_2.(pyO)_2$ estão ilustradas na Figura 4.15 As curvas TG/DTG não mostram perda de massa até ~210°C. A curva DSC foi registrada em atmosfera dinâmica de nitrogênio e mostra um evento exotérmico ( $T_{pico} = 227,8°C$ ) seguido de um endotérmico, evideciando por um pico fino ( $T_{pico} = 263,4°C$ ). Esse primeiro evento exotérmico corresponde ao início da decomposição térmica do complexo, que logo em seguida funde (evento endotérmico). Com a fusão do complexo, ocorre uma acentuada perda de massa (42,61%) que é, provavelmente, devido à decomposição térmica e/ou volatilização do ligante e decomposição térmica do  $UO_2(NO_3)_2$ , evidenciada por uma seqüência de picos exotérmicos. Os cálculos de variação de massa indicam que na temperatura de ~500°C já ocorreu a completa decomposição térmica do complexo com a formação de  $UO_3$ , que corresponde a uma perda de massa de 48,28%, apesar da perda de massa esperada ser 48,96%. Essa pequena diferença pode ser atribuída a uma mistura de UO<sub>3</sub> e material cabonáceo formado durante a etapa de decomposição térmica do complexo. Acima de 500°C ainda se observa uma pequena perda de massa que pode ser atribuído a transformação UO<sub>3</sub> a U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $\Delta m = 0.98\%$ ), estequeométricamente espera-se uma perda de massa 0.91%. A Tabela 4.13 lista as possíveis equações de decomposição e valores de perdas de massa.



Figura 4.15 - Curvas TG/DTG e DSC obtidas a  $10^{\circ}$ C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e N<sub>2</sub> do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2(pyO)

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(pyO)<sub>2</sub> e as respectivas perdas de massa. Etapa Equações de Reação Massa Exp. Calc.

Tabela 4.13 – Equação de reação de decomposição térmica do comple	xo de
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .(pyO) <sub>2</sub> e as respectivas perdas de massa.	

Etapa	Equações de Reação	Massa	
		Exp.	Calc.
1	$UO_2(NO_3)_2.2pyO \longrightarrow (UO_2)_2^{\circ}(NO_3)_2 + Voláteis$	42,61	41,80
2	$(UO_2)_2O(NO_3)_2 \longrightarrow 2UO_3 + Voláteis$	9,18	9,24
3	$3UO_3 \longrightarrow U_3O_8 + 1/2O_2$	0,98	0,91

INSTITUTO DE QUÍMICA Chiversidade de São Paulo

### 4.5.8 Curvas TG/DTG E DSC do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(2-picNO)<sub>2</sub>

As curvas TG/DTG e DSC do complexo  $UO_2(NO_3)_2.(2-picNO)_2$ estão ilustradas na Figura 4.16. As curvas TG/DTG não mostram perda de massa até 160°C, porém a curva DSC mostra dois eventos endotérmicos  $(T_{picos} = 128 \text{ e } 158^{\circ}\text{C})$  e um exotérmico  $(T_{pico} = 128^{\circ}\text{C})$ . O evento observado em 128°C, provavelmente, seja devido a uma transição de fase e aquele a 158°C pode ser atribuído a fusão do complexo que em seguida se decompõe de forma exotérmica  $(T_{pico} = 250,6^{\circ}\text{C})$ . Esse evento exotérmico envolve a decomposição térmica do ligante 2-picNO. Os cálculos de variação de massa indicam que na temperatura de ~300°C todo o ligante foi decomposto e que a partir dessa temperatura inicia-se a decomposição térmica do sal  $UO_2(NO_3)_2$ . Os dados de perda de massa indicam que o produto final é  $U_3O_8$ , conforme o esperado. Na Tabela 4.14 são listadas as possíveis equações de decomposição e os valores de perdas de massa.

Tabela 4.14 – Equação de reação de decomposição térmica do complexo de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(2-picNO)<sub>2</sub> e as respectivas perdas de massa.

		Perdas de	
Etapa	Equação de Reação	Massa	
		Exp.	Calc.
1	$UO_2(NO_3)_2.2(2-picNO) \longrightarrow UO_2(NO_3)_2 + Voláteis$	35,60	35,64
2	$3 UO_2(NO_3)_2 \longrightarrow \langle N_2O_5 \rangle + 1/2 O_2 + U_3O_8$	18,28	18,52



Figura 4.16 - Curvas TG/DTG e DSC obtidas a  $10^{\circ}$ C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e N<sub>2</sub> do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (2-picNO)<sub>2</sub>

### 4.5.8 Curvas TG/DTG E DSC do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(3-picNO)<sub>2</sub>

As curvas TG/DTG e DSC do complexo  $UO_2(NO_3)_2.(3-picNO)_2$ estão listadas na Figura 4.17. As curvas TG/DTG não mostram perda de massa até ~205°C. A curva DSC mostra um evento endotérmico, evideciando por um pico fino ( $T_{pico} = 215,4^{\circ}C$ ), que pode ser atribuído a fusão do complexo. Com a fusão inicia-se a perda de massa que é devido a decomposição térmica do ligante, que ocorre de forma exotérmica ( $T_{pico} =$ 287,3°C). Os cálculos de variação de massa indicam que na temperatura de ~300°C todo o ligante foi decomposto e que a partir dessa temperatura inicia-se a decomposição térmica do sal  $UO_2(NO_3)_2$ . Os dados de perda de massa indicam que o produto final é  $U_3O_8$  conforme o esperado.:

A Tabela 4.15 lista as possíveis equações de decomposição térmica e os valores de perda de massa.

	Equações de Reação	Perdas de	
Etapas		Massa	
		Exp.	Calc.
1	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2(3-picNO) → UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + <u>Voláteis</u>	35,30	35,64
2	$3 UO_2(NO_3)_2 \longrightarrow \langle N_2O_5 \rangle + 1/2 O_2 + U_3O_8$	19,20	18,52

Tabela 4.15 – Equação de reação de decomposição térmica do complexo de  $UO_2(NO_3)_2.(3-picNO)_2$  e as respectivas perdas de massa.



Figura 4.17 - Curvas TG/DTG e DSC obtidas a  $10^{\circ}$ C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e N<sub>2</sub> do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (3-picNO)<sub>2</sub>

### 4.5.9 Curvas TG/DTG E DSC do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(4-picNO)<sub>2</sub>

As curvas TG/DTG do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(4-picNO)<sub>2</sub> estão ilustradas na Figura 4.18. As curvas TG/DTG não mostram perda de massa até ~205°C. A curva DSC mostra um evento endotérmico, evidenciando por

um pico fino ( $T_{pico} = 219,3^{\circ}C$ ), que pode ser atribuido a fusão do complexo. Com a fusão inicia-se a perda de massa que é devido a decomposição térmica do ligante, que ocorre de forma exotérmica ( $T_{pico} = 269,3^{\circ}C$ ). Os cálculos de variação de massa indicam que na temperatura de ~300°C 5/3 do ligante foi decomposto e que a partir dessa temperatura ocorre a decomposição térmica da espécie UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.1/3(4-picNO). Os dados de perda de massa indicam que o produto final é U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, conforme apresentado na Tabela 4.16, que lista as possíveis equações de decomposição térmica e valores de perda de massa.



Figura 4.18 - Curvas TG/DTG e DSC obtidas a  $10^{\circ}$ C min<sup>-1</sup> e, respectivamente, sob atmosferas dinâmicas de ar e N<sub>2</sub> do complexo UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2(4-picNO)

A decomposição deste complexo ocorre em duas etapas, sendo a primeira referente a perda do ligante e algumas substâncias voláteis, cuja porcentagem calculada para perda é de 35,64 e o valor experimental é 35,60. Já na segunda etapa as respectivas porcentagens são 45,85 (calculada) e 45,42 (experimental). As etapas de decomposição são:

### BIDLIOTECA INSTITUTODEQUÍMICA Universidade de São Paulo

Tabela 4.15 – Equação de reação de decomposição térmica do complexo de  $UO_2(NO_3)_2.(3-picNO)_2$  e as respectivas perdas de massa.

		Perda de Massa	
Etapa	Equações de Reação		
		Exp.	Calç.
1	$UO_2(NO_3)_2.2(4-picNO) \longrightarrow UO_2(NO_3)_2.1/3(4-picNO)$	29,61	29,70
	+ <u>Voláteis</u>		
2	$3 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2.1/3(4\text{-picNO}) \longrightarrow \text{Voláteis} + <\text{N}_2\text{O}_5 >$	24,97	24,46
	$+ I/2 O_2 + U_3 O_8$		

# 4.5.10 Comparação entre as curvas TG/DTG e DSC do sal e dos compostos de coordenação

As curvas TG/DTG, ilustradas na Figura 4.19 evidenciam que o complexo formado com o ligante pyO é o mais estável ( $T_{pico}$  da DTG da primeira etapa de decomposição térmica ~308°C) enquanto aquele com o ligante 2-picNO é menos estável ( $T_{pico}$  da DTG da primeira etapa de decomposição térmica ~255°C). Pode-se dizer que a introdução do grupo CH<sub>3</sub> ao anel aromático provoca uma diminuição na estabilidade do complexo formado com UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Também fica bem evidenciado que a posição desse grupo no anel aromático conduz a uma diferença na estabilidade das espécies. O grupo CH<sub>3</sub> na posição 2 impõe uma dificuldade de coordenação ao ligante 2-picNO, devido ao impedimento estérico, visto que a coordenação ocorre através o átomo de oxigênio do grupo NO. Os resultados de TG/DTG permitem inferir a seguinte ordem de estabilidade para os complexos::

 $UO_2(NO_3)_2.(pyO)_2 > UO_2(NO_3)_2.(3-picNO)_2 > UO_2(NO_3)_2.(4-picNO)_2 > UO_2(NO_3)_2.(2-picNO)_2.$ 



Figura 4.19 – Sobreposição das curvas TG e DTG obtidas a  $10^{\circ}$ C min<sup>-1</sup> e sob atmosfera dinâmica de ar dos complexos UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2L e do sal UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

### 4.6 Difração de Raios X (Método do Pó)

### 4.6.1 Introdução

Os raios-x são radiações eletromagnéticas transversais como a luz visível, mas em curtos comprimentos de onda. A variação dos comprimentos de onda correspondentes aos raios-x é mal definida, mas estende-se desde a região ultravioleta a dos raios gama, porém em cristalografia os comprimentos de onda mais utilizados variam entre 0,5 e 2,5Å (43).

Foram descobertos me 1895 por Wilheim Conrad Roentgen, quando observava a eletricidade em um tubo de Crookes (42,43). Nas proximidades do tubo onde Roentgen observava a eletricidade havia um tubo de vácuo e próximo a este, havia uma tela coberta com platinocianeto de bário, sobre o qual havia uma luminosidade projetada (resultante da fluorescência do material). Ele girou a tela e a face sem o material fluorescente ficou de frente para o tubo de Crookes, a fluorescência permaneceu e quando colocou sua mão na frente do tubo, viu seus ossos projetados na tela (44).

#### 4.6.2 Produção dos Raios-X

Os raios-x são produzidos quando elétrons são acelerados em direção ao seu alvo metálico. O choque do feixe de elétrons (catodo) com o alvo (anodo) produz dois tipos de raios-x: o espectro continuo, que é o resultado da desaceleração do elétron durante a penetração no anodo e o raio-x característico do material do anodo. Portanto cada espectro de raios-x é a superposição de um espectro continuo de uma série de linhas espectrais características do anodo.

O espectro continuo é uma curva de contagens por segundo vs comprimento de onda do raio-x. Um fóton de radiação (com freqüência f) transporta energia

Eq. 4.1 
$$hc = \frac{hc}{\lambda}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação. Logo o raio-x emitido deverá ter energia máxima igual a do elétron incidente, portanto o espectro continuo pé liberado por este valor (44). A Figura 4.20 ilustra os espectros contínuos em função do potencial acelerador



Figura 4.20 – Espectros contínuos em função do potencial acelerador (44)

## 4.6.3 Difração de Raios X (Método do Pó dos Compostos de Coordenação

Em Química de Coordenação a difração de raios x pelo método do pó é muito útil para identificar a cristalinidade dos compostos além de compará-los. Na Figura 4.21 há um difratograma dos quatro complexos, observa-se que todos são sólidos policristalinos pois são capazes de difratar os raios x, além disso há quatro séries isomorfas distintas, pois nenhum dos difratogramas é idêntico a outro apesar dos complexos serem muito parecidos.





### 4.7 Testes de Solubilidade

Foram realizados testes qualitativos de solubilidade, pois o objetivo era selecionar o melhor solvente para posteriores medidas de condutância eletrolítica.

Os solventes utilizados foram: metanol, etanol, clorofórmio, acetona, acetonitrila, nitrometano, tetracloreto de carbono, n-hexano, benzeno, nitrobenzeno,, tolueno, dimetoxipropano, dimetilacetamida e dimetilformamida.

Em todos os testes foi colocada uma pequena quantidade de amostra no tubo de ensaio, e em seguida o solvente foi pipetado. Depois da tentativa de solubilizar os complexos à temperatura ambiente, estes foram submetidos ao aquecimento.

Visto que todos os compostos de coordenação foram solúveis apenas em dimetilformamida, as medidas de condutância não puderam ser

realizadas, pois o solvente é coordenante e acarreta competição entre moléculas de ligante, resultando em uma alteração estrutural indesejada.

### 4.9 Referências Bibliográficas

1. BOMBIERI, G.; Inorg. Chim. Acta, 139 (1978) 21.

2. STUART, B., GEORGE, B. and MCLINTYRE, P.; Modern Infrared Spectroscopy, Analytical Chemistry by Open Learning, John Wiley & Sons, Chichester (1998).

3. SILVESTEIN, R. M.; BASSKLER, G,C. & MORRIL, C. T.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Guanabara Koogan, 5ªed.(1994).

4. WILLARD, H., MERRITT, L. & DEAN, J.; Análise Instrumental, Fundação Calouste Bulbenkian, 2ªed., Lisboa (1974).

5. EWING, G. W.; Métodos Instrumentais de Análise Química, v.1, Edgard Blucher, São Paulo (2001).

6. VOGEL, A., JEFFERY, G. H., BASSET, J., MENDHAN, M. & DENNEY, R.C.; Análise Química Quantitativa, Livros Técnicos e Científicos Ltda (1989).

7. GARVEY, R., G., NELSON, J. H. & RAGSDALE, R. O.; Coord. Chem. Rev., 3 (1968) 375.

8. SILVA, E. M.; Síntese e Caracterização de Complexos de Picratos de Lantanídeos (III) com a 4-picolina-N-óxido (4-picNO), Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1991).

9. NAKAMOTO, K.; Infrared Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4<sup>a</sup>ed., John Wiley & Sons, New York (1986).

10. OHWADA, K.; Spectrochim. Acta, 35A (1979) 1283 - 1288.

11. KABIUTI, Y; KIDA, S; QUAGLIANO, J. V.; Spectrochim. Acta, 19 (1963) 201.

12. KARAYANNIS, N. M., PYTLEWSKI, L. L. & MIKULSKI, M. C.; Coord. Chem. Rev., 11 (1973) 93.

13. KIDA, S., QUAGLIANO, J. V.; WALMESLEY, J. A. & TYRRE, S. Y.; Spectrochim. Acta, 19 (1963) 189.

14. MELO, W. C; Preparação e Estudo dos Compostos entre Trifluoroacetatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III) e o Ligante Piridina-N-Óxido (pyO), Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1992).

15. MATOS, J. R.; Estudo Comparativo dos Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e Aminóxidos Aromáticos como Ligantes, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1989).

16. MELO, D. M. A.; Compostos de Adição entre Trifluorometanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 2-Picolina-N-Óxido, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1982).

17. BRITO, H. F.; Compostos de Adição entre Trifluoroacetatos de Lantanídeos e a 2-Picolina-N-Óxido (2-picNO), Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1984).

18. LIMA, F. J. S.; Síntese Caracterização e Estudo de Compostos de Adição de Picratos de Lantanídeos (III) e Picrato de Ítrio (III) com a 2-Picolina-N-Óxido (2-picNO), Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1993).

19. MATOS, J. R.; Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 3-Picolina-N-Óxido, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

20. DE GIOVANI, W. F.; Compostos de Adição entre Hexafluorofosfatos de Ítrio e Lantanídeos (III) e a 3-Picolina-N-Óxido, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1977).

21. KATRISTZKY, M. A.; BEARD, J. A. T. & COATS, N. A.; N-Oxides and Related Compounds. Part XVI. Infrared Spectra of 3-Substitued Pyridine-N-Oxide, J. Chem. Soc., 3680 (1959).

22. RAMAKRISHNAN, L. & SOUDARARAJAN, S; Complexes of Lanthanides lodides with 3-Methylpyridine-1-Oxides, Can. J. Chem., 54 (1976) 3169.

23. SIVAPULLAIAH, P. V. @ SOUDARARAJAN, S.; 3-Picoline-N-Oxide Complexes of Rare-Earth Bromides, Monatsh. Chem., 107 (1976) 871.

24. VICENTINI, G. & DE GIOVANI, W. F., J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 1448.

25. ZINNER, L. B. & MATOS, J. R., Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, 1, Química das Terras Raras, 104 (1983).

26. CUNHA, M. C. F.; Compostos de Adição entre Isotiocianatos de Lantanídeos (III) e a 3-Picolina-N-Óxido (3-picNO), Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1988).

27. SILVA, E. M.; Síntese e Caracterização de Complexos de Picratos de Lantanídeos (III) com a 4-Picolina-N-Óxido (4-picNO), Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1991).

28. KATRITZKY, A. R.& GARDNER, J. N.; J. Chem. Soc. (1958) 2192.

29. HARRISON, C. H. & WATSON, N. H.; J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1950) 2255.

30. ALMEIDA, K. S., MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C., VICENTINI, G., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; J. Solid State Chem., 171(2003)230.

31. UMEDA, K., ISOLANI, P. C., VICENTINI, G.; Anais Assoc. Brás. Quim., 48, 1 (1999) 60.

32. KUMAR DAS, V. G., KEONG, Y. C., WENG, WEI, C. & MAK, T. C. W.; J. Organomet. Chem., 311(1986) 289.

33. VOGEL, A.; Análise Química Quantitativa, 5ªed., Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro (1989).

34. BROWN, M E.; Introduction to Thermal Analysis: Techniques a nd Applications, Chapman and Hall, London (1988).

35. IONASHIRO, M. & GIOLITO, I; Cerâmica, 26 (1980) 17 – 24.

36. GIOLITO, I. & IOSHIRO, M.; Cerâmica, 26 (1980) 163 – 164.

37.CHAERSLEY, E. L. & WARRINGTON, S. B.; Thermal Analysis – Techniques & Applications, The Royal Society opf Chemistry (1992).

38. WENDLAND, W.; Themal Analysis, 3<sup>nd</sup>ed., John Wiley & Sons, New York (1986).

39. WIDMANN, G. And RIESEN, R.; Thermal Analysis, 1<sup>st</sup> ed., Dr. Alfred Hithing Verlag, Heidelberg (1987).

40. MIYANO, M. H.; Preparação, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico de 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de Lantanídeos (III) e Ítrio(III) no Estado Sólido, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNESP, Araraquara (1990).

41. FANTIN, C. A.; Síntese e Caracterização dos Compostos de Adição entre Mono e Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) e a Quinolina-N-Óxido (QNO), Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (2003).

42. GUINIER, A.; X-Ray Diffraction In Crysitals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies; Dover Publications, New York (1994).

43. SMART, L. and MOORE, L.; Solid State Chemistry – An Introduction, Chapman & Hall, 2<sup>nd</sup>. Ed., London (1996).

44. NELSON, A. S.; Earth Material, EENS 211, Tulane University.

45. CHAPARRO, R. P.; Compostos de Coordenação entre Trifluoroacetatos de Lantanídeos (III) e a 4-Picolina-N-Óxido, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1989).

46. CANEVARDO Jr., S. V.; Técnicas de Caracterização de Polímeros, Ed. Artliber (2004).