

ião UO_2^{2+} reagia então como uma nova molécula de N_2O para dar o ião uranilo UO_2^{2+} , de novo com uma eficiência $k/k_{\text{ADO}} = 1,0$, a que se seguia, tal como no caso do oxigénio, um processo de transferência electrónica para dar UO_2^+ e N_2O^+ , desta vez com uma baixa eficiência $k/k_{\text{ADO}} = 0,03$. Foi estudada também a oxidação de U^{2+} com CO_2 , mas neste caso observou-se que a reacção parava no passo inicial de formação de UO^{2+} ($k/k_i = 0,8$). A partir das reacções observadas, e considerando que nas condições experimentais utilizadas apenas podem ocorrer reacções exotérmicas ou atérmicas, foi possível obter uma estimativa da entalpia de formação do ião uranilo $\Delta H^\circ(\text{UO}_2^{2+}) = 1552 \pm 251$ kJ/mol e, consequentemente, da segunda energia de ionização do dióxido de urânio $2^\circ\text{EI}(\text{UO}_2) = 15,4 \pm 2,6$ eV. Atendendo aos erros relativamente elevados destas estimativas, o estudo incluiu também cálculos teóricos que se mostraram concordantes com os valores das estimativas. A obtenção do ião uranilo isolado foi também tentada e conseguida usando um espectrómetro de massa

de quatro sectores e configuração BEBE, usando a técnica de "charge-stripping" a partir de iões UO_2^+ .

O trabalho no Departamento de Química do ITN no domínio da química de iões em fase gasosa de lantanídeos, de urânio e outros actinídeos, usando a técnica FT-ICR/MS, prossegue procurando estudar sistemas, tais como "clusters" e complexos organometálicos, que se aproximem das espécies conhecidas em fases condensadas, usando novas técnicas de ionização como "electrospray" para aceder a espécies de partida menos estáveis e a estudos de especificação de actinídeos em solução, e expandindo os estudos até agora efectuados com iões simples de urânio e tório a outros elementos da série dos actinídeos, tais como protactínio, neptúnio, plutónio, amerício e cúrio.

Agradecimentos

Todo o trabalho com o urânio em fase gasosa no Departamento de Química do ITN foi ou continua a ser realizado com a participação de António Pires de

Matos, João Paulo Leal, José Manuel Carretas, Maria da Conceição Vieira e Marta Santos. Partes do trabalho foram efectuadas com a colaboração dos grupos do Prof. Helmut Schwarz da Technische Universität Berlin e do Prof. Alan G. Marshall do National High Magnetic Field Laboratory – Florida. O trabalho tem tido o apoio financeiro da JNICT/FCT e da NATO.

Referências

- [1] J. Marçalo, Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química) **1997**, 66, 32-41.
- [2] J. Marçalo, J. P. Leal, A. Pires de Matos, A. G. Marshall, Organometallics **1997**, 16, 4581-4588.
- [3] J. M. Carretas, J. Marçalo, A. Pires de Matos, A. G. Marshall, artigo em preparação.
- [4] M. Santos, J. Marçalo, A. Pires de Matos, resultados não publicados.
- [5] M. C. Vieira, J. Marçalo, A. Pires de Matos, J. Organomet. Chem. **2001**, no prelo.
- [6] H. H. Cornehl, C. Heinemann, J. Marçalo, A. Pires de Matos, H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1996**, 35, 891-894.

Urânio (VI):

Luminescência e fotoquímica em sólidos e em solução

M. EMÍLIA AZENHA, HUGH D. BURROWS E M. DA GRAÇA MIGUEL^(*)

A DESCOBERTA DE URÂNIO FOI ANUNCIADA em 1789 [1]. Só 16 anos depois, foi publicado o primeiro artigo sobre uma reacção fotoquímica de um composto de urânio, a transformação do sulfato ou nitrato de uranilo, na presença de etanol, a uma outra forma [2]. Hoje, sabemos que a reacção envolve a fotooxidação do etanol para formar acetaldeído, com formação de urânio U(IV). Em solução na presença do ar, o urânio(VI) é o estado de oxidação mais

estável, e a forma mais comum é o ião uranilo (UO_2^{2+}). Esta espécie tinha um papel importante no desenvolvimento das ideias sobre espectroscopia e a dispersão de luz no século XIX, e como indicado na introdução tais investigações pela família Becquerel resultaram na descoberta da radioactividade em 1896. Mais pormenores desses estudos são discutidos na introdução e num outro artigo [3]. A aplicação mais importante de urânio nesta altura era na coloração

de vidro [4]. É o urânio(VI) que é o estado de oxidação mais importante. A fotoquímica do ião uranilo também teve um papel importante no projecto Manhattan na separação de ^{235}U para efeitos nucleares [3,5].

Nesta comunicação focámos algumas áreas de estudo, como a luminescência e a fotoquímica de urânio(VI), realizadas pelo grupo de Coimbra nos últimos 28 anos. Começámos com uma discussão das propriedades fotofísicas em geral.

^{*} Departamento de Química; Universidade de Coimbra; 3004-535 Coimbra

Em meio ácido na ausência de outros ligandos a espécie dominante é $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ que tem uma absorção relativamente fraca entre 400 e 500 nm, e absorções mais fortes no ultravioleta [6]. Com complexação com outros ligandos, a estrutura da banda no visível é função da simetria de coordenação [7]. Depois de absorção, o urânio(VI) mostra uma emissão nos comprimentos de onda acima de 500 nm. A cor e o espectro são dependentes no tipo de coordenação. No caso do ião urânio em solução, há uma emissão estruturada entre 500 e 650 nm, com espectro e rendimento quântico dependente dos ligandos coordenados e do solvente [3,7]. O tempo de vida da luminescência varia entre poucos microsegundos em água até ms em algumas matrizes sólidas. Na presença de compostos orgânicos, como álcoois, o tempo de vida é ainda mais curto devido à supressão dinâmica da luminescência [8].

O ião urânio excitado também tem uma absorção estruturada na zona de 570 nm, que tem aplicações potenciais como padrão de coeficientes de absorção molar das espécies transientes [6,9].

Considerámos seguidamente alguns aspectos do urânio(VI) no estado sólido.

Os compostos sólidos de urânio existem no meio ambiente, em rochas, minérios e águas subterrâneas.

Nos minérios as formas óxido são as mais abundantes. O estado de oxidação (VI), é como em solução, o mais importante e espécies sólidas com o grupo (O=U=O) na rede são as mais frequentes.

Podemos, no entanto, ter sólidos cristalinos onde o urânio (VI) substitui parcialmente outro ião na rede, existindo assim sob a forma de uranatos (UO_6^{6-} ; UO_4^{2-}), respectivamente em redes de perovskites ordenadas ou "rocklattices" e esquelites. Nestes sistemas as distâncias urânio-oxigénio são iguais ($\sim 2.0\text{\AA}$) e maiores que no ião urânio ($\sim 1.7\text{\AA}$).

Em perovskites ordenadas do tipo $\text{A}_2\text{B}'\text{B}'\text{O}_6$, B e B' ocupam posições perfeitamente octaédricas e assim o urânio

pode substituir alguns iões de raio iónico semelhante, na posição B'[10-12].

Em esquelites activadas com urânio ($\text{CaWO}_4\text{:U}$; $\text{SrWO}_4\text{:U}$; $\text{BaWO}_4\text{:U}$), o grupo uranato (UO_4^{2-}), tem coordenação tetraédrica.

A luminescência de compostos químicos é uma propriedade muito importante e assim, pela sua elevada sensibilidade pode ser usada como método analítico.

Em compostos de urânio, a luminescência permite não só detectar a sua existência, como também qual o grupo emissor existente na rede cristalina; e permite ainda a validação de um modelo de transições não radiativas através de um estado de transferência de carga (CT), para lantanídeos com carga efectiva na rede cristalina diferente de zero [12-16].

Existe uma relação entre o grupo com urânio e a cor de emissão. Emissão verde é característica do grupo urânio (UO_2^{2+}) e uranato (UO_6^{6-}), emissão vermelha do grupo UO_4^{2-} e emissão laranja existe em compostos do tipo volframite ($\text{MgWO}_4\text{:U}$), onde o urânio é coordenado por seis oxigénios, mas a coordenação é considerada (4+2), isto é, com quatro ligações iguais mais curtas ($\sim 1.8\text{-}1.9\text{\AA}$) e duas mais longas ($\sim 2.2\text{\AA}$) [13,14].

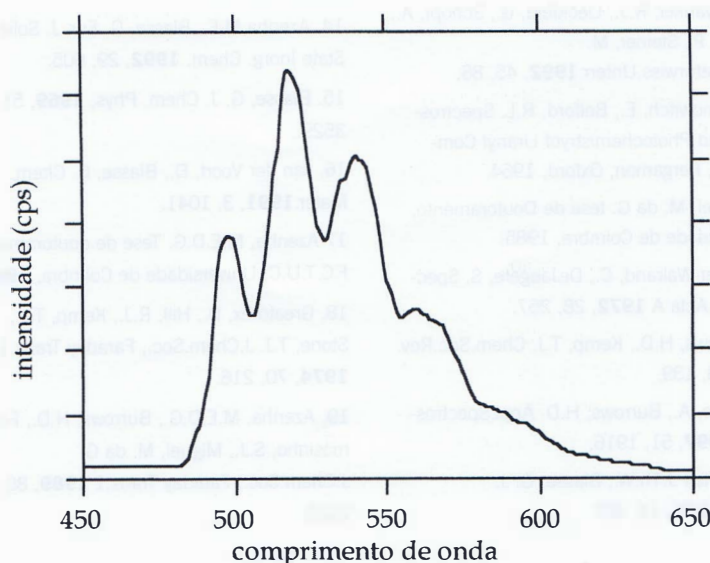
Apesar da emissão de UO_6^{6-} ser verde como em compostos de urânio, o espectro apresenta estrutura vibrónica diferente. Em uranatos o acoplamento vibrónico existe com diferentes fonões de rede, além do modo simétrico (O-U-O). No espectro de emissão do grupo urânio a progressão vibracional simétrica é a mais pronunciada no espectro.

O padrão da estrutura vibrónica do espectro de emissão permite determinar a natureza do centro emissor UO_x .

Com a síntese de perovskites $\text{SrLaMgNbO}_6\text{:U}^{6+}$; $\text{Sr}_2\text{MgWO}_6\text{:U}^{6+}$; $\text{NaSrMgIO}_6\text{:U}_{6+}$, onde urânio apresenta carga efectiva positiva ($\text{U}_{\text{Nb}^{+}}$), neutra ($\text{U}_{\text{W}^{+}}$) e negativa ($\text{U}_{\text{I}^{-}}$) respectivamente, foi possível validar o modelo de transições não radiativas para iões excitados em estados de transferência de carga (CT). O modelo prevê que Eu^{3+} ou outros iões lantanídeos excitados numa banda (CT) têm uma eficiência quântica menor quando apresentam carga efectiva positiva e eficiência quântica maior para carga efectiva negativa na rede; esta diferença foi atribuída à maior ou menor probabilidade de relaxação não radiativa através do estado CT [12,14,16].

O estudo com as referidas perovskites, e alargado a outras estruturas cristalinas, teve como base o cálculo da T^* (temperatura de supressão de lumines-

figura 1 Espectro de emissão de urânio(VI) no zeólito USY ($\lambda_{\text{exc}}=337\text{nm}$; $T=4.2\text{K}$)



cência de urânio VI), do deslocamento de Stokes, das frequências vibracionais simétricas de U-O e do factor de Huang-Rhys, que nos dá indicação dos factores de Franck-Condon.

Este estudo teve grande interesse prático na síntese de novos materiais fósforos usados na indústria (ex. fósforos usados na televisão).

Foram posteriormente apresentados estudos de urânio em cavidades de zeólitos (Y, ZSM-20). Este estudo foi movido pelo interesse na descontaminação de solos, conhecimento das espécies adsorvidas e sua estabilização em relação à migração para lençóis de água e ainda no possível uso em catálise [17].

No estado fundamental o ião urânio é oxidante fraco ($E^\circ +0,16$ V para o par UO_2^{2+}/UO_2^+ em meio ácido), mas no estado excitado é oxidante forte ($E^\circ +2,6$ V) [3], e apresentando assim a capacidade de fotooxidar várias espécies. É conveniente distinguir fotooxidação de complexos, como o oxalato de urânio, e reacções bimoleculares de urânio excitado [8]. Dentro das reacções do estado

excitado do ião urânio, os mecanismos mais importantes de fotooxidação envolvem transferência de átomos de hidrogénio ou transferência de electrões [3,8]. Também existe a possibilidade de transferência de energia, sendo, contudo, um processo menos importante.

Em estudos de fotooxidação de alcoóis primários e secundários em solução aquosa pelo ião urânio, o envolvimento de um mecanismo de abstracção de hidrogénio foi indicado pela detecção de radicais correspondentes aos alcoóis por espectroscopia de RPE [18], pelo efeito de energia da ligação C-H na velocidade da reacção, e pela observação de um efeito isotópico [19]. Em termos de aplicações práticas esta reacção foi utilizada na presença dum campo magnético para separação isotópica [20]. Também no caso de um alcool polimérico, a reacção tem aplicação potencial aplicação em copolimerização de enxerto [21]. Uma outra aplicação importante que envolve a abstracção de hidrogénio pelo ião urânio excitado é a fotoclivagem de ácidos nucleicos, como ADN [22], processo que permite a determi-

nação da sequência de bases em matéria genética.

Foi observado que a fotooxidação pelo ião urânio excitado de muitos iões metálicos, como Mn(II) [23], e de haleto, e pseudohaleto, como Br^- e SCN^- [24,25], envolve a transferência de electrão. O passo inicial envolve a formação de um par radicalar, seguido pela transferência inversa ou por separação dos radicais, e por fim as reacções de formação dos produtos finais. A aplicação desta reacção no tratamento fotoquímico de poluentes utilizando luz visível foi confirmada no caso dos clorofenóis [26], e estudos em progresso mostram que o sistema também é efectivo no tratamento fotoquímico de herbicidas baseados nas 1,3,5-triazinas [27].

A história da fotoquímica do ião urânio começou há duzentos anos, mas continua a dar novidades em diversas áreas de natureza prática. Não podemos encobrir o elemento urânio. O urânio existe. A química pode ser utilizada para o bem ou para o mal. Está dentro das nossas mãos.

1. Klaproth, M.H. Krells. Ann. **1789** ii 387.
2. Bucholz, A. Ann. Chim. Phys. **1805** 56, 142.
3. Burrows, H.D., Formosinho, S.J., Pinto Coelho, F., Miguel, M da G., Azenha, M.E.D.G. Mem. Acad. Ciências Lisboa **1989** XXX, 33.
4. Schwanker, R.J., Lieckfeld, G., Schopf, A., Schoffl, P., Steiner, M. Math. Naturwiss. Unterr. **1992**, 45, 88.
5. Rabinowitch, E., Belford, R.L. Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds, Pergamon, Oxford, 1964.
6. Miguel, M. da G. tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 1985.
7. Gortler-Walrand, C., DeJaegere, S. Spectrochim. Acta A **1972**, 28, 257.
8. Burrows, H.D., Kemp, T.J. Chem. Soc. Rev. **1974**, 3, 139.
9. Bakac, A., Burrows, H.D. Appl. Spectroscopy **1997**, 51, 1916.
10. de Hair J. Th. W., Blasse, G. J. Lumin. **1976**, 14, 307.

11. Bleijenberg, K.C. Struct. Bonding **1980**, 42, 97.
12. Azenha, M.E., van der Voort, D., Blasse, G., J. Solid State Chem. **1992**, 101, 190.
13. Blasse, G. Inorg. Chim. Acta **1987**, 129, 115; J. Electrochem. Soc. **1977**, 124, 1280; **1968**, 115, 738.
14. Azenha, M.E., Blasse, G. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **1992**, 29, 605.
15. Blasse, G. J. Chem. Phys. **1969**, 51, 3529.
16. van der Voort, D., Blasse, G. Chem. Mater. **1991**, 3, 1041.
17. Azenha, M.E.D.G. Tese de doutoramento, F.C.T.U.C., Universidade de Coimbra, **1998**.
18. Greatorex, D., Hill, R.J., Kemp, T.J., Stone, T.J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **1974**, 70, 216.
19. Azenha, M.E.D.G., Burrows, H.D., Formosinho, S.J., Miguel, M. da G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **1989**, 85, 2625.

20. Buchachenko, A.L., Khudyakov, I.. Acc. Chem. Res. **1991**, 24, 177.
21. H.D. Burrows, H.D., S.J. Formosinho, S.J., Saraiva, P.M. J. Photochem. Photobiol.: A Chemistry **1992**, 63, 67.
22. Nielsen, P., Hiert, C., Sonnichsen, S.H., Buchardt, O., Dahl, O., Nordén, B. J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 4967.
23. Burrows, H.D., Formosinho, S.J., Miguel, M. da G., Pinto Coelho, F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **1976**, 72, 163.
24. Burrows H.D., Pedrosa de Jesus, J.D. J. Photochem. **1976**, 6, 265.
25. Burrows, H.D. Inorg. Chem. **1990**, 29, 1549.
26. Sarakha, M., Bolte, M., Burrows, H.D. J. Phys. Chem. A **2000**, 104, 3142.
27. Azenha, M.E.D.G., Coimbra, R., Rodrigues, A.E., Burrows, H.D., Canle L., M., Fernández, M.I., García, M.V., Santaballa, J.A. VI Encontro de Fotoquímica da SPQ, Monte de Caparica, Maio 2001.