AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE MATRIZES DE URÂNIO DOPADAS COM EURÓPIO. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE O UO_2^{2+} E O Eu^{3+}

JOSÉ EDUARDO MONTEIRO DE SÁ LUIZ

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Dr. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

São Paulo
2007

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE MATRIZES DE URÂNIO DOPADAS COM EURÓPIO. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE O UO_2^{2+} E O Eu^{3+}

JOSÉ EDUARDO MONTEIRO DE SÁ LUIZ

IPEN
Nº 24.029
BIBLIOTECA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

São Paulo
2007

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE MATRIZES DE URÂNIO DOPADAS COM EURÓPIO. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE O UO_2^{2+} E O Eu^{3+}

JOSÉ EDUARDO MONTEIRO DE SÁ LUIZ

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

São Paulo
2007

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

A Milton Monteiro Alves
(in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José e Vera, e meu irmão, Fernando, que sempre me apoiaram em todos os momentos dessa caminhada e são os responsáveis pela pessoa que sou.

À toda minha família, base de tudo, que tornou essa caminhada possível e me guiou em todos os momentos.

À Débora, por todo o amor dedicado e pela força extraordinária na conclusão desse trabalho.

À Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto, por ter sempre acreditado em mim e tornado possível o desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), pelo incentivo dado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) pela oportunidade de poder desenvolver esta dissertação em seus laboratórios.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Ao Dr. Hermi Felinto de Brito, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), pela obtenção dos espectros de emissão e excitação que foram de grande importância para esta dissertação.

À Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), pela análise elementar de carbono e hidrogênio e pela obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho.

A todas as pessoas que de alguma forma auxiliaram na realização deste trabalho.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE MATRIZES DE URÂNIO DOPADAS COM EURÓPIO. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE O UO_2^{2+} E O Eu^{3+}.

José Eduardo Monteiro de Sá Luiz

RESUMO

Complexos do íon uranilo (UO_2^{2+}) apresentam um grande potencial como materiais luminescentes, aplicados em tecnologia laser, sondas luminescentes, células para conversão de energia solar, etc. Neste trabalho avaliou-se a eficiência da transferência de energia no aquo-complexo de $UO_2(MS)_2 \cdot 2H_2O$ dopado com Eu^{3+} (MS = íon metanossulfonato, $CH_3SO_3^-$) e no aquo-complexo de $Eu(MS)_3 \cdot 6H_2O$ dopado com UO_2^{2+} para serem usados como eficientes dispositivos moleculares conversores de luz e/ou em células solares para conversão de energia. Também foram descritos a síntese, caracterização e estudo espectroscópico das matrizes $UO_2(MS)_2.(H_2O)_n.(x\%mol)Eu^{3+}$ e $Eu(MS)_3.(H_2O)_n.(x\%mol)UO_2^{2+}$ (nas quais x= 1, 3, 5 e 10). Os complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar CHN e espectrofotometria para determinar a concentração de U^{6+}, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica e espectroscopia de luminescência. Os dados de infravermelho sugerem que o metanossulfonato atue como um ligante bidentado. O espectro de emissão do complexo $UO_2(MS)_2$ dopado com európio exibe bandas fluorescentes características do íon uranilo, atribuídas à transição $^3\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g+$ da matriz de urânio. Para os complexos de $Eu(MS)_3$ dopados com UO_2^{2+}, as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J= 0→4) são predominantes do espectro. A intensidade de luminescência do európio associada à sensibilização é registrada no espectro de emissão na faixa de 420–720 nm. A constante de supressão da fluorescência do UO_2^{2+} pelo Eu^{3+} também foi determinada.

STUDY OF THE SPECTROSCOPY PROPERTIES OF URANIUM MATRIX DOPED WITH EUROPIUM. ENERGY TRANSFER BETWEEN UO_2^{2+} AND Eu^{3+}

José Eduardo Monteiro de Sá Luiz

ABSTRACT

Uranyl compounds (UO_2^{2+}) present a great potential as luminescent materials, for instance, applied in technology laser, luminescent probes, cells for conversion of energy, etc. In this work it is studied the efficiency of energy transfer in the compound Eu^{3+} doped in $UO_2(MS)_2.(H_2O)_n$ matrix and UO_2^{2+} in $Eu(MS)_3(H_2O)_n$ for to be used as efficient Light Conversion Molecular Devices (LCMD) and/or in solar cells for energy conversion. It is also described the synthesis, characterization and spectroscopic study of the matrix $Eu(MS)_3.(H_2O)_n.(x\%mol)$ UO_2^{2+} and $UO_2(MS)_2.(H_2O)_n.(x\%mol)$ Eu^{3+} (where x= 1, 3, 5 and 10). The compounds obtained was characterized by elementar analyses for determine the U^{6+} concentration, infrared spectra, thermal analyses and luminescence spectra. The IR data suggest that the MS ligand acts as bidentate one. The emission spectra of Eu^{3+} doped in $UO_2(MS)_2.(H_2O)_2$ matrix showed characteristic fluorescence bands of the uranyl ion, attributed to the transition $^3\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g+$ of the uranium matrix. For the UO_2^{2+} in $Eu(MS)_3(H_2O)_6$ the transitions of $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0 $\rightarrow$4) are predominant in the spectra. The intense europium luminescence associated with uranyl sensitising is registered in emission spectra of Eu^{3+} ions in the range of 420–720 nm. The quenching rate constant of UO_2^{2+} fluorescence with Eu^{3+} is also determined.

SUMÁRIO

		Página
1	**INTRODUÇÃO**	1
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
2	**OBJETIVOS**	6
3	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	8
3.1	Considerações Sobre o Urânio	8
3.1.1	Propriedades do íon uranilo (UO_2^{2+})	10
3.1.1.1	Propriedades eletrônicas do íon uranilo	11
3.1.1.2	Luminescência do Íon uranilo	12
3.2	Considerações sobre o íon európio	14
3.3	Considerações sobre o íon metanossulfonato	17
3.3.1	Coordenação do íon metanossulfonato	20
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
4	**MATERIAIS E MÉTODOS**	25
4.1	Reagentes	25
4.2	Síntese dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e de európio	25
4.3	Dopagem dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e európio	25
4.4	Caracterização dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio	26
4.4.1	Análise elementar	26
4.4.1.1	Análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	26
4.4.1.2	Determinação espectrofotométrica de urânio pelo método do arsenazo (III)	27
4.4.1.2.1	Soluções	27
4.4.1.2.1.1	Solução de arsenazo (III)	27
4.4.1.2.1.2	Solução de ácido nítrico	27

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

4.4.1.2.2 Procedimento analítico 28
4.4.1.2.3 Solução estoque de U (VI) 28
4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 28
4.4.3 Análise térmica 29
4.4.3.1 Curvas termogravimétricas 29
4.4.3.2 Curvas de calorimetria diferencial exploratória 29
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura 29
4.4.5 Espectroscopia de luminescência 29
4.4.5.1 Espectroscopia eletrônica de emissão e excitação 29
4.4.5.2 Medidas de tempo de vida 30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 32
5.1 Síntese dos aquo-complexos de metanossulfonato de UO_2^{2+} e de Eu^{3+} e de seus complexos dopados 32
5.2 Análise elementar 32
5.2.1 Análise de carbono e hidrogênio 32
5.2.2 Determinação espectrofotométrica de urânio pelo método do arsenazo III 33
5.3 Espectros de absorção na região do infravermelho dos aquo-complexos dopados 35
5.3.1 Espectros no infravermelho de moléculas triatômicas 35
5.3.1.1 Considerações sobre os espectros de absorção na região do infravermelho dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e európio. 37
5.3 Análise térmica 47
5.3.1 Curvas termogravimétricas dos aquo-complexos e matrizes dopadas 48
5.3.2 Calorimetria diferencial exploratória 57
5.4 Microscopia eletrônica de varredura 59
5.5 Espectroscopia de luminescência 63
5.5.1 Princípios da emissão 63
5.5.2 Espectros de emissão e de excitação 65
5.5.3 Interpretação experimental e teórica dos espectros de compostos de uranilo 66

5.5.3.1	Espectros de excitação e emissão do aquo-complexo de uranilo e das matrizes dopadas com európio	69
5.5.3.1.1	Espectros de excitação	69
5.5.3.1.1.	Espectros de emissão	71
5.5.3.2.	Espectros de excitação e emissão do aquo-complexo de európio e das matrizes dopadas com uranilo	75
5.5.3.2.1.	Espectros de excitação	75
5.5.3.2.2	Espectros de emissão	77
5.5.4.	Cálculo da eficiência de transferência de energia entre o UO_2^{2+} e o Eu^{3+}	81
5.5.5	Parâmetros de intensidade experimentais do íon Eu^{3+}	84
5.5.6	Tempos de vida dos estados excitados	87
5.5.7	Coordenadas de cores e diagrama de cromaticidade	89
5.5.7.1	Diagramas de cromaticidade das matrizes de urânio e európio	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
6.	**CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS**	97
6.1	**CONCLUSÕES**	97
6.2	**PERSPECTIVAS FUTURAS**	99

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 3.1 –	Atribuições das bandas fundamentais das vibrações na região do infravermelho do íon metanossulfonato	19
Tabela 4.1 –	Reagentes utilizados para a realização do trabalho	25
Tabela 5.1 –	Dados da análise CHN	33
Tabela 5.2 –	Dados da determinação espectrofotométrica de urânio	35
Tabela 5.3 –	Freqüências vibracionais de óxidos e compostos do tipo YXY e XXY	37
Tabela 5.4 –	Freqüências observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e európio	39
Tabela 5.5 –	Atribuição das bandas do íon UO_2^{2+}, nos espectros de infravermelho dos aquo-complexos e das matrizes	46
Tabela 5.6 –	Eventos de perda de massa observados nas curvas termigravimétricas	56
Tabela 5.7 –	Energia das transições mais baixas na série de quatro linhas observadas no espectro de absorção de compostos de uranilo	68
Tabela 5.8 –	Taxas de transferência de energia e eficiência do processo nas matrizes estudadas	83
Tabela 5.9 –	Parâmetros de intensidades experimentais e tempos de vida do estado emissor $^5D_0$ do aquo-complexo de Eu^{3+} e das matrizes dopadas	86
Tabela 5.10 –	Tempos de vida do estado emissor dos aquo-complexos de uranilo e európio	89
Tabela 5.11–	Coordenadas de cromaticidade das matrizes de metanossulfonato de uranilo e de metanossulfonato de európio e dos materiais dopados	93

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 3.1 –	Pechblenda	9
Figura 3.2 –	Reservas mundias de urânio	9
Figura 3.3 –	Produção mundial de urânio	10
Figura 3.4 –	Vibrações fundamentais do íon uranilo	13
Figura 3.5 –	Probabilidade radial de encontrar um elétron a uma distância r a partir do núcleo para os orbitais 4f, 5d e 6s no átomo de Ce (a) e Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5p e 6s do Gd(I) (b).	15
Figura 3.6 –	Esquema do íon metanossulfonato	18
Figura 4.1 –	Fluxograma descrevendo as etapas de síntese dos aquo-completos	26
Figura 4.2 –	Estrutura química da molécula de arsenazo (III)	27
Figura 5.1 –	Matrizes de urânio obtidas no trabalho (a) e matrizes expostas à radiação ultravioleta (b)	32
Figura 5.2 –	Espectro de absorção molecular do complexo U (VI)-arsenazo (III)	33
Figura 5.3 –	Curva de calibração do U (VI)	34
Figura 5.4 –	Espectro infravermelho (ν_3) de NiF_2 em matrizes de Ne e Ar. Matriz dividida, indicada por *, está presente no espectro da matriz de Ne	36
Figura 5.5 –	Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH2O$	40

Figura 5.6 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.1H_2O$:1%$Eu(MS)_3$ 41

Figura 5.7 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$:3%$Eu(MS)_3$ 41

Figura 5.8 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$:5%$Eu(MS)_3$ 42

Figura 5.9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$:10%$Eu(MS)_3$ 42

Figura 5.10 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$ 43

Figura 5.11 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$:1%$UO_2(MS)_2$ 43

Figura 5.12 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$:3%$UO_2(MS)_2$ 44

Figura 5.13 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$:5%$UO_2(MS)_2$ 44

Figura 5.14 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$:10%$UO_2(MS)_2$ 45

Figura 5.15 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho das matrizes de uranilo dopadas com európio 45

Figura 5.16 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho das matrizes de európio dopadas com uranilo 46

Figura 5.17 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$ 49

Figura 5.18 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$:1%$Eu(MS)_3$ 49

Figura 5.19 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$:3%$Eu(MS)_3$ 50

Figura 5.20 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$:5%$Eu(MS)_3$ 50

Figura 5.21 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$:10%$Eu(MS)_3$ 51

Figura 5.22 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$ 51

Figura 5.23 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$:1%$UO_2(MS)_2$ 52

Figura 5.24 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$:3%$UO_2(MS)_2$ 52

Figura 5.25 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$:5%$UO_2(MS)_2$ 53

Figura 5.26 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$:10%$UO_2(MS)_2$ 53

Figura 5.27 – TGs das matrizes de $UO_2(MS)_2.nH_2O$ 54

Figura 5.28 – DTGs das matrizes de $UO_2(MS)_2.nH_2O$ 54

Figura 5.29 – TGs das matrizes de $Eu(MS)_3.nH_2O$ 55

Figura 5.30 – DTGs das matrizes de $Eu(MS)_3.nH_2O$ 55

Figura 5.31 – DSC do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$ 57

Figura 5.32 – DSC do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.nH_2O$:3%$Eu(MS)_3$ 58

Figura 5.33 – DSC do aquo-complexo $Eu(MS)_3.nH_2O$ 58

Figura 5.34 – DSC das matrizes de UO_2^{2+} e de Eu^{3+} e do aquo-complexo dopado $UO_2(MS)_2.nH_2O$:3%$Eu(MS)_3$ 59

Figura 5.35 - Microscopias Eletrônicas de Varredura dos aquo-complexos de uranilo dopados com *európio*: (A)$UO_2(MS)_2.nH_2O$, (B)$UO_2(MS)_2.nH_2O$:1%Eu, (C)$UO_2(MS)_2.nH_2O$:3%Eu, (D)$UO_2(MS)_2.nH_2O$:5%Eu, (E)$UO_2(MS)_2.nH_2O$:10%Eu 61

Figura 5.36 - Microscopias Eletrônicas de Varredura dos aquo-complexos de európio dopados com urânio: (F)$Eu(MS)_3.nH_2O$, (G)$Eu(MS)_3.nH_2O$:1%U, (H)$Eu(MS)_3.nH_2O$:3%U, (I)$Eu(MS)_3.nH_2O$:5%U e (J)$Eu(MS)_3.nH_2O$:10%U 62

Figura 5.37 - Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia para a molécula de benzeno. 63

Figura 5.38 – Diagrama de Níveis de Energia para o $CsUO_2(NO_3)_3$. Somente os freqüências do UO_2^{2+} A, B e C estão indicadas para o estado eletrônico fundamental. Existe muito mais níveis envolvendo vibrações moleculares e cristalina. Os níveis com mais de 3 quanta da vibração A foi omitido. Nos estados excitados as vibrações A foram indicadas por níveis F, M e U. As vibrações C foram indicadas por linhas curtas dos níveis F e M. 67

Figura 5.39 – Espectros de excitação dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{em} = 515 nm, temperatura ambiente 70

Figura 5.40 – Espectros de excitação dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{em} = 515 nm, temperatura 77K 70

Figura 5.40 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 280nm, temperatura Ambiente 72

Figura 5.42 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 280nm, temperatura 77 K 72

Figura 5.43 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 370nm, temperatura ambiente 73

Figura 5.44 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 370nm, temperatura 77 K 73

Figura 5.45 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 394nm, temperatura ambiente 74

Figura 5.46 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 394nm, temperatura 77 K 74

Figura 5.47 – Espectros de excitação dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{em} = 613 nm, temperatura ambiente 76

Figura 5.48 – Espectros de excitação dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{em} = 613 nm, temperatura 77 K 76

Figura 5.49 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 280 nm, temperatura ambiente 78

Figura 5.50 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 280 nm, temperatura 77 K 78

Figura 5.51 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 370 nm, temperatura ambiente 79

Figura 5.52 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 370 nm, temperatura 77K 79

Figura 5.53 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 394 nm, temperatura ambiente 80

Figura 5.54 – Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 394 nm, temperatura 77K 80

Figura 5.55 – Diagrama esquemático de níveis de Energia para os íons UO_2^{2+} e Eu^{3+} e processos de excitação, de emissão e de transferência de energia 82

Figura 5.56 – Gráfico de Sterm-Volmer descrevendo o aumento linear da luminescência do íon Eu^{3+} na matriz dopada de UO_2^{2+} 83

Figura 5.57 – Curvas das cores padrões CIE para **x(λ)**, y(λ) e z(λ). 90

Figura 5.58 – Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível. 91

Figura 5.59 – Diagrama de cromaticidade da matriz de metanossulfonato de uranilo dopada com európio 92

Figura 5.60 – Diagrama de cromaticidade da matriz de metanossulfonato de európio dopada com uranilo 92

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis de energia tem levado a um crescente interesse em pesquisas sobre células fotoeletroquímicas, devido à possibilidade destas atuarem como transdutores de energia solar para elétrica. O íon uranilo possui algumas propriedades que o tornam um componente em potencial em sistemas de conversão de energia solar. Ele absorve luz na faixa de comprimentos de onda mais curtos do espetro solar, produzindo um estado excitado de vida longa.

O efeito fotoelétrico em sistemas eletroquímicos foi primeiramente observado por Becquerel *apud* Gratzel em sua pesquisa sobre iluminação solar em eletrodos metálicos em 1839. Moser *apud* Gratzel e Rigollot *apud* Gratzel observaram posteriormente que a sensibilidade de eletrodos prata/haleto de prata e cobre/óxido de cobre podia ser aumentada revestindo com um corante. Thompson *apud* Gratzel e Stora *apud* Gratzel observaram que eletrodos de metal puro também são sensíveis à luz quando revestidos com um corante ou imersos em uma solução de corante. Os resultados dos primeiros 100 anos de pesquisa foram revisados por Copeland e colaboradores *apud* Gratzel Um sumário das propriedades de células fotoeletroquímicas descritas na literatura foi compilado por Kuwana *apud* Gratzel e posteriores trabalhos foram revisados por Archer *apud* Gratzel[1].

Dentro desse contexto, uma abordagem que tem despertado interesse de diversos grupos de pesquisa é a fotossensibilização de semicondutores com GAP grande de energia. Devido ao fato da energia requerida para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução ser alta, o processo de absorção passa a ser feito por uma espécie sensibilizadora, que transfere elétrons para o semicondutor, separando assim os processos de absorção e emissão, possibilitando um maior aproveitamento de espectro solar[2-5].

O íon uranilo apresenta um grande potencial como material luminescente, sendo aplicado em tecnologia laser, sondas luminescentes, células

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

para conversão de energia solar, etc. A maioria dos estudos fotoquímicos[6] de compostos de actinídeos tem abordado o íon uranilo. Os orbitais 5f dos íons actinídeos são menos efetivamente blindados pelos orbitais 6s e 6p que os orbitais 4f nos íons lantanídeos, e como conseqüência, os orbitais 5f dos íons actinídeos recobrem mais fortemente com os orbitais dos ligantes. Os espectros dos íons actinídeos são sensíveis ao ambiente químico que os cerca, o que se traduz em uma mudança drástica de um composto para o outro no espectro desses íons, diferenciando-os assim dos lantanídeos.

O íon uranilo UO_2^{2+} é constituído por um íon urânio no estado de oxidação VI e dois íons oxigênio, formando uma estrutura linear. Todos os elétrons nesta estrutura de ligações fortes estão emparelhados. Dessa forma, o estado fundamental é um singleto. Para se obter estados eletrônicos excitados de alta energia um dos elétrons ligados é transferido para o orbital atômico 5f não ligado do íon uranilo[6].

O primeiro nível excitado de energia fica a $20.000cm^{-1}$ acima do estado fundamental. A fluorescência ocorre quando fótons com energias mais altas do que as energias do primeiro estado excitado são absorvidos. O espectro de fluorescência origina-se, no entanto, do primeiro nível excitado para o nível Stark de base e dos níveis vibracionais associados com o nível singleto.

As fortes bandas de fluorescência estão associadas com os modos vibracionais simétricos e assimétricos do íon uranilo no estado fundamental. A energia média entre dois modos vibracionais é cerca de $900cm^{-1}$.

O principal enfoque dos estudos de sais de urânio e seus complexos é determinar os tipos de interações entre o íon e seus ligantes. Nos sais hidratados, geralmente a remoção das moléculas de água não afeta significativamente a fluorescência. Entretanto, sabe-se que as moléculas de água adjacentes ao íon uranilo afetam o tempo de vida de fluorescência. A remoção dessas moléculas de água ou a troca destas por outros ligantes geralmente faz aumentar esse tempo de vida.

A luminescência dos compostos contendo íons lantanídeos e UO_2^{2+} vem se destacando dentre as propriedades ópticas destes íons, isto graças às características peculiares, como por exemplo, tempos de vida longos e bandas de emissão finas na região do UV-visível[7]. As propriedades luminescentes destes íons são fortemente influenciadas pelo ambiente químico em que se encontram.

O íon európio tem sido amplamente estudado devido ao fato de seus complexos apresentarem emissão monocromática na cor vermelha. Seu espectro apresenta bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6), sendo que as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ têm intensidade muito baixa e raramente são observadas.

A busca por um sensibilizador para o íon európio é importante pois ele apresenta bandas de absorção de baixa intensidade. De maneira mais específica pode-se citar os estudos de Kropp de transferência de energia [8] nas quais ele demonstra que existe transferência de energia em uma faixa curta do espectro do UO_2^{2+} para o Eu^{3+} em solução aquosa de perclorato, sugerindo a forte influência do complexo hídroso oligomérico, provavelmente contendo pontes OH^- entre o íon UO_2^{2+} e Eu^{3+}. A transferência de energia do grupo UO_2^{2+} para o nível $^5D_0$ do Eu^{3+} foi também observada em vidros à base de fosfatos[9].

Mais recentemente, Suib e colaboradores[10] investigaram esse processo de transferência de energia em matrizes de zeólitas. Eles mostraram que a eficiência no processo de transferência de energia pode ser controlada pelo método de preparação e pela cadeia estrutural da zeólita em particular.

Recentemente, Sheng Dai e colaboradores[11] investigaram as reações fotoquímicas interfaciais entre os íons UO_2^{2+} dopados em matrizes sol-gel e em solução etanólica. Fazendo um prolongamento destes estudos, o mesmo grupo de autores estudou a transferência de energia entre o UO_2^{2+} e o Eu^{3+} em vidros feitos pelo processo sol-gel[12]. Seregina e colaboradores[13] também estudaram a transferência de energia entre o UO_2^{2+} e o Eu^{3+} em soluções de $POCl_3$-$SnCl_4$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells – Insight Article Review. ***Nature***, vol 414, p.338 – 344, 2001

[2] GRÄTZEL, M. Electron Transfer in Semiconducting Colloids and Membranes, Aplications in Artificial Photosynthesis, Electron and Photon Transfer in Chemistry and Biology, ***Studies in Physical and Theoretical Chemistry***, 78 (Electron Proton Transfer Chem. Biol.), p.95,1992

[3] KALYANASUNDARAM, K; GRÄTZEL, M. ***Photosensitization Using Inorganic and Organometallic Compounds***, Kluwer Academic Pub, 1993

[4] MEYER, G.J. Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials, ***Prog. Inorg. Chem.*** 44, Interscience, 1997.

[5] BARD, J.A.; FOX, M.A. Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, ***Acc. Chem. Res.***, v. 28 p.141, 1995.

[6] ROUNDHILL, D.M. ***Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes***, Plenum, New York, 1994.

[7] SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; MANET, I.; UNGARO, R.; CASNATI, A.; ZIESSEL, R.; ULRIICH, G.; ASFARI, Z.; LEHN, J.M. Lanthanide complexes of encapsulating ligands - luminescent devices at the molecular-level. ***Pure & Appl.Chem.***, v.67, n.1, p.135, 1995.

[8] KROPP, J. Energy Transfer in Solution between UO_2^{2+} and Eu^{3+}. ***J. Chem. Phys.*** v.46, n.3, p.843-847, 1967.

[9] JOSHI, D.B.; DALOI, A.G.I.; BANGIOR, T.R., Intermolecular energy tranfer from UO_2^{2+} to Eu^{3+} in solutions. ***J. Lumin.,*** v.10(4), p261,1975.

[10] SUIB, S.L.; CARRADO, K.A. Zeolite Photochemistry: Energy Transfer Between Rare-Earth and Actinide Íons in Zeolites. ***Inorg. Chem.***, v.24(2), p.200, 1985.

[11] DAI, S.; METCALF, D.H; DELCUL, G.D.; TOTH, L.M., Spectroscopy Investigation of the Photochemistry of Uranyl-Doped Sol-Gel Glasses. ***Inorganic Chem.***, v.35(26) p.7786, 1996.

[12] DAI, S.; XU, W.; METCALF, S.H.; TOTH, L.M. Energy Transfer Between UO_2^{2+} and Eu^{3+} in Sol-Gel Glasses: A Spectroscopy Investigation. ***Chem. Phys. Lett.***, v.262, p315, 1996.

[13] SEREGINA, E.A.; SEREGIN, A.A.; TEKHANOO, G.V. Energy Transfer Between UO_2^{2+} and Eu^{3+} in $POCl_3$-$SnCl_4$ Solutions. ***J. Alloys Comp.***, v.341, p.283-287, 2002.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese, caracterização e investigação das propriedades espectroscópicas de matrizes dopadas de íons uranilo e európio, para avaliar a eficiência da transferência de energia do urânio (VI) para o íon európio. Esta avaliação de processo é de grande importância no desenvolvimento de concentradores de energia solar luminescentes, em reações fotocatalíticas para oxidação de compostos orgânicos, como meios para lasers e amplificadores ópticos quânticos.

O foco do trabalho é avaliar a possibilidade de aplicação dessas matrizes como corantes em células solares sensibilizadas por corantes. Para tanto, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar aquo-complexos de metanossulfonato de UO_2^{2+} e de Eu^{3+};
- Realizar a dopagem dos aquo-complexos, usando tanto o uranilo como o európio como matrizes e dopantes, nas proporções molares 1, 3, 5 e 10%;
- Caracterizar os aquo-complexos e matrizes obtidos via análise elementar (carbono, hidrogênio e urânio);
- Obter, por meio dos espectros de absorção na região do infravermelho, informações acerca da coordenação do ligante metanossulfonato ao átomo central, bem como possíveis alterações estruturais devido à inclusão dos ligantes na rede cristalina da matriz;
- Analisar o comportamento térmico dos aquo-complexos por análise térmica (análise termogravimétrica e calorimetria diferencial exploratória);
- Observar a morfologia dos aquo-complexos obtidos por microscopia eletrônica de varredura;
- Analisar o comportamento eletrônico dos aquo-complexos por técnicas de espectroscopia de luminescência (espectros de excitação e emissão);
- Estudar o processo de transferência de energia entre o íon UO_2^{2+} e Eu^{3+};

- Calcular o tempo de vida do estado emissor dos materiais estudados;
- Calcular os parâmetros experimentais do íon europio;
- Analisar as coordenadas de cromaticidade dos aquo-complexos estudados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações Sobre o Urânio

O elemento químico urânio é o quarto da série dos actinídeos e apresenta número atômico 92. É um metal branco-níquel, maleável, dúctil embora menos ductil que o aço. Foi descoberto por Martimn Klaproth, na Alemanha, em 1789[1], sendo seu nome uma homenagem ao então recém-descoberto planeta Urano. Ele caracterizou o sal uranilo como cloreto, nitrato, sulfato, etc., e obteve UO_2 de coloração marrom, por forte redução por hidrogênio e calor. O UO_2 era considerado um elemento quase metálico (como o telúrio) até Eugene-Melchiot Peligot preparar o UCl_4 anidro, de cor verde, aquecendo a mistura de óxido e carbono finamente dividido em um fluxo de cloro. A redução do UCl_4 com sódio metálico fornece um pó preto e metálico[2].

O urânio teve sua radioatividade determinada por Henri Bequerel em 1986. Ele tentava mostrar uma relação entre os raios-X e a luminescência dos sais de urânio, colocando uma quantidade de sal de urânio em cima de uma chapa fotográfica envolvida em papel preto, exposta à luz solar. Quando revelada a chapa fotográfica mostrou evidências de que os raios emitidos pelo sal de urânio tinham atravessado o papel preto. Quando se preparava para continuar a experiência em um outro dia, notou uma imagem intensa na placa, mesmo estando o material sendo privado por alguns dias do contato com a radiação solar. Repetiu, então, a experiência com ausência total da luz e obteve os mesmo resultados, provando assim que a radiação emitida pelo sal de urânio não dependia da sua exposição à luz solar.

Sua principal ocorrência na natureza é na forma de uraninita ou pechblenda (FIG. 3.1), assim chamada quando se apresenta numa forma mais brilhante. Também pode ser encontrado na autunita (fosfato de urânio e cálcio hidratado), na carnotita (uranovanadato de potássio e sódio) na torbenita (fosfato de urânio e cobre hidratado) e na zeunerita (arseniato de cobre e urânio hidratado)[3].

Figura 3.1 – Pechblenda (fonte: http://www.cdcc.sc.usp.br/elementos/uranio.html)

As principais reservas mundias se encontram nos Estados Unidos, Canadá, Cazaquistão, Austrália, África do Sul, Brasil e Namíbia, representadas no gráfico da FIG 3.2. Segundo dados da INB (Indústrias Nucleares do Brasil), o Brasil possui atualmente a 6ª maior reserva mundial de urânio, tendo apenas 25% do seu território prospectado, estando as minas concentradas principalmente nos estados da Bahia, Paraná e Minas Gerais. O Brasil não aparece na lista dos maiores produtores mundiais, representada na FIG. 3.3

Figura 3.2 – Reservas mundias de urânio (fonte:INB)

Figura 3.3 - Produção mundial de urânio (fonte: INB)

Todos os isótopos de urânio são radioativos, sendo que seis desses isótopos apresentam meia-vida da ordem de anos: ^{232}U (72 a), ^{233}U ($1{,}585 \times 10^5$ a), ^{234}U ($2{,}44 \times 10^5$ a), ^{235}U ($1{,}038 \times 10^8$ a), ^{236}U ($2{,}3416 \times 10^7$ a) e ^{238}U ($4{,}47 \times 10^9$ a). A ocorrência natural dos radionuclídeos do urânio é: ^{234}U (0,005 %), ^{235}U (0,72 %) e ^{238}U (99,275 %).

O urânio ocorre nos estados de oxidação +III, +IV, +V e +VI, sendo os compostos de U(VI) e U(IV) os de maior importância[4]. Em solução, os estados tri, tetra e hexavalentes apresentam, respectivamente, as cores vermelho, verde e amarelo. O estado pentavalente não apresenta estabilidade em solução.

3.1.1 Propriedades do íon uranilo (UO_2^{2+})

O íon divalente uranilo, UO_2^{2+}, é constituido de urânio ligado a dois átomos de oxigênio[5]. Este pode ser considerado como um produto intermediário da hidrólise:

$$U^{6+} + 4OH^- \rightarrow UO_2^{2+} + 2H_2O \qquad (3.1)$$

Apesar de ser um estado intermediário, este é altamente estável, sendo então a química do U(VI) quase exclusivamente dominada por esse cátion. O nível eletrônico fundamental do íon UO_2^{2+} é um singleto, visto que todos os elétrons se encontram emparelhados. Para formar estados de maior energia, um dos elétrons ligantes é transferido para os orbitais 5f não-ligantes do urânio. O

primeiro estado eletrônico excitado está aproximadamente 20.000 cm^{-1} acima do estado singleto fundamental[6-8].

Tanto sais cristalinos quanto vidros contendo o ion uranilo freqüentemente apresentam forte luminescência esverdeada que foi primeiramente observada por Brewster em 1833[9,10] (intrínseca ao íon). O deslocamento entre as bandas do espectro de absorção e de emissão no amarelo (tendo uma banda estreita no verde comum aos dois) forma a base da lei formulada por Stokes em 1852. Tanto o espectro de absorção quanto o de emissão consiste em progressões aproximadamente eqüidistantes, que foram depois comparadas com os espectros vibracionais de moléculas diatômicas (nas quais se observa apenas uma freqüência vibracional característica para cada estado eletrônico).

A geometria do íon UO_2^{2+} é linear com curtas distâncias U-O de 1,7 Å a 1,8 Å, ao passo que ligações com moléculas de água e íons que contém oxigênio (como o nitrato) no plano equatorial possuem tipicamente ligações U-O maiores em aproximadamente 0,7 Å. Desvios na linearidade de 180° causados pela simetria do cristal são maiores que 5° em apenas uma pequena parcela de compostos. O desvio máximo registrado foi 19° (O-U-O = 161°) em uma matriz de $UO_2(Cl_4)_2$ descrita por Alcock e colaborador[11]. A entidade linear é extraordinariamente estável tanto termodinamicamente[12] quanto cineticamente[13].

O número de coordenação mais freqüente é 8 onde seis átomos vizinhos no plano equatorial são coordenados, embora esse número também possa ser 5 ou 4.

Estudos espectroscópicos sobre este íon foram inicialmente reportados por Brewster em meados do século XIX. O principal foco desses estudos eram determinar sua estrutura molecular e as interações entre o íon uranilo e seus ligantes.

3.1.1.1 Propriedades eletrônicas do íon uranilo

Os íons actinilos, e particularmente o UO_2^{2+}, são espécies extensivamente estudadas por causa da sua importância na química dos elementos do bloco 5f e por causa da complexidade das suas ligações[14]. Essas

moléculas são análogas ao CO_2 com configuração $\sigma_g^2 \pi_g^4 \sigma_u^2 \pi_u^4$. Entretanto, diferindo do CO_2, os orbitais ligantes do átomo central são orbitais d e f, e as camadas fechadas inferiores 6s e 6p precisam ser consideradas semi-ativas. A ocupação dos orbitais 6p é menor que 6, e este "buraco 6p" cria uma importante contribuição para o gradiente de campo elétrico no núcleo do U[15].

O mais recente dos estudos[15] fornece uma explicação que envolve os orbitais 6p; excluindo-os dos cálculos obtêm-se geometrias lineares. A explicação está centrada nas tendências de vibração dos dois mais altos orbitais moleculares ocupados (HOMO) que estão na simetria π_u e σ_u. O envolvimento do orbital 6p, sendo "empurrado por baixo" pelos orbitais 2s do O, é necessário para obter o forte caráter 5f no HOMO para reduzir as tendências de vibrar e linearizar a repulsão 2p-6U. O efeito do tamanho da ligação é também importante: para tamanhos de ligação curtos, todos os íons uranilo são lineares.

3.1.1.2 Luminescência do Íon Uranilo

Dieke e van Heel iniciaram em 1925 a análise do espectro do íon uranilo sob a ótica da teoria de Bohr[16]. Eles determinaram que espaçamentos diferentes nas bandas do espectro de absorção e de emissão indicam uma diferença na freqüência vibracional do grupo UO_2^{2+} antes e depois da excitação eletrônica. A menor freqüência no íon eletronicamente excitado (600-700 cm^{-1} vs. 800-850 cm^{-1} no íon no estado fundamental) indica relaxamento na ligação. O espaço relativamente constante das diversas bandas do grupo indica que a ligação é quase elástica (e a vibração é, portanto, quase harmônica) tanto no estado excitado quanto no fundamental.

Moerman e Kraak, em 1939, determinaram que as fortes bandas de absorção do UO_2^{2+} correspondem a transições do estado fundamental não-vibracional para o estado eletronicamente excitado com um quantum vibracional e viram nessa relação a confirmação de que a distância U–O é maior no estado excitado. Eles também notaram a ausência da banda em fluorescência a 91K.

O grupo linear UO_2^{2+} possui 3 vibrações fundamentais[17]:

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

$$\overset{\nu_s}{O \rightarrow U \leftarrow O}$$ - vibração simétrica da ligação

$$\overset{\nu_a}{O \rightarrow U \rightarrow O}$$ - vibração assimétrica da ligação

$$\overset{\delta_b}{O - U - O}$$ - deformação da ligação

Figura 3.4 – Vibrações fundamentais do íon uranilo

A deformação δ_b é degenerada (pode ocorrer em dois planos perpendiculares), portanto ela deve desdobrar-se em dois componentes quando o íon é submetido a um campo de força externo. A vibração simétrica ν_s não apresenta alteração do momento de dipolo associado e, portanto, deve estar ausente do espectro de absorção no infravermelho. Entretanto, as três vibrações são permitidas se combinadas com alterações na estrutura eletrônica.

Porém, essas previsões não são confirmadas experimentalmente: a freqüência 860 cm^{-1}, atribuída a ν_s no modelo linear aparece no espectro de absorção. A explicação está no fato de que a regra de exclusão para o infravermelho é estritamente válida para moléculas livres, enquanto que o observado experimentalmente é o espectro do íon uranilo sob influência do campo elétrico de ânions, outros ligantes ou solventes. Nessas condições, transições "proibidas" não são impossíveis, apesar de continuarem comparativamente improváveis e pode-se esperar que este gere linhas mais fracas do que aquelas devidas a transições permitidas.

A existência de duas freqüências fundamentais, ν_s e ν_a, de aproximadamente mesma magnitude, poderia levar a um espectro de grande complexidade, porém, o que se observa é que os espectros de absorção e de fluorescência dos compostos de uranilo aparentemente são bastante simples, consistindo de uma série de grupos de bandas aproximadamente eqüidistantes.

Isso indica que, apenas um tipo de vibração é tão fortemente acoplado com as transições eletrônicas, que vários quanta dessa vibração podem ser excitados em conjunção com essa transição.

De acordo com o princípio de Franck-Condon, a vibração acima referida deve ser a vibração simétrica v_s. De acordo com as afirmações anteriores, a transição eletrônica ocorre de forma tão rápida que deixa os núcleos nas posições e com velocidade próxima àquelas que eles tinham antes da transição. Se a molécula no novo estado eletrônico não pode ter as mesmas coordenadas sem alteração no número de quantas vibracional, a aquisição (ou perda) desses quantas seguirá a transição eletrônica. No caso da vibração simétrica no sistema linear O–U–O, essas alterações são esperadas, devido a excitação eletrônica mudar o comprimento da ligação U–O e assim, desta maneira, a sua energia potencial.

Se a distância de equilíbrio for maior no estado eletronicamente excitado do que no estado fundamental, o átomo de oxigênio se encontrará, após a emissão de um quantum de luz fluorescente, muito separado do sistema e começará a vibrar como a uma mola estirando e lançando.

O espectro de fluorescência do íon uranilo pode ser representado pela equação:

$$\nu_{fl} = \nu_f - n_s\nu_s - n_a\nu_a - n_b\nu_b - \Sigma\, n_i\nu_i \qquad (3.2)$$

Na qual ν_F é a transição eletrônica pura ("transição de ressonância"), e n_s (s = 0 a 8) é o número de quanta da vibração simétrica do estado excitado simultaneamente com a perda do quantum eletrônico, $h\nu_f$. Os coeficientes n_a e n_b são ou 0 ou 1. O termo $\Sigma\, n_i\nu_i$ refere-se às vibrações dos ânions associados (tais como NO^-), moléculas de água ou do cristal como um todo, que também pode ser acoplado com a transição eletrônica.

3.2 Considerações sobre o íon európio

Os compostos de íons TR^{3+} vêm despertando a atenção de grupos de pesquisa das mais diversas áreas[18], entre as quais pode-se destacar suas aplicações em luminóforos para iluminação[19], dispositivos eletroluminescentes com alta eficiência[20], agente de contraste para ressonância magnética nuclear

de imagem[21], sonda luminescente para biomoléculas[22], marcadores para proteínas e aminoácidos[23] e marcadores em fluoroimunoensaios[24].

Nos elementos lantanídeos (ex. $[Xe]4f^N6s^2$ ou $[Xe]4f^N5d^16s^2$), os elétrons 4f encontram-se mais internos do que os elétrons 5d e 6s de tal forma que os elétrons na banda de condução nos metais originam-se preferencialmente das subcamadas 5d e 6s[25,26]. À medida que os elétrons de valência são removidos a partir dos átomos neutros, os orbitais envolvidos são estabilizados, sendo que os orbitais 4f são significantemente os mais afetados (FIG 3.5a). Este efeito é tão pronunciado que na remoção de três elétrons, originando os íons terras raras tripositivos (TR^{3+}), os orbitais 5s e 5p estão mais externos (FIG 3.5b) do que os orbitais 4f resultando na configuração $[Xe]4f^N$, na qual N varia de 1 a 14 (Ce^{3+} - Lu^{3+}).

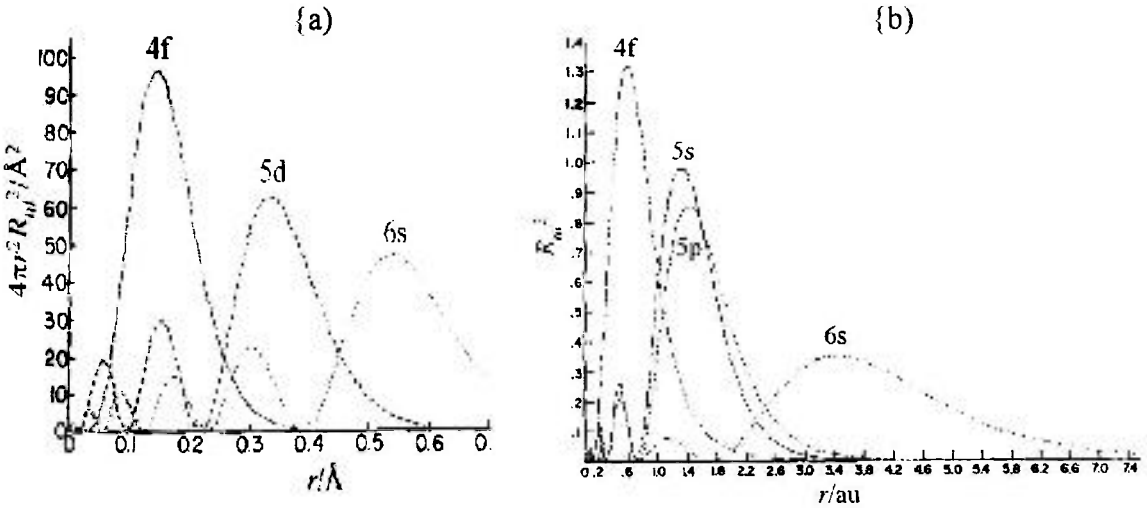


Figura 3.5 Probabilidade radial de encontrar um elétron a uma distância r a partir do núcleo para os orbitais 4f, 5d e 6s no átomo de Ce (a) e Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd(I) (b)

Considerando que a energia para remover um quarto elétron da subcamada 4f é muito alta, os íons terras raras apresentam-se quase que exclusivamente no estado de oxidação +3[27-29]. As propriedades químicas dos íons TR^{3+} são muito semelhantes entre si e àquelas dos íons alcalinos e alcalinos terrosos. No entanto, pequenas diferenças nestas propriedades podem ser

observadas como conseqüência da diminuição progressiva dos raios iônicos com o aumento do número atômico (La^{3+} - Lu^{3+}). Este comportamento é denominado *contração lantanídica,* e origina-se da blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f, resultando num aumento da carga nuclear efetiva ao longo da série Ln^{3+}.

Em particular, os compostos contendo o íon Eu^{3+} têm sido extensivamente estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha. Além disso, a partir de seus espectros de emissão pode-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor. Os espectros exibidos pelos complexos de Eu^{3+} apresentam, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6), sendo que as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ apresentam intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros dos compostos de coordenação. Como pode ser observado, o principal nível emissor $^5D_0$ é não degenerado (2J+1) e não se desdobra em qualquer simetria em torno do íon metálico[30], ao contrário por exemplo, do estado emissor do Tb^{3+} ($^5D_4$) que tem no máximo uma degenerescência igual a nove. Portanto, o número máximo de bandas resultantes de uma transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ é dado pela regra de (2J+1)-componentes. O número de bandas associado a cada transição depende da simetria pontual ao redor do íon TR^{3+} e pode ser facilmente determinada usando a teoria de grupos[31].

Quando um espectro apresenta número de picos maior do que o da regra (2J+1)-componentes, o que evidencia a presença de mais de um sítio de simetria para o íon metálico ou que o composto está impuro, por exemplo em sistemas dinucleares sem centro de inversão, ou mistura de isômeros, ou ainda o aparecimento de transições vibrônicas devido à interação dos níveis eletrônicos e estados de densidade de fônons. Este último fenômeno resulta na presença de "*bandas satélites*" e é observado principalmente nas transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, considerando que o nível $^7F_2$ encontra-se na região espectral correspondente as freqüências de estiramento ν(C=O), ν(C=C) e ν(N=O) presentes nos ligantes orgânicos.

As transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,3,5}$ são proibidas pelas regras de seleção de dipolo-elétrico forçado e dipolo-magnético. No entanto, a primeira regra pode ser

relaxada pelo campo ligante conduzindo aos efeitos de misturas dos J's e, conseqüentemente, apesar de pequeno, existe um momento de transição diferente de zero. A intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ tem sido caracterizada como sendo, principalmente, devido à mistura do estado $^7F_2$ dentro do estado $^7F_0$, e essa mistura é expressa em termos do parâmetro R_{02}, definido como a razão entre as intensidades das bandas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Por outro lado, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida somente por dipolo-magnético e sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico nas vizinhanças do íon Eu^{3+}, por conseguinte, essa transição tem sido tomada como uma referência interna[32].

As transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ são permitidas por dipolo-elétrico forçado, sendo que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612nm), hipersensível ao ambiente químico ao redor do íon central, é geralmente dominante em compostos não-centrossimétricos. Estas transições fornecem informações se o grupo pontual em torno do íon Eu^{3+} apresenta centro de inversão, considerando que em compostos centrossimétricos as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ são estritamente proibidas por mecanismo de dipolo elétrico.

Uma vez que as bandas de emissão do íon Eu^{3+} na região do visível são de fácil interpretação, devido a estrutura dos seus níveis de energia, este íon tem sido utilizado como sonda espectroscópica na obtenção de valiosas informações em sistemas bioinorgânicos, tais como determinação do número de ambientes químicos ao redor do íon Eu^{3+} por meio do número de bandas relativo à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, constante de ligação dos íons biomolécula-Eu^{3+}, determinada por curvas de titulação e distância doador-receptor (R), normalmente assumindo o mecanismo de acoplamento dipolo-dipolo fraco [33].

3.3 Considerações sobre o íon metanossulfonato

O íon metanossulfonato deriva do ácido metanossulfônico (HMS), que apresenta fórmula molecular CH_3SO_3H, que é um ácido tipicamente forte, solúvel em água, não-volátil, higroscópico, termicamente estável a temperaturas moderadamente elevadas, não oxidante, com ponto de fusão = 20°C e ponto de ebulição = 112°C; algumas de suas propriedades foram estudadas por Berthoud em 1929[34,35].

O primeiro trabalho a apresentar a atribuição completa de todos os modos vibracionais do espectro do ânion metanossulfonato foi realizado por Gerding e Maarsen[36], que admitiram que o ânion possui estrutura tetraédrica e uma simetria C_{3v}, como ilustrado na FIG 3.6. De acordo com a teoria de grupos, são esperados 11 modos vibracionais ativos no infravermelho, dos quais 5 pertencentes à classe totalmente simétrica A_1 e 6 às classes degeneradas E.

Em 1983, Castro e Silva[37] resumiu as principais atribuições dos modos vibracionais do íon MS^-, feitas por vários pesquisadores, que estudaram o espectro do ácido e de um de seus sais (TAB. 3.1). Pode-se observar que existem muitas atribuições concordantes, como no caso daquelas relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos do S-O.

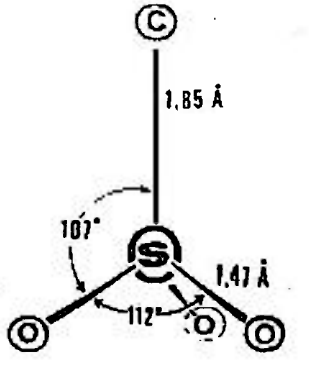


Figura 3.6 – Esquema do íon metanossulfonato

Fujimore[38,39] considerou o grupo CH_3 como sendo um ponto, e preocupou-se apenas com as atribuições relativas ao grupo SO_3, uma vez que este sofre influência por ser um ponto de interação com os íons metálicos. Calculou os modos de vibração normal do íon MS^-, pelo método de Wilson e, usando constantes de força, pré-determinadas em compostos com propriedades características próximas às desse íon, podendo prever os comprimentos de onda de cada modo vibracional com grande precisão, comparado ao espectro do KMS obtido experimentalmente.

Tabela 3.1 – Atribuições das bandas fundamentais das vibrações na região do infravermelho do íon metanossulfonato

Atribuição das bandas	Simon e Kniegs	Siebret	Gerding e Maarsen		Fujimore	Gillespie	Capwell	Thompson
(cm^{-1})	KMS	KMS	HMS	KMS	KMS	HMS	HMS	NaMS
1 νs_{CH} - ν_6	3024	3020	3034	3021	-	3020	-	3024
2 νas_{CH} - ν_1	2944	2945	2943	2943	-	2943	-	2946
3 δas_{CH^3} - ν_7	1429	1417/33	1418	1421	-	1436	1417	1426
4 δs_{SO^3} - ν_2	-	1330	1369	1362	-	1368	1328	-
5	1125	1254	1266	1362	-	1268	-	-
6 νs_{SO} - ν_8	1184	1200	1174	1182	1192	1177	1195	1206
7 νas_{SO} - ν_4	1054	1060	1051	1049	1060	1050	1048	1051
8 w_{CH^3} - ν_{10}	970	964	976	962	-	960	-	969
9 ν_{CS} - ν_3	789	780	769	785	789	778	779	787
10 δs_{SO^3} - ν_5	560	-	534	552	-	560	545	561
11 w_{CH^3} - ν_{11}	533	-	504	522	-	533	519	536
12 δas_{SO^3} - ν_9	548	-	335	346	-	344	330	349

Capwell[40] estudando o espectro na região do infravermelho do NaMS no estado sólido, verificou que tal espectro é extremamente complexo e que todas as vibrações degeneradas, com exceção da ν_{10} muito fraca são desdobradas em dois componentes. Também, as vibrações totalmente simétricas ν_4, ν_3 e ν_5 têm bandas satélites. É pouco clara a atribuição do espectro no estado sólido admitindo simetria C_{3v}. No entanto, vários fatores podem dar origem aos desdobramentos das bandas, como por exemplo: a) abaixamento da simetria do ânion e possíveis modos de vibração para a célula unitária; b) modos ópticos no cristal e perturbações dessa origem para os cristais menores e orientações ao acaso; c) absorções devido às combinações com as vibrações do retículo.

3.3.1 Coordenação do Íon Metanossulfonato

Era de se esperar que o ânion metanossulfonato se coordenasse fracamente aos íons metálicos pelo fato de derivar de um ácido forte. No caso dos complexos de metais de transição do bloco d, verifica-se que este íon coordena mais fortemente que o perclorato ou tetrafluoroborato, menos fortemente que os ânions cloreto e brometo e apresenta capacidade coordenante próxima daquelas dos grupos perrenato e trifluorometanossulfonato[41].

O grupo CH_3SO_3 pode atuar como ligante mono, bi e tridentado, e ainda como ponte entre centros metálicos. Em vista disso, pode-se prever as seguintes modificações no espectro vibracional do ânion MS^- em diferentes estereoquímicas:

- a simetria de um grupo CH_3SO_3 isolado é C_{3v} e, como já vimos, é responsável por 6 modos de vibração fundamentais ativas no infravermelho: 3 E ($uasSO^3$, $\delta asSO^3$ e wSO^3) e 3 A1 ($usSO^3$, uCS e δs SO^3). Se o grupo estiver atuando como tridentado, a simetria será mantida e isso implica num espectro vibracional similar ao do íon livre.

- No caso de atuar como ligante monodentado na coordenação, sua simetria é abaixada de C_{3v} para C_S. Com esse abaixamento de simetria espera-se modificações perceptíveis no espectro vibracional do íon MS^-, os 3 modos de vibração E, são desdobrados para originar 6 bandas[40],

conseqüentemente um total de 9 bandas ativas no infravermelho podem aparecer.

- Embora um grupo CH_3SO_3 atuando como ponte tenha um número de bandas maior que na primeira possibilidade, a sua presença somente poderá ser reconhecida se outros dados suplementares estiverem à disposição[42].

- O abaixamento da simetria C_{3V} do ânion MS^-, evidenciada pelos desdobramentos dos modos vas_{SO^3} e/ou δas_{SO^3} pode resultar de uma forma de coordenação em que 2 átomos de oxigênio de cada ânion estão mais fortemente ligados ao íon metálico do que o terceiro[43]

- O aparecimento de mais de uma absorção na região do estiramento simétrico SO_3, pode ser explicado apenas pela presença de ânions não equivalentes no retículo cristalino, visto que este modo é não degenerado (A_1) e nenhum desdobramento seria esperado, mesmo com baixa simetria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MEINRATH, G. Aquatic chemistry of uranium. ***Freiberg On-Line Geosc.*** vol. 1, 1998.

[2] JØRGENSEN, C.K.; REISFELD, R. Uranyl photophysics, ***Struct. Bond.***, v.50, p121-171, 1982.

[3] SANTOS, M.G.A. **Síntese e caracterização de compostos de coordenação de nitrato de uranilo aminóxidos aromáticos**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo.

[4] MARCZENKO, Z. ***Separation and spectrophotometric determination of elements.*** England, Wiley & Sons, 1986.

[5] LEUNG, A.F.; HAYASHIBARA, L.; SPADARO, J. Fluorescence properties of uranyl nitrates. ***J. Phys. Chem. Sol.*** v.50, p.299-304, 1999.

[6] McGLYNN, S.P.; SMITH, J.K. The electronic structure, spectra, and magnetic properties of actinyl ions: Part I. The uranyl ion. ***J. Mol. Spect.*** v.6, p.164-187, 1961.

[7] STAFSUDD, O.M.; LEUNG, A.F.; WONG, E.Y. Absorption spectrum of NpO_2^{2+} in $Cs_2UO_2Cl_4$. ***Phys. Rev.*** v.180, p.339-343, 1969.

[8] LEUNG, A.F.; WONG, E.Y. Absorption spectrum of NpO_2^{+2} in $CsUO_2(NO_3)_3$ ***Phys. Rev.*** v.187, p.504-511, 1969.

[9] SKIBSTED, L.H.; BJERRUM, J. "Studies on gold complexes 1. Robustness, stability and acid dissociation of tetramminegold(III) ion." ***Act. Chem. Scand. S. A-Phys. Inorg. Chem. A*** v.28, p.740, 1974.

[10] SKIBSTED, L.H.; BJERRUM, J. "Studies on gold complexes 2. Equilibrium between gold(I) and gold(III) in ammonia system and standard potentials of couples involving gold, diamminegold(I), And tetramminegold(III)." ***Act. Chem. Scand. S. A-Phys. Inorg. Chem. A*** v.28, p.764, 1974.

[11] ALCOCK, N.W.; ESPERÀS, S. Crystal and molecular structure of uranyl perchlorate heptahydrate. ***J. Chem. Soc. Dalton Trans.***, p.893-896, 1977.

[12] DENNING, R.G. Eletronic structure and bonding in actinyl ions, ***Struct Bond***, v.79, p.215-276,1992.

[13] GORDON, G.; TAUBE, H. The uranium(V) catalized exchange reaction between uranyl and water in perchloric acid solution, ***J. Inorg. Nucl. Chem.*** v.19, p.189, 1961.

[14] DYALL, K.G. Bonding and bending in the actinyls, ***Mol. Phys.*** v.96(4), p.511-518, 1999.

[15] LARSSON, S.; PYYKKÖ, P. Relativistically parameterized extended hückel calculations. IX. An iterative version with applications to some xenon, thorium and uranium compounds. ***Chem. Phys.*** v.101, p.355, 1986.

[16] PYYKKÖ, P.; LAAKKONEN, J.L.; TATSUMI, K. REX calculations. 12. Iteration parameters for the 5f-element organometallics of thorium-neptunium. Geometries of thorium dioxide and uranyl ion revisited. ***Inorg. Chem.*** v.28, p.1801, 1989.

[17] RABINOWITCH, E.; BELFORD, R.L. ***Spectroscopy and photochemistry of uranyl compounds.*** Nova Yorque, Pergamon Press, 1964.

[18] TEOTONIO, E.E.S. ***Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas***, 2004. Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[19] JÜSTEL, T.; NIKOL, E.H.; RONDA, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. ***Angew. Chem, Int. Ed.*** v.37, p.3084, 1998.

[20] CAPECCHI, S.; TRNSULY, O.; MOON, D.G.; HALIM, M.; ETCHELLS, M.; DOBSON, P.H.; SALATA, O.V., High-efficiency organic electroluminescent devices using an organoterbium emitter. ***Adv. Mater***, v.12, p.1591, 2000.

[21] CARAVAN, P.; ELLISON, J.J.; MCMURRY, T.J.; LAUFFER, R.B. Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics and applications. ***Chem. Rev.***, v.99, p.2293, 1999.

[22] PARKER, D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO_2 and selected anions. ***Coord. Chem. Rev.***, v.205, p.109, 2000.

[23] YAM, V.W.W.; LO, K.K.W. Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools. ***Coord. Chem. Rev.***, v.184, p157, 1999.

[24] HAMILLA, I.I.; STAHLBERG, T.; MOTTRAM, P. ***Bioanalytical applications of labeling technologies***, Wallac Oy, Turku, 1995.

[25] FRIEDMAN, H.G.; CHOPPIN, G.R.; FEUERBACHER, D.G. The shapes of the f orbitals. ***J. Chem. Educ.***, v.41, p.354, 1964.

[26] JOHNSON, D.A. ***Some Thermodynamic Aspect of Inorganic Chemistry***, Cambridge University Press, New York, 1982.

[27] KALTSOYANNIS, N.; SCOTT, P. ***The f-Elements***, Oxford University Press, New York, 1999.

[28] BÜNZLI, J.C.G.; SAEZ, P.R.; CARO, P. ***Rare Earths***, Editorial Complutense S. A., Madrid, 1998.

[29] CHOPPIN, G.R. ***Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences***, Elsevier, Amsterdam, 1989.

[30] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONÇALVES E SILVA, F.R.; ALVES JR, S.; FARIAS JR, F.S.; ANDRADE, A.V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetonate)$_3$ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. ***J. Lumin***. v.75, p.255, 1997.

[31] COTTON, F.A. ***Chemical Application of Group Theory***, Wiley-Intercience, New York, 1971.

[32] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R.; ***Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice,*** Elsevier, Amsterdam, 1989.

[33] RICHARDSON, F.S.; Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. ***Chem. Rev***. v.82, p.541, 1982.

[34] MATOS, J.R. ***Compostos de Adição entre metanossulfonatos de lantanídeos(III) e a 3-picolina-n-óxido (3-picNO).*** 1983. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[35] BERTHOUD, A. Quelques propriétés physico-chimiques des acides éthane- et méthane-sulfonique. ***Helv. Chim. Acta,*** v.12, p.859, 1929.

[36] GERDING, H.; MAARSEN, J.W. ***Rec. Trav. Chim***. v77, p374, 1967.

[37] CASTRO E SILVA, E. ***Síntese e caracterização de complexos entre óxidos de tioxano e metanossulfonatos de lantanídeos***, 1983. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[38] FUJIMORI, K. The normal vibrations of methanesulfonate ion. ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, v.32, p.621, 1959.

[39] FUJIMORI, K. The Infrared Spectra of Alkane-1-sulfonates. ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, v.32, p.850, 1959.

[40] CAPWELL, R.J. RHEE, K.H. SESHADRI, K.S. ***Spectrochim. Acta***, v 24A, p955, 1968.

[41] JOHNSON, N.C.; TURK, J.T.; BULL, W.E.; MAYFIELD Jr, H.G. Methanesulfonate complexes of cobalt, nickel, and copper. ***Inorg. Chim. Acta***, v.25, p.235, 1997.

[42] SHARMA, S.K.; MAHAJAN, R.K.; KAPILA, B.; KAPILA, V.P. Chemistry of substituted sulphuric acids—XVII. Complexes of V(III), Cr(III), Mn(II) and Fe(II) methylsulphates. ***Polyhedron***, v.2, p.973, 1983.

[43] ARDUINI, A.L.; GARNETT, N.; THOMPSON, R.C.; WONG, T.C.T. ***Can. J. Chem.*** v42, p281, 1980.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

As substâncias utilizadas neste trabalho foram empregadas sem tratamento prévio e estão listadas na TAB.4.1.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados para a realização do trabalho

Reagente	Procedência
Ácido metanossulfônico	Aldrich
Diuranato de amônio	IPEN
Óxido de Európio	Aldrich
Ácido Nítrico	Merck
Arsenazo III	Merck

4.2 Síntese dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e de európio

O aquo-complexo $UO_2(MS)_2$ foi sintetizado a partir do diuranato de amônio (DUAL), fazendo-se uma suspensão em água e gotejando ácido metanosulfônico controlando-se em pH 5. Em seguida, realizou-se a filtragem da solução e posterior secagem, finalizando o processo com armazenagem do material em dessecador sob vácuo, até a obtenção dos cristais de metanossulfonato de uranilo. O aquo-complexo $Eu(MS)_3$ foi sintetizado a partir do óxido de európio, adotando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para os complexos de uranilo (FIG 4.1).

4.3 Dopagem dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e európio

A dopagem dos aquo-complexos de uranilo com európio foi feita pesando-se massas equivalentes a 1, 3, 5 e 10 %, em mol, de Eu^{3+} utilizando-se o mesmo procedimento para a matriz de európio. Fizeram-se soluções aquosas do dopante e da matriz, e adicionou-se uma a outra, sob agitação por 24 horas,

seguindo de aquecimento até a secagem e obtenção dos cristais, finalizando o processo armazenando-se o material em dessecador sob vácuo.

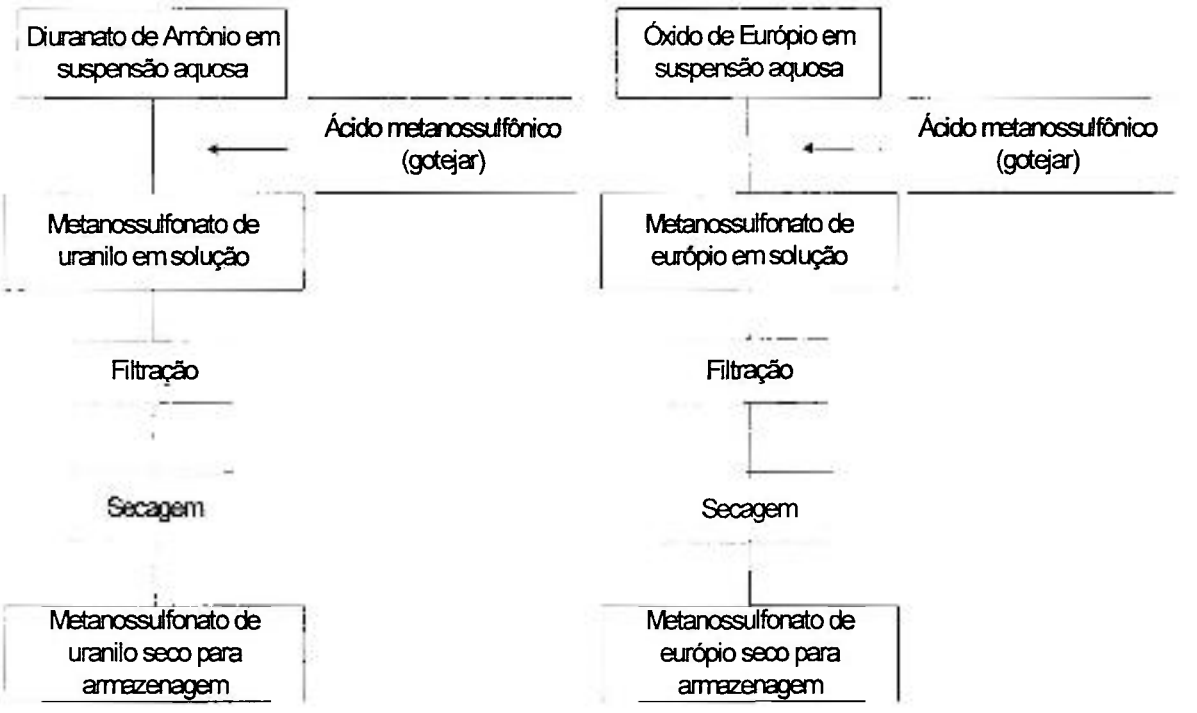


Figura 4.1 - Fluxograma descrevendo as etapas de síntese dos aquo-completos

4.4 Caracterização dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio

Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas:

4.4.1 Análise Elementar

4.4.1.1 Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

Os teores de carbono e hidrogênio dos aquo-complexos estudados foram determinados no laboratório de microanálise na Central Analítica do Instituto de Química da USP, por processos microanalíticos, no qual utilizou-se o analisador de C, H, N da Perkin-Elmer, modelo 240.

4.4.1.2 Determinação de U (VI) pelo método do arsenazo (III)

O urânio apresenta grande sensibilidade a reagentes orgânicos intensamente coloridos, cuja coloração observada é devido às modificações intramoleculares provocadas pelos reagentes orgânicos tais como os azocorantes contendo o radical arsênico [1].

O ácido 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis(azo-2)-fenilarsênico), mais conhecido como arsenazo (III) (FIG. 4.2) é um pó cristalino de coloração vermelho escuro, geralmente obtido na forma de sal dissódico, solúvel em água e ácidos fracos. Sua cor em solução aquosa é influenciada pelo pH. Forma complexos 1:1 com cátions bi e trivalentes como Sr^{2+}, UO_2^{2+}, ZrO^{2+} e La^{3+}. No entanto, com cátions tetravalentes como, por exemplo, Th^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+} e U^{4+}, a relação pode ser de 1:1 ou 1:2 dependendo das condições do meio, como pH e concentração [1, 2].

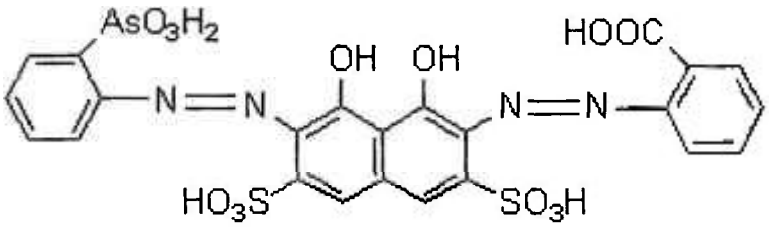


Figura 4.2: Estrutura química da molécula de arsenazo (III)

4.4.1.2.1 Soluções

4.4.1.2.1.1 Solução de arsenazo (III)

A solução de arsenazo (III) a 0,06% (m/m) foi preparada pela dissolução de 0,12 g de arsenazo dissolvido em 200 mL de água bidestilada.

4.4.1.2.1.2 Solução de ácido nítrico

A solução de ácido nítrico 0,56 mol/L foi preparada diluindo-se 3,58 mL do ácido nítrico a 70% em 100 mL de água bidestilada.

4.4.1.2.2 Procedimento analítico

A curva de calibração do U(VI) foi feita utilizando uma solução 0,0006 mol/L, em pH aproximadamente 3, obtida pela diluição da solução padrão estoque (item 4.4.1.2).

Pipetaram-se, em triplicata, diferentes alíquotas da solução padrão, dentro do intervalo de concentração de 1 a 60 μg de U(VI), em balões volumétricos de 10 mL.

Adicionou-se ácido nítrico 0,56 mol/L suficiente para se obter um pH final na faixa de 1 a 1,5.

Em seguida, adicionou-se 3 mL da solução de arsenazo(III) 0,06% homogeneizando o sistema e completando-se o volume do balão com água bidestilada.

As leituras das amostras foram feitas em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico em comprimento de onda de 652 nm, selecionado anteriormente pelo espectro de absorção da solução com concentração intermediária da curva de calibração.

4.4.1.2.3 Solução estoque de U(VI)

A solução estoque de U(VI) 0,0042 mol/L foi preparada dissolvendo-se 2,1323 g do nitrato de uranilo hexa-hidratado em pequena quantidade de água bidestilada e adicionou-se quantidade adequada de ácido nítrico 6 mol/L para que a solução final atingisse pH 3. Essa solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e completou-se o seu volume com água destilada para 1 L. As soluções (fase aquosa) de trabalho nas concentrações e pH desejados foram obtidas pela diluição da solução estoque ajustando-se o pH com ácido nítrico concentrado ou 0,1 mol/L, e hidróxido de sódio 2 mol/L ou 0,1 mol/L, dependendo do pH desejado.

4.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos num espectrômetro de absorção FTIR BOMEN 102 na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando-se pastilhas de KBr.

4.4.3 Análise Térmica

4.4.3.1 Curvas Termogravimétricas

Obtiveram-se as curvas termogravimétricas (TG) em uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo) usando amostras de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50mL/min^{-1}, com massa inicial de aproximadamente 50 mg. Fez-se termodecomposição com uma razão de aquecimento de 10 °C×min^{-1}, registrando-se as curvas DTG a partir da diferenciação eletrônica do sinal TG.

4.4.3.2 Curvas de Calorimetria Diferencial Exploratória

As curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram registradas no calorímetro diferencial DSC 822e (Mettler Toledo) suporte acoplado a um amostrador Robot TSO 801RO, nas mesmas condições que as curvas termogravimétricas.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para analisar a morfologia das amostras utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XR-30. As amostras foram pulverizadas sobre um suporte metálico adequado e recoberta com ouro pela técnica de "sputtering". A técnica de "sputtering" consiste em recobrir uma amostra, carregada positivamente em uma câmara de alto vácuo, através de elétrons ejetados que estão carregados negativamente. Por uma diferença de potencial aplicada, os elétrons aceleram para o eletrodo positivo, colidindo com uma molécula de gás, liberando íons e elétrons livres. Os íons positivos são então acelerados para o alvo, negativamente carregado, recobrindo assim a amostra.

4.4.5 Espectroscopia de Luminescência

4.4.5.1 Espectroscopia eletrônica de emissão e excitação

Os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente (~298 K) e do nitrogênio líquido (77 K) foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450 W, como fonte de radiação.

Todo este aparato é totalmente controlado por um sistema do tipo DM3000F; os espectros de excitação dos complexos de uranilo e de európio no estado sólido foram obtidos na faixa espectral de 250-450 nm monitorando a emissão na transição $^3\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g+$ a 515,4 nm e a transição $^5D_o \rightarrow {}^7F_2$ a 613 nm, respectivamente, enquanto os expectros de emissão foram obtidos na faixa de 420 a 720 nm, com excitação monitorada a $^3\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g+$ (280, 370 e 394 nm) para ambas as matrizes.

4.4.5.2 Medidas de tempo de vida

As curvas de decaimento de luminescência foram, também, registradas à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. Para tal, usou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. Todos esses aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

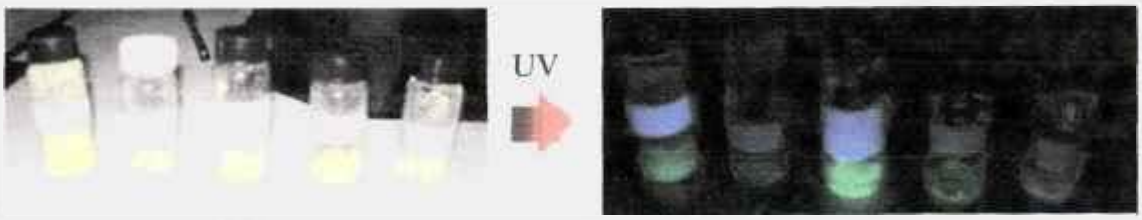
[1] YAMAURA, M.; WADA, L.Y.; RIBEIRO, F.C. Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III, em meio nítrico. ***Proceeding of the international nuclear atlantic conference; national meeting on nuclear applications***, Rio de Janeiro, RJ. 2002.

[2] MARCZENKO, Z. **Separation and spectrophotometric determination of elements.** Chichester: New York, Halsted, 1986.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos aquo-complexos de metanossulfonato de UO_2^{2+} e de Eu^{3+} e de seus complexos dopados.

Todos os compostos sintetizados mostram-se instáveis em condições ambiente (~25°C), apresentando comportamento higroscópicos. A FIG 5.1 apresenta os materiais obtidos e a sua luminescência quando expostos a radiação ultravioleta.



(a) (b)

Figura 5.1 –Matrizes de urânio obtidas no trabalho(a) e matrizes expostas à radiação ultravioleta (b).

5.2 Análise elementar

5.2.1 Análise de carbono e hidrogênio

Os dados experimentais concordam com os previstos teoricamente, e estão apresentados na TAB 5.1.

Tabela 5.1 – Dados da análise CHN

Aquo-complexo	$\%C_{calc}$	$\%C_{exp}$	$\%H_{calc}$	$\%H_{exp}$
$UO_2(MS)_2.2H_2O$	4,84	4,78	2,03	2,07
$UO_2(MS)_2.1H_2O$:1%$Eu(MS)_3$	4,86	4,89	2,05	2,08
$UO_2(MS)_2.2H_2O$:3%$Eu(MS)_3$	4,89	4,94	2,09	2,15
$UO_2(MS)_2.6H_2O$:5%$Eu(MS)_3$	4,93	4,99	2,12	2,18
$UO_2(MS)_2.6H_2O$:10%$Eu(MS)_3$	5,02	5,08	2,22	2,31
$Eu(MS)_3.6H_2O$	6,61	6,68	3,88	3,79
$Eu(MS)_3.2H_2O$:1%$UO_2(MS)_2$	6,59	6,54	3,86	3,81
$Eu(MS)_3.7H_2O$:3%$UO_2(MS)_2$	6,55	6,51	3,83	3,77
$Eu(MS)_3.6H_2O$:5%$UO_2(MS)_2$	6,52	6,57	3,79	3,81
$Eu(MS)_3.7H_2O$:10%$UO_2(MS)_2$	6,43	6,41	3,70	3,68

5.2.2 Determinação espectrofotométrica de urânio pelo método do arsenazo III

O espectro de absorção molecular do arsenazo (III)-U (VI) está representado na FIG. 5.2 o qual apresenta absorção máxima em 652 nm.

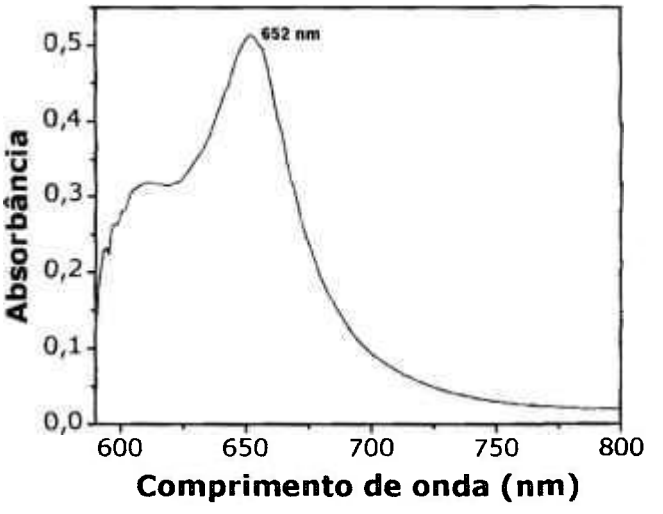


Figura 5.2. Espectro de absorção molecular do complexo U (VI)-arsenazo (III)

O intervalo de concentração para a análise espectrofotométrica do U (VI) foi determinado construindo-se a curva de calibração (FIG. 5.3) nas condições experimentais já citadas no item 4.4.1.2 do capítulo 4. A concentração de U (VI) pode ser determinada pela equação da reta $C_{mmol/L}$ = y + 0,0382/5,1346. De acordo com Yamamura *et al.* [1] e Santos [2] o complexo U(VI)-arsenazo III foi estável pelo período de uma hora.

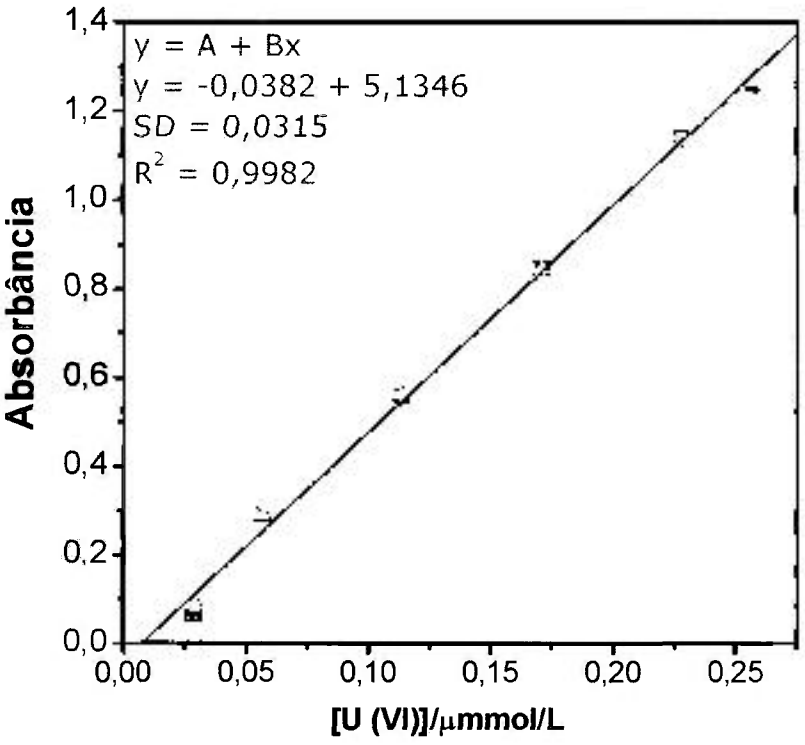


Figura. 5.3: Curva de calibração do U(VI)

A análise espectrofotométrica dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio apresentou resultados condizentes com aqueles previstos pelos cálculos teóricos, que estão apresentados na TAB 5.2.

Tabela 5.2 – Dados da determinação espectrofotométrica de urânio

Aquo-complexo	$\%U_{calc}$	$\%U_{exp}$
$UO_2(MS)_2.2H_2O$	47,96	48,21
$UO_2(MS)_2.1H_2O$:1%$Eu(MS)_3$	47,49	47,23
$UO_2(MS)_2.2H_2O$:3%$Eu(MS)_3$	46,53	47,04
$UO_2(MS)_2.6H_2O$:5%$Eu(MS)_3$	45,57	46,19
$UO_2(MS)_2.6H_2O$:10%$Eu(MS)_3$	43,17	44,10
$Eu(MS)_3.6H_2O$	0	0
$Eu(MS)_3.2H_2O$:1%$UO_2(MS)_2$	0,48	0,21
$Eu(MS)_3.7H_2O$:3%$UO_2(MS)_2$	1,44	1,81
$Eu(MS)_3.6H_2O$:5%$UO_2(MS)_2$	2,39	2,12
$Eu(MS)_3.7H_2O$:10%$UO_2(MS)_2$	4,79	5,02

5.3 Espectros de absorção na Região do Infravermelho

5.3.1 Espectros no infravermelho de moléculas triatômicas

Os três modos normais de vibração das moléculas lineares do tipo $X_3(D_{\infty h})$ e YXY ($D_{\infty h}$) estão apresentadas na FIG 5.4; ν_1 é ativo no Raman mas não é ativo no infravermelho, entretanto ν_2 e ν_3 são ativos no infravermelho mas não são no Raman (regra de exclusão mútua). Entretanto, todas as três vibrações tornam-se ativas no infravermelho e Raman nas moléculas lineares do tipo XYZ ($C_{\infty v}$)(FIG 5.4). Os três modos normais de estiramento de moléculas do tipo $X_3(C_{2v})$ e YXY (C_{2v}) estão apresentados na FIG 3.4. Nesse caso as três transições são ativas na região do infravermelho e Raman, o mesmo ocorrendo para moléculas do tipo XXY e XYZ (C_s) angulares. Na TAB 5.3 listaram-se as freqüências vibracionais de algumas moléculas triatômicas para algumas classes de compostos tais como: óxidos, sulfetos e selenetos. Muitos destes dados foram obtidos em matrizes de gás inerte. Nos grupos dióxidos tais como VO_2^+, MO_2^{2+}, WO_2^{2+}, ReO_2^+ e UO_2^{2+} existem bandas fortes na região de 1000 a 850 cm^{-1}. O grupo dioxo-trans exibe somente uma banda de estiramento M=O, enquanto o grupo dioxo-cis mostra

duas bandas. Por exemplo o grupo cis-VO_2^+ mostra uma banda em 907 - 876 cm^{-1} (anti-simétrico) e outra em 922 - 910 cm^{-1} (simétrico).

Resultados similares estão publicados para os grupos cis-MO_2^{2+} e cis-WO_2^{2+}. Os UO_2^{2+}, NpO_2^{2+}, PuO_2^{2+} e AmO_2^{2+}, são lineares e exibem somente uma banda na região de 940 - 850 cm^{-1}.

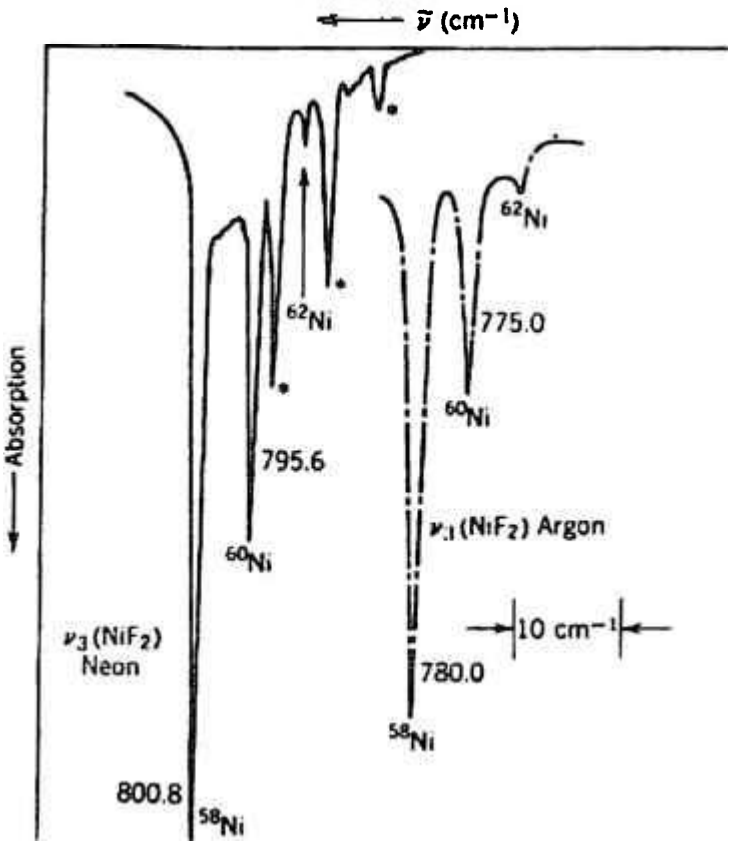


Figura 5.4 – Espectro infravermelho (ν_3) de NiF_2 em matrizes de Ne e Ar. Matriz dividida, indicada por *, está presente no espectro da matriz de Ne

Tabela 5.3 - Freqüências vibracionais de óxidos e compostos do tipo YXY e XXY

COMPOSTO	ESTRUTURA	$\nu_1(cm^{-1})$	$\nu_2(cm^{-1})$	$\nu_3(cm^{-1})$
$SCS_{(g)}$	Linear	656	397	1533
$O^{13}CO$	Linear	-	(649)	2284
$O^{12}CO(g)$	Linear	(1337)c	667	2349
SeCSe	Linear	364	313	1303
$O^{120}SnO$	Angular	-	-	826.1
OCeO	Angular	757.0	-	736.8
OTbO	Angular	758.7	-	718.8
OThO	Angular	787.4	-	735.2
OPrO	Angular	(7)	-	730.4
$O^{48}TiO$	Angular	-	-	934.8
OTaO	Angular	971	-	912
OWO	Angular	992	-	928
OUO	Linear	765,4	-	776.1
$[OUO]^{2+}$	Linear	(856)	-	931
OPuO	Linear	-	-	794.3
FMnF	Linear	-	124,8	700.1
ClMnCl	Linear		83	476.8

5.3.1.1 Considerações sobre os espectros de absorção na região do infravermelho dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e európio.

Nas FIGS 5.5 a 5.16 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e európio. Nos espectros estudados, as bandas atribuídas ao estiramento ν O-H das moléculas de água de coordenação (~3100cm^{-1}) se encontram convoluídas às bandas do metanossulfonato referentes aos estiramentos νs_{C-H} (~3020cm^{-1}) e νas_{CH} (~2945cm^{-1}), exceção feita à matriz de uranilo com 10% Eu e as matrizes de európio com 3 e 5% de uranilo, em que é verificada apenas a banda de estiramento da água de coordenação. A banda de deformação angular da água δ H-O-H encontra-se em ~1645cm^{-1} nas matrizes de uranilo, sendo que apresenta-se desdobrada em um ombro a 1631cm^{-1} na matriz pura e em duas bandas na dopagem de 3%Eu, em 1645 e 1629cm^{-1}. Na matriz de európio, essa banda aparece em 1627cm^{-1}, seguindo o mesmo comportamento nas dopagens com 3 e 5% de uranilo e nas dopagens com 1 e 10% de uranilo, a banda mostra comportamento similar à matriz de urânio.

As vibrações referentes ao estiramento simétrico νs_{SO} são encontradas em ~1049cm^{-1} para a matriz de uranilo e em 1060cm^{-1} para a matriz de európio. Nas

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

matrizes dopadas, encontra-se nessa região uma sobreposição de duas bandas, uma com máximos em 1050cm^{-1} e 1058cm^{-1}. Como se trata de um estiramento simétrico e, portanto, uma espécie A_1, não-degenerada, esse desdobramento não poderia ser explicado por um abaixamento da simetria do ânion; essa ocorre justamente pelo fato do ligante se coordenar com forças diferentes aos dois centros metálicos, gerando duas vibrações com uma pequena diferença de energia.

Para se obter informações acerca da natureza da coordenação do íon metanossulfonato ao uranilo e ao európio, verificou-se as bandas relativas aos 3 modos de vibração E (vas_{SO}, δas_{SO_3} e w_{SO_3}). Como já foi citado no capítulo 3, para o caso do metanossulfonato atuar como ligante tridentado, a simetria C_{3v} é mantida e, portanto, o espectro se mantém similar ao do íon livre. No entanto, analisando os espectros obtidos, pode-se observar desdobramentos na vas_{SO}, evidenciando o abaixamento da simetria do íon e, por conseqüência, pode-se concluir que o íon metanossulfonato não se coordena de forma tridentada. Na matriz de uranilo, esse desdobramento acontece em duas bandas bem definidas a ~1236 e 1161cm^{-1}. Na matriz de európio, essas aparecem como uma banda bem definida em 1770cm^{-1} e um ombro em 1209cm^{-1}. Nas matrizes dopadas de uranilo, à dopagem de 3 e 5% de európio, o comportamento é semelhante ao da matriz pura de uranilo (1234-1161cm^{-1} para 3% e 1234-1167cm^{-1} para 5%); já nas dopagens de 1 e 10% de európio, o espectro aproxima-se daquele verificado na matriz de európio(1228-1167cm^{-1} para 1% e 1209-1165cm^{-1} para10%). As matrizes de európio dopadas apresentam-se similares à matriz pura, exceção feita a mais alta dopagem em urânio, 10%, que se comporta como a matriz de uranilo (TAB 5.4).

Excluindo-se a hipótese do metanossulfonato estar ligado de forma tridentada, não se encontra na literatura informações suficientes para determinar se ele atua como mono ou bidentado. No entanto, devido ao tamanho dos dois íons e sua capacidade de acomodar vários ligantes na esfera de coordenação (efeito estérico), supõe-se que o metanossulfonato atue como ligante bidentado.

Tabela 5.4 – Freqüências observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos aquo-complexos de metanossulfonato de uranilo e európio

Atribuição das bandas (cm^{-1})	$UO_2(MS)_2$	1%Eu	3%Eu	5%Eu	10%Eu	$Eu(MS)_3$	1%U	3%U	5%U	10%U
νs_{CH}	3020	3022	3039	3014	-	3024	3031	-	-	3024
νas_{CH}	2945	2943	2945	2945	-	2943	2945	-	-	2947
δas_{CH_3}	1384	1400 1386	1404 1384	1402 1386	1415	1421	1421	1419	1419	1402
δs_{SO_3}	1344 1332	1344	1342 1330	1334	1332	1336	1332	1334	1332	1342 1330
νs_{SO}	1236 1161	1216 1170	1236 1164	1230 1162	1211 1168	1209 1170	1209 1164	1209 1170	1205 1172	1232 1170
νas_{SO}	1049	1068 1049	1058 1051	1049	1058 1049	1060	1058 1049	1058 1049	1058 1049	1068 1049
w_{CH_3}	945	941	943	945	941sh	943	972	972	972	977- 958
ν_{CS}	786	788	786	796	788	783	787	786	786	790
δs_{SO_3}	557 547	534 563	545	555 528	553	551 563	555	553	555	568 561
w_{CH_3}	528	534	530	528	528	-	526	-	-	536
δas_{SO_3}	352	370	376	374	349	349	368 358	368 358	368 352	370

*atribuição em cm^{-1}

Com relação às vibrações do íon uranilo, faz-se algumas considerações. Como já foi dito anteriormente, a vibração simétrica $vs_{U=O}$ é proibida e, portanto, aparece com baixa intensidade. De fato, ela não é verificada em todas as dopagens de uranilo, aparecendo como uma banda fraca na matriz pura e nas dopadas com 1, 3 e 5 % e também na matriz de európio dopada com 10% de urânio. Quanto à deformação assimétrica, $\delta as_{U=O}$, ela se encontra na mesma região que a vibração assimétrica do grupo CH_3 (δas_{CH_3}).

A atribuição completa das bandas do metanossulfonato está apresentada na TAB 5.4 e as atribuições das bandas de UO_2^{2+} estão na TAB 5.5.

As FIGS 5.15 e 5.16 são os espectros de infravermelho dos aquo-complexos e das matrizes dopadas para que se possa ter uma idéia comparativa das bandas em todos os sistemas estudados.

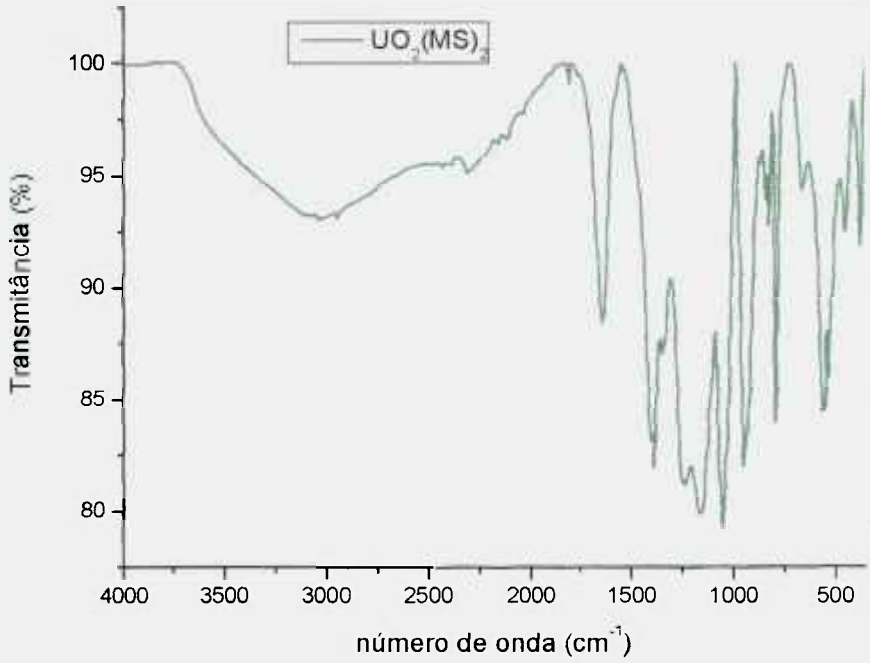


Figura 5.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.2H_2O$

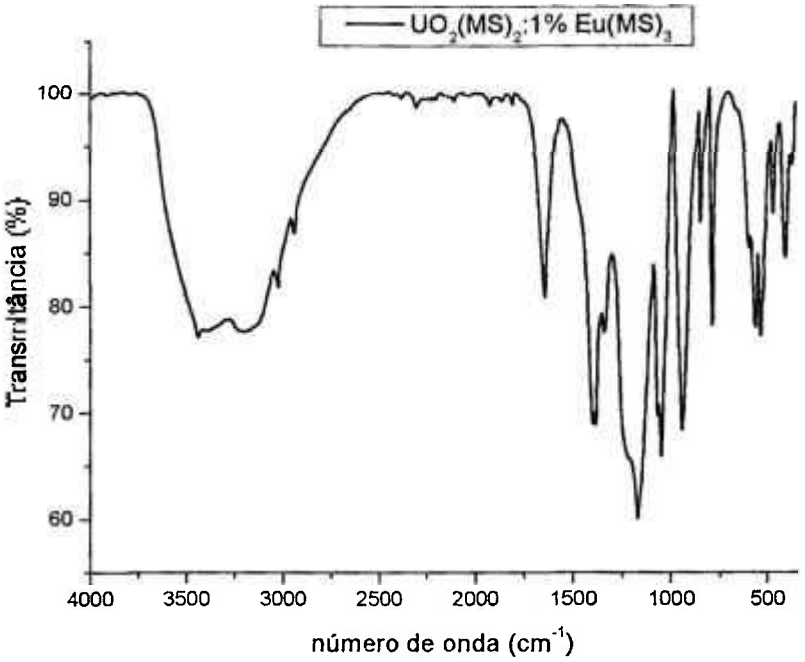


Figura 5.6 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.1H_2O$:1%$Eu(MS)_3$

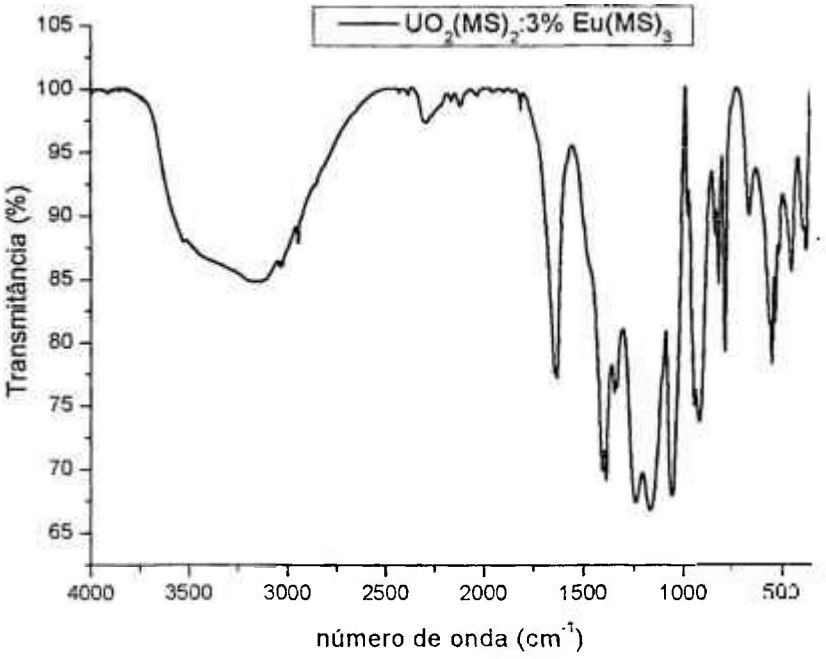


Figura 5.7 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.2H_2O$:3%$Eu(MS)_3$

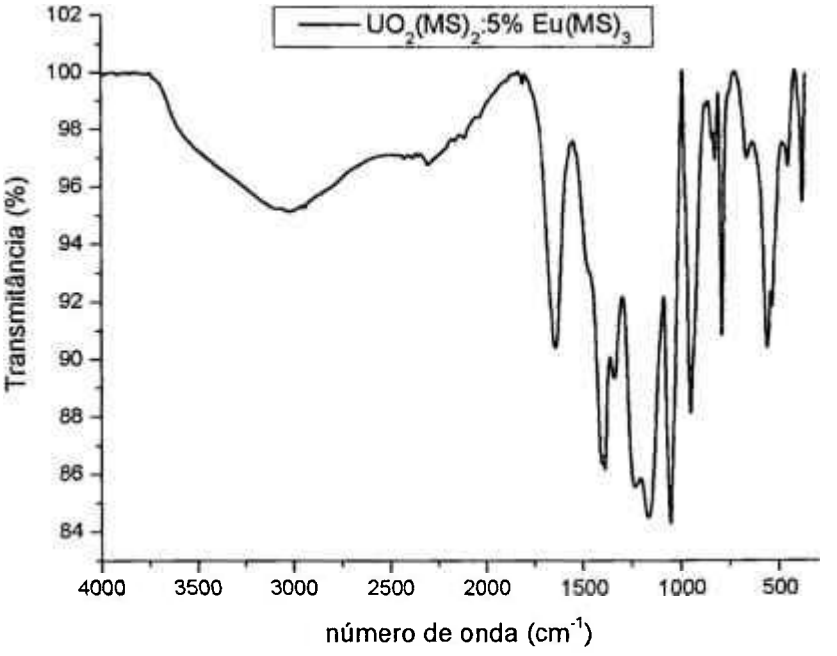


Figura 5.8 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.6H_2O$:5%$Eu(MS)_3$

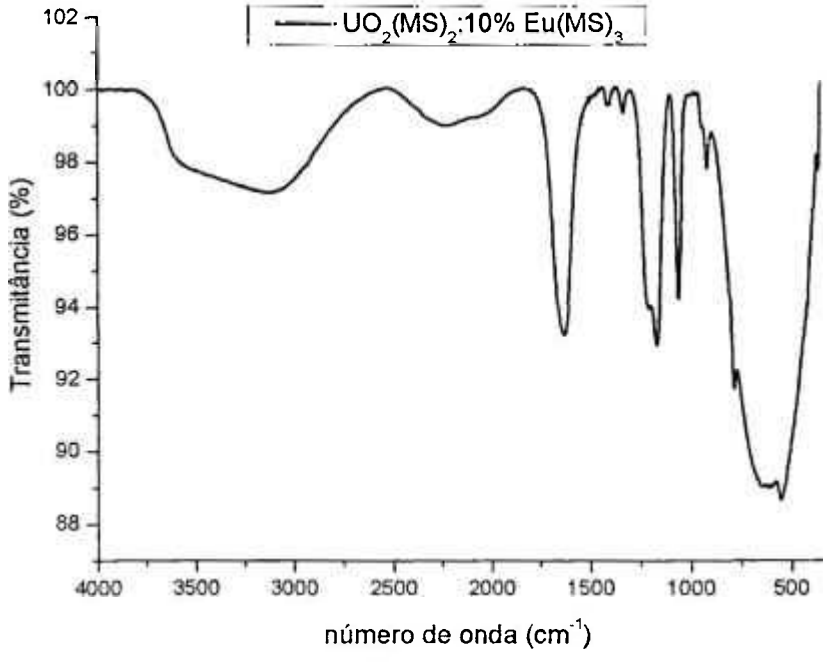


Figura 5.9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.6H_2O$:10%$Eu(MS)_3$

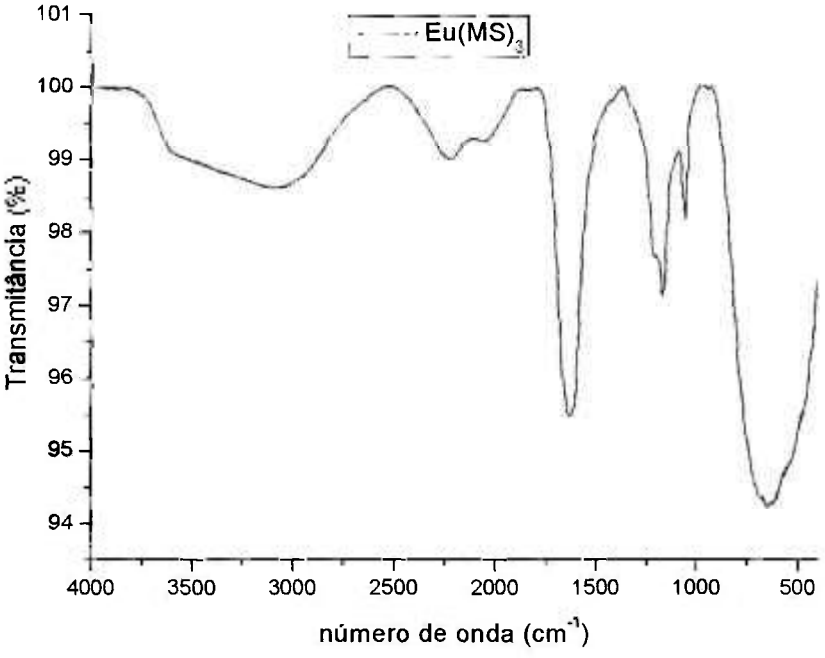


Figura 5.10 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.6H_2O$

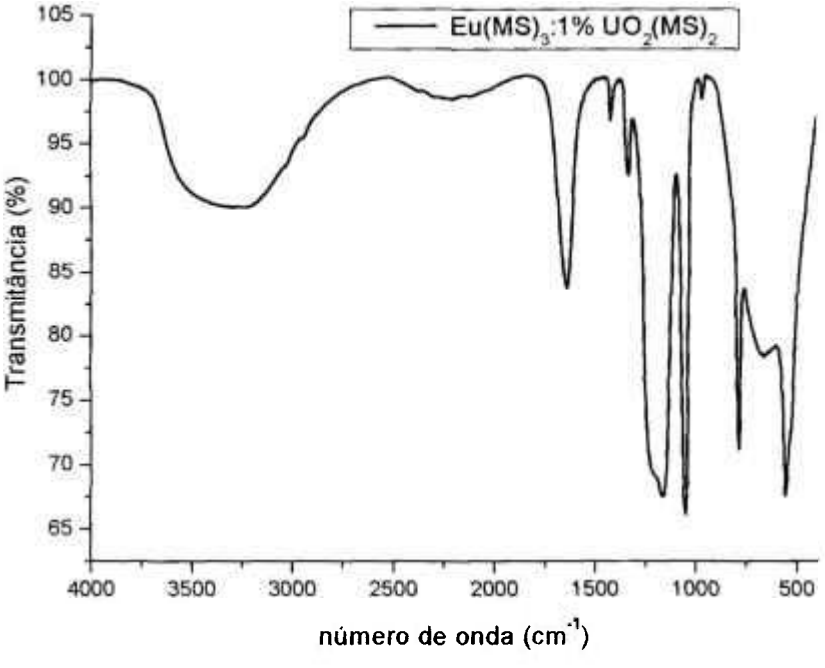


Figura 5.11 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.2H_2O$:1%$UO_2(MS)_2$

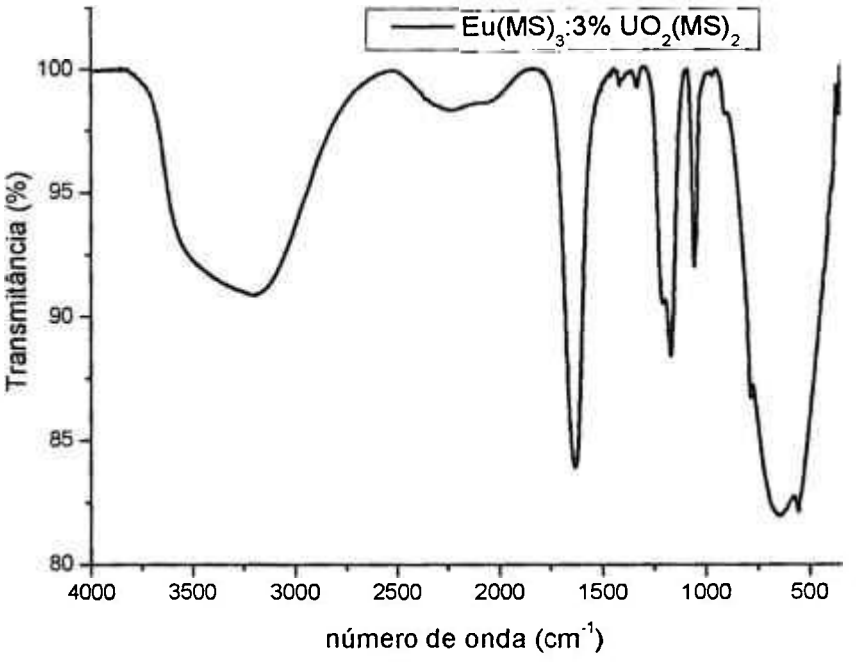


Figura 5.12 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.7H_2O:3\%UO_2(MS)_2$

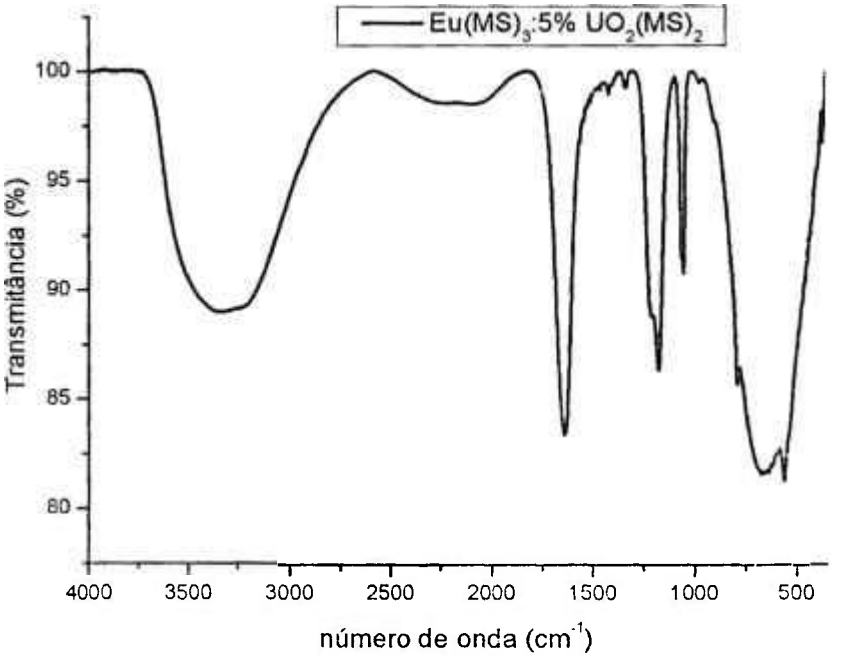


Figura 5.13 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.6H_2O:5\%UO_2(MS)_2$

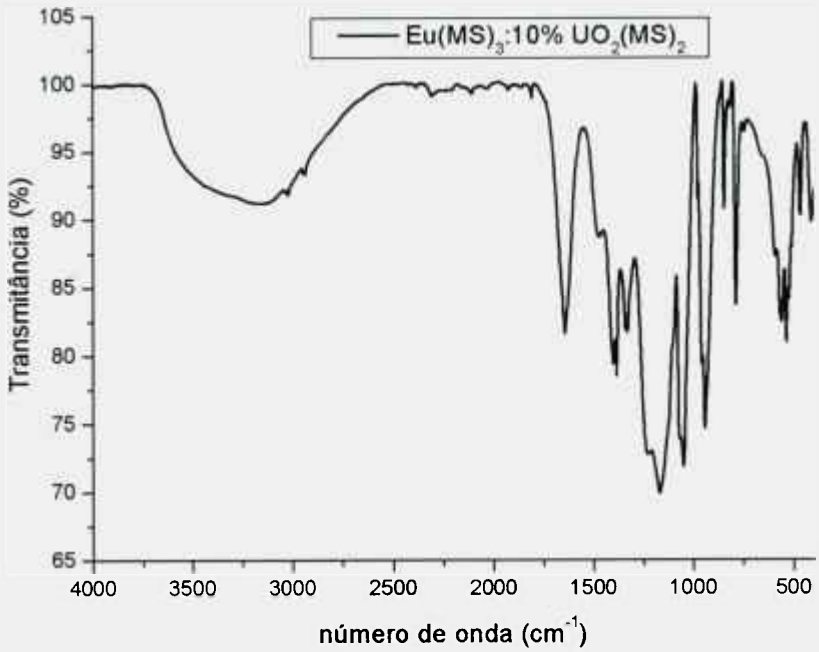


Figura 5.14 – Espectro de absorção na região do infravermelho do aquo-complexo $Eu(MS)_3.7H_2O$:10%$UO_2(MS)_2$

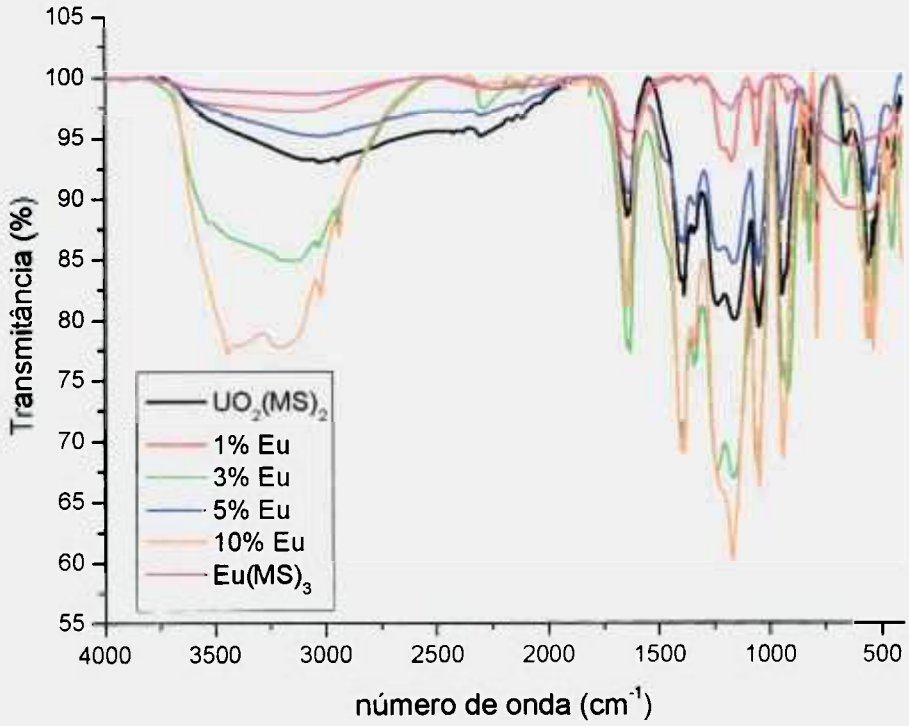


Figura 5.15 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho das matrizes de uranilo dopadas com európio

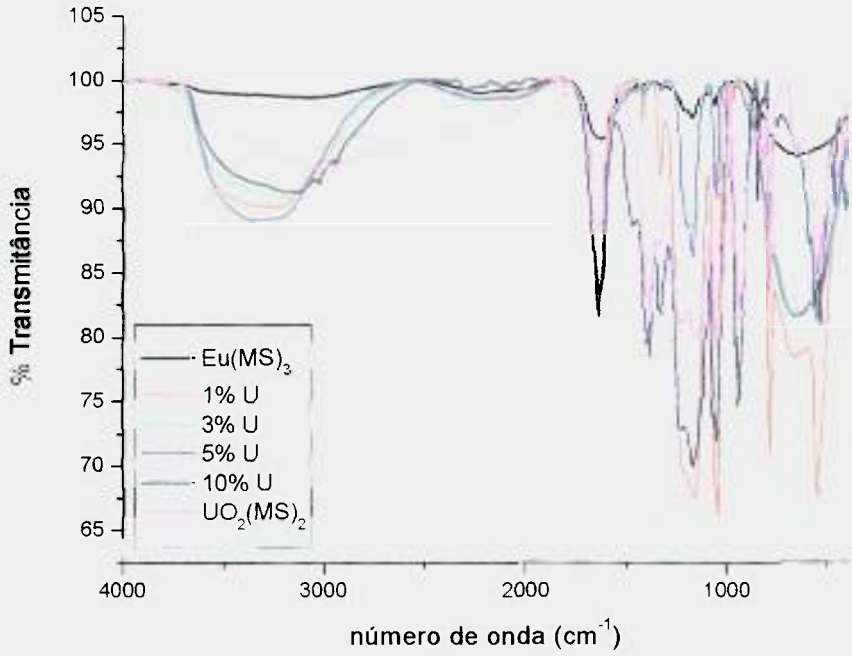


Figura 5.16 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho das matrizes de európio dopadas com uranilo

Tabela 5.5 Atribuição das bandas do íon UO_2^{2+}, nos espectros de infravermelho dos aquo-complexos e das matrizes

Aquo-complexo	$\nu_1(cm^{-1})$	$\nu_3(cm^{-1})$
$UO_2(MS)_2.2H_2O$	839	923
$UO_2(MS)_2.1H_2O$:1%$Eu(MS)_3$	847	941
$UO_2(MS)_2.2H_2O$:3%$Eu(MS)_3$	833	920
$UO_2(MS)_2.6H_2O$:5%$Eu(MS)_3$	837	924
$UO_2(MS)_2.6H_2O$:10%$Eu(MS)_3$	-	918
$Eu(MS)_3.6H_2O$	-	-
$Eu(MS)_3.2H_2O$:1%$UO_2(MS)_2$	-	943vw
$Eu(MS)_3.7H_2O$:3%$UO_2(MS)_2$	-	914
$Eu(MS)_3.6H_2O$:5%$UO_2(MS)_2$	-	901
$Eu(MS)_3.7H_2O$:10%$UO_2(MS)_2$	849	942

5.3 Análise térmica

A análise térmica compreende uma série de técnicas usadas na determinação de algumas propriedades de um material, quando este é submetido a um regime de temperatura controlada. Dentre as técnicas, existem algumas que merecem destaques quanto aos seus usos para estudos de compostos de coordenação: Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) [14]. Neste trabalho, foram usadas somente as duas primeiras técnicas e, portanto, será dada uma breve introdução sobre seus principais aspectos. Descrições mais detalhadas sobre as técnicas de análises térmicas podem ser encontradas nas referências [15-19].

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a perda ou ganho de massa de uma amostra é determinado como função da temperatura e/ou do tempo. Uma análise utilizando a termogravimetria pode ser comumente realizada de três maneiras diferente.

⇒ Termogravimetria dinâmica – Registra-se a variação na massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo. Sendo que um programa pré-determinado é responsável pelo aumento ou diminuição da temperatura, preferencialmente a uma velocidade constante;

⇒ Termogravimetria isotérmica – A monitoração da massa da amostra é feita em função do tempo a uma temperatura constante;

⇒ Termogravimetria quase-isotérmica – Usa-se tanto a TG dinâmica quanto isotérmica. No processo de decomposição a amostra é primeiramente aquecida enquanto sua massa for constante e no início do intervalo de decomposição da amostra mantém-se a temperatura constante.

As curvas obtidas em uma análise termogravimétrica pelo método dinâmico podem ser utilizadas na obtenção de dados para fins quantitativos, como, por exemplo, em complexos pode-se estimar a quantidade de ligante que é liberado em uma determinada etapa e, também, o resíduo procedente dessa etapa. Esses dados podem ser determinados com o auxílio da primeira derivada da curva TG, a DTG. A curva DTG fornece a perda de massa sofrida pelas amostras proporcional

à área dos picos. Além disso, pela curva DTG, pode-se visualizar melhor o início e término de um processo de termodecomposição.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica pela qual a diferença de temperatura da amostra em relação a um material termicamente inerte é registrada quando estes são submetidos a uma programação controlada de temperatura. As mudanças de temperatura na amostra podem ser devido a processos endotérmicos, tais como, transições de fase, desidratação, redução, e/ou exotérmicos como, por exemplo, cristalização e oxidação. As reações de decomposição podem ser endotérmicas ou exotérmicas.

O DSC é uma técnica muito semelhante à DTA, diferindo apenas, do ponto de vista prático, no tipo de sinal obtido pelo instrumento. Pois na calorimetria exploratória diferencial a grandeza registrada é a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência quando esses se encontram submetidos a um programa controlado de temperatura [15,18].

5.3.1 Curvas termogravimétricas dos aquo-complexos e matrizes dopadas

As curvas TGA/DTGA dos complexos de európio e urânio hidratados bem como dos seus complexos dopados, registrados no intervalo de 40 a 1000 °C sob atmosfera de N_2 (50 mL·min^{-1}), estão ilustrados nas FIGS 5.17 a 5.30. A primeira derivada da curva termogravimétrica em função do tempo fornece a curva termogravimétrica diferencial (DTG).

Para o grupo da matriz de UO_2^{2+} as curvas termogravimétricas estudadas apresentam dois padrões distintos de comportamento. Os aquo-complexos de uranilo dopados com 1% e 3% de európio apresentam o mesmo perfil de decomposição térmica quando comparado com o perfil da matriz pura e verifica-se apenas um aumento da estabilidade térmica com a dopagem de 1% de európio. Nas dopagens de 5% e 10%, o comportamento das curvas se aproxima do observado pela matriz de európio. Os primeiros eventos, até cerca de 250°C, são atribuídos à perda de moléculas de água presentes no material, sendo os eventos seguintes atribuídos à decomposição térmica do metanossulfonato, sendo o processo mais significante aquele que se inicia em aproximadamente 370°C. Constata-se também o alto teor de higroscopicidade das matrizes estudadas, visto que os eventos de perda de água são, em sua maioria, mais

intensos do que o esperado, evidenciando a presença de moléculas de água de hidratação.

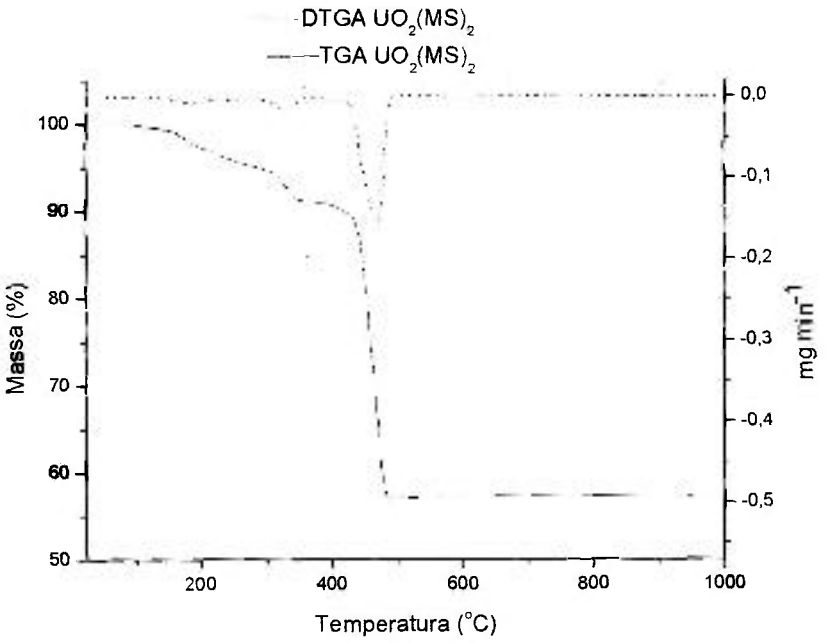


Figura 5.17 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.2H_2O$

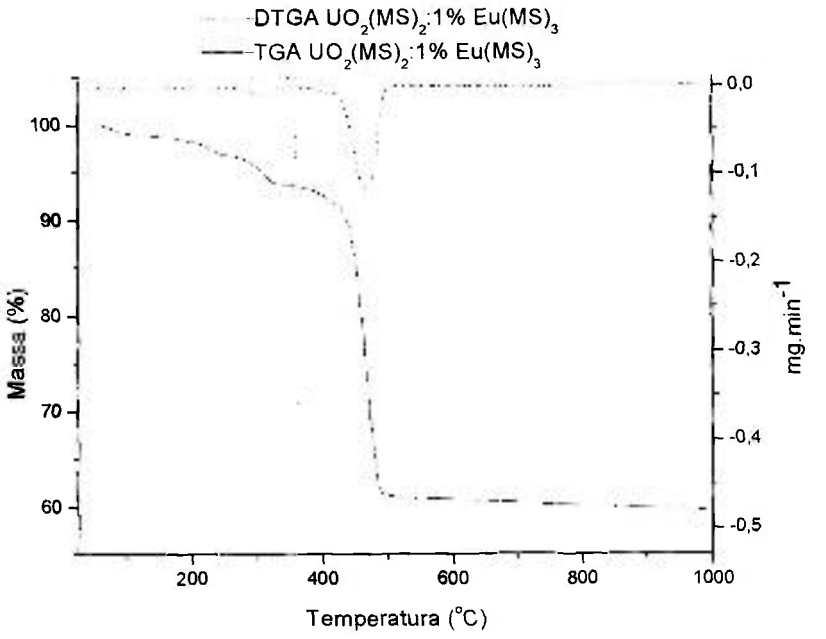


Figura 5.18 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.1H_2O$:1%$Eu(MS)_3$

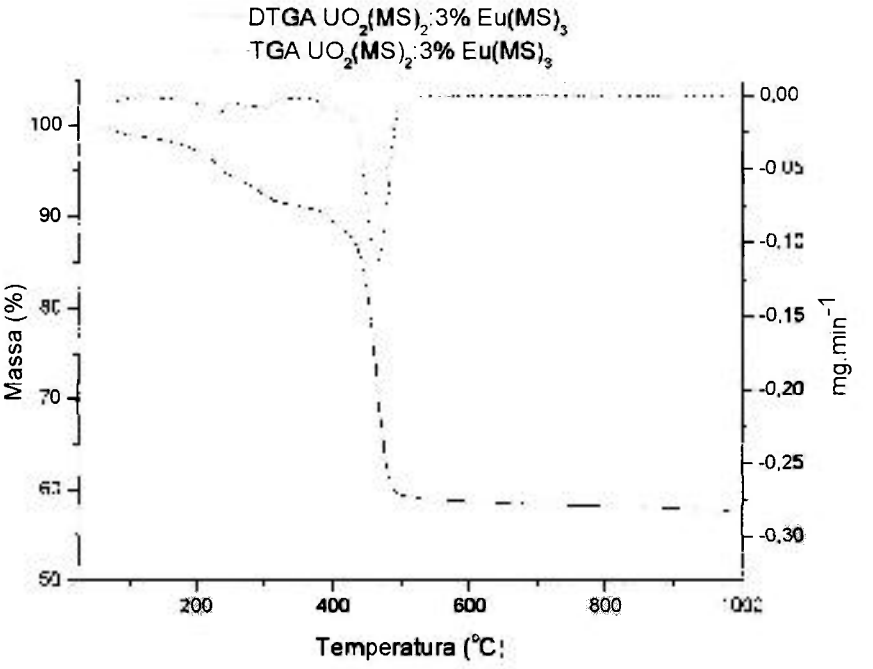


Figura 5.19 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.2H_2O$:3%$Eu(MS)_3$

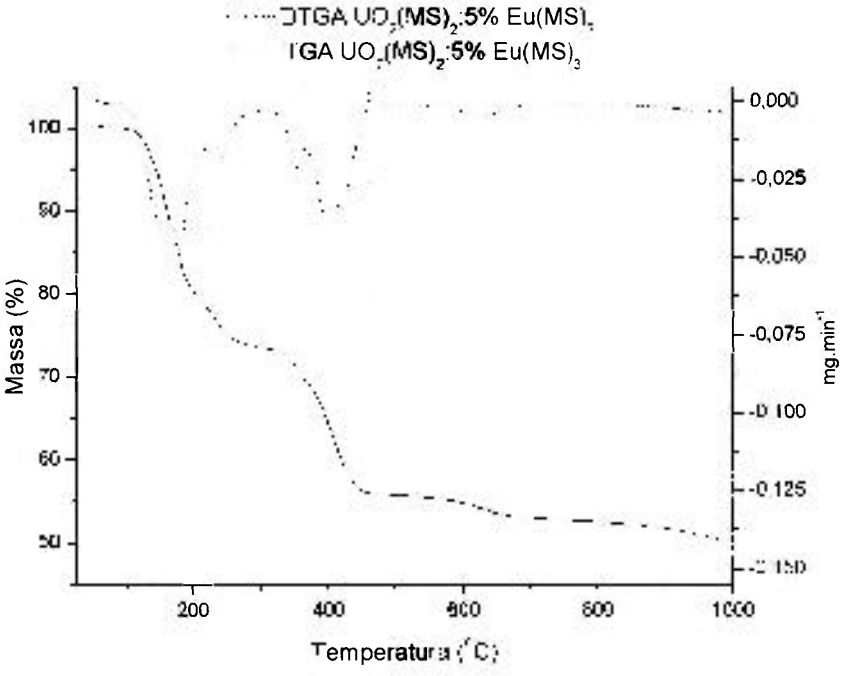


Figura 5.20 – TG e DTG do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.6H_2O$:5%$Eu(MS)_3$

COMISSÃO

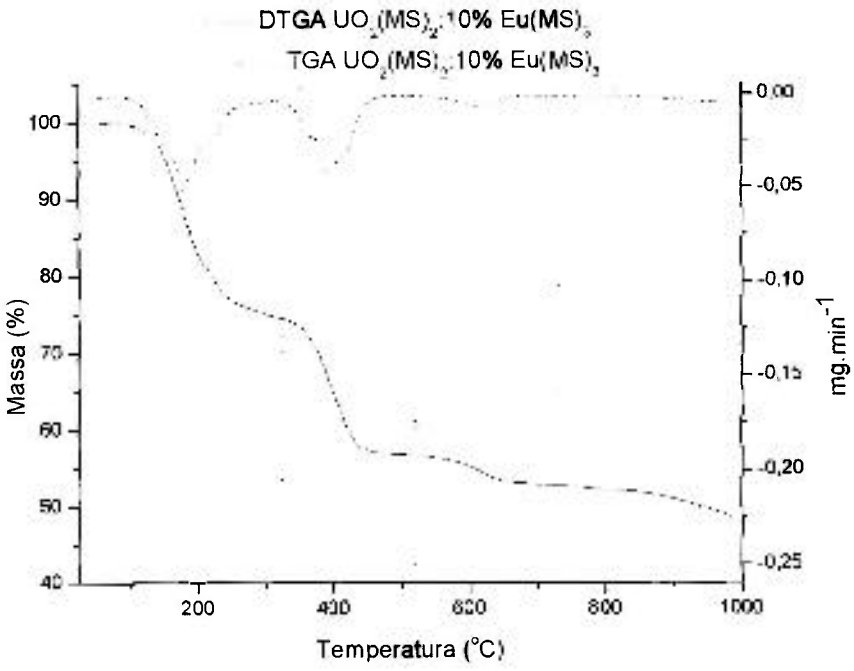


Figura 5.21 – TG e **DTG** do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.6H_2O$:**10%**$Eu(MS)_3$

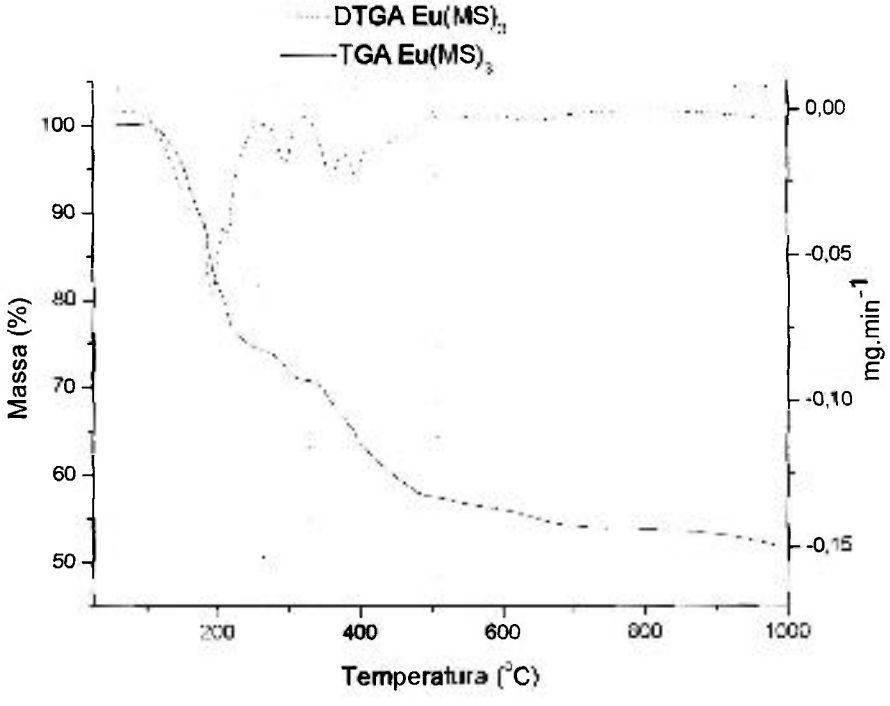


Figura 5.22 – TG e **DTG** do aquo-complexo $Eu(MS)_3.6H_2O$

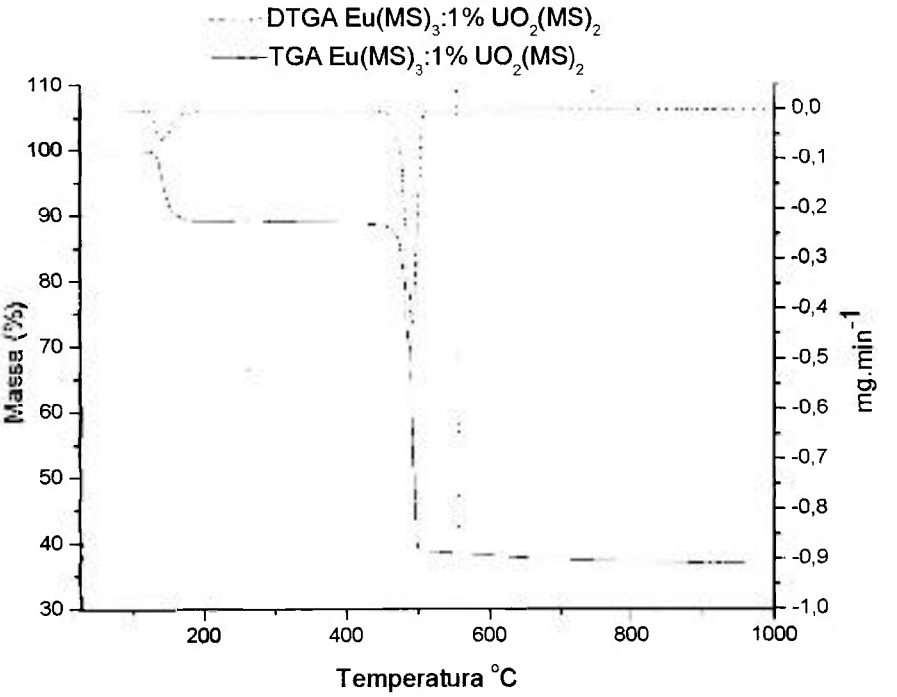


Figura 5.23 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.2H_2O$:1%$UO_2(MS)_2$

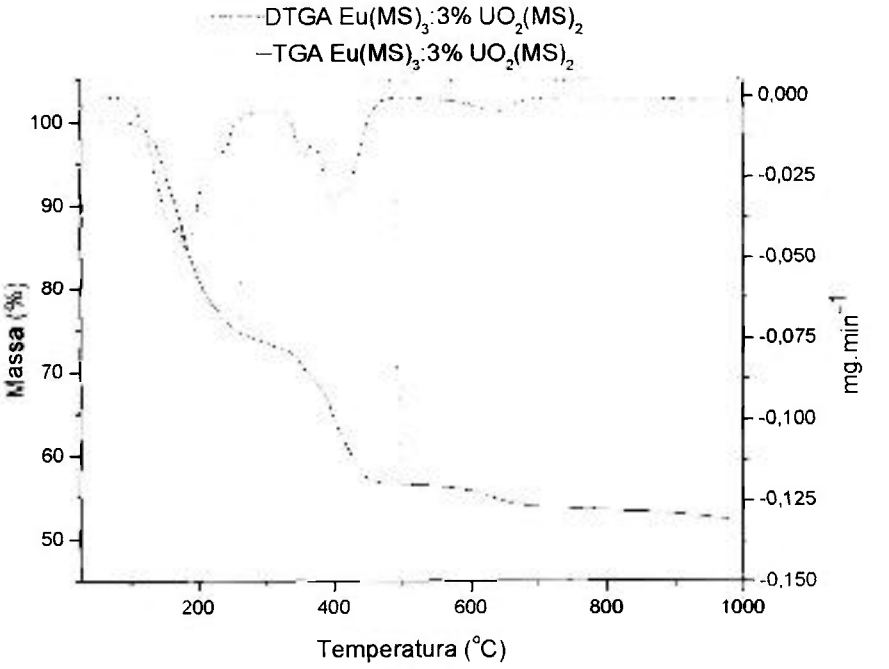


Figura 5.24 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.7H_2O$:3%$UO_2(MS)_2$

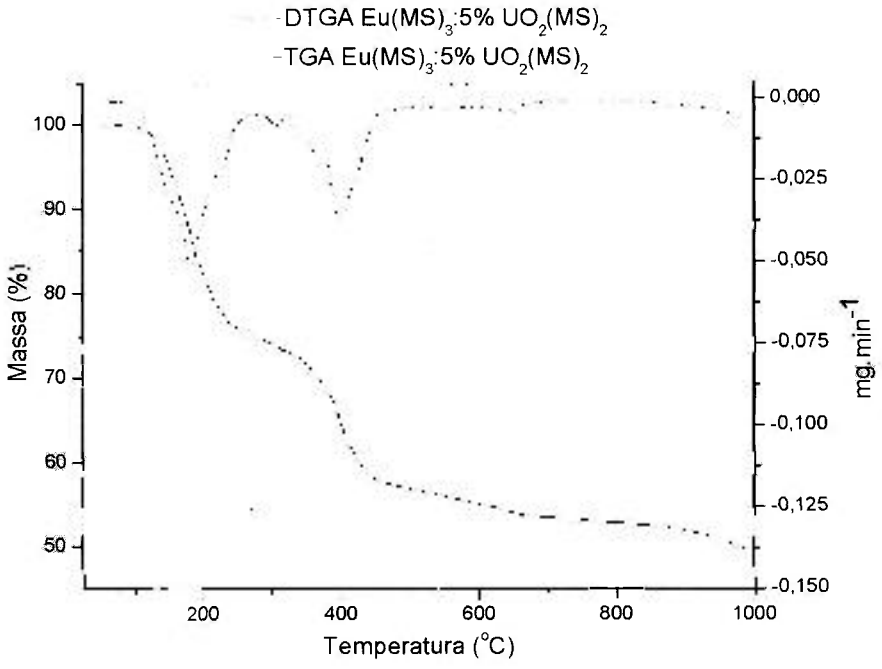


Figura 5.25 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.6H_2O$:5%$UO_2(MS)_2$

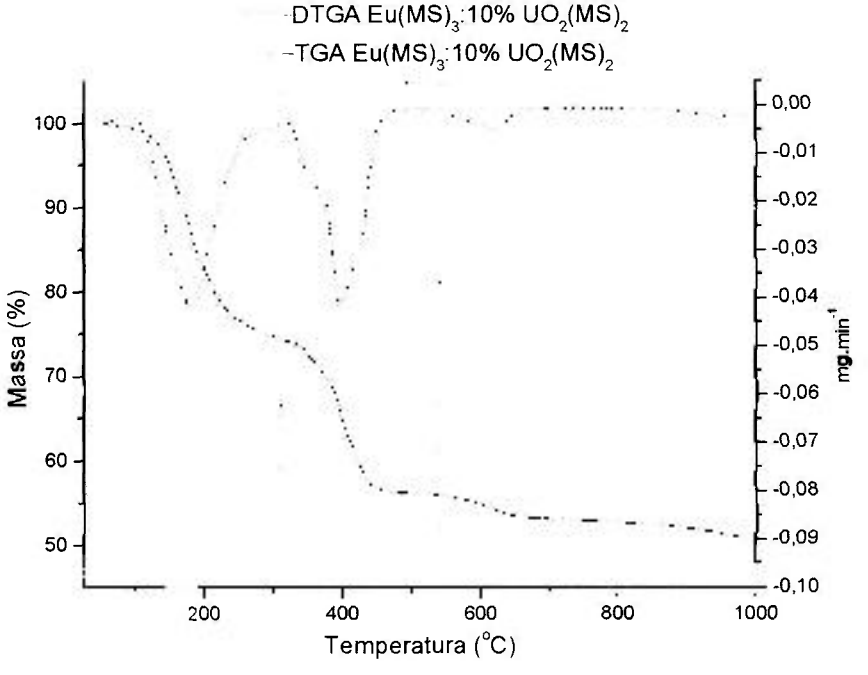


Figura 5.26 – TG e DTG do aquo-complexo $Eu(MS)_3.7H_2O$:10%$UO_2(MS)_2$

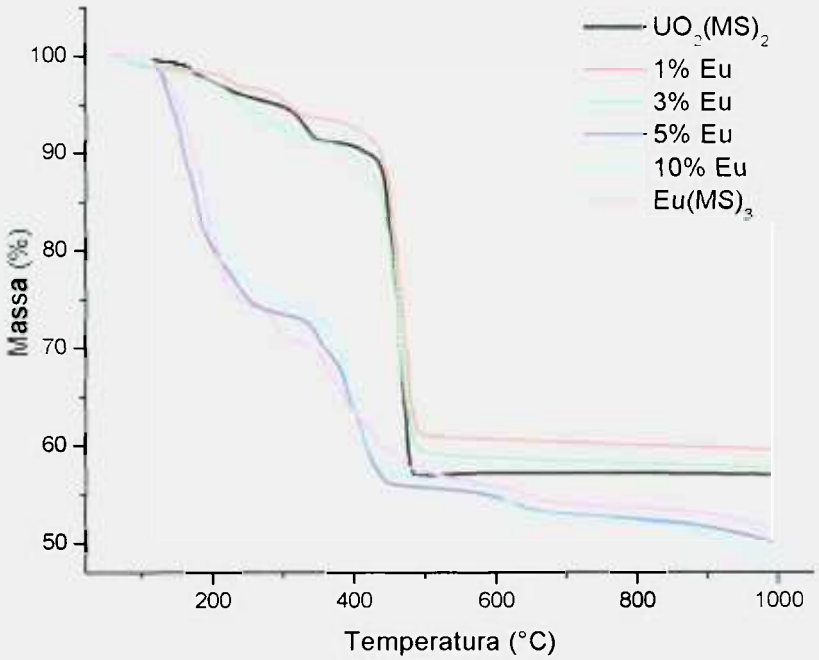


Figura 5. 27 – TGs das matrizes de $UO_2(MS)_2.nH_2O$

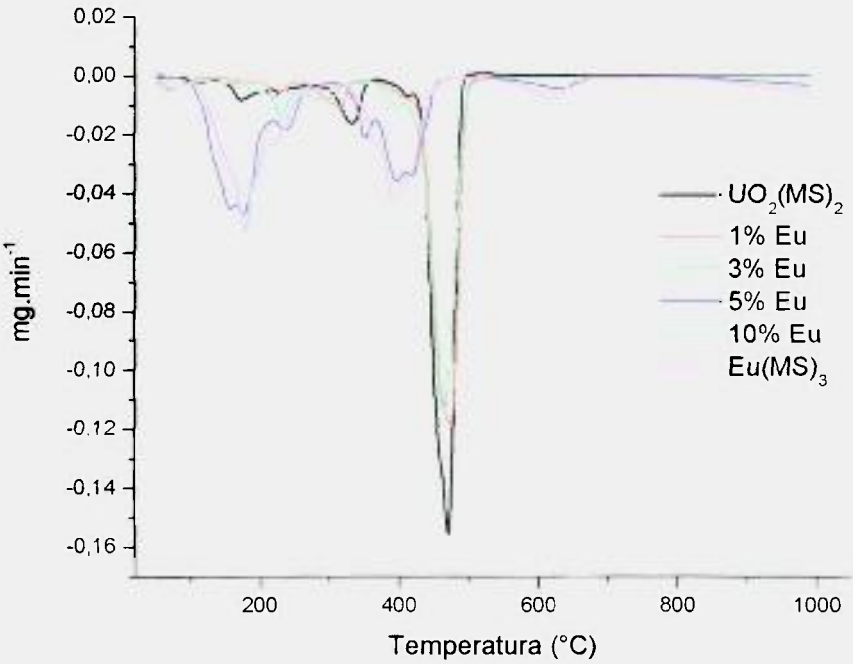


Figura 5. 28 – DTGs das matrizes de $UO_2(MS)_2.nH_2O$

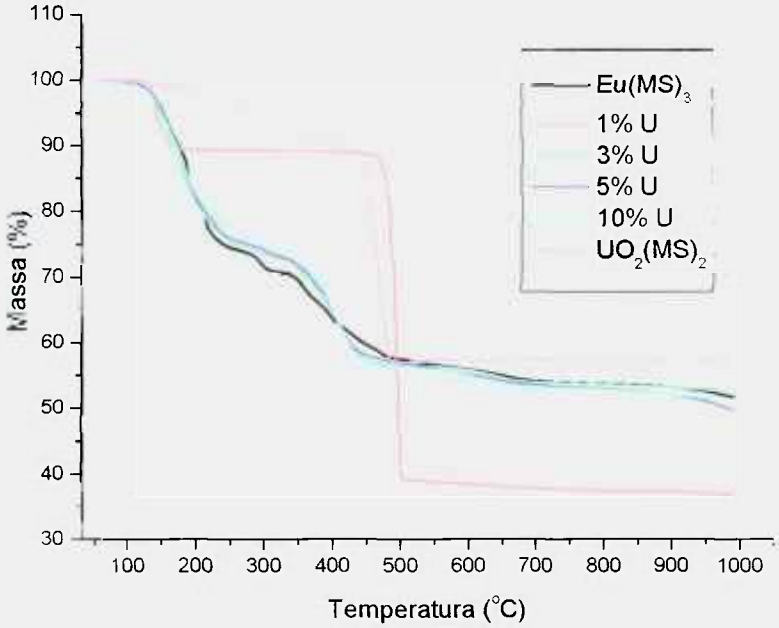


Figura 5.29 – TGs das matrizes de $Eu(MS)_3.nH_2O$

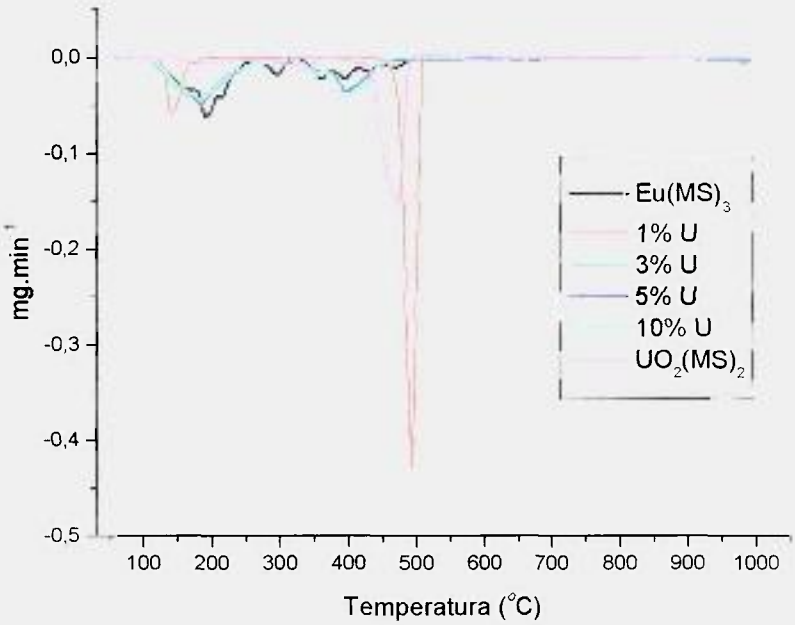


Figura 5.30 – DTGs das matrizes de $Eu(MS)_3.nH_2O$

As curvas das matrizes de Eu^{3+} dopados com UO_2^{2+} apresentam o mesmo comportamento da matriz pura, exceção feita à dopagem de 1% de urânio, que apresenta um comportamento diferente das duas matrizes: são dois

eventos bem demarcados, e a perda de massa total é bem superior à dos outros materiais. Os eventos encontrados até aproximadamente 230°C são atribuídos à perda de moléculas de água e a um início de processo de decomposição térmica do íon metanossulfonato; os eventos obervados a seguir são atribuídos a decomposição do ligante, de forma mais acentuada do que na matriz de uranilo.

Pode-se concluir, também, que o aumento da porcentagem de Eu^{3+} na matriz de UO_2^{2+} provoca um decréscimo na estabilidade térmica do material obtido. Em contrapartida, o aumento da porcentagem de UO_2^{2+} na matriz de Eu^{3+} resulta em materiais com maior estabilidade térmica.

A TAB 5.6 apresenta os eventos de perda de massa dos aquo-complexos estudados.

Tabela 5.6 – Eventos de perda de massa observados nas curvas termigravimétricas

Aquo-complexo	ΔT (°C)	Δm (%)	Aquo-complexo	ΔT (°C)	Δm (%)
$UO_2(MS)_2.2H_2O$	92-120	0,298	$Eu(MS)_3.6H_2O$	82-165	8,237
	136-264	3,947		165-208	12,031
	290-364	3,854		208-260	5,629
	364-496	34,141		260-322	3,381
$UO_2(MS)_2.1H_2O$:1%Eu	53-109	1,001		322-376	4,442
	165-256	1,955		376-413	3,924
	256-348	3,119		413-455	3,095
	372-514	32,278		455-498	1,829
$UO_2(MS)_2.2H_2O$:3%Eu	60-108	1,090		498-579	1,303
	147-253	4,033		579-759	2,394
	258-364	3,235	$Eu(MS)_3.2H_2O$:1%U	111-196	10,689
	364-408	1,930		447-509	49,744
	408-522	29,877	$Eu(MS)_3.7H_2O$:3%U	78-172	11,716
$UO_2(MS)_2.6H_2O$:5%Eu	60-85	0,109		172-229	11,052
	85-165	11,476		229-287	3,419
	165-216	9,973		287-369	4,749
	216-305	5,165		369-497	12,452
	305-365	3,917		497-710	2,726
	365-408	7,233	$Eu(MS)_3.6H_2O$:5%U	73-279	25,171
	408-483	6,396		279-323	1,739
	528-702	2,589		323-487	16,003
$UO_2(MS)_2.6H_2O$:10%Eu	53-89	0,283		593-719	1,843
	89-219	19,722	$Eu(MS)_3.7H_2O$:10%U	52-81	0,434
	219-288	4,583		81-285	24,357
	288-367	4,006		285-319	1,062
	367-470	14,418		319-490	17,952
	470-522	0,363		490-715	3,166
	522-685	3,646			

5.3.2 Calorimetria diferencial exploratória

As curvas DSC foram obtidas apenas para os aquo-complexos de uranilo e európio e para a matriz de urânio dopada com 3% Eu^{3+} e são mostradas nas FIGS 5.31 a 5.34. Observa-se na matriz de urânio eventos endotérmicos na região entre 63 e 240°C que são atribuídos a perda de água. Um evento exotérmico na região entre 317 e 352°C é atribuído a cristalização do material. A decomposição térmica do metanossulfonato é observada em dois eventos localizados entre 370 e 496°C. Na matriz de európio, o evento relativo as perdas de moléculas de água e parte das moléculas de metanossulfonato se apresentam na região de 80 a 283°C, e o evento exotérmico encontrado na matriz de uranilo não é observado para a matriz de európio. O evento endotérmico referente a decomposição térmica do metanossulfonato aparecem entre 360 e 470°C. A matriz de uranilo dopada com európio apresenta perda de água na região de 147 e 250°C. O evento exotérmico encontrado na matriz de uranilo aparece na região de 278 a 330°C, aproximadamente 30°C antes do encontrado na matriz de uranilo. A decomposição térmica do metanossulfonato ocorre no intervalo de 370 a 485°C

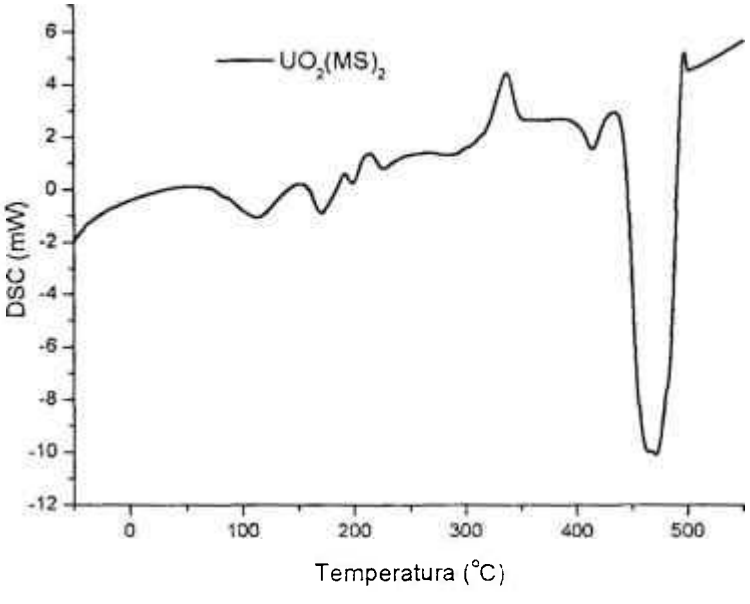


Figura 5.31 – DSC do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.2H_2O$

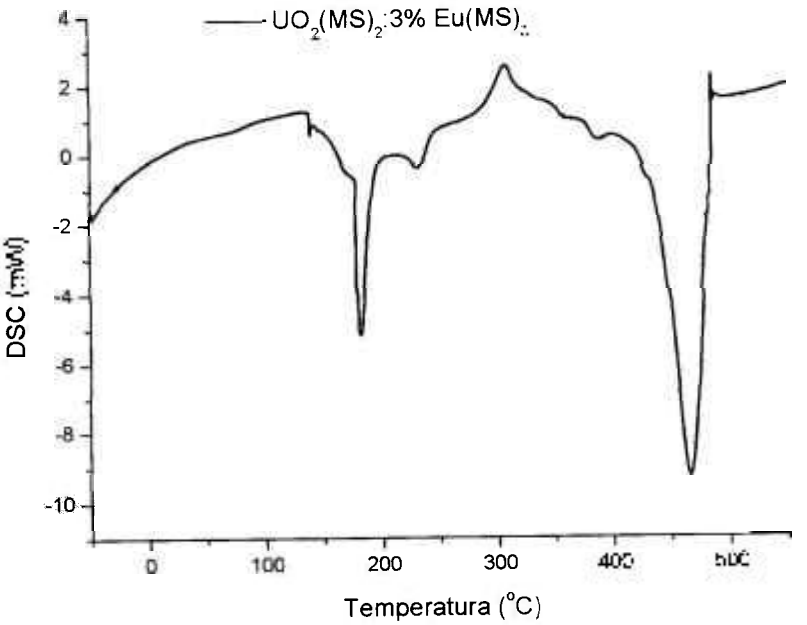


Figura 5.32 – DSC do aquo-complexo $UO_2(MS)_2.2H_2O$:3%$Eu(MS)_3$

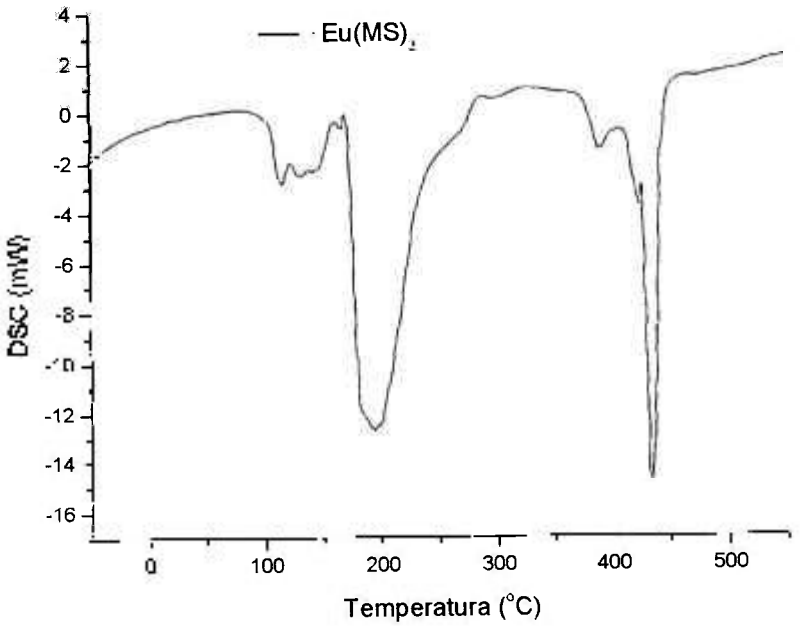


Figura 5.33 – DSC do aquo-complexo $Eu(MS)_3.6H_2O$

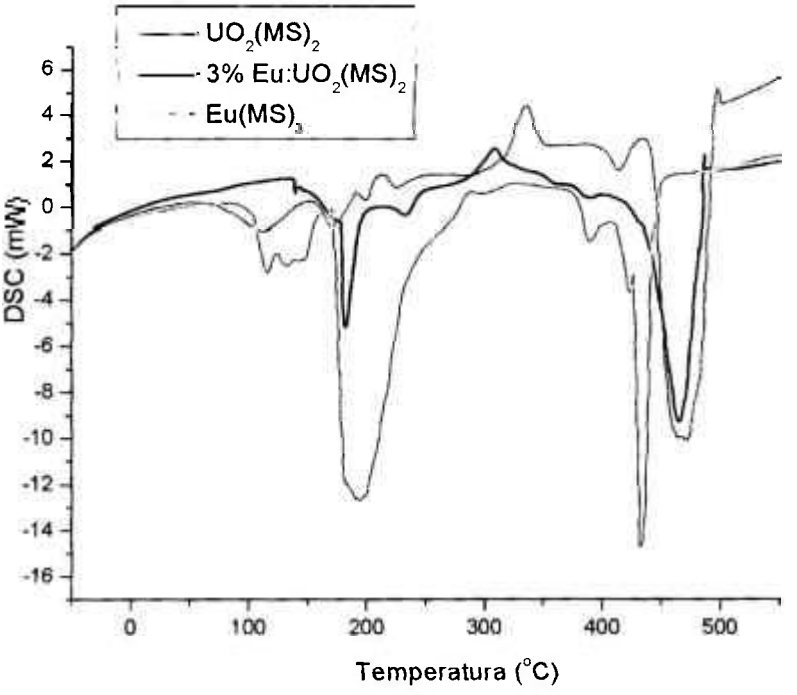


Figura 5.34 – DSC das matrizes de UO_2^{2+} e de Eu^{3+} e do aquo-complexo dopado $UO_2(MS)_2.2H_2O$:3%$Eu(MS)_3$

5.4 Microscopia eletrônica de varredura

A importância do conhecimento da estrutura, composição, tamanho e morfologia dos materiais tem levado a um contínuo desenvolvimento de técnicas como a microscopia eletrônica para caracterização desses materiais.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para observação de superfícies irregulares, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, valores da ordem de 2 a 5 nm (20–50 Å) [20].

Outra importante característica da microscopia eletrônica de varredura é a imagem tridimensional, resultado da grande profundidade de foco, 300 vezes melhor que a do microscópio óptico.

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura se deve à grande variedade de interações que o feixe de elétrons sofre ao atingir a amostra. Essas interações podem nos dar informações da composição, topografia, cristalografia e outras propriedades [20]. Essas interações podem ser originadas de dois tipos de espalhamento: o elástico e o inelástico.

No espalhamento elástico não há alteração na energia cinética quando o feixe de elétrons incide na amostra, alterando apenas a trajetória do feixe. O espalhamento elástico é responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados.

O espalhamento inelástico resulta da transferência de energia do feixe de elétrons para os átomos da amostra levando a gerar os elétrons secundários.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), os sinais de grande interesse são produzidos por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários por serem de baixa energia (< 50 eV) e, conseqüentemente, terem um baixo poder de penetração na amostra nos fornecem informações topográficas e morfológicas com uma profundidade de 100 a 200 Å e, também, apresentam imagem com boa profundidade de foco para aumentos entre 10 e 100.000 vezes [20].

Os elétrons secundários são os mais importantes para a formação da imagem no MEV. São elétrons formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido a interação com elétrons primários ou elétrons espalhados de qualquer tipo, de alta energia, passando próximo à superfície. Elétrons desse tipo são utilizados para obtenção de imagens com alta resolução no MEV [20].

Os elétrons retroespalhados possuem alta energia emergindo de uma profundidade entre 300 e 400 Å. Sua energia pode ser aproximadamente igual à do feixe incidente sendo indicado para aumentos até 2.000 X. Fornecem informações a respeito da composição (número atômico ou contraste), trajetória topográfica e forma de contraste, cristalografia, contraste magnético [20].

No MEV os elétrons são acelerados na coluna através de lentes eletromagnéticas, que agem como condensadores, por tensões de 1 a 30 kV. Essas lentes fazem com que um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) atinja a superfície da amostra. Bobinas defletoras de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar, mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para

modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo. No MEV qualquer superfície com propriedade de condutividade elétrica e estável sob vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com fina camada de material condutor.

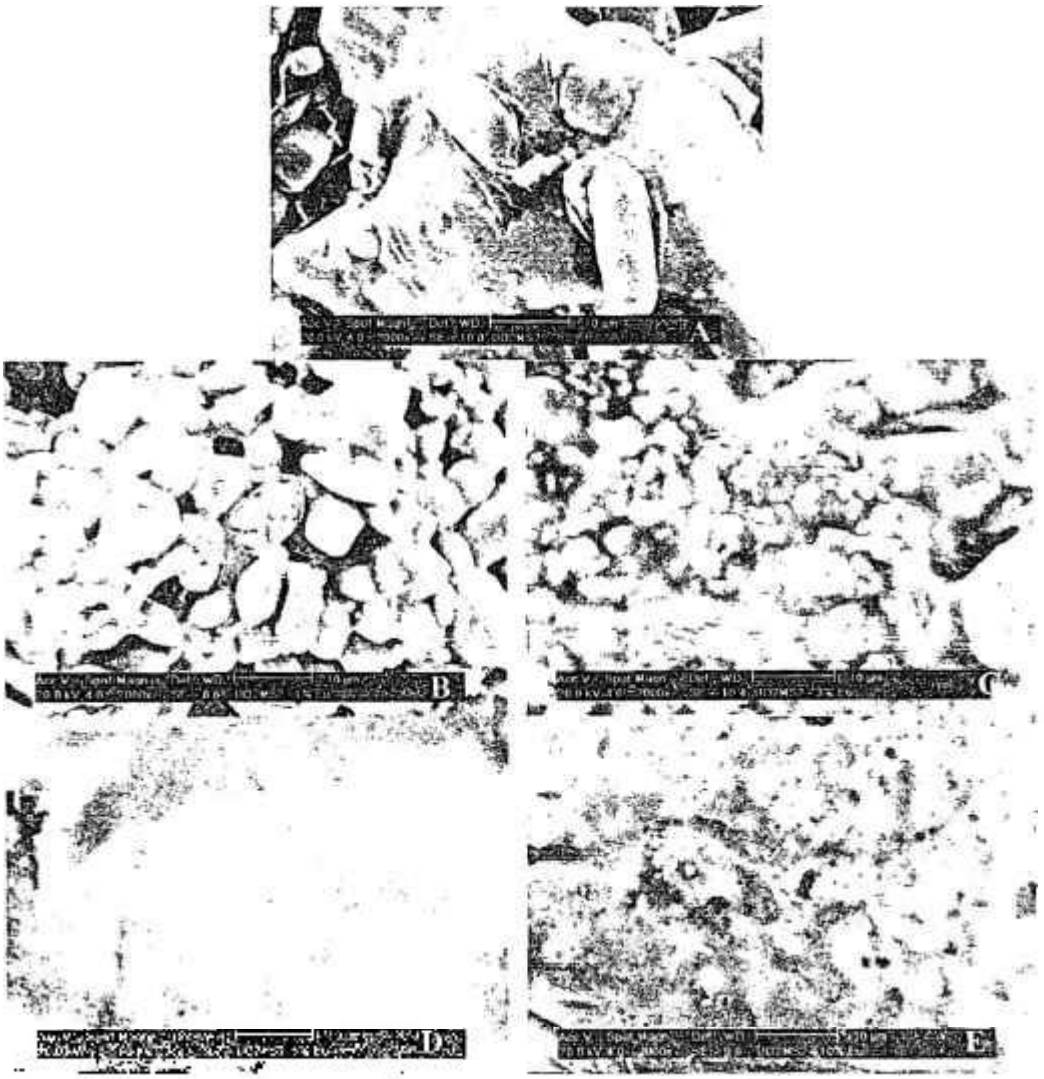


Figura 5.35 - Microscopias Eletrônicas de Varredura dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio: (A)$UO_2(MS)_2.nH_2O$, (B)$UO_2(MS)_2.nH_2O$:1%Eu, (C)$UO_2(MS)_2.nH_2O$:3%Eu, (D)$UO_2(MS)_2.nH_2O$:5%Eu, (E)$UO_2(MS)_2.nH_2O$:10%Eu

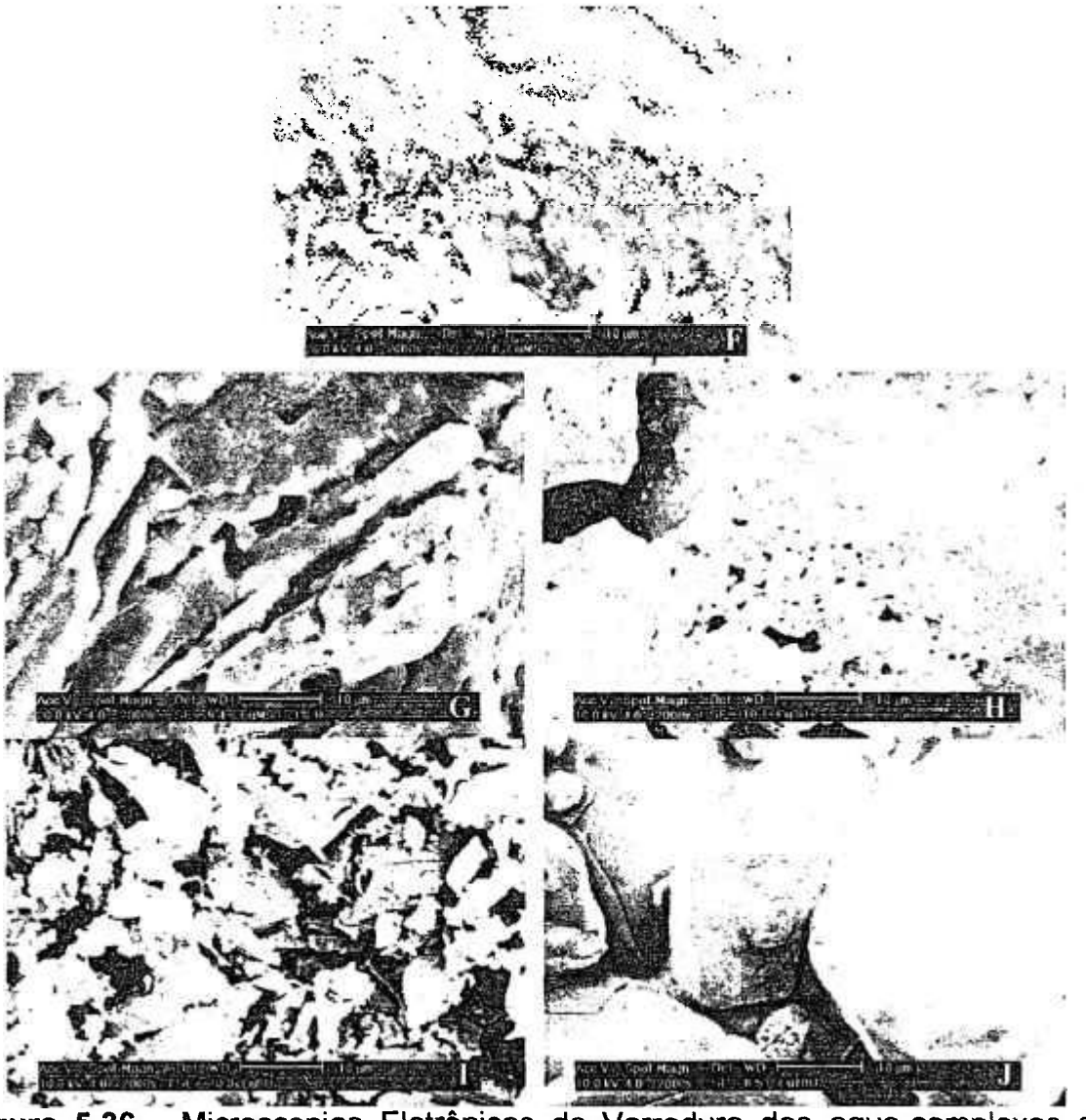


Figura 5.36 - Microscopias Eletrônicas de Varredura dos aquo-complexos de européio dopados com urânio: (F)$Eu(MS)_3.nH_2O$, (G)$Eu(MS)_3.nH_2O$:1%U, (H)$Eu(MS)_3.nH_2O$:3%U, (I)$Eu(MS)_3.nH_2O$:5%U e (J)$Eu(MS)_3.nH_2O$:10%U

As micrografias apresentadas nas FIGS 5.35 e 5.36 mostraram que os materiais estudados são cristalinos com formas homogêneas e tamanhos de cristal variando com a composição da matriz. Os tamanhos dos cristais são na sua maioria menores do que 10 μm com exceção para as matrizes A, G e J além do que pelas micrografias foi possível confirmar a higroscopicidade dos mesmos.

5.5 Espectroscopia de luminescência

5.5.1 Princípios da emissão

Seguindo o esquema cinético proposto por Birks[21,22], uma vez que uma molécula seja excitada a um estado eletrônico excitado, existem diversos mecanismos de desativação até que a mesma retorne ao estado eletrônico de menor energia, que se denomina estado eletrônico fundamental.

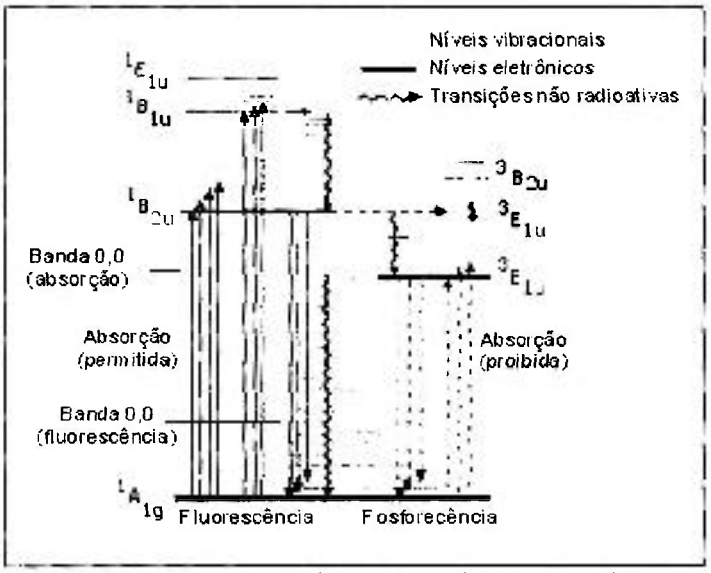


Figura 5.37 - Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia para a molécula de benzeno.

Um exemplo destes esquemas pode ser aplicado para a molécula de benzeno (FIG 5.37). O diagrama mostrado é conhecido como diagrama de Jablonski e permite que se obtenham informações importantes, que podem ser generalizadas para os diversos tipos de moléculas luminescentes.

A notação usada no diagrama da FIG 5.37 é característica desta área da espectroscopia, representando: as transições que resultam em emissão radiativas permitida por multiplicidade de spin (→);as transições radiativas proibidas por multiplicidade de spin (--→); as transições não radiativas (~~→), isto é, aquelas em que a desativação se dá por meio de processos de liberação de calor para o ambiente; processos de absorção de radiação eletromagnética produzindo estados eletrônicos e vibracionais excitados (→); processos de desativação molecular de estados eletrônicos e vibracionais excitados através de

processos radiativos ou não radiativos (←); e processos de relaxação vibracional, que ocorrem dentro da curva de energia potencial de um mesmo estado eletrônico e envolvem a desativação por liberação de calor através dos modos normais de vibração. Alguns termos são também muito utilizados: cruzamento intersistemas (do inglês, *intersystem crossing* - ISC), que representa transições não radiativas, isoenergéticas, envolvendo estados de multiplicidades de spin diferentes; conversão interna (do inglês, *internal convertion* - IC) que representa transições isoenergéticas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin. Os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos, mesmo aqueles que não são radiativos, enquanto que aqueles que envolvem estados com multiplicidades de spins diferentes são sempre proibidos, É por isso que, a menos de condições muito especiais, não se observa a absorção direta para estados tripleto.

Existem dois tipos de processos radiativos de emissão: a fluorescência e a fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins e de fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade de spin são permitidas, enquanto que as que envolvem multiplicidades de spins diferentes são proibidas, segundo este mesmo critério. Entretanto, deve-se destacar que o fato das transições serem permitidas por multiplicidade de spin não garante que estas sejam permitidas, já que existem outros critérios para isto. Uma transição deve também ser permitida por simetria. Estas regras de seleção valem tanto para a espectroscopia de absorção quanto de emissão.

Usando os princípios da Química Quântica, pode-se definir funções eletrônicas de spins $\chi_\alpha(\xi)$ e $\chi_\beta(\xi)$ e, que são normalizadas e ortogonais entre si[21,23]. Sendo assim, a função delta será zero (condição de ortogonalidade) no caso de $\chi_\alpha(\xi) \neq \chi_\beta(\xi)$ ou 1 (condição de normalização) no caso de $\chi_\alpha(\xi) = \chi_\beta(\xi)$. Matematicamente:

$$\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_\alpha^*(\xi)\,\chi_\beta(\xi)\,d\xi = 0 \text{ ou } 1 \qquad (5.1)$$

na qual δ é denominado delta de Dirac; ξ é o espaço das coordenadas de spins eletrônicos; $\chi\alpha$ e $\chi\beta$ são as funções de onda de spins e o * se refere ao complexo conjugado da função.

5.5.2 Espectros de Emissão e de Excitação

Dois tipos de espectros podem ser obtidos nos espectrofluorímetros estacionários: os espectros de fluorescência e os de excitação, conforme exemplificado a seguir.

Para se obter o espectro de emissão, em geral, costuma-se escolher como comprimento de onda para a excitação aquele coincidente com o máximo de absorção na banda de emissão de menor energia (maior comprimento de onda). Esta energia irá excitar a espécie a um determinado estado eletrônico excitado. Posteriormente, a espécie vai dissipar parte desta energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado e a seguir a amostra poderá emitir em uma faixa de comprimentos de onda, que, como se mostra teoricamente para moléculas orgânicas, corresponde ao decaimento do primeiro estado eletrônico excitado[21].

O espectro de emissão se constitui em um registro das intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda da banda de emissão, em um comprimento de onda fixo de excitação. Este espectro vai mostrar, portanto, uma banda, que pode ou não ter estrutura vibracional, e que estará correlacionada com a desativação radiativa da molécula a partir do primeiro estado eletrônico excitado[21]. Se este estado tiver a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, a emissão será denominada fluorescência, caso contrário a emissão será denominada fosforescência.

Uma outra possível forma de registro de espectros utilizando-se um espectrofluorímetro consiste na variação da intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo, quando se varia o comprimento de onda de excitação, em toda a faixa do espectro de absorção da espécie.

Variar o comprimento de onda de excitação implica em excitar a espécie em comprimentos de onda em que sua absorbância tenha valores diferentes. Neste caso, deve-se lembrar que a molécula somente irá emitir, se puder absorver a radiação incidente, o que permitirá que a mesma seja excitada a

algum de seus estados eletrônicos excitados. Além disto, irá emitir sinais mais intensos se o comprimento de onda de excitação corresponder a uma transição com alta probabilidade de ocorrência e, portanto, correspondente a uma banda de absorção intensa.

Sendo assim, um espectro de excitação deve ser muito similar (a menos de fatores impostos pelos tipos de instrumentos que são diferentes) a um espectro de absorção, isto é, um espectro em que a intensidade de emissão seja proporcional à intensidade de absorção, atingindo o valor zero quando o comprimento de onda de excitação corresponder à absorbância zero e um valor máximo correspondente ao comprimento de onda de absorbância máxima.

O registro de um espectro de excitação é normalmente feito selecionando-se o comprimento de onda de emissão correspondente ao máximo desta banda, e variando-se os comprimentos de onda de excitação na região espectral correspondente a absorção da amostra.

Observa-se que espectros obtidos a temperaturas mais baixas e em soluções rígidas, como as que caracterizam o estado sólido ou um estado vítreo, apresentam bandas mais finas e uma estrutura vibracional, quando presente, melhor resolvida.

5.5.3 Interpretação experimental e teórica dos espectros de compostos de uranilo

A base experimental para o desenvolvimento de uma análise teórica detalhada dos espectros dos compostos de uranilo foi de forma singular desenhada conjuntamente por Dieke, Duncan e colaboradores na qual eles representavam seus próprios dados e de outros pesquisadores. Para os espectros de materiais cristalinos, observados a baixa temperatura, as linhas de absorção se estendem de ~500nm até 330nm, geralmente com absorção contínua em 330nm. Dentro da faixa observada, pelo menos 4 ou 5 estados eletrônicos excitados são identificados, cada um com extensiva estrutura vibrônica super- imposta. Estas últimas estão indicadas em parte na FIG 5.38 que foram construídas a partir dos dados experimentais do $CsUO_2(NO_3)_3$. As transições fundamentais R_1 a R_4 para alguns compostos são dadas na TAB 5.7. Nas quatro series, F, M, D e U mostradas na FIG 5.38 características da estrutura vibrônica superimposta pelos argumentos de simetria, freqüências de estiramento

simétrico (~870cm^{-1}) (A), estiramento assimétrico (940cm^{-1}) (B) e deformação (dupla) (~210cm^{-1}) (C) do grupo linear UO_2^{2+} foram identificadas acompanhadas por uma grande quantidade de estruturas que não foram identificadas. As energias A, B e C são aquelas deduzidas a partir dos espectros de fluorescência e observadas na faixa do infravermelho. Estes mesmos modos de vibração são reduzidos em termos de magnitude quando são observados nos espectros de absorção. Similarmente é conhecido que os espectros de fluorescência dos compostos de uranilo a baixa temperatura consistem de um grupo de linhas, identificadas 7 ou 8 em alguns casos, embora com todos os grupos tendo a mesma estrutura FIG 5.38. A emissão a baixa temperatura ocorre de um estado excitado comum (R1) independente do comprimento de onda da radiação de excitação.

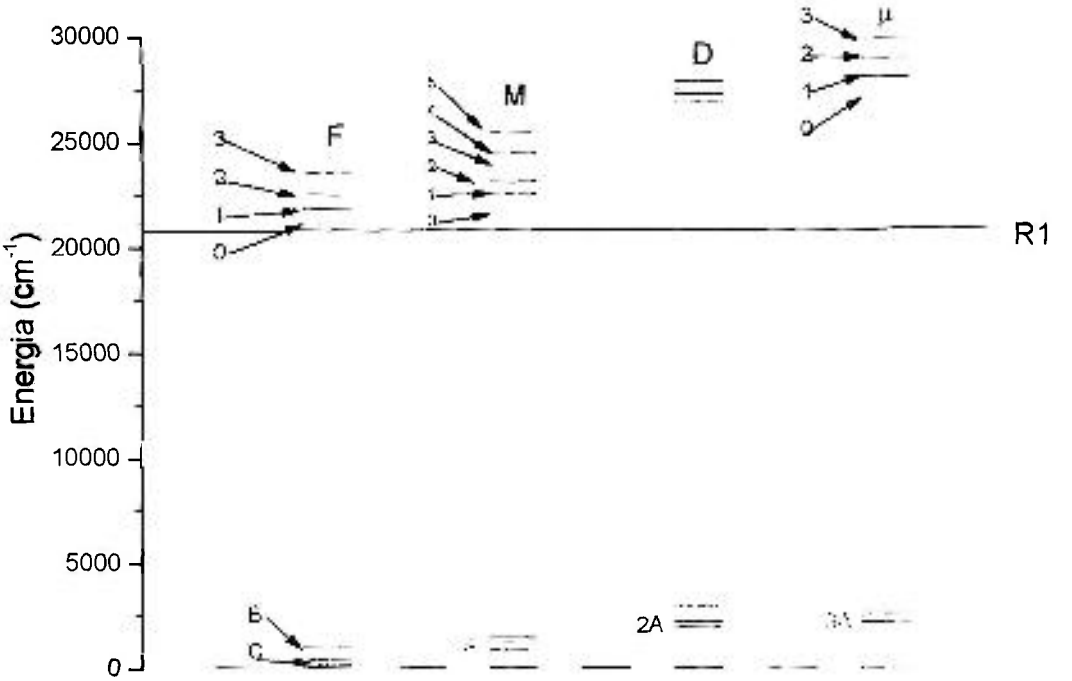


Figura 5.38 Diagrama de Níveis de Energia para o $CsUO_2(NO_3)_3$. Somente os freqüências do UO_2^{2+} A, B e C estão indicadas para o estado eletrônico fundamental. Existem muito mais níveis envolvendo vibrações moleculares e cristalina. Os níveis com mais de 3 quanta da vibração A foi omitido. Nos estados excitados as vibrações A foram indicadas por níveis F, M e U.As vibrações C soa indicadas por linhas curtas dos níveis F e M.

Tabela 5.7 – Energia das transições mais baixas na série de quatro linhas observadas no espectro de absorção de compostos de uranilo

	R_1	R_2	R_3	R_4
composto	Série de fluorescência	Série magnética	Diferença entre as séries	Série no ultravioleta
Nitratos				
$UO_2(NO_3)_2.3H_2O$	20778,7			
$UO_2(NO_3)_2.6H_2O$	20578,3	21480	23219	27196
$CsUO_2(NO_3)_3$	21089,6	21693,2		26832
$RbUO_2(NO_3)_3$	21199,4	21796,8	23801	26959
$KUO_2(NO_3)_3$	21183,0	21873		
$NH_4UO_2(NO_3)_3$	21097,7			
$Rb_2UO_2(NO_3)_4$	20817,8			
$K_2UO_2(NO_3)_4$	20807,8			
Cloretos				
$CsUO_2Cl_4$	20093,3	22245,4	22975	26185
$Rb_2UO_2Cl_4.2H_2O$	19961,2	22279,5		
$K_2UO_2(SO_4)_2$	19969,9			
Sulfatos				
$CsUO_2(SO_4)_2.3H_2O$	20593,6			
$RbUO_2(SO_4)_2$	20390,2			
$K_2UO_2(SO_4)_2$	20389		22680	
$(NH_4)_2UO_2(SO_4)_2$	20358		22544	
Acetatos				
$Cs_2UO_2(CH_3COO)_3$	20992,1			
$RbUO_2(CH_3COO)_3$	21049,4	21800		
$NaUO_2(CH_3COO)_3$	21135,0	21912	23820	27140
$NH_4UO_2(CH_3COO)_3$	21056	21811	23740	26876
$MgUO_2(CH_3COO)_4$	20996	21725	23636	27568
$PbUO_2(CH_3COO)_4$	20958			
Carbonato				
$K_2UO_2(CO_3)_2$	20943			27775

*cm^{-1}

O interesse das interpretações teóricas da estrutura dos níveis de energia do UO_2^{2+} foi muito estimulada pelo cálculo de orbitais moleculares de McGlynn e Smith [24]. Embora o caráter de transferência de elétrons dos espectros ter sido anteriormente discutido por Jφrgensen [24], e vários grupos terem debatido o caráter ligante tanto em termos de envolvimento dos orbitais 6d e 5f, McGlynn e Smith [24] foram os primeiros a fazer atribuições detalhadas dos estados excitados.

Baseado na configuração linear do íon uranilo O-U-O, no estado sólido ou em solução, tem-se suposto que o espectro é influenciado pelo campo axial ($D_{\infty h}$) imposto pelos átomos de oxigênio. As ligações no plano equatorial, onde os números de coordenação variam tipicamente de 4 a 6 infringem pequenas modificações nos espectros.[24].

O modelo de McGlynn e Smith descreve o estado fundamental como um singlete ($^1\Sigma^+_g$) com as transições dos estados excitados associados à transferência de carga do orbital ligante centrado no eixo axial dos átomos de oxigênio a um orbital atômico 5f não ligante [24].

5.5.3.1. Espectros de excitação e emissão do aquo-complexo de uranilo e das matrizes dopadas com európio

5.5.3.1.1. Espectros de excitação

Nas FIGS 5.39 e 5.40 apresentam-se os espectros de excitação do aquo-complexo de uranilo e das matrizes dopadas com európio à temperatura ambiente e 77K, respectivamente, com emissão monitorada em 515 nm. De maneira geral estes espectros apresentam um mesmo perfil. Observam-se transições características da matriz do íon uranilo e foram atribuídas as transições $^1\Sigma^+_g \rightarrow .. ^3\Pi_u$.

As linhas referentes à excitação do íon Eu^{3+} não aparecem no espectro pois provavelmente encontram-se sobrepostas ao espectro desta matriz. Observam-se também muitas componentes vibrônicas acopladas aos espectros que são uma característica dos espectros de uranilo.

Os espectros à temperatura ambiente e do N_2 líquido mostram perfiz semelhantes, diferindo apenas na intensidade e resolução das bandas.

Também se observou um deslocando para a região do vermelho, das matrizes dopadas quando se comparou com o espectro do aquo-complexo.

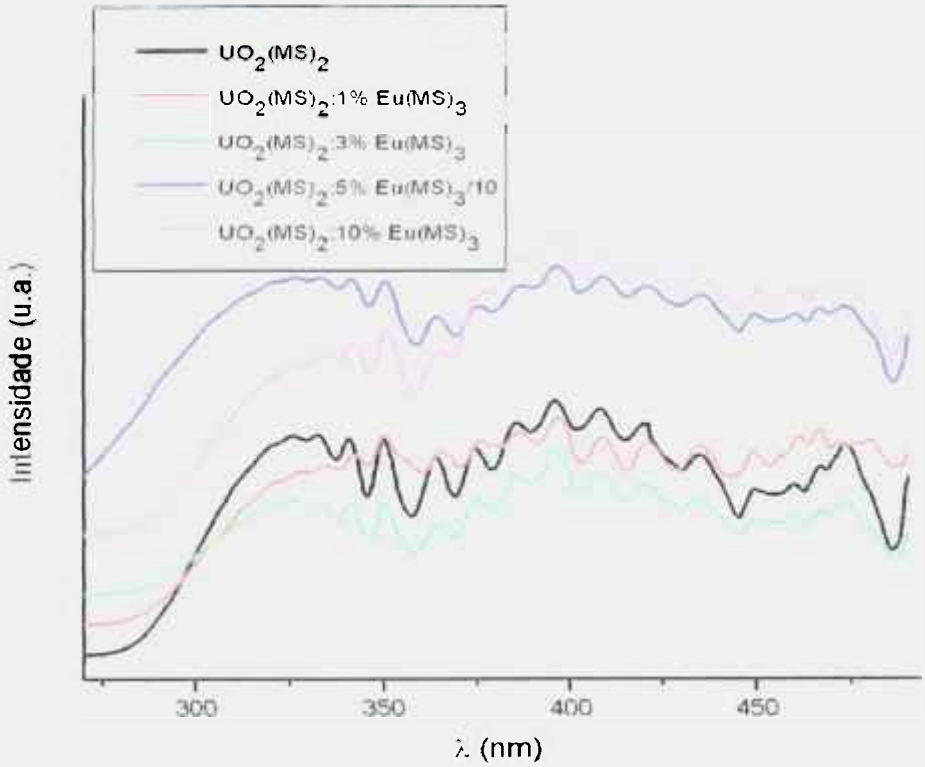


Figura 5.39 – Espectros de excitação dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{em} = 515 nm, temperatura ambiente

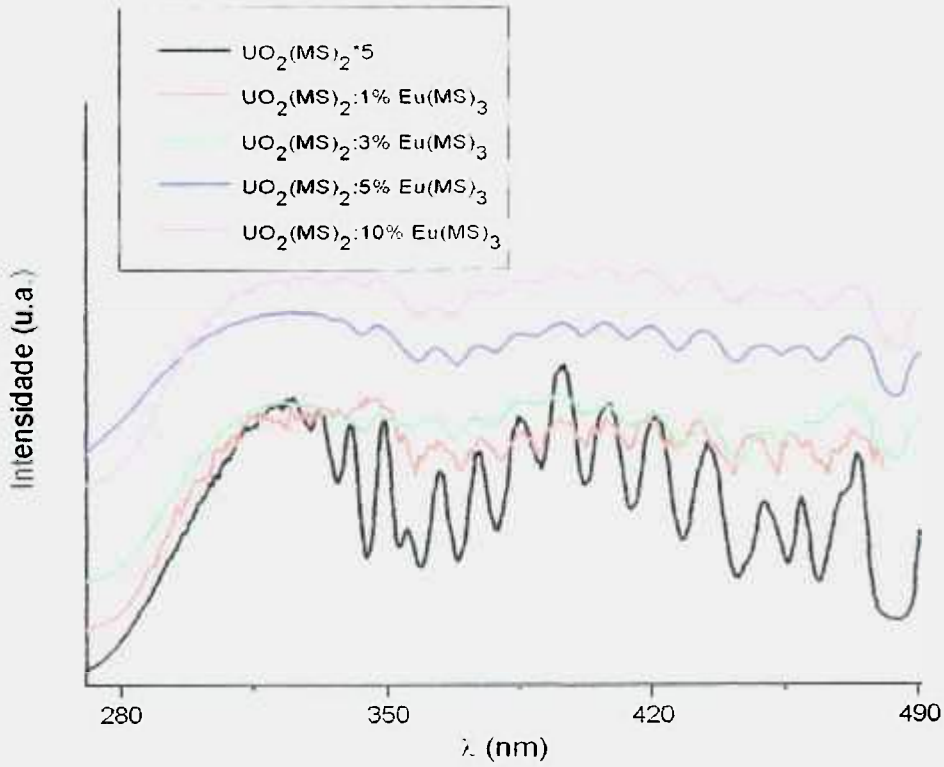


Figura 5.40 – Espectros de excitação dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{em} = 515 nm, temperatura 77K

5.5.3.1.2. Espectros de Emissão

Nas FIGS 5.41-5.46 apresenta-se os espectros de emissão do aquo-complexo de uranilo e das matrizes dopadas com európio, com excitação monitorada em 370nm e 280nm e na transição vermelha do íon európio, 394nm e a temperatura ambiente. Observa-se em ambos os espectros um grupamento de bandas característicos da matriz de urânio hexavalente, com linhas muito bem definidas, mesmo perfil mostrando as transições do estado tripleto do íon uranilo $^3\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g+$. Bandas centradas em aproximadamente 492,8, 514,6, 524,2, 538,6, 547,8, 573,8 nm foram observadas deslocar-se para região de maior energia nas matrizes dopadas 492,2, 514,0, 523,2, 538, 547,4, 573,2 (deslocamento para o azul) nos espectros de emissão à temperatura do nitrogênio liquido. Este comportamento se repete para todas as percentagens de dopagem quando comparados ao espectro da matriz.

Para os espectros dopados com európio as bandas relativas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ aparecem nas regiões de ~614,8 e 694,4 nm respectivamente deslocando-se dos valores obtidos para a matriz de európio e aparecem em 613,0 e 698,8 nm respectivamente, evidenciando mudanças estruturais nas matrizes. Observou-se também que os espectros excitados em um comprimento de onda maior (394 nm) apresentaram uma melhor definição das bandas e que mesmo a temperaturas baixas(77 K) aparecem as bandas vibrônicas características dos espectros de íons uranilo associadas as espécies A, B e C.

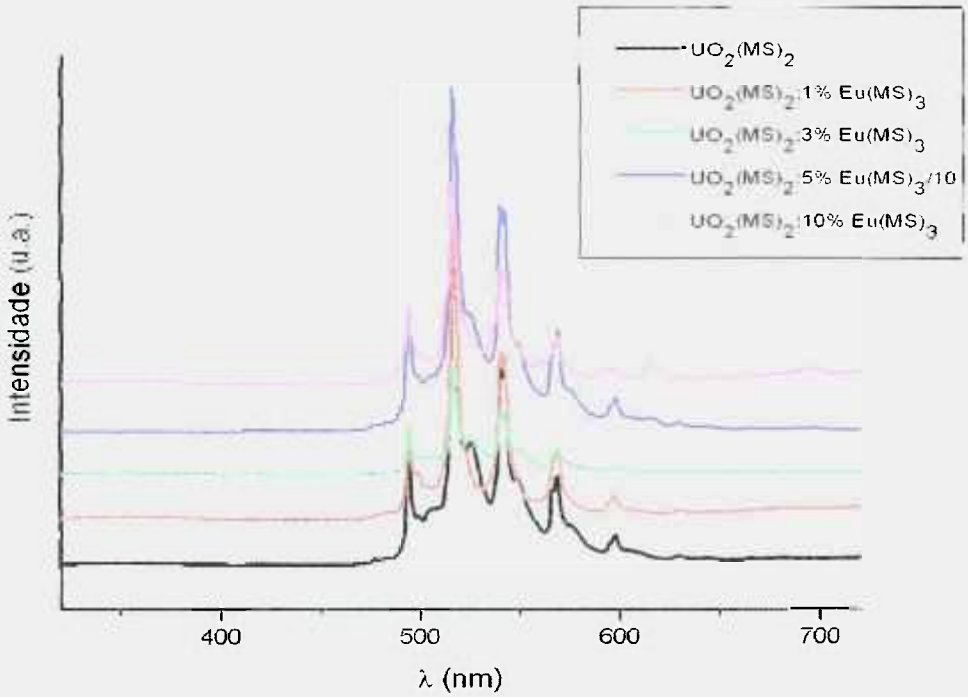


Figura 5.41 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 280nm, temperatura Ambiente

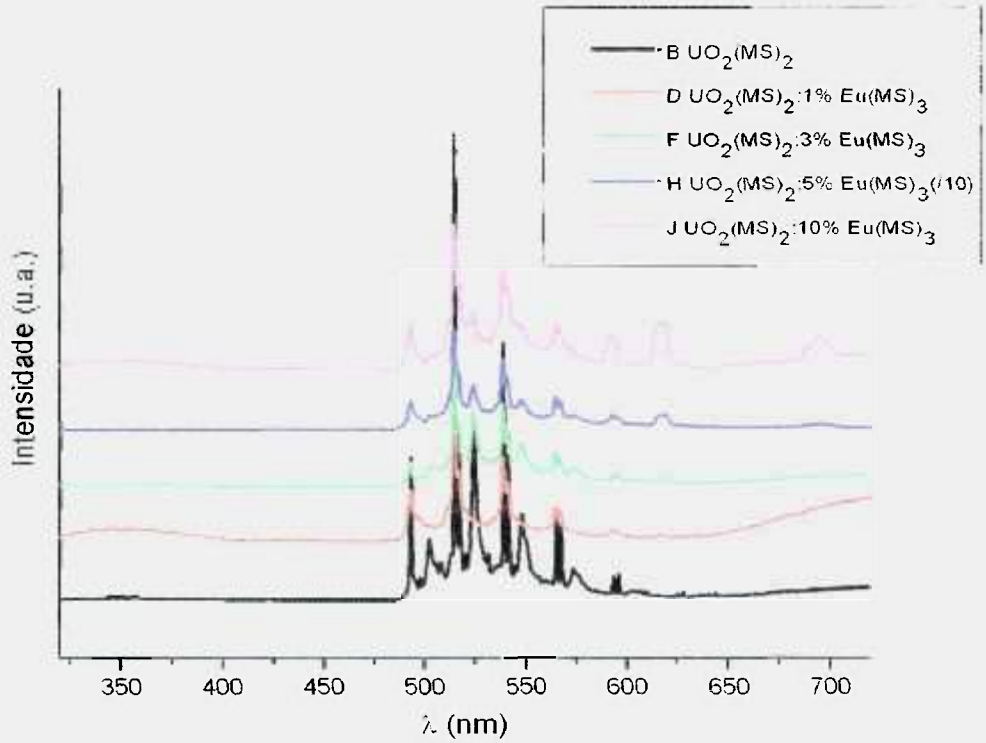


Figura 5.42 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 280nm, temperatura 77 K

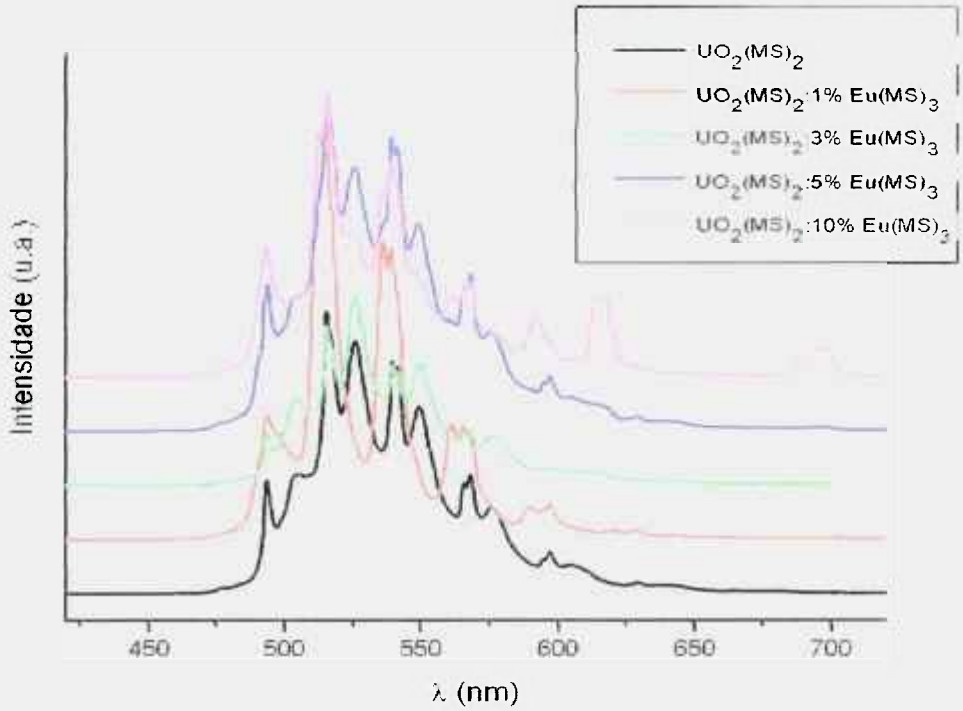


Figura 5.43 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 370nm, temperatura ambiente

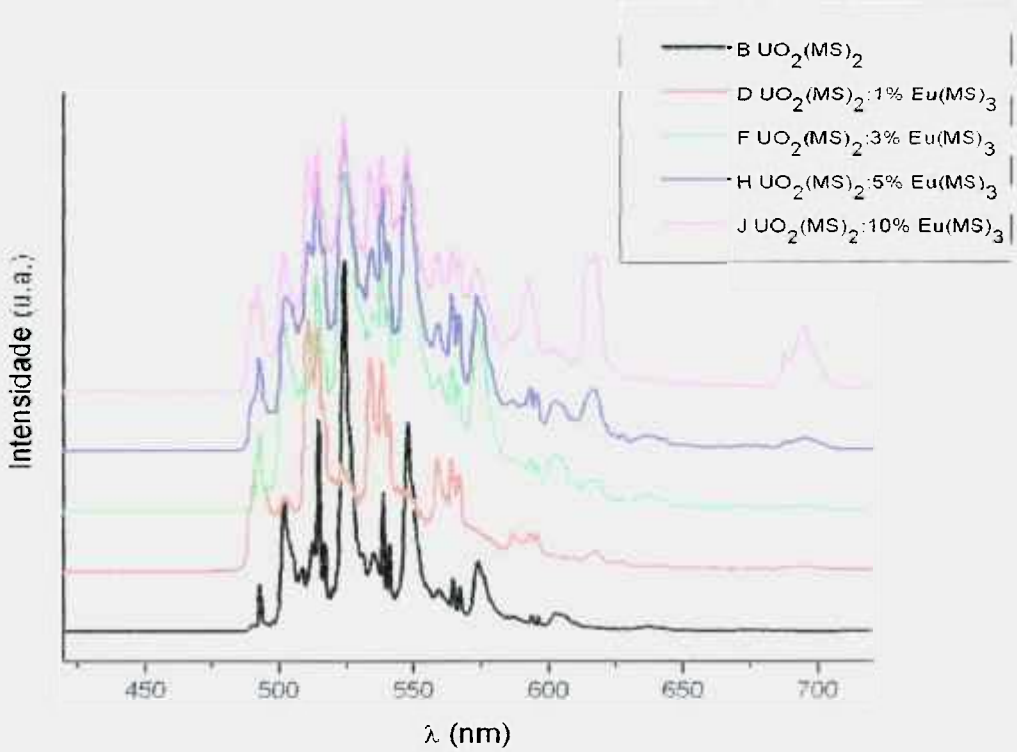


Figura 5.44 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 370nm, temperatura 77 K

MISSÃO NACIO

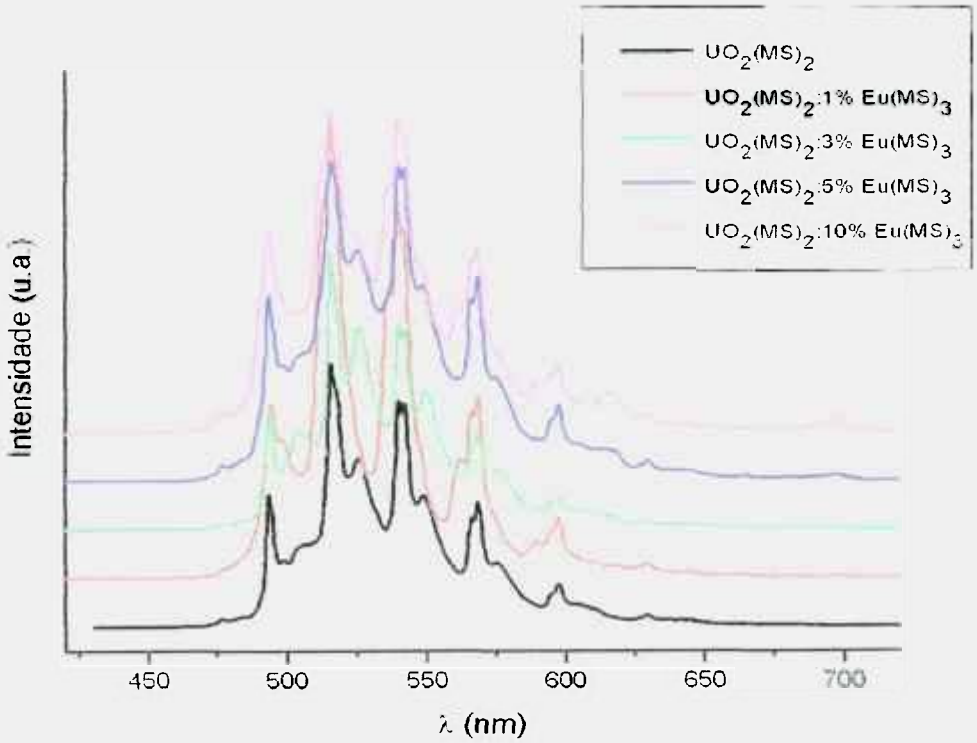


Figura 5.45 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 394nm, temperatura ambiente

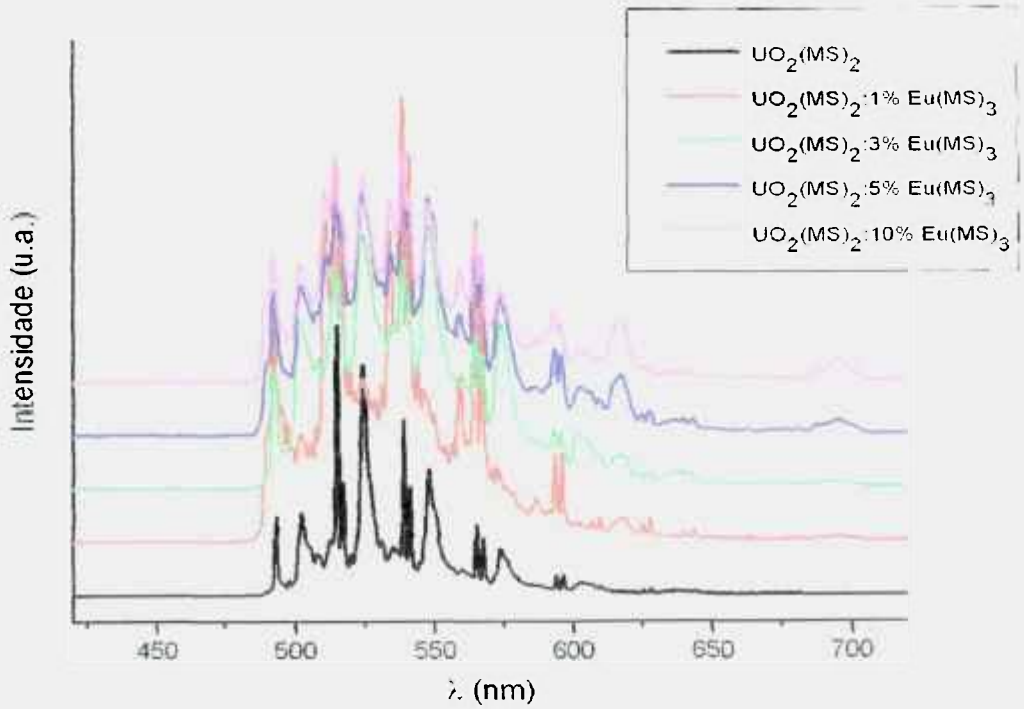


Figura 5.46 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de uranilo dopados com európio, λ_{exc} = 394nm, temperatura 77 K

5.5.3.2 Espectros de excitação e emissão do aquo-complexo de európio e das matrizes dopadas com uranilo

Os estudos fotoluminescentes do metanossulfonato de európio e metanossulfonato de európio dopado com urânio neste trabalho foram feitos com base nos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente (~298K) e a 77K.

5.5.3.2.1. Espectros de excitação

Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 613nm). É importante salientar, que não houve diferenças significativas entre os espectros registrados a 298 e 77K. No entanto, os espectros registrados a 77 K são melhor resolvidos, devido ao menor acoplamento vibrônico, o que facilita uma melhor interpretação dos dados espectroscópicos.

As FIGS 5.47 e 5.48 mostram os espectros de excitação dos complexos de metanossulfonato de európio e metanossulfonato de európio dopado com UO_2^{2+}. As bandas observadas são finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6$-$4f^6$ e atribuídas às transições $^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$, $^5H_4$ e $^5L_6$. Elas apresentam-se sobrepostas com as bandas largas dos ligantes. Deve-se informar que bandas finas com menores intensidades são observadas em torno de ~464, ~534 e 578 nm, as quais são atribuídas às transições $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, $^5D_1$ e $^5D_0$ do íon Eu^{3+}. De um modo geral, não é observada uma mudança significativa entre os espectros de excitação do aquo-complexo dopado, exceção feita para o espectro de európio dopado com 1% de UO_2^{2+} que apresenta perfil característico dos espectros de excitação do aquo-complexo de metanossulfonato de uranilo. Nos demais espectros as pequenas diferenças estão, provavelmente, associadas a pequenas mudanças nos níveis de energia do Eu^{3+} , devido a distorções causadas pela entrada dos íons UO_2^{2+} na matriz.

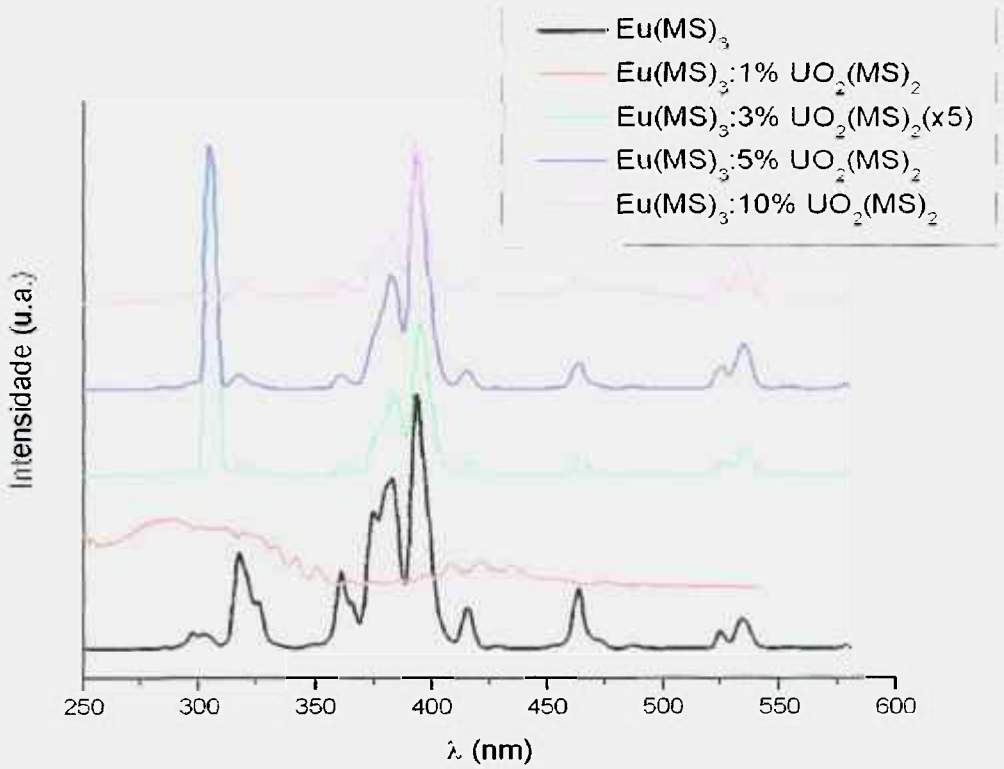


Figura 5.47 - Espectros de excitação dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{em} = 613 nm, temperatura ambiente

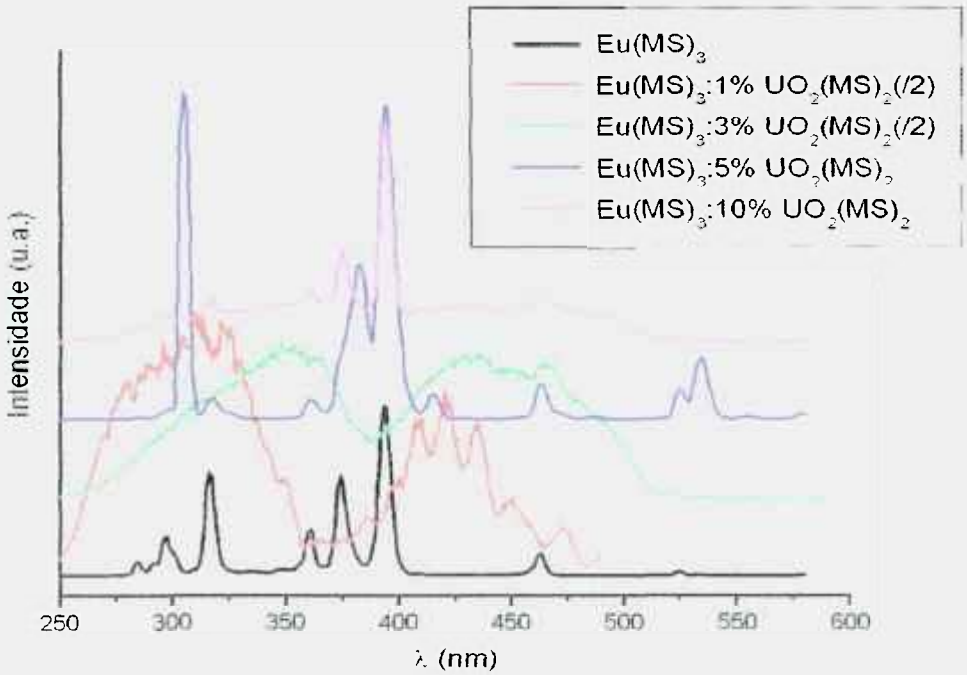


Figura 5.48 - Espectros de excitação dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{em} = 613 nm, temperatura 77 K

5.5.3.2.2 Espectros de emissão

Os espectros de emissão foram obtidos com excitação no íon TR^{3+} (~ 394nm) e via banda da matriz de uranilo (~370nm e 280nm) no intervalo de 420 a 720nm, correspondente às transições intraconfiguracionais 4f-4f à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido.

Os espectros de emissão do aquo-complexo de Eu^{3+} e aquo-complexo dopado com urânio estão ilustrados nas FIGS 5.49 – 5.54, e exibem bandas finas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde J = 0, 1, 2, 3, 4), sendo a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a mais intensa. Também se observam bandas finas na região espectral de 500 a 570 nm oriundas das transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ (530 nm), $^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ (537.8 nm) and $^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ (557,8 nm), no entanto, essas bandas apresentam intensidade muito baixa, sendo somente observadas com ampliação da escala espectral.

É importante frisar que os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} não apresentaram bandas largas oriundas da fluorescência do UO_2^{2+} no intervalo espectral de 420-720 nm. Esse resultado indica que os processos de transferência de energia do estado tripleto dessa matriz para os níveis excitados do európio são muito eficientes. É exceção o material dopado com 1% de UO_2^{2+} na qual as bandas características da emissão da matriz de uranilo são observadas.

A presença da banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nos espectros de emissão do aquo-complexo de Eu e matrizes dopadas de metanossulfonato como um único pico (~ 579 nm), com exceção do espectro do complexo dopado 1%, indica a existência de somente um único sítio de simetria em torno do ambiente químico do íon Eu^{3+}. Além disso, de acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o Eu^{3+} é classificado em um dos grupos pontuais C_{nv}, C_n ou C_s[25]. Adicionalmente, pode-se observar que as bandas correspondentes à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ estão desdobradas em no mínimo 4 componentes, indicando que os possíveis grupos pontuais estão limitados àqueles de baixa simetria, C_{2v}, C_2, C_1 ou C_s.

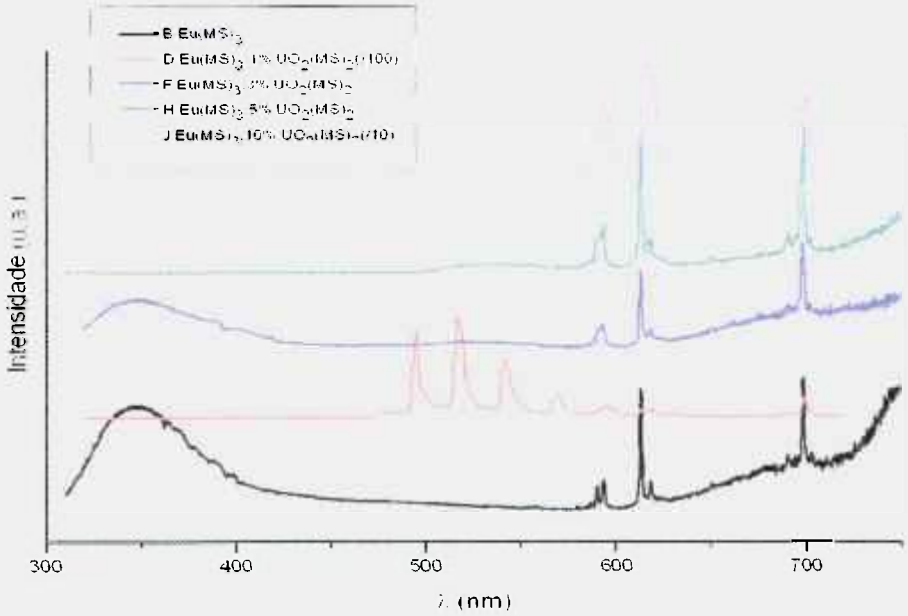


Figura 5.49 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 280 nm, temperatura ambiente

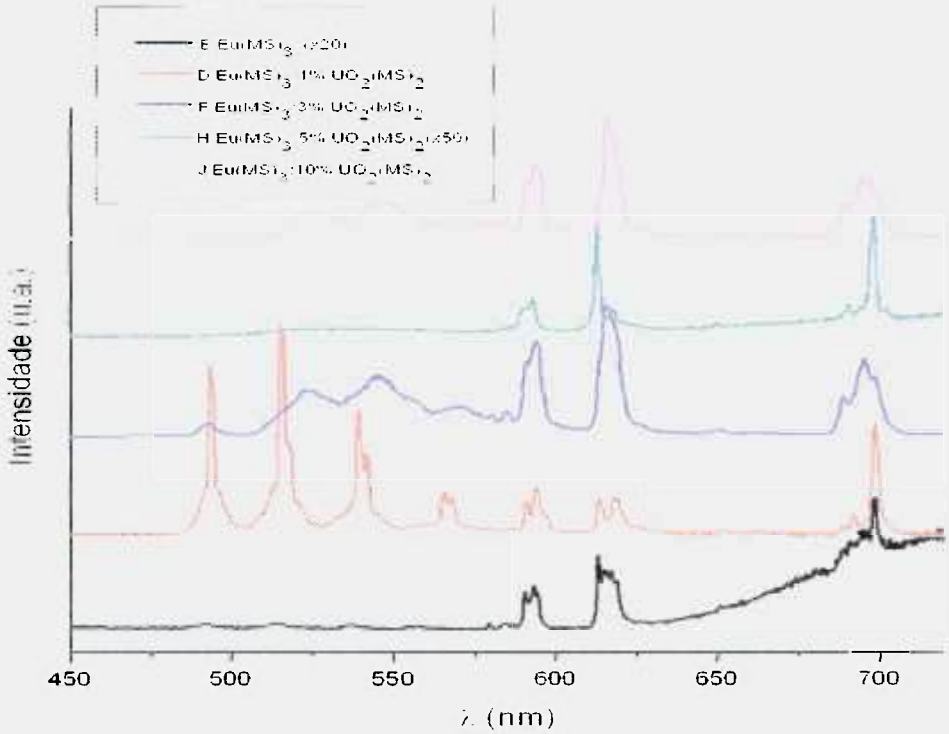


Figura 5.50 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 280 nm, temperatura 77 K

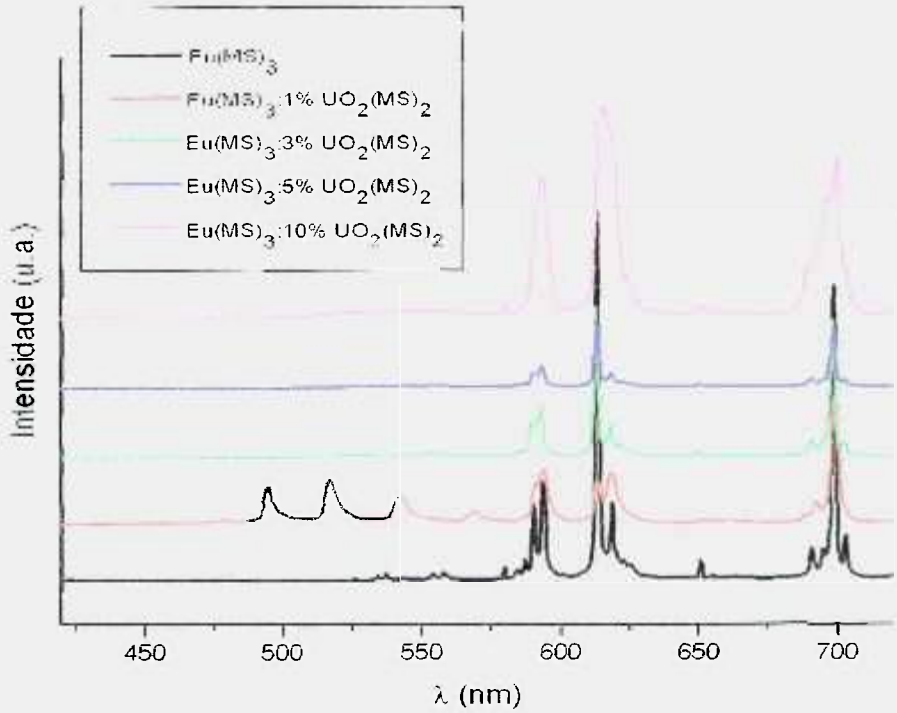


Figura 5.51 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 370 nm, temperatura ambiente

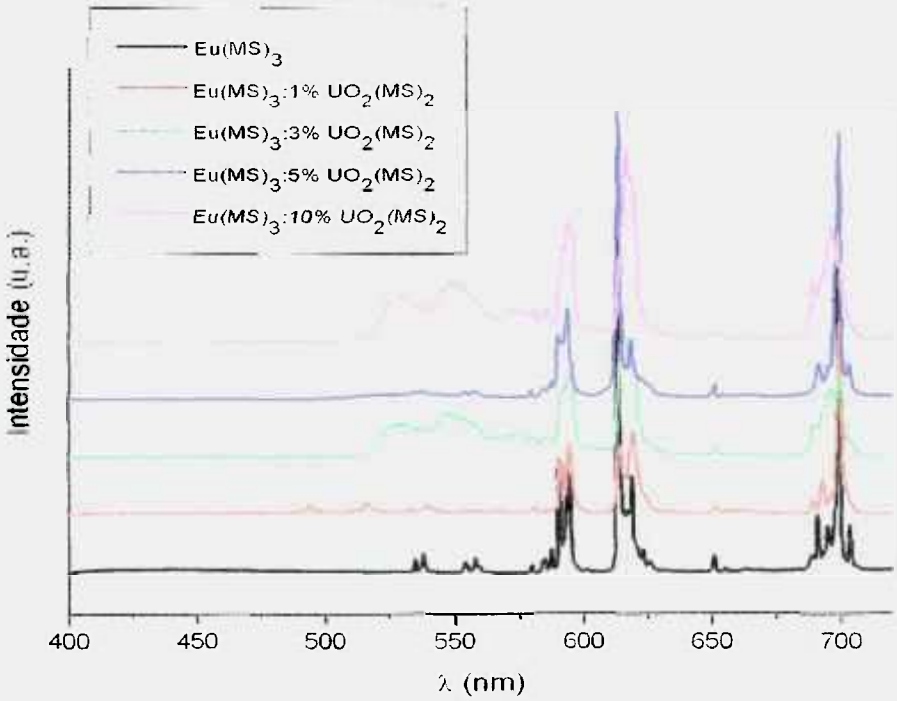


Figura 5.52 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de *európio* dopados com uranilo, λ_{exc} = 370 nm, temperatura 77K

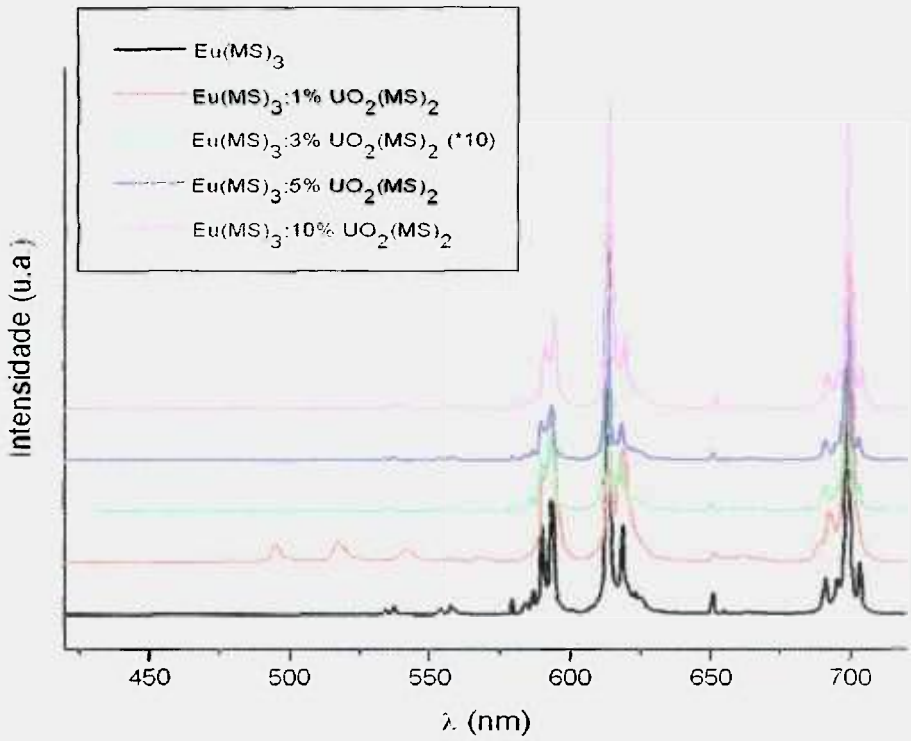


Figura 5.53 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo, λ_{exc} = 394 nm, temperatura ambiente

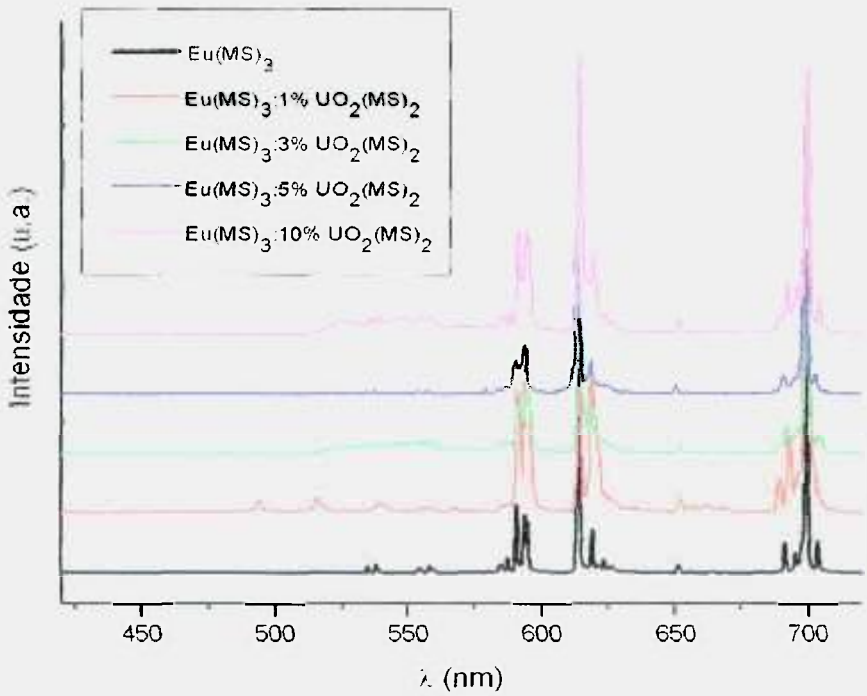


Figura 5.54 - Espectros de emissão dos aquo-complexos de európio dopados com uranilo. λ_{exc} = 394 nm, temperatura 77K

5.5.4. Cálculo da eficiência de transferência de energia entre o UO_2^{2+} e o Eu^{3+}

A supressão da intensidade de emissão do UO_2^{2+} pelo Eu^{3+} pode ser racionalizada via transferência de energia do estado excitado do UO_2^{2+} para o estado fundamental do Eu^{3+}[26]. Por exemplo, íon UO_2^{2+} excitados no primeiro estado excitado podem transferir sua energia para o estado fundamental próximo do Eu^{3+}, dessa forma excitando-o ao nível $^5D_1$ (FIG 5.55). Com o objetivo de determinar o mecanismo de supressão e a constante de eficiência de supressão da emissão do UO_2^{2+} para o Eu^{3+}, realiza-se a análise Stern-Volmer, de acordo com a equação 5.2

$$(I_0 / I - 1) = \tau_0/\tau = k_q\tau_0[Eu^{3+}] \qquad (5.2)$$

na qual I_0 é a intensidade de emissão na ausência do supressor (Eu^{3+}), I é a intensidade de emissão com uma determinada concentração do supressor (Eu^{3+}), k_p é a constante de eficiência de supressão, τ_0 é o tempo de vida do estado emissor do UO_2^{2+} na ausência do supressor. A supressão é considerada dinâmica quando $I/I_0 = \tau_0/\tau$, enquanto a supressão estática é caracterizada por grande discrepância entre as intensidades (I/I_0) e (τ_0/τ)

A relação entre τ, taxa de decaimento radiativo (probabilidade de emissão espontânea A), e a taxa de decaimento não radiativo é dada pela equação 5.3

$$1 / \tau = A + W_{NR} = A + W_{MP} + W_{ET} \qquad (5.3)$$

na qual o decaimento não radiativo consiste em dois tipos de relaxação: a taxa de decaimento multifonon W_{MP} e a taxa de transferência de energia W_{ET}. Na ausência de íons supressores, W_{ET} vale zero, e τ se torna igual ao tempo de vida intrínseco ao doador (UO_2^{2+}), τ_0. A equação 5.4 é dada por

$$1 / \tau_0 = A + W_{MP} \qquad (5.4)$$

Então, W_{ET} é obtido experimentalmente com

$$W_{ET} = 1 / \tau + 1 / \tau_0 \quad (5.5)$$

A taxa de transferência de energia é listada na TAB. 5.8. A eficiência da transferência de energia é obtida de acordo com a equação 5.6

$$\eta_{ET} = 1 - \tau/\tau_0 \quad (5.6)$$

A eficiência η_{ET} também é listada na TAB. 5.8. Os dados desse trabalho não concordam com os obtidos por Daí[26], pois não se observa um aumento linear de η_{ET} com o aumento da concentração do supressor. O aquo-complexo estudado que possui maior eficiência na transferência de energia é a matriz de UO_2^{2+} dopada com 3%Eu, que apresenta um valor de η_{ET} = 49,68%.

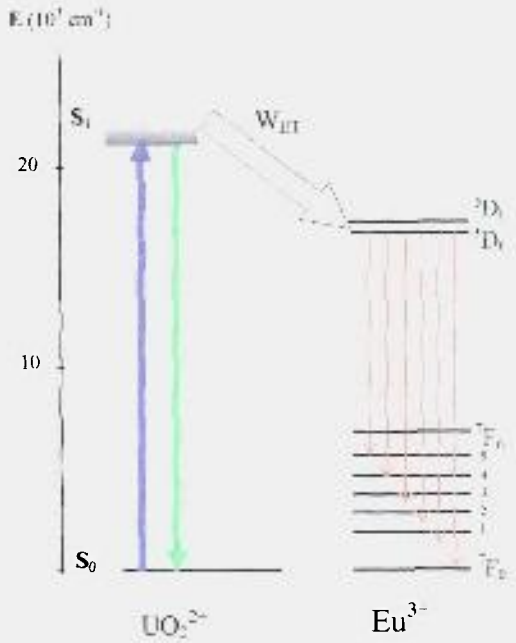


FIGURA- 5.55 Diagrama esquemático de níveis de energia para os íons UO_2^{2+} e Eu^{3+} e processos de excitação, de emissão e de transferência de energia

A partir dos dados de intensidade versus concentração molar do dopante na matriz de urânio (gráfico Stern-Volmer) foi possível obter informações sobre a transferência eficiente de energia da matriz do urânio para o európio. Pelo do gráfico da FIG 5.56 pode-se avaliar um aumento na intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para as matrizes dopadas.

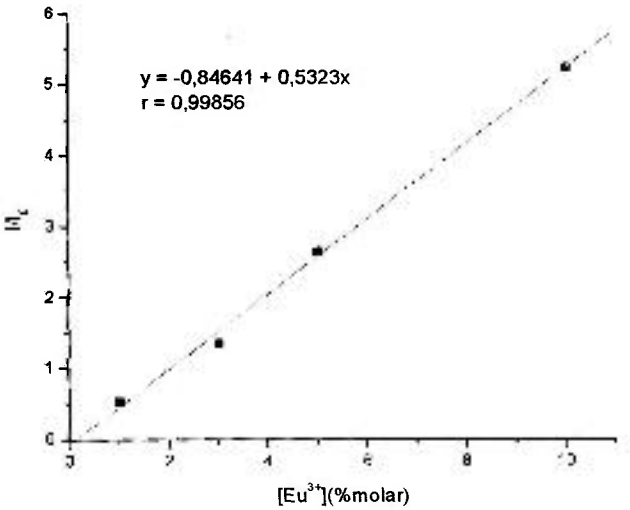


Figura 5. 56 Gráfico de Sterm-Volmer descrevendo o aumento linear da luminescência do íon Eu^{3+} na matriz dopada de UO_2^{2+}

TABELA 5.8 - Taxas de transferência de energia e eficiência do processo nas matrizes estudadas

	τ_1	W_{ET} (10^3 s^{-1})	η_{ET} (%)
$UO_2(MS)_2$	0,473		
1%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,439	4,39	7,18
3%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,238	6,32	49,68
5%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,411	4,55	13,11
10%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,406	4,58	14,16
$Eu(MS)_3$	0,139		
1%U: $Eu(MS)_3$	0,220	11,74	-
3%U: $Eu(MS)_3$	0,131	14,83	5,76
5%U: $Eu(MS)_3$	0,137	14,49	1,44
10%U: $Eu(MS)_3$	0,136	14,55	2,16

5.5.5 Parâmetros de intensidade experimentais do íon Eu^{3+}

A intensidade de luminescência (I) das transições provenientes do nível emissor $^5D_0$ para os níveis ^7F_J, (J= 0, 1, 2, 3 e 4) do íon européio trivalente pode ser expressa pela seguinte equação:

$$I_{0\to J} = \hbar\omega_{0\to J} A_{0\to J} N_0 \tag{5.9}$$

onde $A_{0\to J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein e N_0 é a população do nível emissor ($^5D_0$). O coeficiente de emissão espontânea, associado a uma transição a partir do nível emissor J para J' é dado pela seguinte equação:

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3}\left[\frac{n(n^2+1)^2}{9}\sum_{\lambda}\Omega_\lambda\left\langle\alpha J\left\|U^{(\lambda)}\right\|\alpha' J'\right\rangle^2 + \frac{n^3\hbar^2}{4mc^2}\left\langle\alpha J\left\|L+2S\right\|\alpha' J'\right\rangle^2\right] \tag{5.10}$$

na qual ω é a freqüência angular da transição $\alpha J\to\alpha' J'$, e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz, os termos $\sum_{\lambda}\Omega_\lambda\left\langle\alpha J\left\|U^{(\lambda)}\right\|\alpha' J'\right\rangle^2$ e $\left\langle\alpha J\left\|L+2S\right\|\alpha' J'\right\rangle^2$ representam as forças de dipolo elétrico e dipolo magnético para a transição e Ω_λ são os parâmetros de intensidade que possuem contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico[27,28].

O valor de $A_{0\to J}$, pode ser determinado experimentalmente a partir dos espectros de emissão tomando a transição $^5D_0\to{}^7F_1$ como referência. Desta forma, os valores de $A_{0\to J}$ para as transições de dipolo-elétrico forçado $^5D_0\to{}^7F_{2,4}$ são determinados de acordo com a expressão

$$A_{0\to J} = \left(\frac{\sigma_{0\to 1}}{S_{0\to 1}}\right)\left(\frac{S_{0\to J}}{\sigma_{0\to J}}\right)A_{0\to 1} \tag{5.11}$$

onde σ e S são os baricentros em energia (em cm^{-1}) e as áreas sob as curvas de emissão correspondentes às transições $^5D_0\to{}^7F_J$ e $^5D_0\to{}^7F_1$, respectivamente. Considerando que a taxa de emissão associada à transição $^5D_0\to{}^7F_1$ é praticamente constante, o coeficiente de Einstein $A_{0\to 1}$ pode ser calculado exatamente e é dado pela relação $A_{0\to 1} = 0{,}31\cdot 10^{-11} n^3 (\sigma_{0\to 1})^3$, na qual n é o índice

de refração do meio. Para complexos de európio trivalentes no estado sólido o valor de n é aproximadamente 1,5, e será adotado para a determinação dos parâmetros de intensidade experimentais considerados neste trabalho.

Os coeficientes $A_{0\rightarrow 2,4,6}$ apresentam uma relação direta com os elementos de matriz reduzidos $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle$ conseqüentemente os parâmetros de intensidade Ω_2, Ω_4 e Ω_6 podem ser determinados a partir dos respectivos valores de emissão espontânea (A) de acordo com a seguinte expressão

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\omega^3 A_{0\rightarrow\lambda}}{3\hbar c^3 \chi \langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \tag{5.12}$$

χ is a correção de Lorentz para o campo local, o qual é dado por $\chi = n(n^2+2)^2/9$ e $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ são os quadrados dos elementos reduzidos cujos valores são 0,0032, 0,0023 e 0,0002 para λ = 2, 4 e 6, respectivamente [29]. Neste trabalho, não será considerado o valor de Ω_6, uma vez que a transição ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_6$ apresenta não foi registrada.

A eficiência quântica de um estado emissor (η) é definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e totais (radiativas e não-radiativas, A_{nrad}) envolvidas no processo do estado emissor. Os valores de η são determinados através da equação

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \tag{5.13}$$

Os valores de A_{rad} são determinados através do somatório das principais contribuições radiativas para as transições envolvidas, no caso dos complexos de Eu^{3+} em estudo $A_{rad} = \sum_{J=1,2,4} A_{0\rightarrow J}$. Enquanto que os valores de todas as contribuições ($A_{tot} = A_{rad} + A_{nrad}$) são avaliados através do tempo de vida do estado emissor ${}^5D_0$, com base na relação:

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \tag{5.14}$$

Com base nas Eqs. 12 e 14 e nos dados espectrais, foram determinados os valores dos parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4, A_{rad} e A_{nrad}, para os aquo-complexos de európio com MS^- (TAB 5.9). Como pode ser observado, os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 são menores do que para as sondas luminescentes de TTA. Esses dados indicam que o íon Eu^{3+} nessas matrizes encontra-se em um ambiente químico mais polarizável do que nos aquo-complexos TTA (33,0x 10^{-20}).Os valores de Ω_4 apresentam-se maiores do que Ω_2 mostrando que as interações de quarta ordem são importantes no sistema utilizado.

Os valores de eficiência quântica do estado emissor $^5D_0$ (η) dos aquo-complexo de Eu^{3+} e matrizes dopadas encontram-se na TAB 5.9. De um modo geral, os valores de η são baixos mas evidenciam a transferência de energia da matriz de UO_2^{2+} pois estes valores são maiores para as matrizes dopadas. Os altos valores da taxa não-radiativa A_{nrad} devidos principalmente, aos acoplamentos vibrônicos entre o nível emissor $^5D_0$ e os osciladores O-H das moléculas de água coordenada ao íon metálico, causam uma depopulação deste nível e, conseqüentemente, suprimem eficientemente a luminescência do íon Eu^{3+} (TAB 5.9)

Entre os complexos estudados os maiores valores das taxas radiativas (A_{rad}) e os menores valores das taxas não-radiativas (A_{nrad}) foram obtidos para a matriz $Eu(MS)_3.nH_2O$:1%U os quais refletem diretamente nos valores mais altos de η nestas matrizes.

Tabela 5.9 - Parâmetros de intensidades experimentais e tempos de vida do estado emissor $^5D_0$ do aquo-complexo de Eu^{3+} e das matrizes dopadas.

MATERIAL	Ω_2 (10^{-20})	Ω_4 (10^{-20})	R_{02} (10^{-3})	τ ($x10^{-3}$)	A_{tot}	A_{rad}	A_{nrad}	η
$Eu(MS)_3.nH_2O$	4,67	9,67	12	0,139	7194	333	6861	3,6
$Eu(MS)_3.nH_2O$:1%U	2,23	5,83	0	0,220	4538	202	4336	4,4
$Eu(MS)_3.nH_2O$:3%U	3,72	7,51	8,86	0,131	7656	274	7382	3,6
$Eu(MS)_3.nH_2O$:5%U	3,68	8,38	9,40	0,137	7296	286	7010	3,9
$Eu(MS)_3.nH_2O$:10%U	3,66	8,25	8,80	0,126	7993	282	7651	3,6

5.5.6 Tempos de vida dos estados excitados

O tempo de vida do estado emissor é calculado por meio de medidas experimentais de decaimento de luminescência, ou seja, a curva de decréscimo da intensidade da emissão em função do tempo após cessada a excitação. Então, se um estado excitado (j) possui uma população correspondente a N_{j0}, (número de espécies no estado excitado; no tempo t = 0, e, cada espécie emitindo um fóton por emissão espontânea decai para o estado fundamental (i), através de um processo de primeira ordem, pode-se descrever a velocidade de despopulação como:

$$\frac{dN_j}{dt} = -kN_{j0} \tag{5.15}$$

ou

$$N_{j(t)} = N_{j(0)}.e^{-k_j t} \tag{5.16}$$

A intensidade de emissão é diretamente proporcional ao número de moléculas no estado excitado, então, a equação (2) pode ser escrita como:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)}.e^{-k_j t} \tag{5.17}$$

$$K_J = \frac{1}{\tau_0} \tag{5.18}$$

onde:

$I_{j(t)}$ = intensidade de emissão no tempo t

$I_{j(0)}$ = intensidade de emissão no tempo t=0

τ_0= tempo de vida radiativo da transição, tempo de vida intrínseco

k_j = constante de velocidade do decaimento j◊ i

O parâmetro τ_0 considera que o único processo de decaimento é o radiativo. As medidas experimentais de curvas de decaimento envolvem tanto os processos radiativos como os não radiativos indistintamente. Experimentalmente é, portanto, obtido o valor de τ e não τ_0.

O tempo de vida de estado excitado é definido[30] como sendo igual ao recíproco da probabilidade total de despopulação do estado. As equações (5.19) e (5.20) expressam bem a distinção entre τ e τ_0.

$$\tau = \frac{1}{K_{jrad} + k_{jn-rad}} \tag{5.19}$$

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{jrad}} \tag{5.20}$$

$K_{j\,rad}$ = constante de velocidade do processo de emissão

$K_{j\,n\text{-}rad}$ = soma das constantes de velocidade dos processos fotofísicos não radiativos referentes ao nível emissor

Para o decaimento de um estado emissor, experimentalmente se obtém uma curva expressa pela equação que segue:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)}.e^{-(1/\tau).t} \tag{5.21}$$

onde:

τ = tempo de vida medido ou tempo de vida médio; representa o tempo de vida para a população de um estado excitado decair l/e da população original.

Para os aquo-complexos estudados nesse trabalho a despopulação dos níveis $^5D_0$ e $^3\Pi_u$ para o európio e urânio, respectivamente, são concordantes com um único canal de despopulação e comportam-se segundo decaimento exponencial de primeira ordem, exceto a matriz 10%Eu:$UO_2(MS)_2$ que apresenta dois tempos de vida e comportamento exponencial de segunda ordem (TAB 5.10).

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

Pelo cálculo das taxas de transferência de energia dadas pelas equações de taxa[26] pode-se afirmar que a transferência de energia mais efetiva nos sistemas estudados é para o sistema 3%Eu:$UO_2(MS)_2$

Tabela 5.10 – Tempos de vida do estado emissor dos aquo-complexos de uranilo e európio

Compostos	R	τ_1(s)	τ_2(s)
$UO_2(MS)_2$	0,999	0,473	-
1%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,998	0,439	-
3%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,999	0,238	-
5%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,999	0,411	-
10%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,999	0,406	0,072
$Eu(MS)_3$	0,999	0,139	-
1%U: $Eu(MS)_3$	0,999	0,220	-
3%U: $Eu(MS)_3$	0,999	0,131	-
5%U: $Eu(MS)_3$	0,999	0,137	-
10%U: $Eu(MS)_3$	0,999	0,136	-

5.5.7 Coordenadas de cores e diagrama de cromaticidade

A teoria do estímulo triplo parte do princípio que a retina humana reconhece uma cor através de três sensores diferentes, sensíveis a radiações nos comprimentos de onda azul, verde e vermelho. Com base nessa teoria, uma cor pode ser expressa como uma soma ponderada dessas três cores[31].

A comissão internacional de iluminação (CIE - Comission Internacionale de l'Eclairage) definiu em 1937 um sistema de coordenadas de cores X, Y e Z, que dependem de parâmetros físicos tais como comprimento de onda e distribuição espectral de energia.

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticas. A comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor por meio de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais x(λ), y(λ) e z(λ) (FIG 5.7) gerados no olho humano devido à incidência de luz . A curva y(λ), por exemplo, corresponde à resposta fotônica da cor verde

do olho e também compreende toda a região do visível, esta curva é normalizada em um pico em 550nm [31].

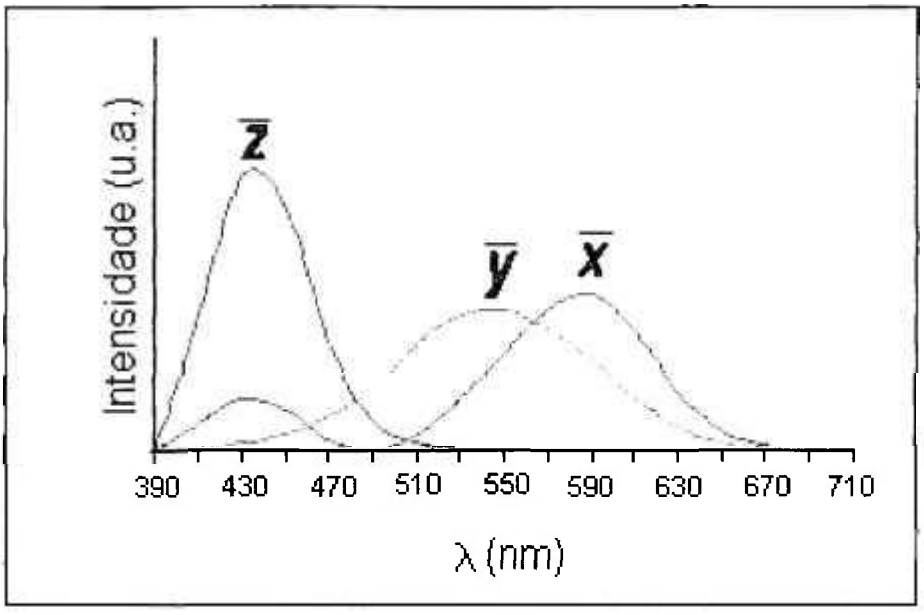


Figura 5.57. Curvas das cores padrões CIE para **x(λ)**, y(λ) e z(λ).

As coordenadas x, y, e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \tag{5.22}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \tag{5.23}$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \tag{5.24}$$

nas quais X, Y e Z são calculados pela seguinte integração sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda)\bar{x}(\lambda) \tag{5.25}$$

$$Y = \int d\lambda \phi(\lambda)\bar{y}(\lambda) \tag{5.26}$$

$$Z = \int d\lambda \phi(\lambda)\bar{z}(\lambda) \tag{5.27}$$

na qual $\phi(\lambda)$, neste trabalho, corresponde à curva de emissão fotoluminescente.

Geralmente, identificam-se apenas os valores de x e y, já que z pode ser determinado facilmente a partir de x e y. Em outras palavras, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano xy. Este plano é definido como o diagrama de cromaticidade padrão CIE (FIG 5.58).

Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores de x e y Os pontos, nos vértices do triângulo CIE, que correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul [31,32].

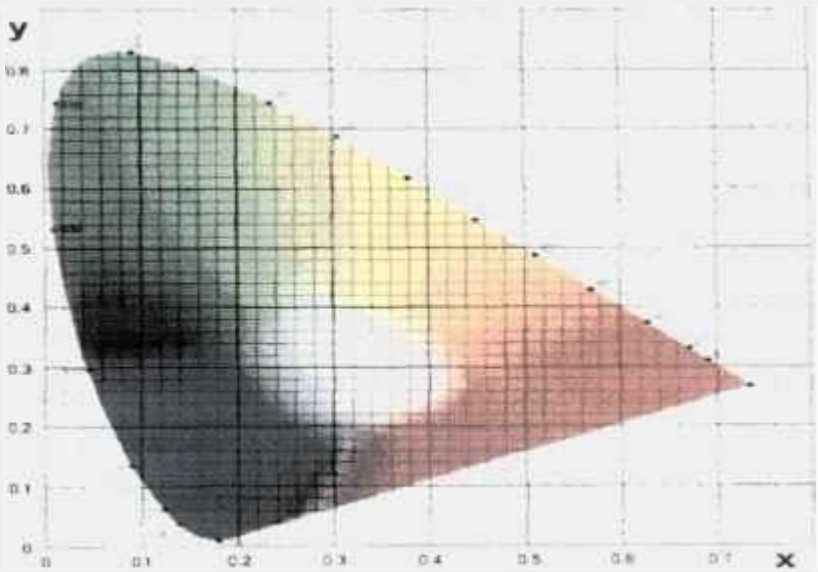


Figura 5.58. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível.

5.5.7.1 Diagramas de cromaticidade das matrizes de urânio e európio

A partir dos espectros de emissão dos compostos estudados foi possível determinar as coordenadas de cromaticidade dos aquo-complexos estudados *(x.y)*, apresentados nas FIG 5.59 e 5.60 e na TAB 5.11.

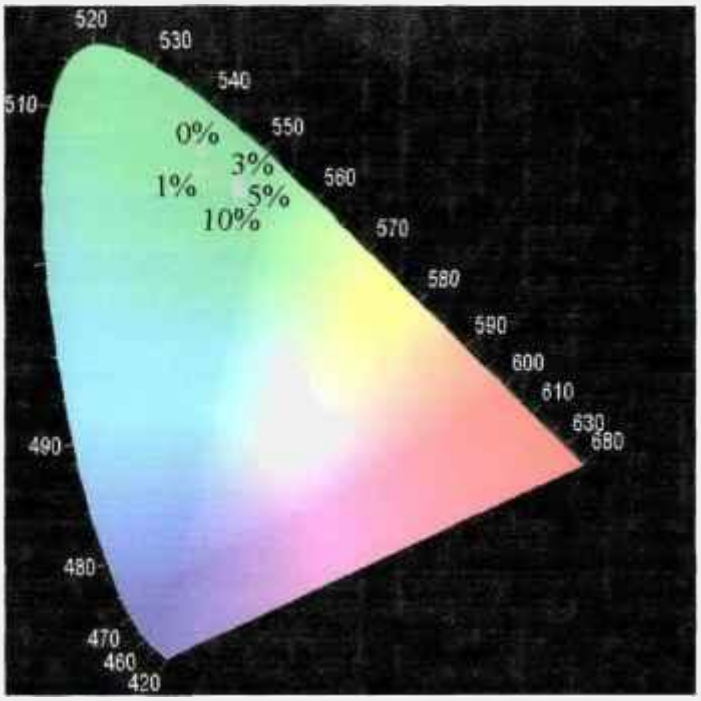


Figura 5.59 – Diagrama de cromaticidade da matriz de metanossulfonato de uranilo dopada com európio

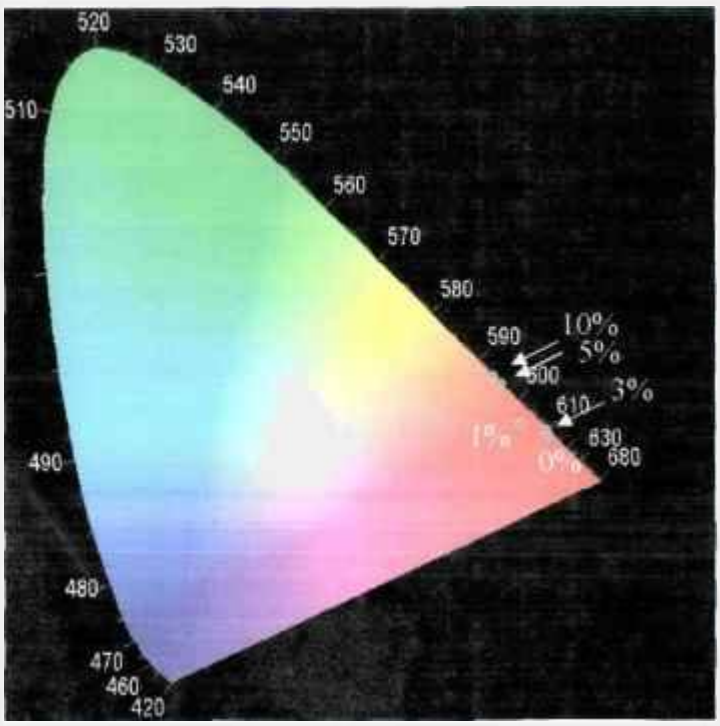


Figura 5.60 – Figura – Diagrama de cromaticidade da matriz de metanossulfonato de európio dopada com uranilo

Tabela 5.11– Coordenadas de cromaticidade das matrizes de metanossulfonato de uranilo e de metanossulfonato de európio e dos materiais dopados

Aquo-complexo	x	y
$UO_2(MS)_2$	0,2171	0,6875
1%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,2174	0,6605
3%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,2516	0,6513
5%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,2702	0,6334
10%Eu:$UO_2(MS)_2$	0,2658	0,632
$Eu(MS)_3$	0,6618	0,3318
1%U: $Eu(MS)_3$	0,6265	0,3393
3%U: $Eu(MS)_3$	0,6656	0,3246
5%U: $Eu(MS)_3$	0,603	0,3905
10%U: $Eu(MS)_3$	0,5932	0,4006

Os valores das coordenadas de cromaticidade para os compostos de urânio puro e dopados encontram-se no intervalo de 0,217 a 0,270 para valores de x e 0,687 a 0,632 para a coordenada y. Para estes compostos, como observado na FIG 5.59, não há uma pureza de cor como mostram os diagramas, ou seja, os pontos não se encontram nos vértices do diagrama. É claramente observado a mistura do vermelho na cor, o que é refletido no deslocamento do ponto para regiões mais centrais do diagrama. Já os valores de coordenada de cromaticidade para os aquo-complexos de metanossulfonato de európio puro e dopados com urânio FIG 5.60 apresentam coordenadas de valores de x no intervalo de 0,593 a 0,6656 e de y no intervalo de 0,3246 a 0,4006. Neste caso, as coordenadas estão localizadas no vértice da cor vermelha do diagrama de cromaticidade CIE(Comission Internacionale l'Eclairage)[33,34].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] YAMAURA, M.; WADA, L.Y.; RIBEIRO, F.C. Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III, em meio nítrico. ***Proceedings of the International nuclear atlantic conference; national meeting on nuclear applications***, Rio de Janeiro, 2002.

[2] SANTOS, J. L. **Recuperação de Eu (III) e U (VI) de efluentes aquosos utilizando a técnica de membranas líquidas suportadas (MLS) e macrocíclicos como agentes extratores,** Tese de Doutorado, a ser defendida em 2007.

[3] Nakamoto, K. ***Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, v. I e II,*** John Wiley & Sons, 1997

[4] MATOS, J.R. ***Compostos de Adição entre metanossulfonatos de lantanídeos(III) e a 3-picolina-n-óxido (3-picNO).*** 1983. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[5] BERTHOUD, A. Quelques propriétés physico-chimiques des acides éthane- et méthane-sulfonique. ***Helv. Chim. Acta,*** v.12, p.859, 1929.

[6] GERDING, H.; MAARSEN, J.W. ***Rec. Trav. Chim***. v77, p374, 1967.

[7] CASTRO E SILVA, E. ***Síntese e caracterização de complexos entre óxidos de tioxano e metanossulfonatos de lantanídeos***, 1983. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[8] FUJIMORI, K. The normal vibrations of methanesulfonate ion. ***Bull. Chem. Soc. Jpn***., v.32, p.621, 1959.

[9] FUJIMORI, K. The Infrared Spectra of Alkane-1-sulfonates. ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, v.32, p.850, 1959.

[10] CAPWELL, R.J.; RHEE, K.H.; SESHADRI, K.S. ***Spectrochim. Acta***, v 24A, p955, 1968.

[11] JOHNSON, N.C.; TURK, J.T.; BULL, W.E.; MAYFIELD Jr, H.G. Methanesulfonato complexes of cobalt, nickel, and copper. ***Inorg. Chim. Acta,*** v.25, p.235, 1997.

[12] SHARMA, S.K.; MAHAJAN, R.K.; KAPILA, B.; KAPILA, V.P. Chemistry of substituted sulphuric acids—XVII. Complexes of V(III), Cr(III), Mn(II) and Fe(II) methylsulphates. ***Polyhedron,*** v.2, p.973, 1983.

[13] ARDUINI, A.L.; GARNETT, N.; THOMPSON, R.C.; WONG, T.C.T. ***Can. J, Chem***, v42, p281, 1980.

[14] DOLLIMORE, D. The application of thermal analysis in studying the thermal decomposition of solids,***Thermochim. Acta***, v.203, p.70, 1992.

[15] WENDLAND, W.W.; ***Thermal Analysis - 3rd edition***, Wiley, New York, 1986

[16] BROWN, M.E. ***Introduction to thermal analysis techniques and applications***, Campany and Hall, London, 1988.

[17] HAINES, P.J. ***Thermal methods of analysis principles, applications and problems,*** Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1995

[18] CHARSLEY, E.O.; Warrington, S.B. ***Thermal analysis techniques and applications,*** Hart Noll Ltda., boodnim, Cambridge, 1992.

[19] TEOTONIO, E.E.S. ***Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas,*** 2004.Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[20] GOSDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3 Ed.** New York, N.Y.; Kluwer Academic, 2003.

[21] Oriel Corporation, Light sources, monochromators and detection systems, catálogo 1986, p. 300.

[22] LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd edition**, Kluwer Academic, New York, 1999.

[23] RABECK, J. F., ***Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics***, John & Sons, Chichester, 1982.

[24] CARNALL, W.T. ***Uranium-Spectroscopy,*** Gmelin Handbuch Anorg. Chemie 1982, A5, 85. [175]

[25] FOSBERG, J.H. Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands. ***Coord. Chem. Rev.***, v.10, p.195, 1973.

[26] DAI, S.; XU, W.; METCALF, D.H.; TOTH, L.M. Energy transfer between UO_2^{2+} and Eu^{3+} in sol-gel glasses: a spectroscopy insvestigation. ***Chem. Phys. Let.*** v.262, p.315, 1996

[27] DE SA, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGA, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA, E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. ***Coord. Chem. Rev.***, v196, p165, 2000.

[28] JUDD, B.R. Ionic transitions hypersensitive to environment. ***J. Chem. Phys.***,v70, p4830, 1979.

[29] CARNALL, W.T.; CROSSWITHE, H.; CROSSWITHE, H.M. ***Energy Level Structure and transition probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF3***, Argone National Lab. Argonne Illinos, 4493, 1977.

[30] LAKOWICZ, J.R.; ***Principles of Fluorescence Spectroscopy,*** Plenum Press, New York 1983.

[31] ONO, Y. A. ***Electroluminescent Displays,*** World Scientific, Singapore, 1995.

[32] RACK, P.D.; NAMAN, A.; HOLLOWAY, P.H.; SUN S-S.; TUENGE, R.T. Materials used in electroluminescent displays, ***Mat. Res. Soc. Bull***. V.21 p.49, 1996.

[33] CARLOS, L.D.; MESSADDEQ, Y.; BRITO, H.F.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.Z.; RIBEIRO, S.J.L. Full-Color Phosphors from Europium(III)-Based on Organosilicates. ***Adv. Mater.***, v2, p.594-598, 2000.

[34] SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. Spectra Lux Software v.1.0, Ponto Quântico Nanodispositivos - RENAMI, 2003.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

Neste trabalho estabeleceu-se um processo de síntese de metanossulfonato de uranilo e európio e de suas matrizes dopadas. Todos os compostos sintetizados mostraram-se instáveis em condições ambiente, apresentando comportamento higroscópico.

Os dados de análise elementar apresentaram concordância com os valores calculados. Os dados de espectroscopia na região do infravermelho evidenciaram a coordenação do metanossulfonato ao íon metálico central pelo grupo S=O de forma bidentada. Constatou-se também que o ligante se coordena com forças diferentes aos dois centros metálicos.

Pelas curvas termogravimétricas pode-se constatar a estabilidade térmica do material sintetizado, sendo que o aumento da porcentagem de dopagem de Eu^{3+} na matriz de UO_2^{2+} provoca um decréscimo na estabilidade térmica do material obtido. Em contrapartida, o aumento da porcentagem de dopagem de UO_2^{2+} na matriz de Eu^{3+} resulta em materiais com maior estabilidade térmica. As curvas também confirmam a higroscopicidade dos aquo-complexos obtidos. O processo de decomposição térmica mostrou-se na sua maioria endotérmico para os aquo-complexos estudados.

As micrografias mostraram que os compostos são cristalinos e corroboram com os dados de análise térmica para confirmação de higroscopicidade. Os grãos na sua maioria apresentaram tamanhos menores do que 10μm.

Nos espectros de excitação das matrizes de UO_2^{2+} dopadas com Eu^{3+} observa-se transições características da matriz do íon uranilo, que foram atribuídas às transições $^1\Sigma^+_g \rightarrow {}^3\Pi_u$. As linhas referentes à excitação do íon Eu^{3+} não aparecem no espectro pois provavelmente encontram-se sobrepostas ao espectro desta matriz. Os espectros a temperatura ambiente e do N_2 liquido

mostram perfiz semelhantes, diferindo apenas na intensidade e resolução das bandas.

Nos espectros de emissão das matrizes de UO_2^{2+} dopadas com Eu^{3+} observa-se um grupamento de bandas característicos da matriz de urânio hexavalente, com linhas muito bem definidas, mesmo perfil mostrando as transições do estado tripleto do íon uranilo $^3\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g+$, sendo que as bandas se deslocam para a região de maior energia nas matrizes dopadas. Para os espectros dopados com európio as bandas relativas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ aparecem nas regiões de 614,8 e 694,4nm, respectivamente, diferenciando-se dos valores obtidos para a matriz de európio, evidenciando mudanças estruturais nas matrizes. Os espectros excitados com maior comprimento de onda apresentaram melhor definição das bandas e mesmo a temperaturas baixas(77K) as bandas vibrônicas características dos espectros de íons uranilo e associadas as espécies A, B e C aparecem.

As bandas observadas são finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6$-$4f^6$ e atribuídas as transições $^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$, $^5H_4$ e $^5L_6$ e apresentam-se sobrepostas com as bandas largas dos ligantes. Bandas finas com menores intensidades são observadas em torno de ~464, ~534 e 578 nm, as quais são atribuídas às transições $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, $^5D_1$ e $^5D_0$ do íon Eu^{3+} De um modo geral, não é observado uma mudança significativa entre os espectros de excitação do complexo hidratado, exceção feita para o espectro de európio dopado com 1% de UO_2^{2+} que apresenta perfil característico dos espectros de excitação do complexo de metanosulfonato de uranilo.

Os espectros de emissão das matrizes de Eu^{3+} exibem bandas finas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde J = 0, 1, 2, 3, 4), sendo a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a mais intensa. Todos esse espectros não apresentam bandas largas oriundas da fluorescência do UO_2^{2+}, o que evidencia que o processo de transferência de energia do estado tripleto dessa matriz para os níveis excitados do európio são muito eficientes. É exceção o material dopado com 1% de UO_2^{2+} no qual as bandas características da emissão da matriz de uranilo são observadas. De acordo com a teoria de grupos, pode-se classificar as matrizes como pertencentes a um dos grupos de baixa simetria, C_{2v}, C_2, C_1 ou C_s.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

A partir dos dados experimentais de taxa de decaimento foi possível calcular a eficiência do processo de transferência de energia, e o melhor comportamento foi o do $UO_2(MS)_2{\cdot}2H_2O{:}3\%Eu^{3+}$.

Os dados de coordenada de cromaticidade mostram que não há pureza de cor nas matrizes de uranilo. Já na matriz de európio os pontos encontram-se no vértice da cor vermelha do diagrama, evidenciando a pureza da cor dos mesmos.

6.2 Perspectivas Futuras

Pretende-se aplicar o material obtido em uma célula solar sensibilizada por corante, visando testar os resultados obtidos neste trabalho.

Também poderão ser testados novos ligantes que possam melhorar a resposta espectroscópica do material e, conseqüentemente, o rendimento desta célula.