

FÁBIO ROBERTO BATISTA

**COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DE FOSFATO DE URANILO E
HIDRÔNIO COM AMINAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDOS FOTOFÍSICOS E FOTOQUÍMICOS.**

**Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo
Curso de Pós-Graduação em Química, do
Setor de Ciências Exatas da Universidade
Federal do Paraná.**

**Orientador:
Prof. Dr. João Batista Marques Novo**

CURITIBA

2006.

TERMO DE APROVAÇÃO

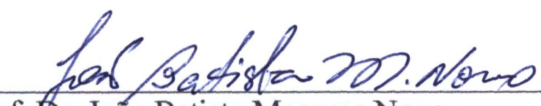
**COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DE FOSFATO DE URANILO E HIDRÔNIO COM
AMINAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS FOTOFÍSICOS E
FOTOQUÍMICOS**

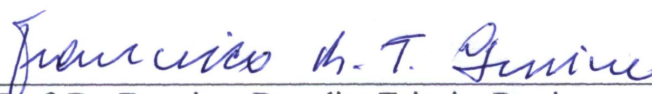
por

FÁBIO ROBERTO BATISTA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. João Batista Marques Novo
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Francisco Benedito Teixeira Pessine
IQ-UNICAMP


Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 28 de junho de 2006.

*Dedico este trabalho
a meus pais Evilasio e Jorgina,
minha irmã Deise
e à Suzanne.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. João Batista Marques Novo, pela oportunidade, confiança depositada em mim e por ter me conduzido com muita dedicação e paciência, desde meus primeiros passos na iniciação científica até a conclusão desta dissertação.

Ao Professor Carlos Jorge da Cunha pelas sugestões, dúvidas tiradas e valiosas contribuições ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych, pela avaliação do meu projeto de mestrado, correção do relatório anual e contribuições na banca de qualificação.

Ao professor Lauro Dias Júnior pelas sugestões e contribuições ao trabalho durante a banca de qualificação e defesa da dissertação.

Ao professor Francisco Benedito Teixeira Pessine pelas contribuições e por aceitar o convite para participar da banca do mestrado.

A todos os Professores, Técnicos e Corpo Administrativo do Departamento de Química que contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas “ex-petianos” e orientadores do grupo PET-Química, com os quais passei bons momentos da minha vida acadêmica, em especial à professora Izaura Kuwabara e aos professores Cláudio Tonegutti e Flávio M. Matsumoto.

À minha irmã Deise, meu pai Evilasio e principalmente a minha mãe Jorgina pela paciência, ensinamentos, carinho e apoio nas horas difíceis.

À Suzanne por todos estes anos de companheirismo, amizade, ensinamentos, amor, carinho e compreensão e paciência principalmente durante a elaboração desta tese.

Aos amigos e companheiros para todas as horas Wellington, Ademar, Ernesto, Silvio, Maurício, Daniel, Rafael e Éder pelos momentos de descontração e lazer.

A todos os colegas do Laboratório Amarelo, pelo companheirismo e simpatia, proporcionando sempre um ambiente de trabalho agradável para que eu pudesse desenvolver este trabalho, em especial à amiga Fernanda pela presença e disponibilidade de trocar idéias sobre os nossos trabalhos.

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho, seja dividindo conhecimento, seja me apoiando nos momentos difíceis, muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	vii
FÓRMULA ESTRUTURAL DAS AMINAS INTERCALADAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 - INTRODUÇÃO	01
2 - OBJETIVOS	10
3 - PARTE EXPERIMENTAL	12
3.1 - Reagentes	12
3.2 - Sínteses	12
3.3 - Caracterização	13
3.3.1 - Análise Elementar	13
3.3.2 - Análise Termogravimétrica	13
3.3.3 - Difractometria de Raios X	13
3.3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura	14
3.3.5 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	14
3.3.6 - Medidas de tempo de vida de estado excitado e	
Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo	14
3.4 - Tratamento Fotoquímico (Fotólises)	17
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 - Análise Elementar	18
4.2 - Análise Termogravimétrica	19
4.3 - Difractometria de Raios X	24
4.4 - Microscopia Eletrônica de varredura	33
4.5 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	40
4.6 - Medidas de tempo de vida de estado excitado e Espectroscopia de	
Luminescência Resolvida no Tempo	51
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do Íon Uranilo coordenado a 4 ligantes. -----	01
Figura 2. Diagrama de orbitais moleculares segundo o modelo de Denning (Modelo adaptado de McGlynn) -----	04
Figura 3. Efeito da repulsão eletrônica (ER), acoplamento spin-órbita (SO) e campo Ligante equatorial (V_{eq}) na configuração eletrônica do estado fundamental, σ_u^2 , e excitado, $\sigma_u\delta_u$ -----	07
Figura 4. Estrutura Cristalina do composto HUP vista pelo eixo a -----	08
Figura 5. Estrutura Cristalina do composto HUP vista pelo eixo c -----	08
Figura 6. Espectrômetro de Luminescência Resolvida no Tempo: Esquema de interfaceamento -----	16
Figura 7. Curva de Análise Térmica do composto HUP -----	20
Figura 8. Curva de Análise Térmica do composto HUPPT -----	20
Figura 9. Curva de Análise Térmica do composto HUPBZ -----	21
Figura 10. Curva de Análise Térmica do composto HUPMBZ -----	21
Figura 11. Curva de Análise Térmica do composto HUPIM -----	22
Figura 12. Curva de Análise Térmica do composto HUPAPY -----	22
Figura 13. Curva de Análise Térmica do composto HUPHAM -----	23
Figura 14. Difratoograma do composto HUP simulado e obtido -----	25
Figura 15. Difratoograma do composto HUPPT (para fases intercaladas e não intercaladas) simulados e HUPPT obtido -----	26
Figura 16. Difratoograma do composto HUPBZ simulado e obtido -----	27
Figura 17. Difratoograma do composto HUPMBZ (para fases intercaladas e não intercaladas) simulados e HUPMBZ obtido -----	28
Figura 18. Difratoograma do composto HUPIM simulado e obtido -----	29
Figura 19. Difratoograma dos compostos HUPAPY simulado e obtido -----	30
Figura 20. Difratoograma do composto HUPHAM simulado e obtido -----	31
Figura 21. Micrografia Eletrônica do composto HUP não intercalado -----	33
Figura 22. Micrografia Eletrônica do composto HUPPT -----	34
Figura 23. Micrografia Eletrônica do composto HUPBZ -----	35
Figura 24. Micrografia Eletrônica do composto HUPMBZ -----	36
Figura 25. Micrografia Eletrônica do composto HUPIM -----	37

Figura 26. Micrografia Eletrônica do composto HUPAPY -----	38
Figura 27. Micrografia Eletrônica do composto HUPHAM -----	39
Figura 28. Espectro vibracional FTIR do composto HUP após diferentes tempos de fotólise -----	41
Figura 29. Espectro vibracional FTIR do composto HUPPT após diferentes tempos de fotólise-----	42
Figura 30. Espectro vibracional FTIR do composto HUPBZ após diferentes tempos de fotólise (gráfico superior) e a expansão do espectro do composto na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ e / ou aldeído correspondente (gráfico inferior). -----	43
Figura 31. Espectro vibracional FTIR do composto HUPMBZ após diferentes tempos de fotólise (gráfico superior) e a expansão do espectro do composto na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ e / ou aldeído correspondente (gráfico inferior). -----	45
Figura 32. Espectro vibracional FTIR do composto HUPIM após diferentes tempos de fotólise-----	47
Figura 33. Espectro vibracional FTIR do composto HUPAPY após diferentes tempos de fotólise-----	48
Figura 34. Espectro vibracional FTIR do composto HUPHAM após diferentes tempos de fotólise (gráfico superior) e a expansão do espectro do composto na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ (gráfico inferior). -----	49
Figura 35. Espectro vibracional FTIR do composto HUPHAM após tempos curtos de fotólise (gráfico superior) e a expansão do espectro do composto na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ (gráfico inferior). -----	50
Figura 36. Superfície de ELRT nos intervalos de 470 nm a 590 nm para o composto HUP puro -----	51
Figura 37. Análise Global para três bandas vibrônicas de emissão do HUPHAM-----	53
Figura 38. Análise de Mínimos Quadrados para HUPHAM a 523,6nm-----	54
Figura 39. Análise Global para três bandas vibrônicas de emissão do HUPBZ. -----	55
Figura 40. Análise de Mínimos Quadrados para HUPBZ a 523,6nm-----	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Funções de onda de simetria adaptada para o íon UO_2^{2+} -----	03
Tabela 2. Estequiometrias dos compostos obtidos por meio das análises elementares -----	18
Tabela 3. Prováveis resíduos obtidos sobre o fluxo de ar e argônio a 900°C. -----	19
Tabela 4. Atribuição das reflexões do difratograma de raios X obtido e simulado para o composto HUP -----	25
Tabela 5. Dados obtidos das análises dos difratogramas, juntamente com dados obtidos de análises químicas e termogravimétricas. -----	32
Tabela 6. Atribuição das principais bandas do espectro vibracional FTIR comum aos compostos puro e intercalados. -----	40
Tabela 7. Principais atribuições para as bandas vibracionais do composto HUPPT. -----	42
Tabela 8. Principais atribuições para as bandas vibracionais do composto HUPBZ. -----	44
Tabela 9. Principais atribuições para as bandas vibracionais do composto HUPMBZ. -----	46
Tabela 10. Análise do decaimento de luminescência do HUP intercalado com aminas, de acordo com o modelo de Lianos -----	57

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

δ - Deformação

$\hat{H}$ - Hamiltoniano

λ - Comprimento de onda

μm - Micrômetro

π - Orbital molecular pi ligante

π^* - Orbital molecular pi antiligante

σ - Orbital molecular sigma ligante

ν_s - Estiramento simétrico

ν_{as} - Estiramento anti-simétrico

σ^* - Orbital molecular sigma antiligante

Ω - Número quântico associado à interação spin-órbita

AQ - Análises químicas

d = Distância interlamelar

ER - Repulsão eletrônica

FTIR - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.

HUP - $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4,2 \text{H}_2\text{O}$

HUPPT - $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_{0,70} \text{H}_{0,30} \text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4,1 \text{H}_2\text{O}$

HUPBZ - $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_{1,0} \text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$

HUPMBZ - $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_{0,45} \text{H}_{0,55} \text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 2,9 \text{H}_2\text{O}$

HUPIM - $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_{1,0} \text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 0,0 \text{H}_2\text{O}$

HUPAPY - $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl})_{0,79} \text{H}_{0,21} \text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$

HUPHAM - $(\text{OHNH}_3)_{1,0} \text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

I - Intensidade de emissão

I_r - Intensidades relativas das reflexões

I_i - Intensidade relativa do composto intercalado

I_{ni} - Intensidade relativa do composto não intercalado

KBr – Brometo de potássio

nm - Nanômetro

ns - Nanosegundos

OA - Orbitais atômicos

OM - Orbitais moleculares

P.A. - Grau analítico

RC - Constante de tempo RC (Resistência – Capacitância) da instrumentação

SO - Acoplamento spin-órbita

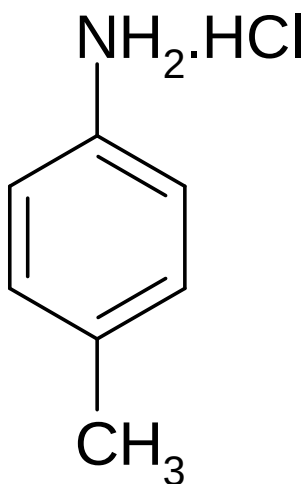
t - Tempo

TG - Curvas termogravimétricas

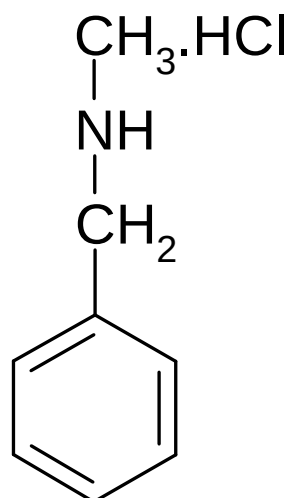
V_{eq} - Campo ligante equatorial

W - Watts

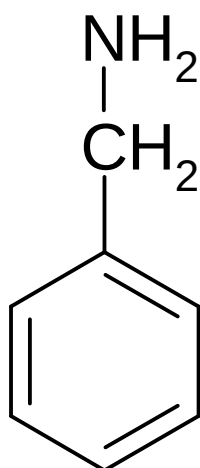
FÓRMULA ESTRUTURAL DAS AMINAS INTERCALADAS



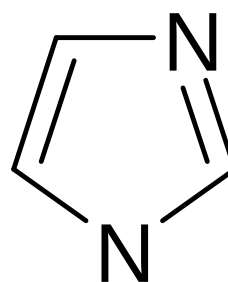
Cloridrato de paratoluidina



Cloridrato de metilbenzilamina



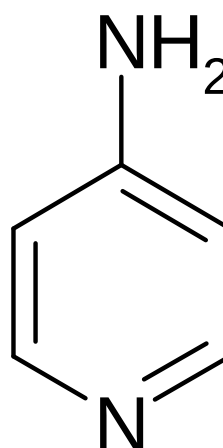
Benzilamina



Imidazol



Cloridrato de hidroxilamina



Aminopiridina

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese, caracterização e estudos fotofísicos e fotoquímicos realizados em seis compostos de intercalação de fosfato de uranilo (HUP) com aminas. Os resultados obtidos para os compostos puros e intercalados através das técnicas de Análise Elementar (C, H, N), Análise Termogravimétrica, Difratomia de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura comprovam a presença dos cátions convidados nos sólidos preparados sendo que, em geral, houve concordância entre os resultados obtidos. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho evidenciou a existência de bandas dos grupos característicos do hospedeiro e dos cátions intercalados e foi empregada para acompanhar os produtos das fotodecomposições dos compostos intercalados, através da observação das intensidades de algumas bandas específicas do espectro, sendo os compostos HUPBZ, HUPMBZ e HUPHAM os que demonstraram maior alteração espectral aparente durante a fotólise. Os compostos 100% intercalados HUPHAM e HUPBZ tiveram seus decaimentos de luminescência interpretadas por Análise Global, segundo o modelo cinético de Lianos. As curvas de decaimento da luminescência mostraram que a dissipação da emissão dos íons uranilo pelas aminas protonadas intercaladas não está restrita pela baixa dimensionalidade do hospedeiro fosfato de uranilo e que ocorre, ainda, um mecanismo de difusão. Para o íon benzilamínio, a dissipação é mais eficiente a curtas distâncias, devido a reações de oxidação envolvendo transferência de elétrons e abstração de átomos de hidrogênio entre a amina intercalada e o íon uranilo, enquanto que para o íon hidroxilamínio o mecanismo de dissipação por difusão é rápido e eficiente à longa distância, facilitado pelo pequeno tamanho deste cátion.

Palavras Chave: Uranilo; Aminas; Luminescência; Análise Global; Geometria Restrita.

ABSTRACT

The synthesis, characterization, photophysical and photochemical studies of six intercalation compounds of uranyl phosphate (HUP) with amines are described. The results of elemental CHN analysis, thermogravimetric analyses, X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed the presence of the guest cations characteristic groups and they were used to follow the photodecomposition of the compounds. Larger spectral changes during the photolysis were observed for HUPBZ, HUPMBZ, and HUPHAM compounds. The luminescence decays of the compounds with 100% of intercalation ratio (HUPHAM e HUPBZ) were analyzed by Global Analysis, assuming Lianos' stretched exponential as the model function, which can be applied to compounds with restricted geometry and mobile donor and quencher molecules. It was remarkable that the luminescence decays showed that the quenching of the emission of the uranyl ions by the intercalated protonated amines is not restricted by low dimensionality of the host uranyl phosphate, and that a diffusion mechanism occurs. Benzylaminium cation efficiently quenches the excited energy of the uranyl ions at close distance, but the long-range and long-time quenching is hindered. A different situation is found in the case of the small hydroxylaminium cation, where the long distance diffusion of the species is fast, playing an important role in the quenching of the excited uranyl ions at longer times.

Keywords: Uranyl; Amines; Luminescence; Global analysis; Restricted geometry.

1 - INTRODUÇÃO

O íon uranilo, $(\text{O} \equiv \text{U} \equiv \text{O})^{2+}$, apresenta estrutura quase linear, com distâncias de ligação U – O axiais muito pequenas (1,7 a 1,8 Å) quando comparadas com as distâncias de ligações U - O de ligantes situados no plano equatorial (2,2 a 2,5 Å), caracterizando, assim, um caráter de ligação múltipla nas ligações axiais^{1,2} e uma elevada estabilidade à espécie, pois sua identidade permanece intacta mesmo em solução. Em soluções aquosas ácidas e na ausência de espécies fortemente complexantes, o uranilo está normalmente coordenado a cinco moléculas de água, localizadas em um plano normal ao do sistema linear $(\text{O} \equiv \text{U} \equiv \text{O})^{2+}$. O íon uranilo é um ácido relativamente duro com forte tendência a formar complexos com bases duras, envolvendo geralmente 3 a 6 ligantes no plano equatorial^{3,4}(Figura 1).

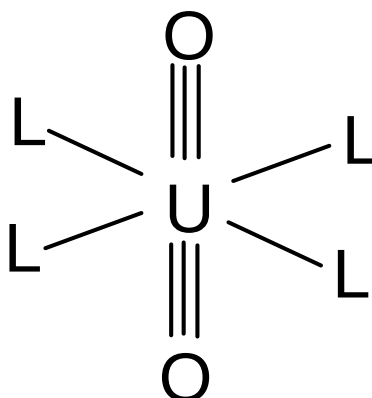


Figura 1. Estrutura do Íon Uranilo coordenado a 4 ligantes.

A ligação do íon uranilo às moléculas de água é basicamente de natureza eletrostática, como ocorre nos íons lantanídeos⁵ e o pequeno desvio da linearidade minimiza efeitos estéricos e repulsões eletrostáticas.⁴ Ao contrário do que ocorre com os oxigênios axiais, os ligantes situados no plano equatorial são lábeis e alterações na simetria ao redor do íon central influenciam a intensidade, posição e largura dos espectros eletrônicos de absorção e emissão. Sendo assim, os espectros eletrônicos podem ser utilizados para sondagem estrutural. Como exemplos, a geometria de coordenação dos ligantes equatoriais determina as intensidades e as

freqüências das transições vibrônicas do espectro eletrônico de absorção⁶ e em estudos efetuados com espectroscopia Raman evidenciou-se que a freqüência da ligação $U \equiv O$ em solução aquosa diminui com o aumento da força das ligações equatoriais e com o aumento do número de outras moléculas ou íons ligantes que substituem as moléculas de água equatoriais.⁷ Uma característica que distingue o íon uranilo dos demais íons metálicos de transição é que sua emissão luminescente não é totalmente dissipada pelas moléculas de água coordenadas equatorialmente no íon $[UO_2(OH_2)_n]^{2+}$ em solução e também não é suprimida pelo oxigênio,⁴ fatos importantes quando se pretende utilizá-lo na sondagem estrutural de sólidos com alto teor de hidratação ou mesmo em solução. Estas características evidenciam a potencial utilização dos espectros eletrônicos e vibracionais do íon uranilo na sondagem do microambiente químico de vários sistemas em solução ou no estado sólido.⁸ Além do aspecto fotofísico, o íon uranilo apresenta também alta reatividade fotoquímica, pois é um dos mais fortes oxidantes no estado excitado ($E^\circ = 2,6V$ para o par $^*UO_2^{2+} / ^*UO_2^+$) quando comparado com o estado fundamental ($E^\circ = 0,16V$ para o par UO_2^{2+} / UO_2^+)^{4,9,10}, assemelhando-se ao poder oxidante do flúor molecular¹ ($E^\circ = 2,89V$). O íon uranilo sofre reações bimoleculares de espécies excitadas, que envolvem transferência de elétrons e abstração de átomos de hidrogênio, formando o íon metaestável UO_2^+ que, dependendo das condições experimentais, pode ser reoxidado a UO_2^{2+} agindo, nesse último caso, como fotocatalisador¹¹.

No íon uranilo, o átomo de urânio tem estado de oxidação +6, apresentando uma configuração eletrônica similar à do gás nobre radônio, $[Rn]5f^0 6d^0 7s^0$. A estrutura eletrônica do íon uranilo pode ser inferida a partir da teoria de orbitais moleculares (OM), considerando inicialmente as propriedades de simetria dos orbitais atômicos (OA) de valência dos átomos de oxigênio axiais e do urânio, quando submetidos à simetria cilíndrica $D_{\infty h}$. O conjunto de base comumente adotado consiste nos orbitais atômicos 2p dos oxigênios axiais e nos orbitais atômicos 5f, 6d, 7s e 7p do urânio.

Os trabalhos de McGlynn e Smith¹² e Denning e col.¹³⁻¹⁶ citam os orbitais moleculares do íon uranilo e as respectivas simetrias, que constam da Tabela 1 e da Figura 2.

Tabela 1 – Funções de onda de simetria adaptada para o íon UO_2^{2+} .

Orbital Atômico do Urânio	Grupo de Orbitais do Oxigênio	<i>Orbital Molecular</i>
s, d_0	$1 / \sqrt{2} \{p_0(1) + p_0(2)\}$	σ_g
p_0, f_0	$1 / \sqrt{2} \{p_0(1) - p_0(2)\}$	σ_u
$p_{\pm 1}, f_{\pm 1}$	$1 / \sqrt{2} \{p_{\pm 1}(1) + p_{\pm 1}(2)\}$	π_u
$d_{\pm 1}$	$1 / \sqrt{2} \{p_{\pm 1}(1) - p_{\pm 1}(2)\}$	π_g
$f_{\pm 2}$	-----	δ_u
$f_{\pm 3}$	-----	ϕ_u
$d_{\pm 2}$	-----	δ_g

Os orbitais moleculares ligantes preenchidos com elétrons são:

σ_g^+ , que tem contribuição dos OA O ($2p_z$) e U ($7s, 6d_{z^2}$);

σ_u^+ , que é formado a partir dos OA O ($2p_z$) e U ($7p_z, 5f_z^3$);

π_u , pelos OA ($2p_x, 2p_y$) e U ($7p_x, 5f_{xz^2}, 7p_y, 5f_{yz^2}$) e, finalmente,

π_g , formado a partir dos OA O ($2p_x, 2p_y$) e U ($6d_{xz}, 6d_{yz}$).

Em compostos de uranilo no estado eletrônico fundamental esses quatro orbitais moleculares ligantes se encontram completamente preenchidos com elétrons, resultando numa configuração eletrônica $(\sigma_g^+)^2 (\pi_g)^4 (\pi_u)^4 (\sigma_u^+)^2$ e numa representação totalmente simétrica $^1\Sigma_g^+$ para o estado fundamental do íon UO_2^{2+} , quando submetido a um campo cilíndrico

hipotético (grupo puntual $D_{\infty h}$). Energeticamente acima dos orbitais ligantes, encontram-se os orbitais não ligantes vazios do urânio:

δ_u , que corresponde aos OA $5f_{zx^2-y^2}$, $5f_{xyz}$;

ϕ_u , que corresponde aos OA $5f_{xx^2-y^2}$, $5f_{yx^2-y^2}$;

δ_g , que corresponde aos OA $6d_{x^2-y^2}$, $6d_{xz}$;

Estes são os orbitais que estão comumente envolvidos nas transições eletrônicas de menor energia e, portanto, no fenômeno de emissão de luminescência apresentado pelo íon urânio.

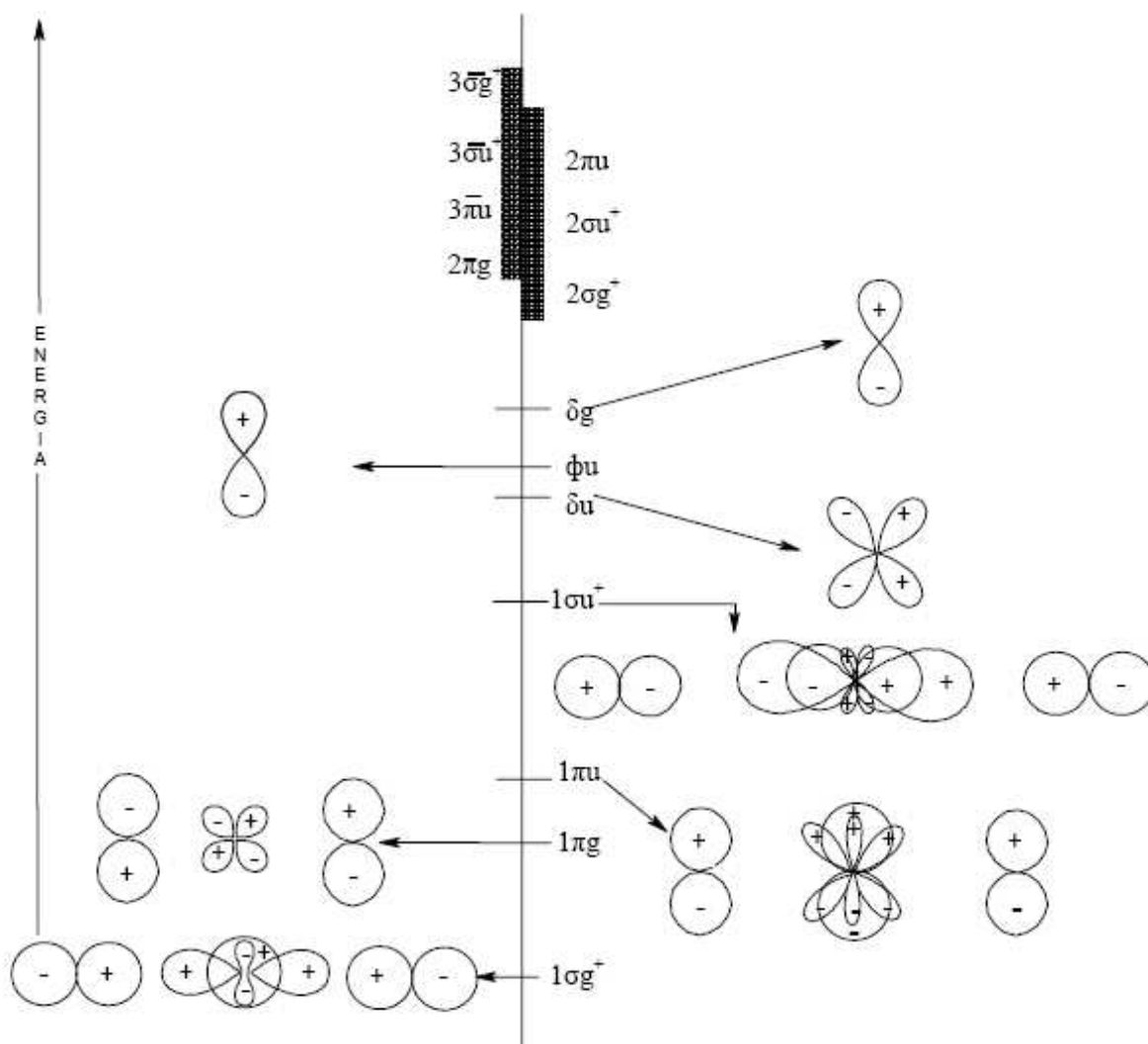


Figura 02 - Diagrama de orbitais moleculares segundo o modelo de Denning

(Modelo adaptado de McGlynn).

As primeiras transições eletrônicas nos espectros podem ser obtidas segundo o modelo de Denning, para as configurações eletrônicas σ_u^2 do estado fundamental e $\sigma_u\delta_u$ para o estado excitado. Neste modelo, o operador Hamiltoniano $\hat{H}$ pode ser descrito por:

$$\hat{H} = V_{axial} + \hat{H}_{RE} + \hat{H}_{SO} + V_{eq},$$

que envolve os termos para interação do campo dos oxigênios axiais (V_{axial}), para repulsão eletrônica ($\hat{H}_{RE}$), interação spin-órbita ($\hat{H}_{SO}$) e interação com os ligantes situados no plano equatorial (V_{eq}) do íon uranilo, respectivamente.

Um esquema para os desdobramentos causados por estes efeitos sobre as configurações eletrônicas σ_u^2 (estado fundamental) e $\sigma_u^1\delta_u^1$ (estado excitado) do íon uranilo é mostrado na Figura 3.

No modelo de Denning o campo dos oxigênios axiais é de intensidade muito maior que as interações RE e SO e, ainda, a repulsão eletrônica (RE) tem magnitude comparável à interação spin-órbita (SO) e os três estados excitados de menor energia, Π_g , Δ_g e Φ_g são as componentes $\Omega = 1, 2$ e 3 originárias da interação spin-órbita sobre o termo $^3\Delta_g(\sigma\delta)$. Ocorre, ainda, um desdobramento posterior destes estados devido ao abaixamento da simetria $D_{\infty h}$, imposta pelo campo de ligantes equatoriais.

Os espectros de fotoluminescência de compostos de uranilo são caracterizados, portanto, pela transição eletrônica pura $E (\Pi_g, ^3\Delta_g, \sigma_u\delta_u) \rightarrow A (\sigma_u^2)$ e sua progressão vibrônica envolvendo $\nu_s \text{UO}_2^{2+}$.

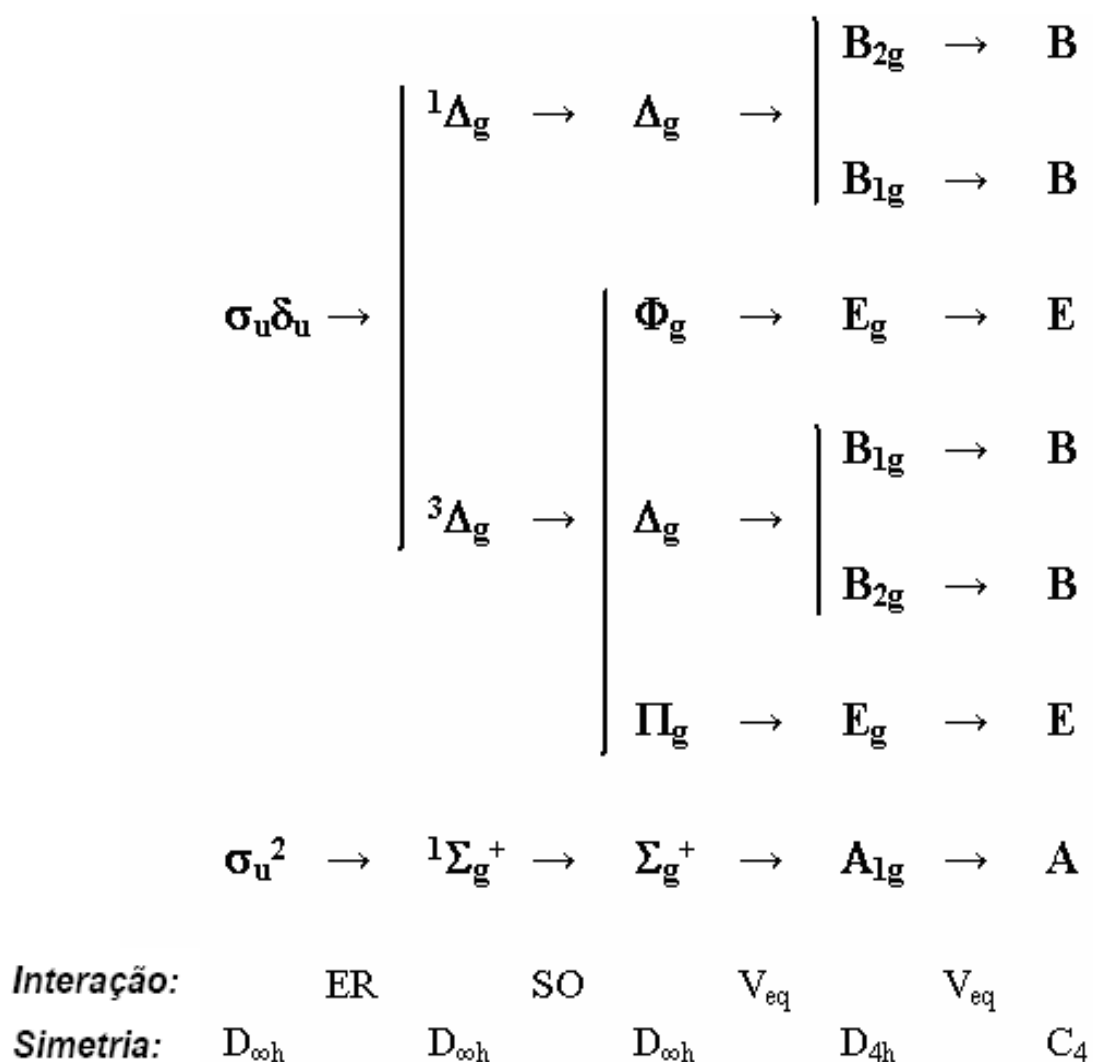


Figura 3. Efeito da repulsão eletrônica (ER), acoplamento spin-órbita (SO) e campo ligante equatorial (V_{eq}) na configuração eletrônica do estado fundamental, σ_u^2 , e excitado, $\sigma_u \delta_u$.

Os fosfatos e arsenatos de urânio formam uma grande família de compostos caracterizados pela fórmula química geral $M^{m+} (UO_2XO_4)_{m,n} H_2O$, onde X é um átomo de fósforo ou de arsênio e M é um cátion metálico.¹⁹ Estes compostos mostram algumas propriedades interessantes relativas à troca iônica, podendo inclusive “hospedar” espécies orgânicas grandes em sua estrutura cristalina. Essas propriedades são consequência de sua estrutura lamelar, permitindo que vários membros dessa família sejam sintetizados através de reações de troca iônica intercalativa a partir de dois sais precursores, $H(UO_2PO_4) \cdot 4H_2O$ e $H(UO_2AsO_4) \cdot 4H_2O$. O precursor $H(UO_2PO_4) \cdot 4H_2O$ (HUP) (Figuras 4 e 5) pertence ao sistema

tetragonal, grupo espacial P4/ncc e apresenta quatro unidades assimétricas por cela unitária ($Z=4$).²⁰ A estrutura cristalina deste sólido consiste de um grande número de lamelas aniônicas constituídas de $[\text{UO}_2\text{PO}_4]_m^{m-}$, intercaladas com moléculas de água e íons H_3O^+ . Os íons UO_2^{2+} estão ligados, no plano equatorial, a quatro átomos de oxigênio de quatro grupos PO_4^{3-} distintos, resultando numa distância de ligação U-OPO₃ de 2,35Å. Os íons H^+ , localizados no espaço interlamelar, são móveis, podendo “pular” de uma molécula de água para outra, conferindo as propriedades de condutor protônico²⁰ e de troca iônica a este sólido. Esta estrutura lamelar pode hospedar diferentes tipos de cátions convidados:²¹ metais alcalinos e alcalino terrosos, metais de transição (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), complexos de metais de transição $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, bis(dimetilfenantrolina) cobre(I), complexos poliamínicos, lantanídeos (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+}) e cátions orgânicos (butilamônio, octilamônio, pirazínio, piridínio). A literatura mostra que o interesse no estudo de compostos de HUP esteve centrado principalmente sobre equilíbrios nas reações de intercalação,²²⁻²⁴ comportamento térmico,^{19,23-25} na elucidação do mecanismo de condutividade protônica,²⁶⁻²⁷ na síntese e caracterização de compostos intercalados com diferentes espécies catiônicas^{21,28-29} e, ainda, estudos explorando as propriedades fotoluminescentes e fotoquímicas do íon uranilo nestes compostos.³⁰⁻³¹

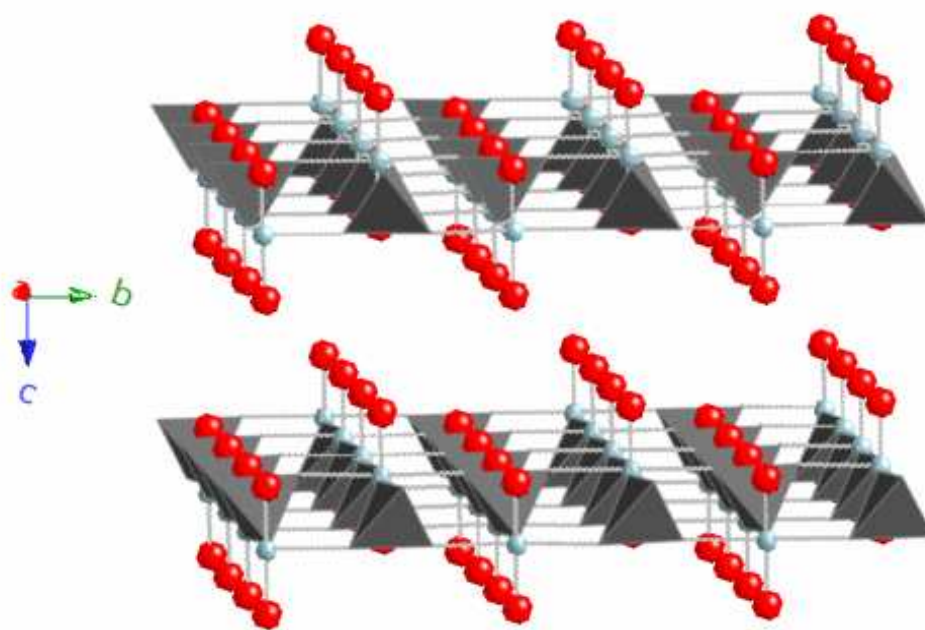


Figura 4. Estrutura cristalina do composto $\text{H}_3\text{O}^+\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**HUP**) vista pelo eixo a.

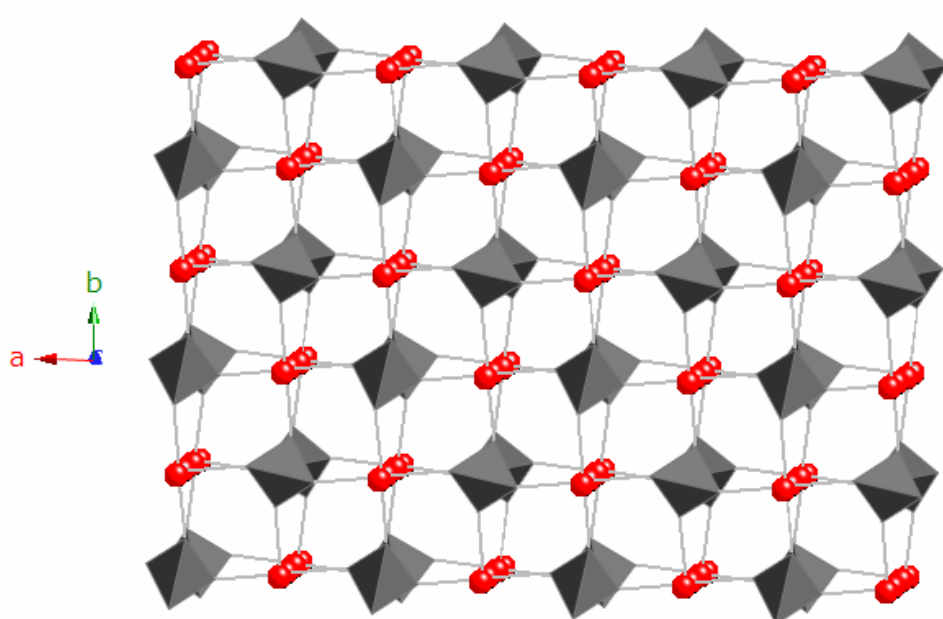
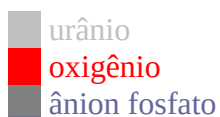


Figura 5. Estrutura cristalina do composto $\text{H}_3\text{O}^+\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**HUP**) vista pelo eixo c.



A maioria das aplicações do HUP, descritas na literatura, advem da mobilidade dos íons H^+ , sendo empregado como eletrólito sólido em dispositivos micro-iônicos, tais como sensores, mini-células combustível e “displays” eletrocromáticos²⁶. As propriedades de troca iônica e baixa solubilidade do sólido, também sugerem seu emprego na recuperação de águas residuais ácidas de minas, por meio de sua imobilização em biomassa de células de *Citrobacter sp*³².

De acordo com o que foi exposto, parece evidente a possibilidade de utilização do HUP de modo a aproveitar sua estrutura cristalina e o alto potencial de fotooxidação dos íons urânio como microreatores fotoquímicos, que poderiam futuramente vir a serem utilizados na destruição de moléculas orgânicas não biodegradáveis ou, ainda, em síntese fotoquímica no espaço interlamelar (em ambiente restrito).

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivos

- 1) Síntese e caracterização de compostos de intercalação de HUP com aminas, por meio das técnicas de análise elementar, análise termogravimétrica, difratometria de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os compostos intercalados no estado sólido serão os objetos de estudo deste projeto.
- 2) Fotólise dos compostos intercalados no estado sólido com luz ultravioleta e estudo por meio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).
- 3) Estudo dos compostos intercalados por meio de técnicas de decaimento de estado eletrônico excitado e de Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo.

2.2 - Justificativa

Pretende-se com estes estudos:

a) Evidenciar a possibilidade de fotooxidação dos compostos por meio de luz ultravioleta. A identificação dos produtos da fotooxidação será feita por meio da Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR).

b) Estudar a fotofísica e a fotoquímica das interações entre o íon uranilo das lamelas e as aminas intercaladas neste ambiente restrito (no estado sólido), razão pela qual necessita-se sintetizar os compostos intercalados. Os substratos são as próprias aminas intercaladas; não serão efetuadas foto-reações em solução e, portanto, não haverá problemas de lixiviação das aminas. Como as aminas intercaladas estarão impedidas de se moverem livremente nos sólidos, espera-se que as interações uranilo-amina sejam funções do micro-ambiente restrito no qual estas aminas estão imersas e esta dependência poderá ser avaliada por meio das técnicas de decaimento de estado eletrônico excitado e de luminescência resolvida no tempo.

c) Correlacionar as características fotoluminescentes (espectros e curvas cinéticas de decaimento no estado eletrônico excitado), com os dados obtidos das outras técnicas e as características químicas das espécies intercaladas.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico (P.A), com a seguinte procedência:

- ✓ Nitrato de Uranilo – Baker
- ✓ Ácido Fosfórico – Nuclear
- ✓ Cloridrato de para-Toluidina – Eastman Organic Chemicals
- ✓ Benzilamina – Carlo Erba
- ✓ DL- α -Metilbenzilamina – Eastman Organic Chemicals
- ✓ Imidazol – Aldrich
- ✓ 4-Aminopiridina – Sigma
- ✓ Cloridrato de Hidroxilamina – Nuclear

3.2 - Sínteses

A síntese do precursor HUP foi efetuada misturando 10 mL de uma solução aquosa de nitrato de uranilo hexahidratado 2,3 mol/L com 10 mL de uma solução aquosa equimolar de ácido fosfórico, que foram deixadas sob reação durante 3 dias. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água bidestilada e seco à temperatura ambiente. (Os métodos de síntese são aqueles descritos na literatura).^{27, 33,34.}

Os compostos de intercalação foram sintetizados usando sempre aminas em excesso na razão molar HUP: amina entre 1:2 e 1:4.

A primeira amina a ser intercalada foi a DL- α –Metilbenzilamina, a qual foi previamente neutralizada com HCl na proporção molar de 1:1 transformando-se em cloridrato. As aminas que já estavam na forma de cloridrato (hidroxilamina e paratoluidina), foram intercaladas por reações de troca iônica direta. A benzilamina, o imidazol e a aminopiridina foram intercaladas por reação direta de neutralização com a suspensão aquosa do HUP sólido.

A suspensão HUP com aminas foi colocada em um béquer e deixada em agitação constante no período de uma semana ao abrigo da luz. Tendo passado o tempo de intercalação, a mistura foi filtrada num funil de placa de vidro sinterizado e lavada com água bidestilada até o pH da água (pH = 5). O sólido foi seco ao ar durante uma semana ao abrigo

da luz. O sólido foi pulverizado e armazenado em frasco escuro para evitar a fotodecomposição.

3.3 - Caracterização

As técnicas utilizadas na caracterização dos compostos intercalados são detalhadas a seguir:

3.3.1 - Análise Elementar

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos compostos puros e intercalados foram realizadas utilizando o equipamento CHN 2400 Perkin Elmer Analyser do Instituto de Química da UNICAMP. Estas análises foram úteis para avaliar a quantidade de amina intercalada nas lamelas do HUP.

3.3.2 - Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas utilizando o equipamento TGA-2050 TA Instruments do Instituto de Química da UNICAMP, em intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 950 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C / min, sob fluxo de ar e de argônio. A análise termogravimétrica foi usada para avaliação da perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, além de ser um método alternativo na determinação da quantidade de amina intercalada nas lamelas do HUP.

3.3.3 - Difractometria de Raios X

As análises por difratometria de raios X de pó foram realizadas no Departamento de Química - UFPR, utilizando o equipamento Shimadzu LabX XRD 6000, por meio de uma fonte de Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å). Os difratogramas foram úteis na determinação da fase cristalina desejada, bem como da distância interlamelar dos mesmos.

3.3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio JEOL JSM-6360 - Low Vacuum no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) do Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.3.5 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no espectrofotômetro de marca BIORAD, modelo FTS-3500 GX do Departamento de Química-UFPR. Pastilhas de KBr foram preparadas após mistura (1% em massa) da amostra de teste com KBr seco, prensadas a 8 toneladas. As análises foram realizadas no modo de transmissão na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras. Esta técnica foi utilizada para caracterização dos grupos químicos presentes nos materiais antes e após a intercalação.

3.3.6 - Medidas de tempo de vida de estado excitado e Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo

As superfícies Intensidade de emissão (I) em função do comprimento de onda de emissão (λ) e tempo (t), $I=f(\lambda, t)$, contendo as curvas cinéticas de decaimento de estado eletrônico excitado e os espectros de emissão resolvidos no tempo foram obtidos para cada amostra pulverizada com o equipamento (Figura 6) montado, interfaceado e otimizado no DQUI/UFPR, constituído pelos seguintes módulos:

- Laser de nitrogênio pulsado da Thermo-Laser Science modelo VSL-337ND-S como fonte de excitação ($\lambda=337,1\text{nm}$ e largura de pulso $< 4\text{ns}$) com filtro de densidade neutra Melles Griot FNQ065 (absorbância = 2,2 a 337nm) para a foto-oxidação da amostra.

- Monocromador de emissão da Oriel modelo Cornerstone 260, 1/4m, equipado com grade de difração Oriel modelo ref.74063 (1200l/mm, “blaze” 350nm, com 0,15nm de

resolução máxima em 546,1nm), com fendas de entrada e saída ajustáveis por meio de micrômetro, com filtro de vidro colorido modelo Schott GG385 na fenda de entrada para bloquear a luz de excitação proveniente do laser.

- Fotomultiplicadora de janela lateral da Oriel, modelo ref. 77348 (2,2 ns rise-time) na fenda de saída do monocromador.

- Osciloscópio digital Tektronix modelo TDS3032B de 300MHz, 2 canais, taxa de amostragem 2,5Gsamples/s para detecção do sinal de luminescência dependente do tempo proveniente da fotomultiplicadora.

- Microcomputador Pentium 3 de 900MHz programado para controle dos disparos do laser, varredura do monocromador de emissão e aquisição das intensidades de emissão dependente do tempo proveniente do osciloscópio, por meio de interfaces serial (acoplada ao monocromador e osciloscópio) e paralela (acoplada ao laser).

As superfícies tridimensionais $I=f(\lambda, t)$ foram obtidas para cada composto (HUP puro e intercalados) nas seguintes condições:

1. Intervalo de varredura do monocromador: 470 a 590nm, em incrementos de 0,4nm, com fenda de entrada ajustada em aproximadamente em 50 μ m (para resultar em resolução espectral de 0,4nm e intensidade de emissão na fotomultiplicadora menor 0,3V) e fenda de saída fixa em 5 μ m.

2. Terminação no osciloscópio de 255 Ω , com aquisição de 10000 pontos para cada curva de decaimento da superfície. Nessa condição, a constante de tempo RC da instrumentação é de 15,94ns.

O osciloscópio é controlado pelo computador por meio da porta de comunicação serial COM1, sendo a conexão do tipo DTE-DTE (ligações dos pinos 2 e 3 cruzadas). O monocromador é controlado pela porta serial COM2 do computador, sendo a conexão do tipo DTE-DCE (ligações não cruzadas). O laser é controlado pelo computador por meio de 3 pinos da porta paralela LPT1: o pino 2 serve para o disparar o laser, o pino 3 serve para controlar a carga do laser e o terceiro é o terra. O programa para o controle dessa instrumentação, escrito em linguagem BASIC, se baseia na seguinte seqüência de eventos: 1- O laser é carregado; 2- A carga do laser é desligada; 3- O computador envia ao osciloscópio um comando para a aquisição de uma nova curva de decaimento; 4- O computador verifica se o osciloscópio está pronto para a nova aquisição; 5- O laser é disparado e sua recarga é inibida; 6- O laser é desativado; 7- O computador entra no processo de "averaging", ou seja, o laser é disparado mais N-1 vezes, de modo a se obter uma curva de decaimento média dos N disparos; 8- Início

da cronometragem do tempo de espera; 9- O computador espera o término da aquisição da curva e inicia sua transferência para o computador; 10- O monocromador é posicionado no próximo comprimento de onda de emissão; 11- A curva transferida é convertida para intensidades reais; 12- Gravação da curva real em disco, na forma de arquivo binário de acesso aleatório; 13- Gráfico dos espectros resolvidos no tempo na tela do computador; 14- Controle do tempo de espera para o término da emissão da amostra. As etapas 1 a 14 são novamente repetidas até finalizar a aquisição de toda superfície de dados.

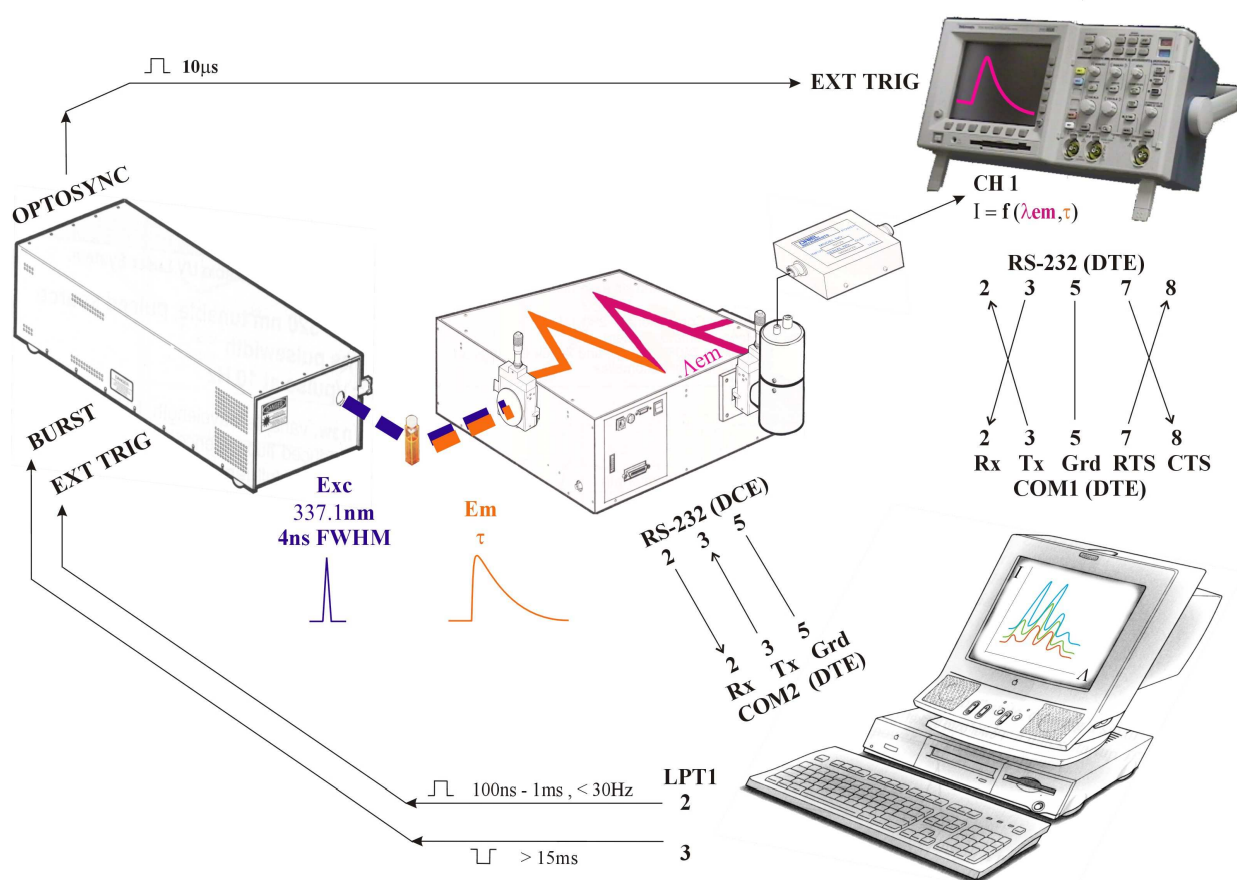


Figura 6. Espectrômetro de Luminescência Resolvida no Tempo: Esquema de interfaceamento (esquerda para a direita: laser, amostra, monocromador, pré-amplificador, osciloscópio e computador).

Análise Global das curvas de decaimento de estado eletrônico excitado

O método de Análise Global³⁵ foi executado em 31 curvas de decaimento com 500 pontos por curva para cada uma das três bandas de emissão do espectro de cada composto, partindo do tempo inicial = 100ns, para “corte” de distorção RC no início da curva de decaimento. O programa utilizado foi desenvolvido no DQUI/UFPR a partir do algoritmo básico de Levenberg-Marquardt.³⁶

3.4 - Tratamento Fotoquímico (Fotólises)

O tratamento fotoquímico das amostras foi realizado com uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125W (sem o bulbo de vidro), localizada a uma distância fixa de 15 cm da superfície das amostras. Estes tratamentos foram realizados em um sistema com fluxo de ar para exaustão de espécies voláteis e eliminação de ozônio produzido.

No tratamento fotoquímico foi utilizada a amostra alojada em pastilhas de KBr, para se poder obter os espectros vibracionais em diferentes tempos de irradiação.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas de forma a ter informações sobre a quantidade de amina intercalada e os teores de água existentes nos compostos. A partir das porcentagens de C, H e N presentes nas amostras, foram calculadas as fórmulas químicas dos compostos obtidos (Tabela 2), evidenciando o sucesso das intercalações.

Das três aminas intercaladas por reação direta de neutralização, duas delas (benzilamina e imidazol) resultaram em HUP 100% intercalado. A terceira (aminopiridina) teve uma porcentagem molar de intercalação de 79%. Das aminas intercaladas na forma de cloridrato apenas a hidroxilamina foi 100% intercalada, enquanto que a paratoluidina e DL- α -metilbenzilamina apresentaram respectivamente as porcentagens molares de 70 e 45% de intercalação. O fato da hidroxilamina ter apresentado maior porcentagem molar de intercalação se deve ao hidroxilamínio ser um cátion bastante pequeno.

Tabela 2. Estequiometrias dos compostos obtidos por meio das análises elementares C, H, N.

Composto	% C		% H		% N		Fórmula química calculada pela análise elemental	Razão Molar C/N
	calculada	obtida	calculada	obtida	calculada	obtida		
HUP	-	-	2,15	2,15	-	-	HUO ₂ PO ₄ . 4,2 H ₂ O	-
HUPPT	11,4	11,0	3,03	3,02	1,90	1,98	(C ₇ H ₁₀ N) _{0,70} H _{0,30} UO ₂ PO ₄ . 4,1 H ₂ O	6,50
HUPBZ	17,2	17,8	2,40	2,53	2,87	3,14	(C ₇ H ₁₀ N) _{1,0} UO ₂ PO ₄ . 0,8 H ₂ O	6,61
HUPMBZ	9,15	9,22	2,51	2,49	1,33	1,32	(C ₈ H ₁₂ N) _{0,45} H _{0,55} UO ₂ PO ₄ . 2,9 H ₂ O	8,14
HUPIM	8,30	8,22	1,16	1,07	6,45	6,11	(C ₃ H ₅ N ₂) _{1,0} UO ₂ PO ₄ . 0,0 H ₂ O	1,57
HUPAPY	9,97	10,11	1,57	1,57	4,65	4,63	(C ₅ H ₈ N ₂ Cl) _{0,79} H _{0,21} UO ₂ PO ₄ . 0,4 H ₂ O	2,54
HUPHAM	-	-	1,66	1,64	3,29	3,27	(OHNH ₃) _{1,0} UO ₂ PO ₄ . 1,5 H ₂ O	-

4.2 - Análise Termogravimétrica

As curvas de análise térmica para todos os compostos intercalados apresentam comportamentos térmicos diferentes das curvas do hospedeiro HUP (Figura 7), evidenciando a efetividade da intercalação. No entanto verifica-se que os compostos HUPPT, HUPMBZ e HUPAPY resultam em resíduo HUO_2PO_4 anidro (Tabela 3), quando o aquecimento é efetuado ao ar ou em atmosfera inerte (Argônio), sendo que em atmosfera inerte os compostos HUPPT e HUPMBZ podem levar também à formação de sal ácido de amônio $((\text{NH}_4^+)_x(\text{H}^+)_{1-x}\text{UO}_2\text{PO}_4)$. Em geral nos compostos intercalados houve decomposição da matéria orgânica antes da formação de fases HUO_2PO_4 e pirofosfato.

A literatura³⁷ aponta a formação de HUO_2PO_4 anidro na região 300-500°C e a formação de $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ entre 500-800°C. Demonstram, ainda, que NH_3 e H_2O podem ser volatilizados juntos durante o aquecimento (ou seja, não se consegue detectar inequivocadamente a saída de NH_3 ou H_2O claramente do composto).

Considerando o cálculo da porcentagem de resíduo final obtido em cada curva, as análises TG das amostras concordam com as estequiometrias obtidas por meio das análises elementares.

Tabela 3. Prováveis resíduos obtidos sobre o fluxo de ar e argônio a 900°C.

Composto	Prováveis resíduos a 900° C (curvas TG)					
	Fluxo de ar			Fluxo de argônio		
	Resíduo	% esperada	% obtida	Resíduo	% esperada	% obtida
HUP	$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	80,79	80,54	$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	80,79	81,01
HUPPT	HUO_2PO_4	71,17	71,52	HUO_2PO_4	71,53	75,00
HUPBZ	HUO_2PO_4	75,09	74,75	$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	73,24	73,86
HUPMBZ	HUO_2PO_4	77,54	77,29	HUO_2PO_4	77,54	78,94
HUPIM	$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	82,24	81,46	$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	82,24	80,83
HUPAPY	HUO_2PO_4	76,62	77,08	HUO_2PO_4	76,62	76,12
HUPHAM	$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	89,53	87,10	$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	89,53	86,50

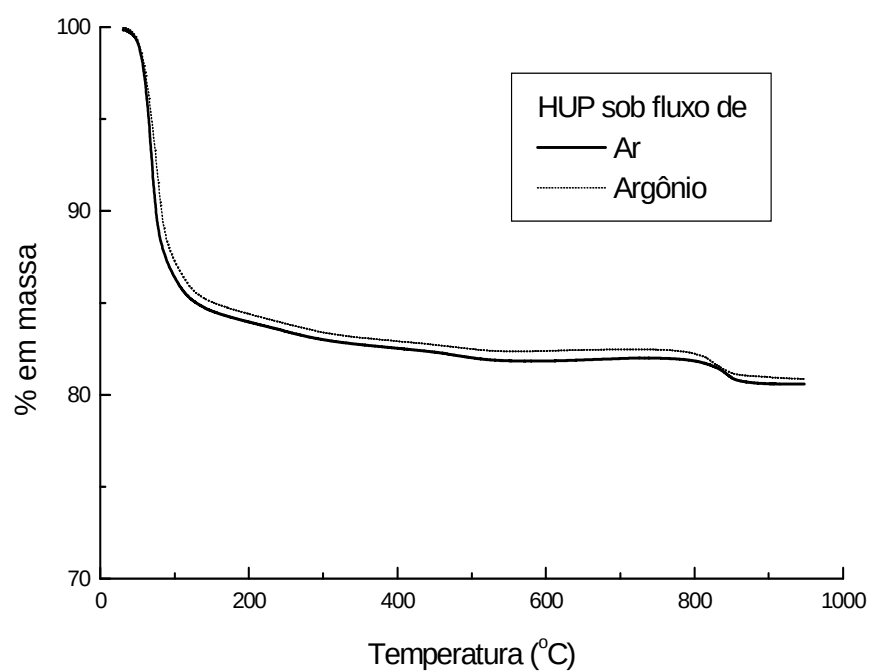


Figura 7. Curva de Análise Térmica (TG) do composto HUP: $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4,2 \text{H}_2\text{O}$

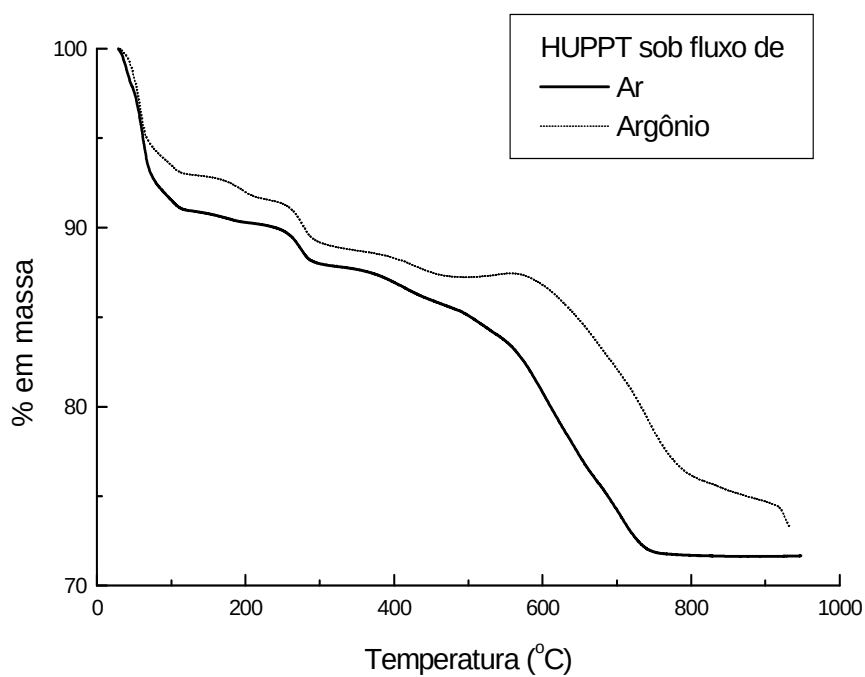


Figura 8. Curva de Análise Térmica (TG) do composto HUPPT: $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_{0,70} \text{H}_{0,30} \text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4,1 \text{H}_2\text{O}$

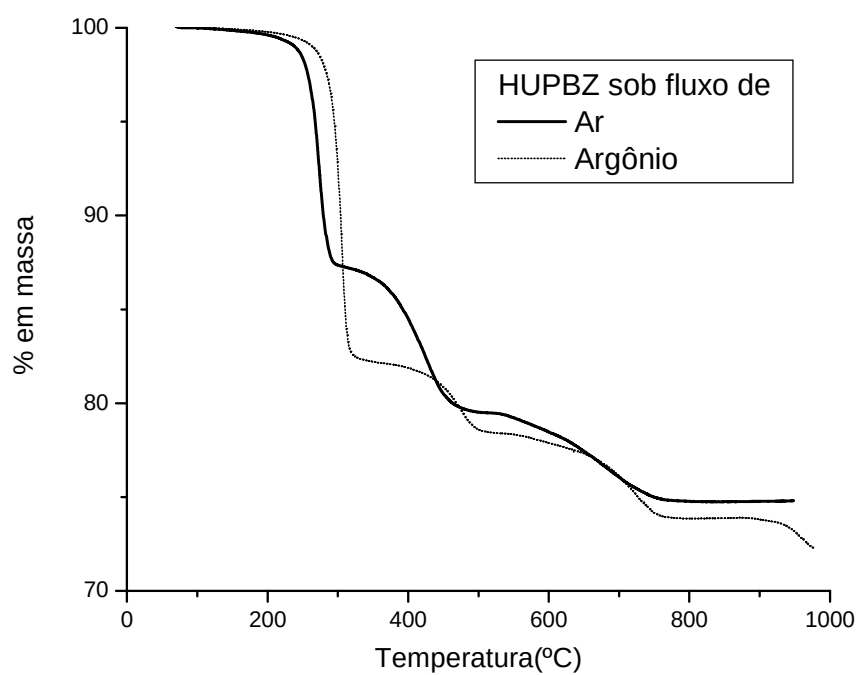


Figura 9. Curva de Análise Térmica (TG) do composto HUPBZ: $(C_7H_{10}N)_{1,0}UO_2PO_4 \cdot 0,8 H_2O$

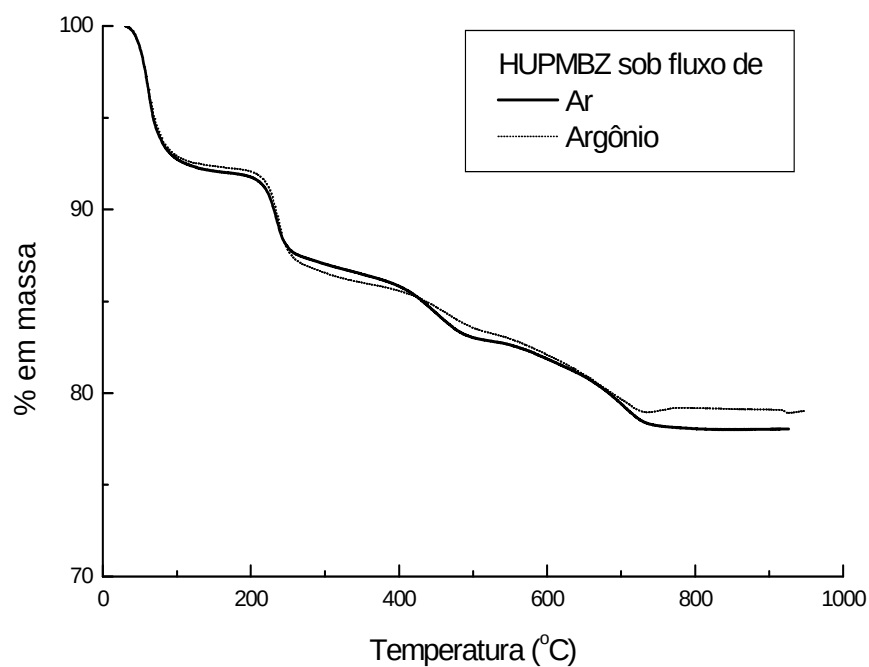


Figura 10. Curva de Análise Térmica (TG) do composto HUPMBZ: $(C_8H_{12}N)_{0,45}H_{0,55}UO_2PO_4 \cdot 2,9 H_2O$

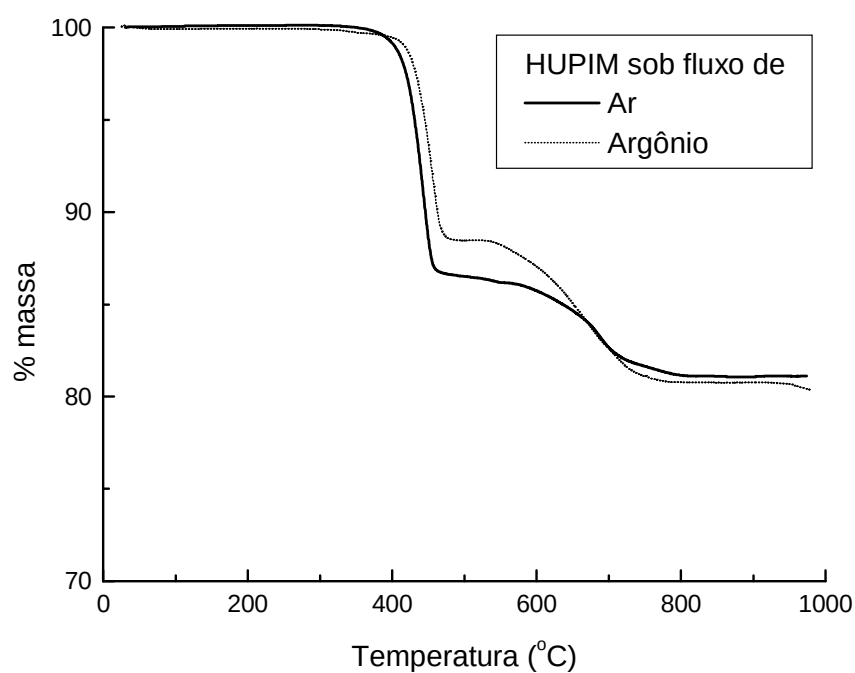


Figura 11. Curva de Análise Térmica (TG) do composto HUPIM: $(C_3H_5N_2)_{1,0} UO_2PO_4 \cdot 0,0 H_2O$

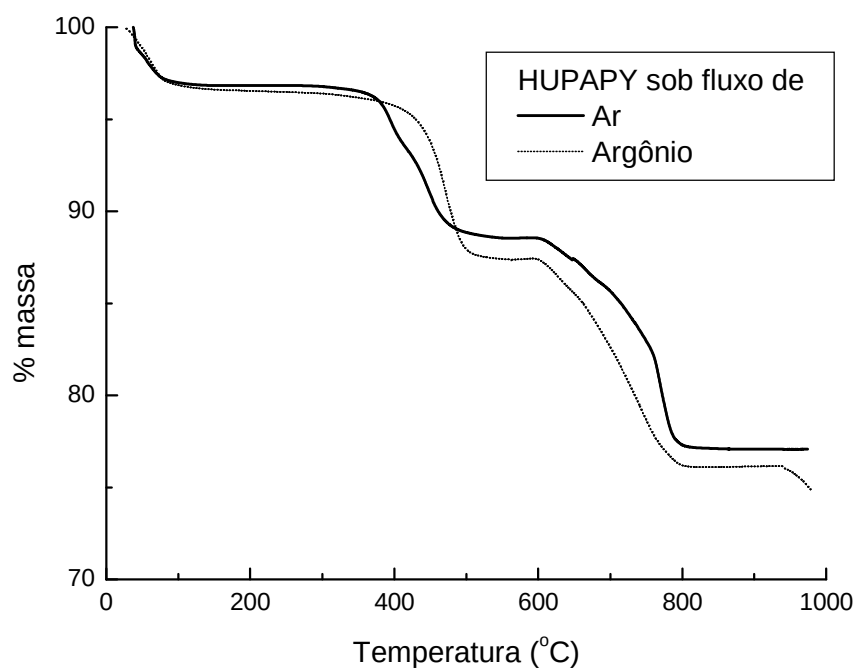


Figura 12. Curva de Análise Térmica (TG) do composto HUPAPY: $(C_5H_8N_2Cl)_{0,79} H_{0,21} UO_2PO_4 \cdot 0,4 H_2O$

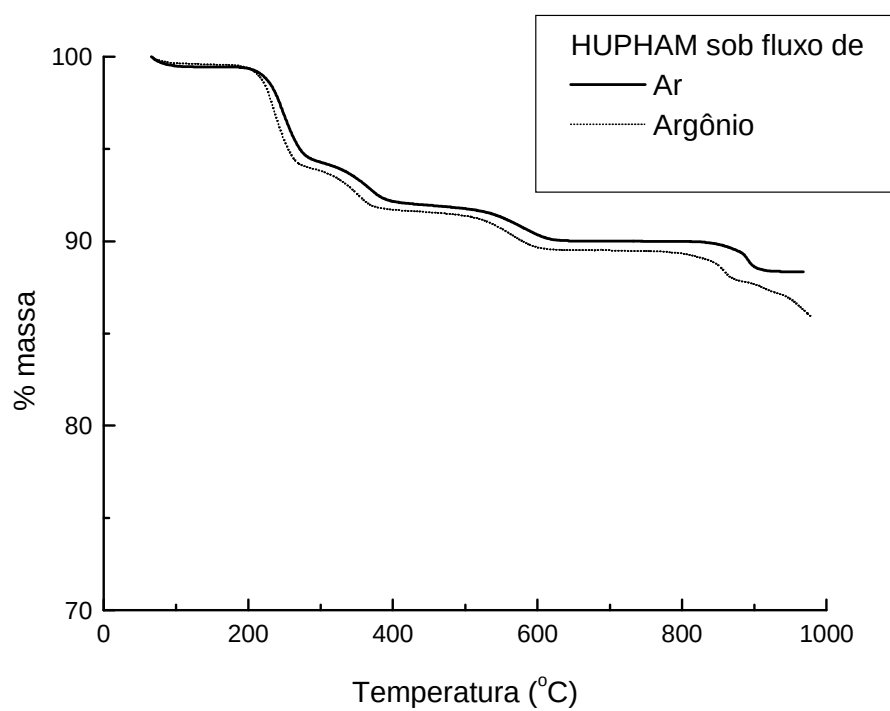


Figura 13. Curva de Análise Térmica (TG) do composto HUPHAM: $(\text{OHNH}_3)_{1,0}\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

4.3 - Difratometria de Raios X

Na figura 14 encontram-se os difratogramas obtidos e simulados para o HUP puro. A simulação do difratograma foi feita considerando grupo espacial $P4/ncc$ e parâmetros da cela unitária $a = b = 6,99\text{\AA}$ e $c = 17,47\text{\AA}$. Na Tabela 4 encontra-se a atribuição dos índices de Miller do difratograma do HUP puro. Nota-se nesta tabela grande concordância entre os valores 2θ obtido e simulado, indicando que a fase cristalina desejada do HUP foi obtida com sucesso.

Para a simulação dos difratogramas dos compostos intercalados, considerou-se que o grupo espacial $P4/ncc$ é preservado, mas com o parâmetro basal aumentado devido à intercalação com as aminas. Nos compostos de intercalação com imidazol e aminopiridina não foi observado boa concordância com o difratograma simulado; portanto, outros grupos espaciais e parâmetros foram explorados para a interpretação dos difratogramas destes compostos, e o que apresentou melhor concordância com os difratogramas obtidos foi o grupo espacial $P4/nnc$. O difratograma simulado não considerou as aminas ocupando sítios cristalográficos definidos; no entanto, se isto ocorrer, elas poderão originar picos adicionais no difratograma.

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos difratogramas para cada um dos compostos intercalados. A Tabela 5 reúne as informações obtidas destes difratogramas.

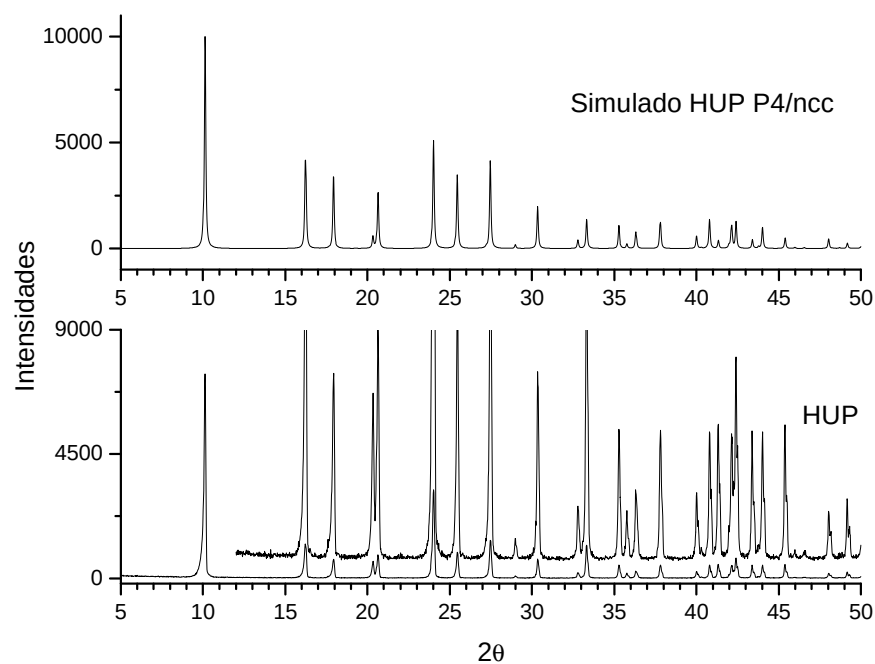


Figura 14 – Difratoograma do composto HUP simulado e obtido

Tabela 4 - Atribuição das reflexões do difratograma de raios X obtido e simulado para o composto HUP, considerando grupo espacial P4/ncc e parâmetros da cela unitária $a = b = 6,99 \text{ \AA}$ e $c = 17,47 \text{ \AA}$.

Atribuição para HUP				
h	k	l	Obtido	Simulado
0	0	2	10.12	10.11
0	1	2	16.22	16.23
1	1	0	17.94	17.93
0	0	4	20.34	20.31
1	1	2	20.62	20.63
0	1	4	24.02	24.00
0	2	0	25.46	25.47
0	2	2	27.48	27.46
1	2	2	30.34	30.34
0	1	6	33.32	33.30
1	2	4	35.28	35.28
2	2	0	36.30	36.32
2	2	2	37.80	37.80
0	3	2	40.02	40.02
1	3	0	40.78	40.79
0	0	8	41.34	41.29
1	3	2	42.12	42.14
1	2	6	42.40	42.38
0	1	8	43.38	43.36
0	3	4	44.02	44.01
1	1	8	45.38	45.35
0	2	8	49.16	49.14

HUPPT: A análise do difratograma mostra claramente a presença de duas fases cristalinas, HUP intercalado e HUP não intercalado (fase cristalina HUP puro). As reflexões 002 e 004 se situam em 2θ $6,52^\circ$ e $12,98^\circ$ respectivamente para o composto intercalado, resultando numa distância basal maior que a do HUP puro, demonstrando a ocorrência de intercalação. Da intensidade relativa das reflexões 002 das duas fases estima-se que 76% do composto está intercalado, próximo do valor de 70% obtido das análises químicas e termogravimétricas.

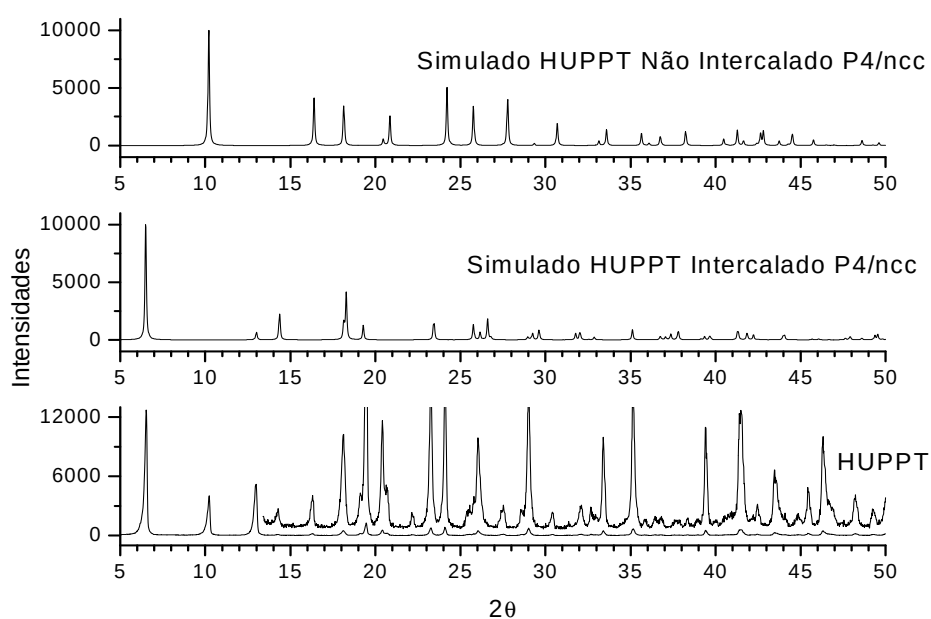


Figura 15 – Difratoograma do composto HUPPT (para fases intercaladas e não intercaladas) simulados e HUPPT obtido.

HUPBZ: A ausência da reflexão 002 do HUP puro indica a existência de apenas uma fase cristalina (100% de intercalação), concordando com os dados de análises químicas e termogravimétricas.

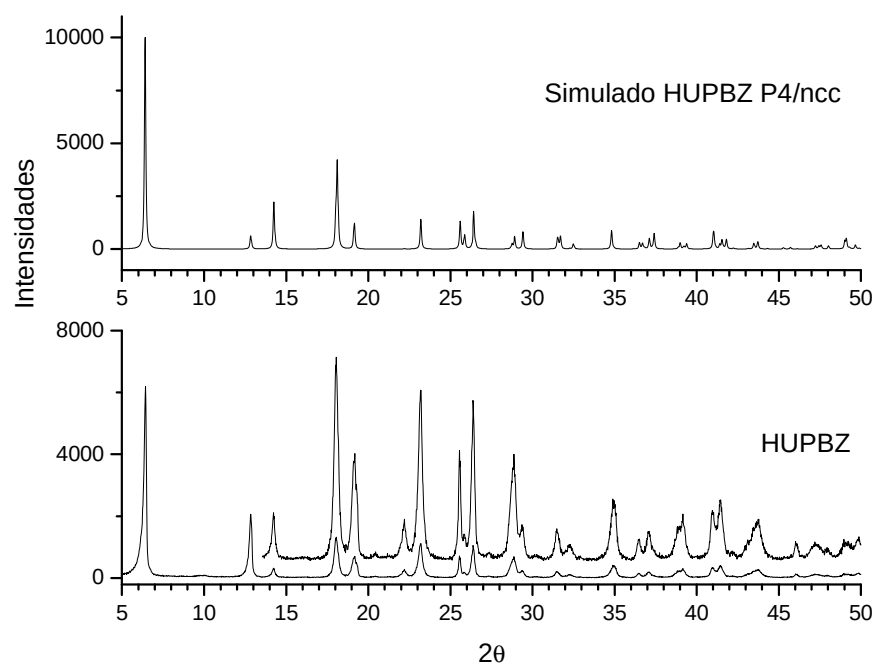


Figura 16 – Difratoograma do composto HUPBZ simulado e obtido.

HUPMBZ: O difratograma mostra a presença de duas fases cristalinas, HUP intercalado ($a = 6,98\text{\AA}$ e $c = 28,67\text{\AA}$) e HUP não intercalado ($a = 6,98\text{\AA}$ e $c = 17,42\text{\AA}$). A razão das intensidades das reflexões 002 indica a existência de 42% de composto intercalado, próximo do valor 45% obtido das análises químicas e termogravimétricas.

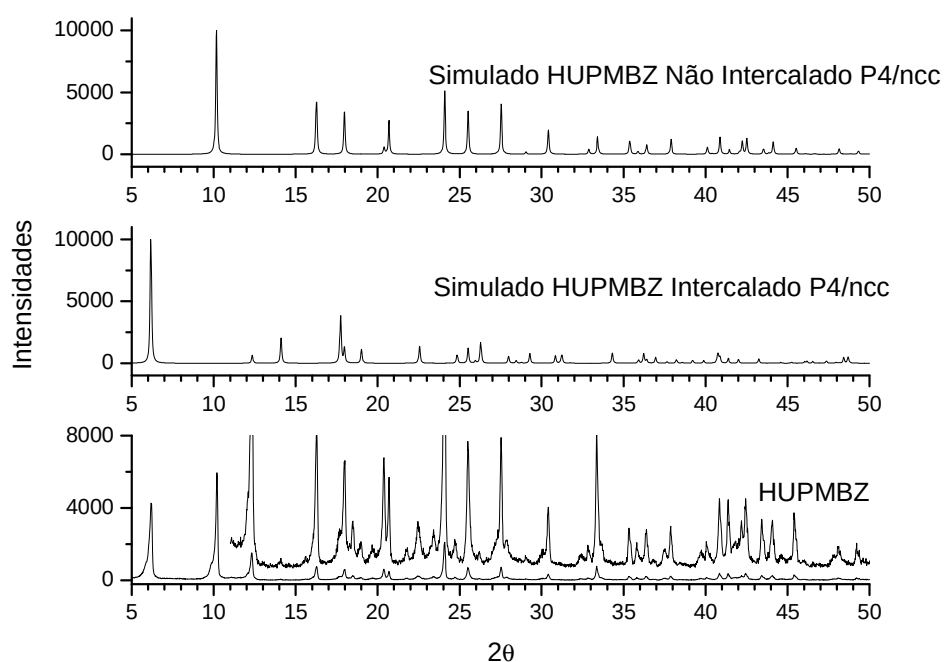


Figura 17 – Difratoograma do composto HUPMBZ (para fases intercaladas e não intercaladas) simulado e HUPMBZ obtido.

HUPIM: Houve mudanças no grupo espacial durante a intercalação. As reflexões foram indexadas admitindo-se o grupo espacial $P4/nnc$, $a = 6,97\text{\AA}$ e $c = 17,61\text{\AA}$. A grande concordância com o difratograma simulado mostra que este composto está praticamente 100 % intercalado.

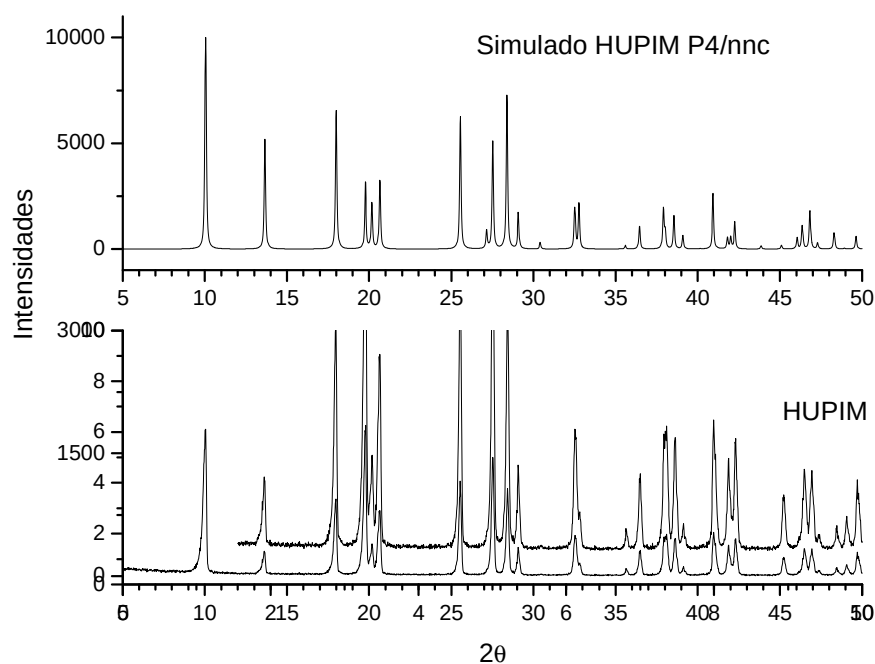


Figura 18 – Difratograma do composto HUPIM simulado e obtido.

HUPAPY: O difratograma obtido mostra picos largos, indicando a existência de fase pouco cristalina ou de mistura de fases. As reflexões foram indexadas admitindo-se o grupo espacial P4/nnc.

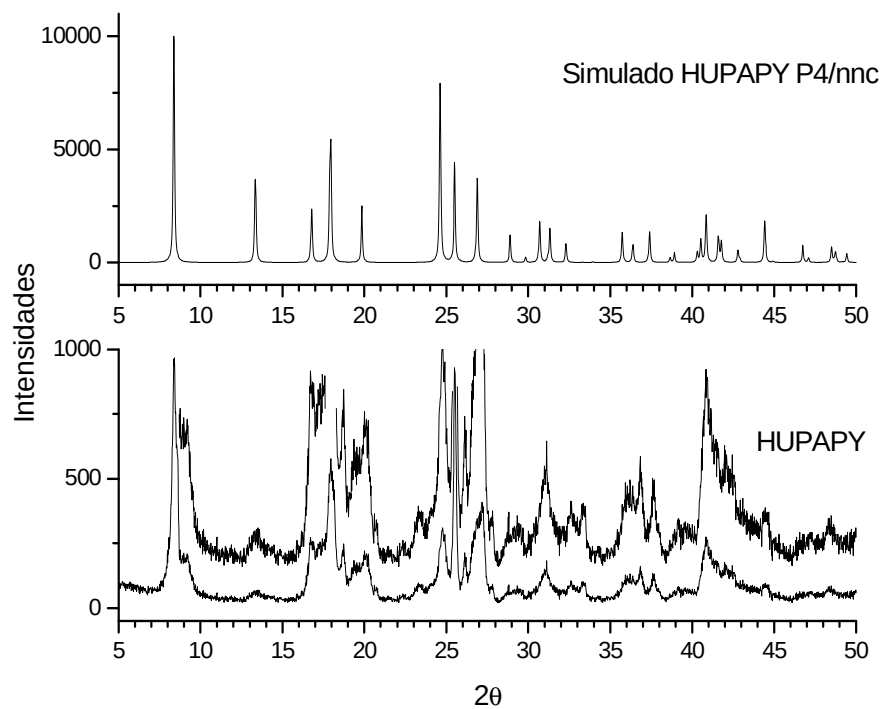


Figura 19 – Difratograma dos compostos HUPAPY simulado e obtido.

HUPHAM: A intercalação ocorre com pequeno aumento da distância basal ($9,06\text{\AA}$), e a ausência da reflexão 002 do HUP puro concorda com o resultado de 100% de intercalação obtida por meio de análises químicas e termogravimétricas.

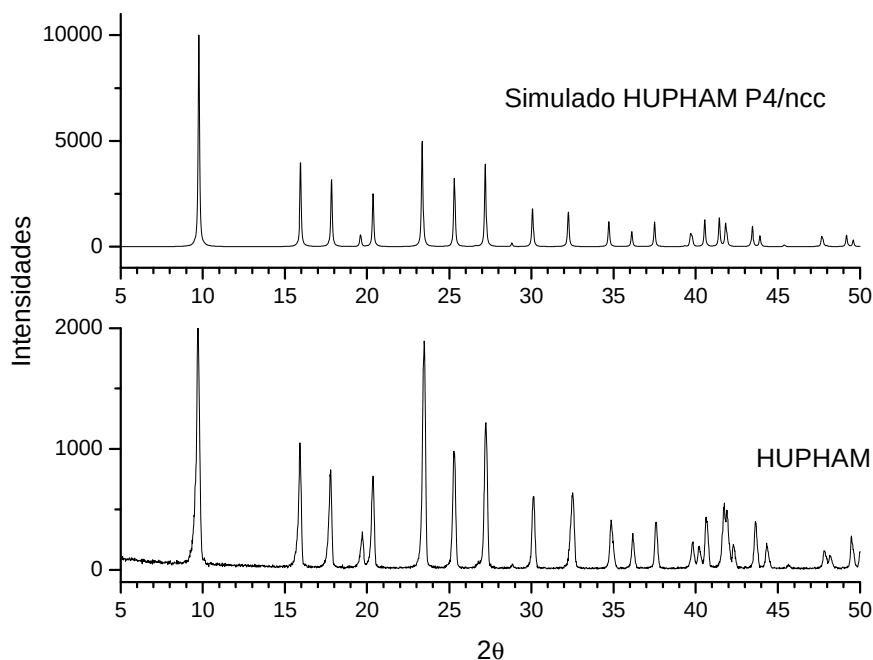


Figura 20 – Difratoograma do composto HUPHAM simulado e obtido.

A tabela 5 mostra os compostos preparados, com as reflexões dos difratogramas de raios X indexadas assumindo grupo espacial P4/ncc (exceto HUPIM e HUPAPY que foram indexadas conforme grupo espacial P4/nnc). Os difratogramas dos compostos intercalados tiveram a reflexão 001 deslocada para ângulos mais baixos, mostrando que a intercalação dos cátions acarretou em um aumento na distância interlamelar e no parâmetro c da célula unitária. Para estes compostos o parâmetro c da célula unitária inclui as duas lamelas do HUP, sendo que a distância interlamelar é metade deste parâmetro. Baseado no comprimento das aminas e na distância interlamelar da fase cristalina intercalada, é esperado que todos os íons possam assumir qualquer orientação paralela ou perpendicular no interior das lamelas do HUP. Os resultados das análises comprovam a presença dos cátions convidados nos sólidos preparados e demonstram concordância com as análises químicas e termogravimétricas.

Tabela 5 - Dados obtidos das análises dos difratogramas, juntamente com dados obtidos de análises químicas e termogravimétricas. A fase cristalina “não intercalado” significa HUP puro.

		HUP	HUPPT		HUPBZ	HUPMBZ		HUPIM	HUPAPY	HUPHAM
			Intercalado	Não Intercalado		Intercalado	Não Intercalado			
a (Å)		6,99	6,91	6,91	6,95	6,98	6,98	6,97	6,98	7,03
c (Å)		17,47	27,24	17,35	27,55	28,67	17,42	17,61	21,13	18,12
Distância Basal, c/2 (Å)		8,73	13,62	8,67	13,77	14,33	8,71	8,80	10,56	9,06
Distância Interlamelar (Å)		6,99	10,89	6,94	11,02	11,46	6,97	7,29	8,74	7,25
Comprimento das aminas (Å)		-	6,56	6,56	7,02	6,99	6,99	4,31	5,65	2,04
% de Intercalação (molar)	I _r	-	76	24	100	42	58	100	-	100
	AQ e TG	-	70	30	100	45	55	100	79	100

Legenda:

$I_r = I_i / (I_i + I_{ni}) \times 100$ (Intensidades relativas das reflexões (002): i = intercalado; ni= não intercalado)

AQ e TG = Análises químicas e termogravimétricas

4.4 - Microscopia Eletrônica de varredura

A seguir são apresentadas as micrografias eletrônicas dos compostos preparados, juntamente com um relato das principais características observadas.

HUP não intercalado : Observa-se na Figura 21 microcristais na forma de placas com dimensão aproximada de $7 \times 5 \mu\text{m}$ retangulares e outros com tendência a assumir hábito quase hexagonal. A razão de aspecto (razão entre comprimento e espessura) dos microcristais é de aproximadamente 5:1.

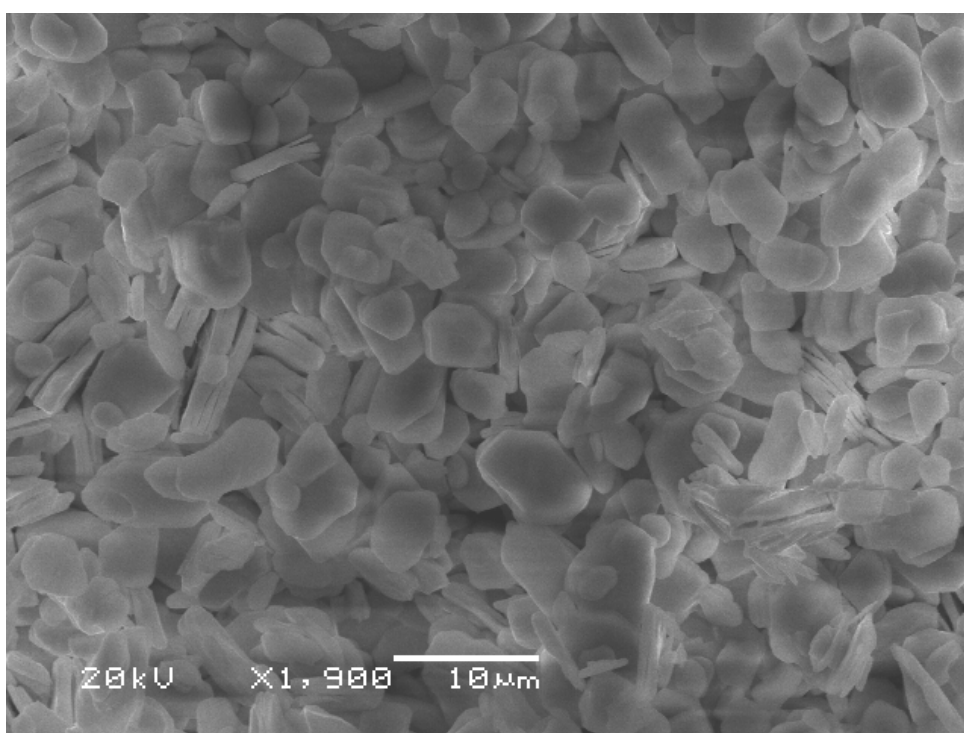


Figura 21 – Micrografia Eletrônica do composto HUP não intercalado

HUPPT : Observa-se na Figura 22 que houve delaminação durante a intercalação, sendo que na recomposição das lamelas após a intercalação, houve a formação de lamelas bastante finas, transparentes ao feixe de elétrons do microscópio. Estas lamelas recompostas apresentam dimensão bastante grande, da ordem de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Observa-se também a existência de microcristais pequenos de dimensões $5 \times 5 \mu\text{m}$ na forma quase hexagonal, que são devidos à existência de HUP não intercalado, fato comprovado por meio das análises elementares e da difratometria de raios X.

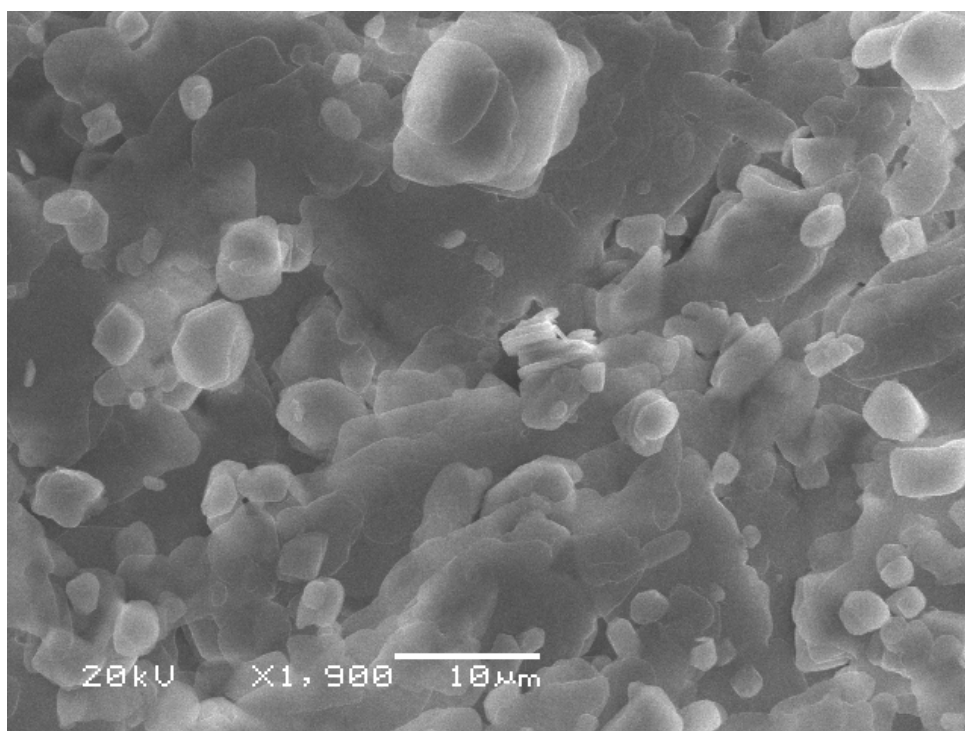


Figura 22 – Micrografia Eletrônica do composto HUPPT.

HUPBZ : Observa-se na Figura 23 microcristais na forma de placas mais finas que as do HUP não intercalado, com indícios de que houve delaminação na intercalação. Essa síntese foi efetuada por meio de intercalação via reação de neutralização direta entre o HUP e a benzilamina que, por ter sido uma intercalação mais drástica, causou a delaminação do HUP hospedeiro. O tamanho médio dos microcristais é de $5,4 \times 4,5 \mu\text{m}$, na forma aproximada de hexágonos.

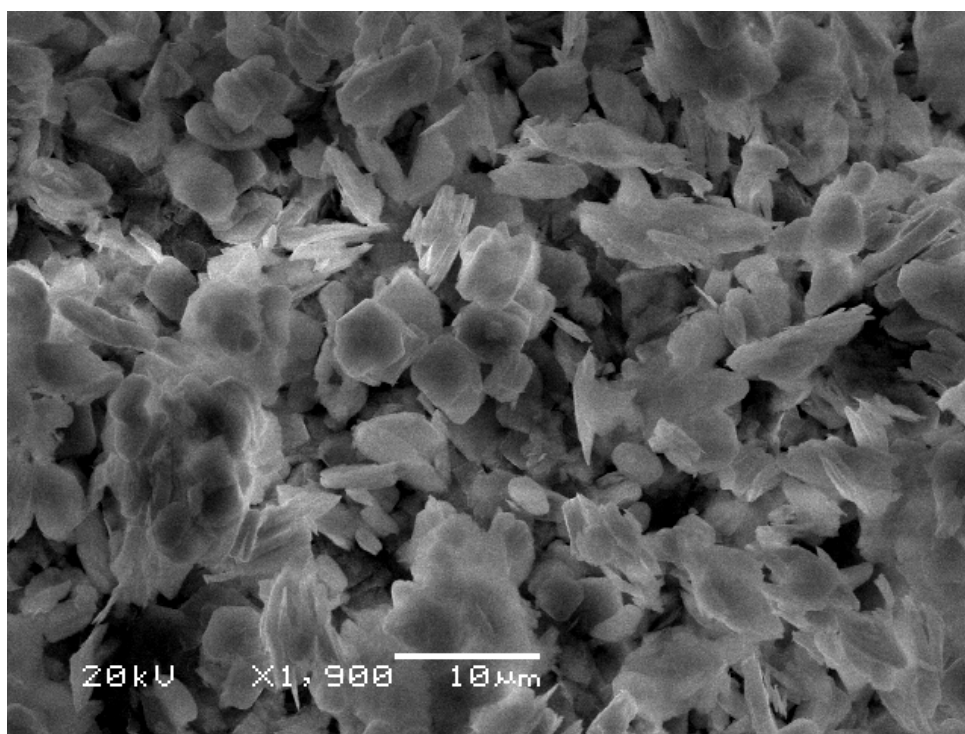


Figura 23 – Micrografia Eletrônica do composto HUPBZ

HUPMBZ : Observa-se na Figura 24 microcristais na forma de placas de dimensão aproximada de $5 \times 5 \mu\text{m}$ finas, indicando que houve delaminação parcial durante a intercalação. A razão de aspecto é de aproximadamente 10:1 para as placas delaminadas. Este resultado está de acordo com os resultados de análise elementar e de difratometria de raios X, que indicam que houve intercalação parcial neste composto.

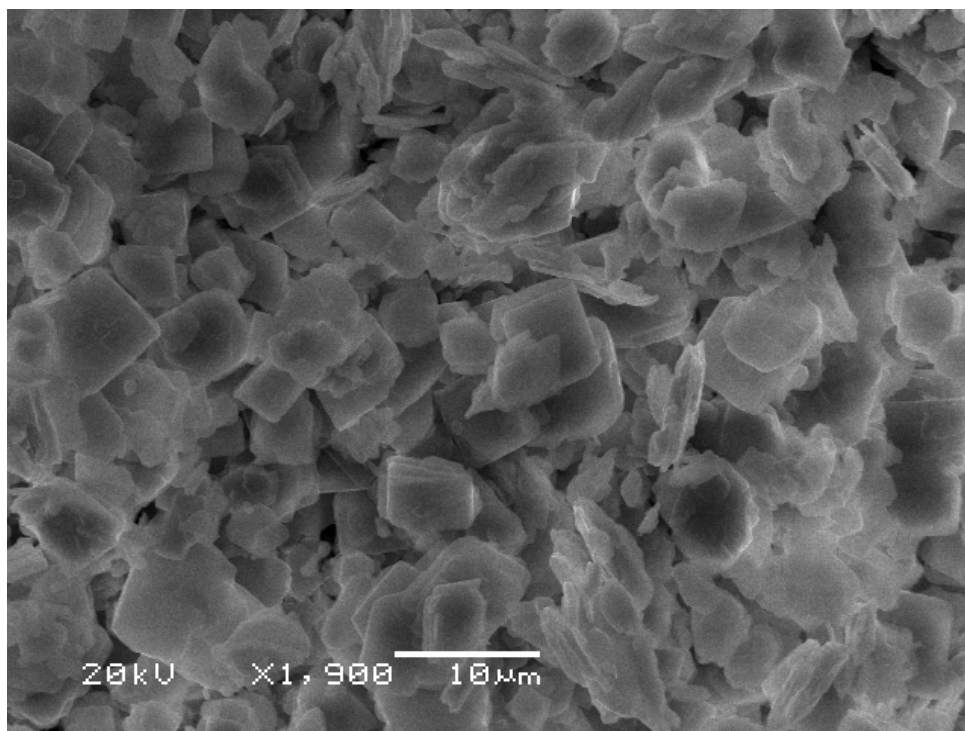


Figura 24 – Micrografia Eletrônica do composto HUPMBZ

HUPIM : Observa-se na Figura 25 microcristais na forma de placas com dimensão $7 \times 4,5 \mu\text{m}$. A razão de aspecto está próxima da razão do HUP (5:1) e não há indícios de delaminação, indicando que a intercalação ocorreu com quase nenhum inchamento do microcristal ao longo do eixo c. Este resultado concorda com os difratogramas de raios X que mostram o parâmetro de cela c deste composto próximo do valor para o HUP não intercalado ($17,5\text{\AA}$)

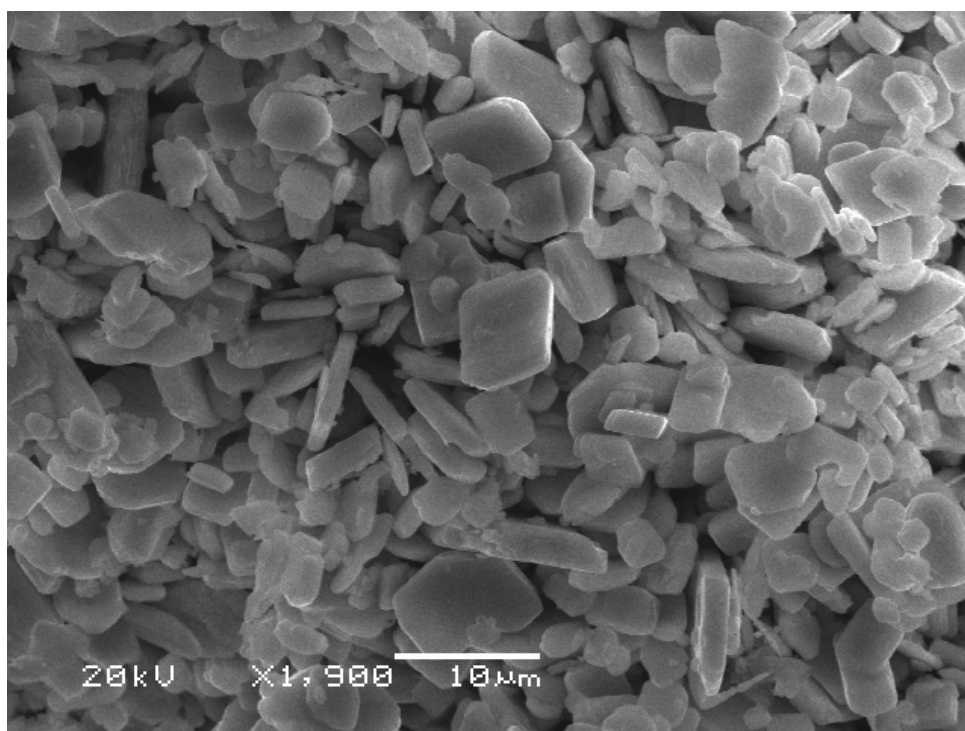


Figura 25 – Micrografia Eletrônica do composto HUPIM

HUPAPY : Observa-se na Figura 26 microcristais na forma de placas com dimensão aproximada de $7 \times 5 \mu\text{m}$ retangulares e alguns com tendência a assumir uma forma quase hexagonal. A razão de aspecto dos microcristais é bastante heterogênea, variando de 3:1 a 6:1, indicando que a intercalação ocorreu com o inchamento dos cristais do HUP ao longo do eixo c. Este resultado concorda com a difratometria de raios-X que mostra um parâmetro de cela unitária c de $21,1 \text{ \AA}$, maior que para o parâmetro c do HUP não intercalado ($17,5 \text{ \AA}$). Não há indícios de delaminação com a intercalação; entretanto, a difratometria de raios X deste composto indica a presença de mistura de fases, sendo que a largura à meia altura da reflexão 002 é a mais larga ($0,41 \text{ graus}$) de todos os compostos sintetizados.

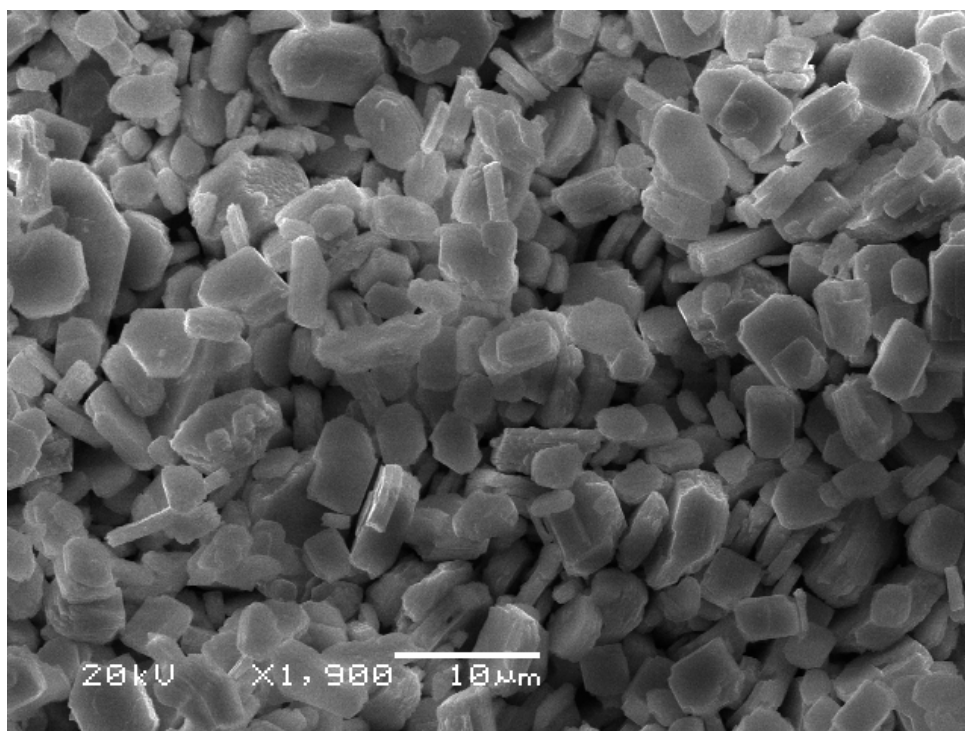


Figura 26 – Micrografia Eletrônica do composto HUPAPY

HUPHAM : Observa-se na Figura 27 microcristais na forma de paralelepípedos de dimensão aproximada de $10 \times 7 \mu\text{m}$. Esta intercalação foi efetuada com o precursor HUP preparado de outras sínteses, por isso o tamanho dos cristais é diferente do HUP apresentado na Figura 21.

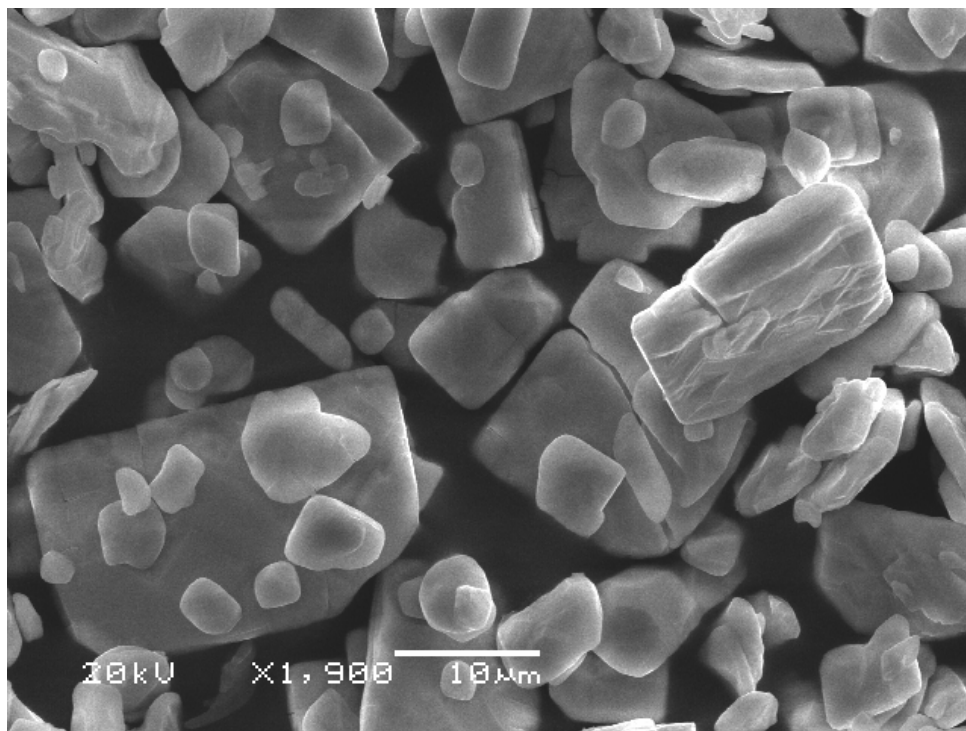


Figura 27 – Micrografia Eletrônica do composto HUPHAM

4.5 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi empregada para acompanhar os produtos das fotodecomposições dos compostos intercalados, através da observação das intensidades de algumas bandas específicas dos espectros, que foram obtidos utilizando pastilhas de KBr, na região de 4000 a 400 cm^{-1} em todas as amostras em diferentes intervalos de tempo (30 minutos, 1, 2, 4 e 6 horas) imediatamente após a exposição destas à luz ultra-violeta.

Cada pastilha foi fixada no porta amostra do equipamento FTIR e irradiada com luz ultravioleta por um dado tempo. Após isso, o porta amostra foi colocado no equipamento FTIR e o espectro registrado. Este procedimento foi repetido até que fossem obtidos todos os espectros em seus diferentes tempos de fotólise, com o objetivo de manter a pastilha fixa no porta amostra e, assim, reduzir distorções da linha base.

A Figura 28 apresenta o espectro vibracional FTIR do HUP puro em diferentes tempos de fotólise. Foi possível atribuir as bandas de absorção do HUP puro. O fosfato apresenta 3 regiões de absorção no espectro: estiramento simétrico (ν_s) em 1000 cm^{-1} , estiramento anti-simétrico (ν_{as}) em 1119 cm^{-1} e deformação (δ) em 542 cm^{-1} . O uranilo apresenta ν_s em 830 cm^{-1} com baixa intensidade e ν_{as} em 923 cm^{-1} . O estiramento O-H da água origina uma banda bastante forte e larga na região de 3462 cm^{-1} e de deformação em 1663 cm^{-1} . Estas atribuições constam da Tabela 6. Observa-se, ainda, que as bandas presentes no espectro vibracional do HUP puro não sofreram grandes modificações com o tempo de fotólise

Tabela 6 – Atribuição das principais bandas do espectro vibracional FTIR comum aos compostos puro e intercalados.

Fosfato	1000 cm^{-1} (ν_s) 1119 cm^{-1} (ν_{as}) 542 cm^{-1} (δ)
Uranilo	830 cm^{-1} (ν_s) 923 cm^{-1} (ν_{as})
H₂O	3462 cm^{-1} (ν_s) 1663 cm^{-1} (δ)

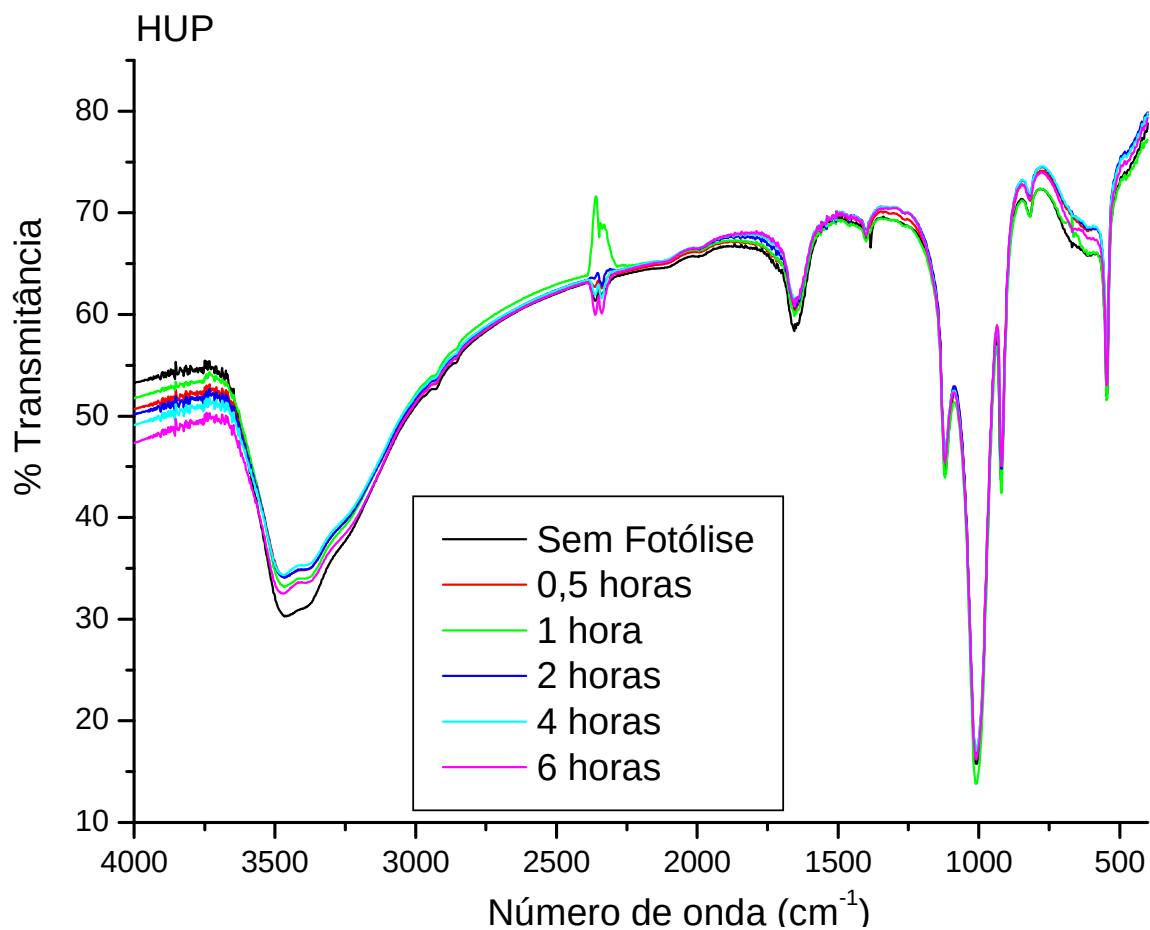


Figura 28 – Espectro vibracional FTIR do composto HUP após diferentes tempos de fotólise.

A seguir são apresentados e discutidos os espectros vibracionais dos compostos intercalados, obtidos após as irradiações com luz ultravioleta.

A Figura 29 apresenta o espectro vibracional do HUPPT. Poucas modificações foram observadas no espectro vibracional desse composto; apenas as bandas relativas a vibrações de moléculas de água apresentaram diminuição de intensidade no decorrer da fotólise. As principais bandas vibracionais para o intercalado estão na Tabela 7.

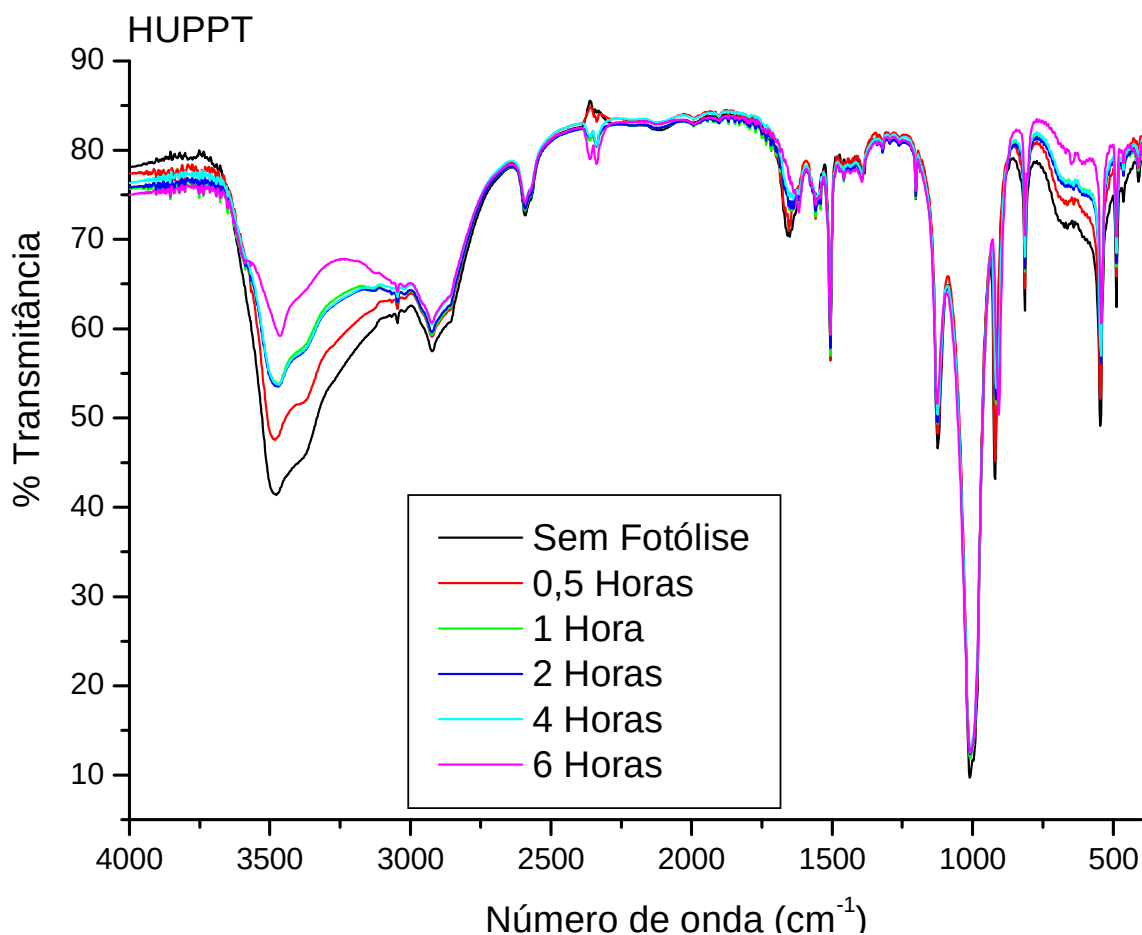


Figura 29 – Espectro vibracional FTIR do composto HUPPT após diferentes tempos de fotólise.

Tabela 7. Principais atribuições para das bandas vibracionais do composto HUPPT.

CH₃	2962 cm ⁻¹ (v _{as}) 2872 cm ⁻¹ (v _s) 1460 cm ⁻¹ (δ _{as}) 1375 cm ⁻¹ (δ _s)
C-N (aromático)	1250-1360 cm ⁻¹
R-NH₃⁺	3000-2800 cm ⁻¹ (v _{as}) 1600-1575 cm ⁻¹ (δ) 1550- 1504 cm ⁻¹ (δ)

A Figura 30 apresenta o espectro vibracional do HUPBZ que foi exposto à luz ultra-violeta em intervalos de tempo de 30 minutos, 1, 2, 4 e 8 horas . Foram observadas nesse espectro variações de intensidade da banda ν_{as} UO_2 em 923 cm^{-1} , indicando que, provavelmente o UO_2 esteja participando das fotólises das aminas intercaladas, sendo que a principal modificação aparece na região de 1401 cm^{-1} , onde se observa um aumento de intensidade da banda durante a fotólise, atribuída à formação de íons NH_4^+ e / ou aldeído correspondente. As principais bandas vibracionais atribuídas para o intercalado estão na Tabela 8.

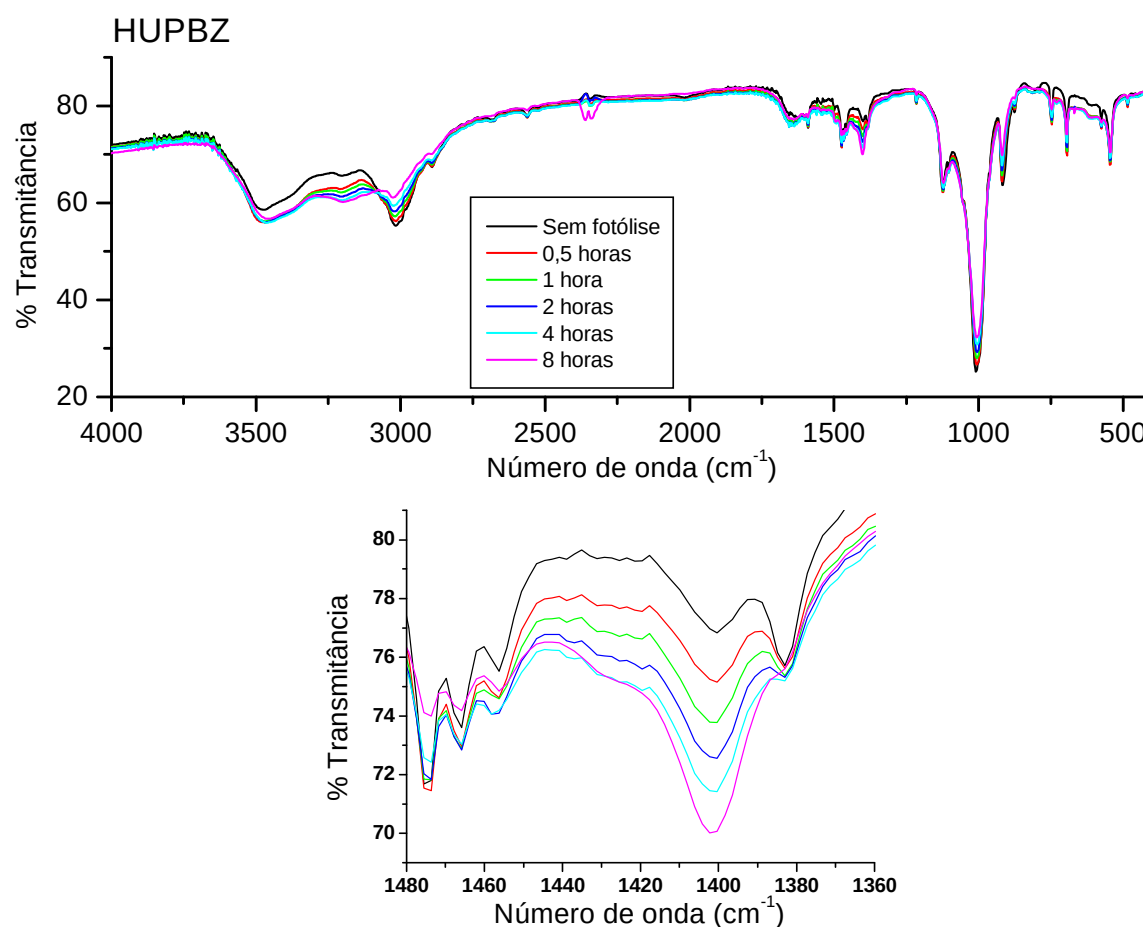


Figura 30 – Espectro vibracional FTIR do composto HUPBZ após diferentes tempos de fotólise (gráfico superior) e a expansão do espectro do composto na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ e / ou aldeído correspondente (gráfico inferior).

Tabela 8. Principais atribuições para das bandas vibracionais do composto HUPBZ.

R-NH₃⁺	3000-2800 cm ⁻¹ (v _{as}) 1600-1575 cm ⁻¹ (δ) 1550- 1504 cm ⁻¹ (δ)
NH₄⁺	3300-3030 cm ⁻¹ (v _s) 1440-1390 cm ⁻¹ (δ)
CH₂ (alifático)	2926 cm ⁻¹ (v _{as}) 2853 cm ⁻¹ (v _s) 1455 cm ⁻¹ (δ) (v e δ ficam com energias mais baixas que CH ₃)
C-N	1250-1020 cm ⁻¹
C-H (aromático monosubstituído)	3050 cm ⁻¹ (sempre acima de 3000 cm ⁻¹) 1200-800 cm ⁻¹ (Região de impressão digital) 730 cm ⁻¹ (δ CH aromático fora do plano) 550-450 cm ⁻¹ (δ CH aromático no plano)
C-C (aromático monosubstituído)	1500 cm ⁻¹ (v _{anel}) 1450 cm ⁻¹ (δ _{anel})

A Figura 31 apresenta o espectro vibracional do composto HUPMBZ. Observa-se um aumento de intensidade de banda na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ e / ou aldeído correspondente. Variações de intensidade da banda $\nu_{\text{as}} \text{UO}_2$ em 923 cm^{-1} , indicam que, provavelmente o UO_2 esteja participando das fotólises das amins intercaladas. Na Tabela 9 encontram-se as principais bandas vibracionais atribuídas para o intercalado.

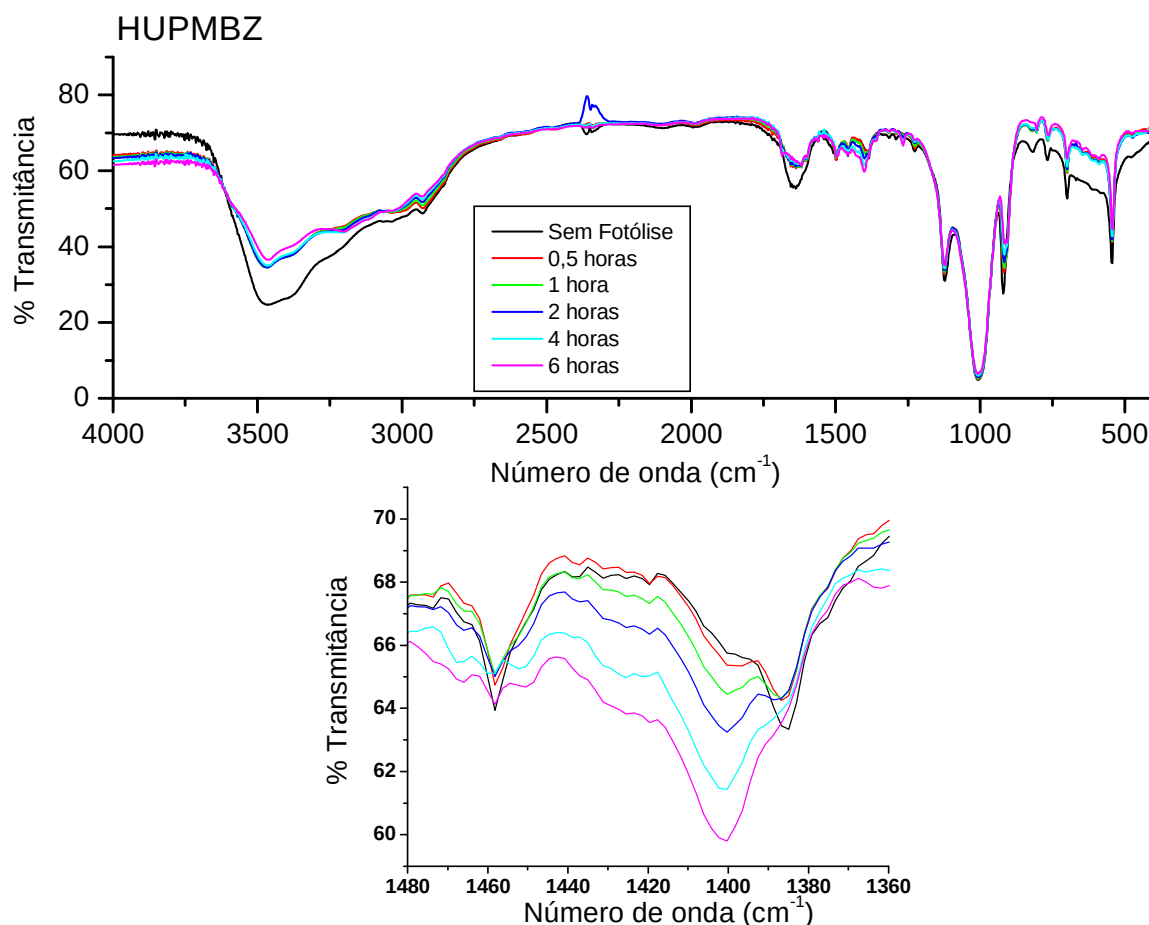


Figura 31 – Espectro vibracional FTIR do composto HUPMBZ após diferentes tempos de fotólise (gráfico superior) e a expansão do espectro do composto na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ e / ou aldeído correspondente (gráfico inferior).

Tabela 9. Principais atribuições para as bandas vibracionais do composto HUPMBZ.

CH₃	2962 cm⁻¹ (v_{as}) 2872 cm⁻¹ (v_s) 1460 cm⁻¹ (δ_{as}) 1375 cm⁻¹ (δ_s)
CH₂ (alifático)	2926 cm ⁻¹ (v _{as}) 2853 cm ⁻¹ (v _s) 1455 cm ⁻¹ (δ) (v e δ ficam com energias mais baixas que CH ₃)
C-H (aromático monosubstituído)	3050 cm ⁻¹ (sempre acima de 3000 cm ⁻¹) 1200-800 cm ⁻¹ (Região de impressão digital) 730 cm ⁻¹ (δ CH aromático fora do plano) 550-450 cm ⁻¹ (δ CH aromático no plano)
C-C (aromático monosubstituído)	1500 cm ⁻¹ (v _{anel}) 1450 cm ⁻¹ (δ _{anel})
C-N (aromático)	1360-1250 cm ⁻¹
R₂-NH₂⁺	1620-1560 cm ⁻¹ (δ)
NH₄⁺	3300-3030 cm ⁻¹ (v _s) 1440-1390 cm ⁻¹ (δ)

A Figura 32 apresenta o espectro vibracional do composto HUPIM. Observa-se que as bandas vibracionais destes espectros³⁸ não apresentam modificações aparentes com o decorrer da fotólise.

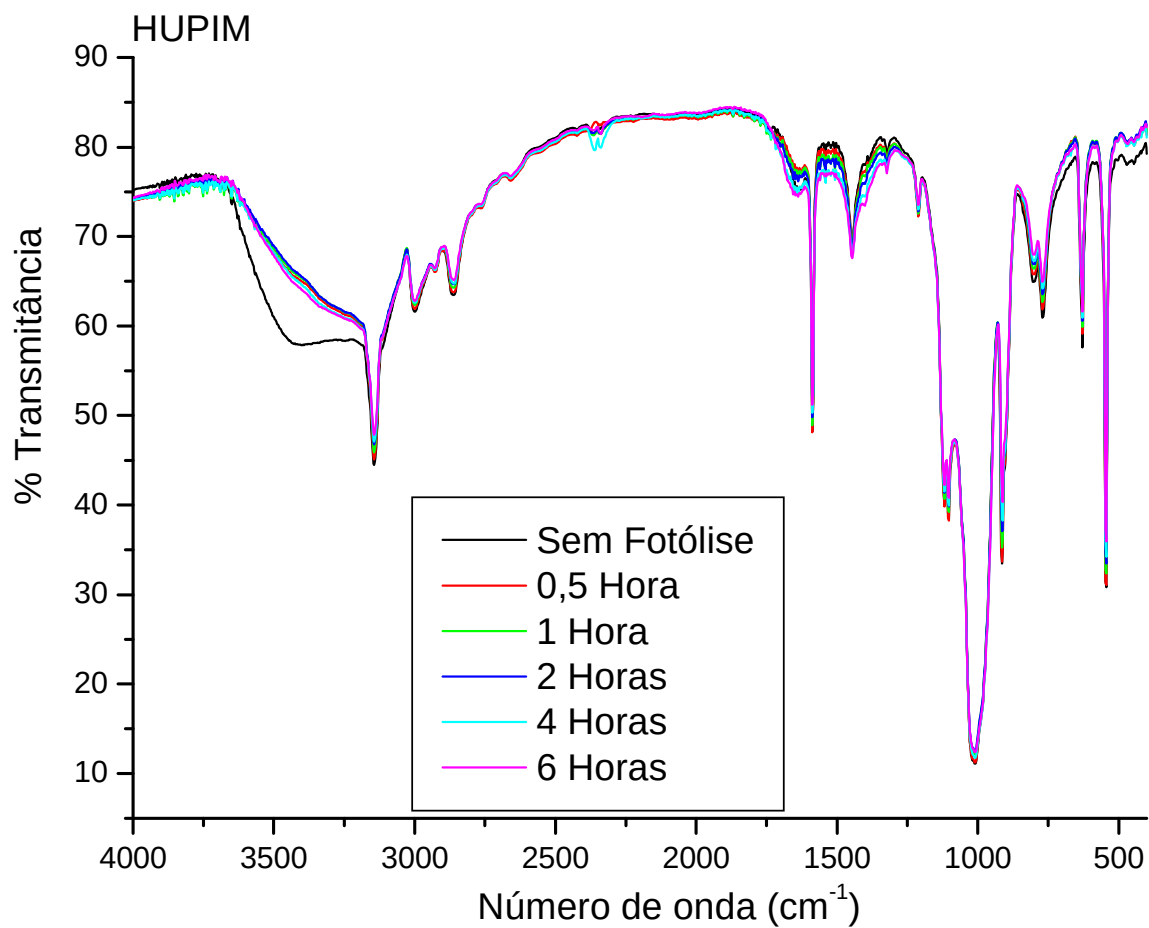


Figura 32 – Espectro vibracional FTIR do composto HUPIM após diferentes tempos de fotólise.

A Figura 33 apresenta o espectro vibracional do composto HUPAPY. Observa-se que estes espectros não apresentam modificações aparentes em suas bandas vibracionais^{39,40} com o decorrer da fotólise.

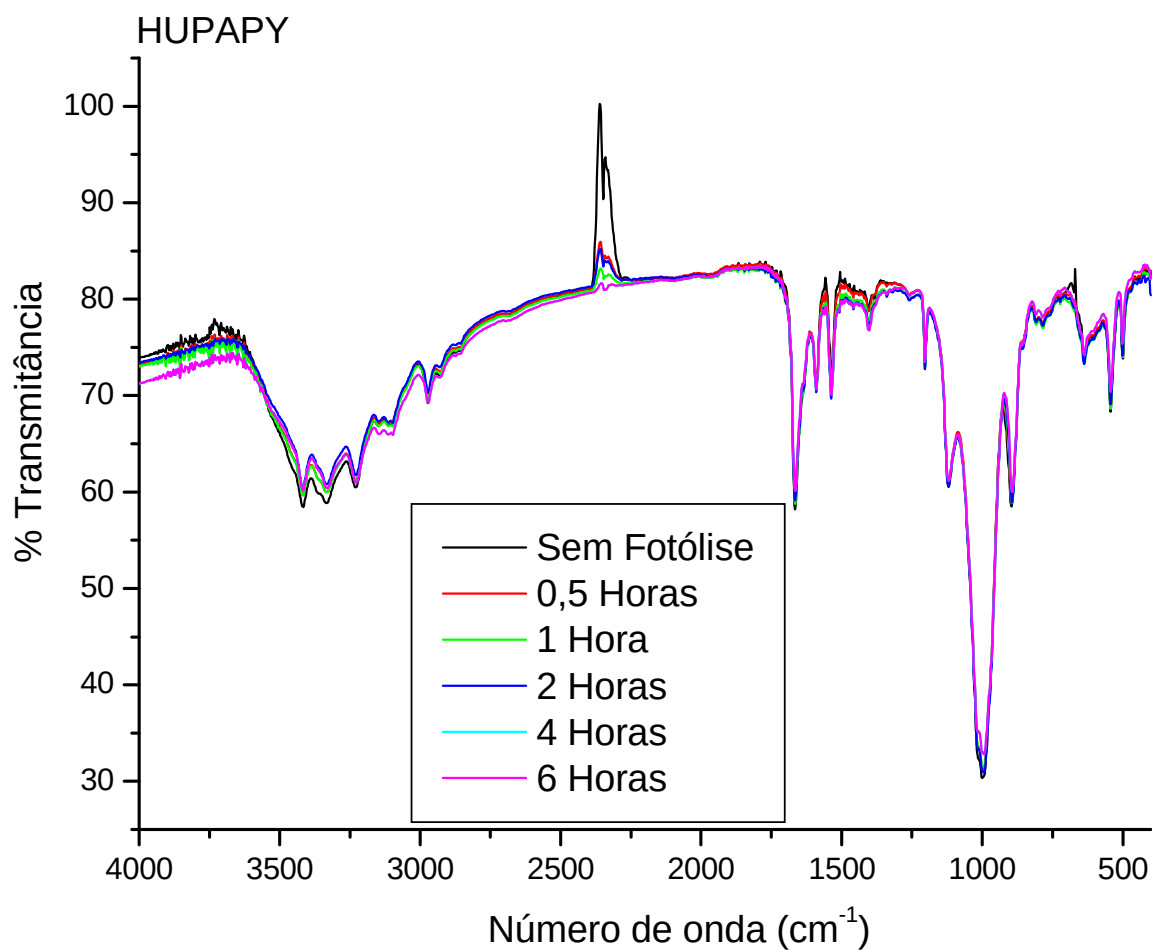


Figura 33 – Espectro vibracional FTIR do composto HUPAPY após diferentes tempos de fotólise.

A Figura 34 apresenta o espectro vibracional do composto HUPHAM. No caso do HUPHAM foi possível sugerir a ocorrência de uma reação de desproporcionamento segundo a reação $3 \text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{NO}^+ + 2 \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$ explicando, assim, o aumento nas intensidades das bandas em 3214 cm^{-1} e 1401 cm^{-1} (aparecimento íon amônio) e 2224 cm^{-1} (aparecimento íon nitrosil, NO^+) com a diminuição nas intensidades das bandas em 2900 cm^{-1} e 1502 cm^{-1} (estiramento e deformação do íon NH_3^+). Também foi observado nesses espectros variações de intensidade da banda $\nu_{\text{as}} \text{UO}_2$ em 923 cm^{-1} indicando que, provavelmente, o UO_2 esteja participando das fotólises das aminas intercaladas. Como foram observadas modificações no espectro vibracional do composto HUPHAM já com a fotólise de 30 minutos, as fotólises foram repetidas em intervalos de tempo menores (5, 10, 15, 20 e 60 minutos)(Figura 35) de forma a comprovar esta rápida reação.

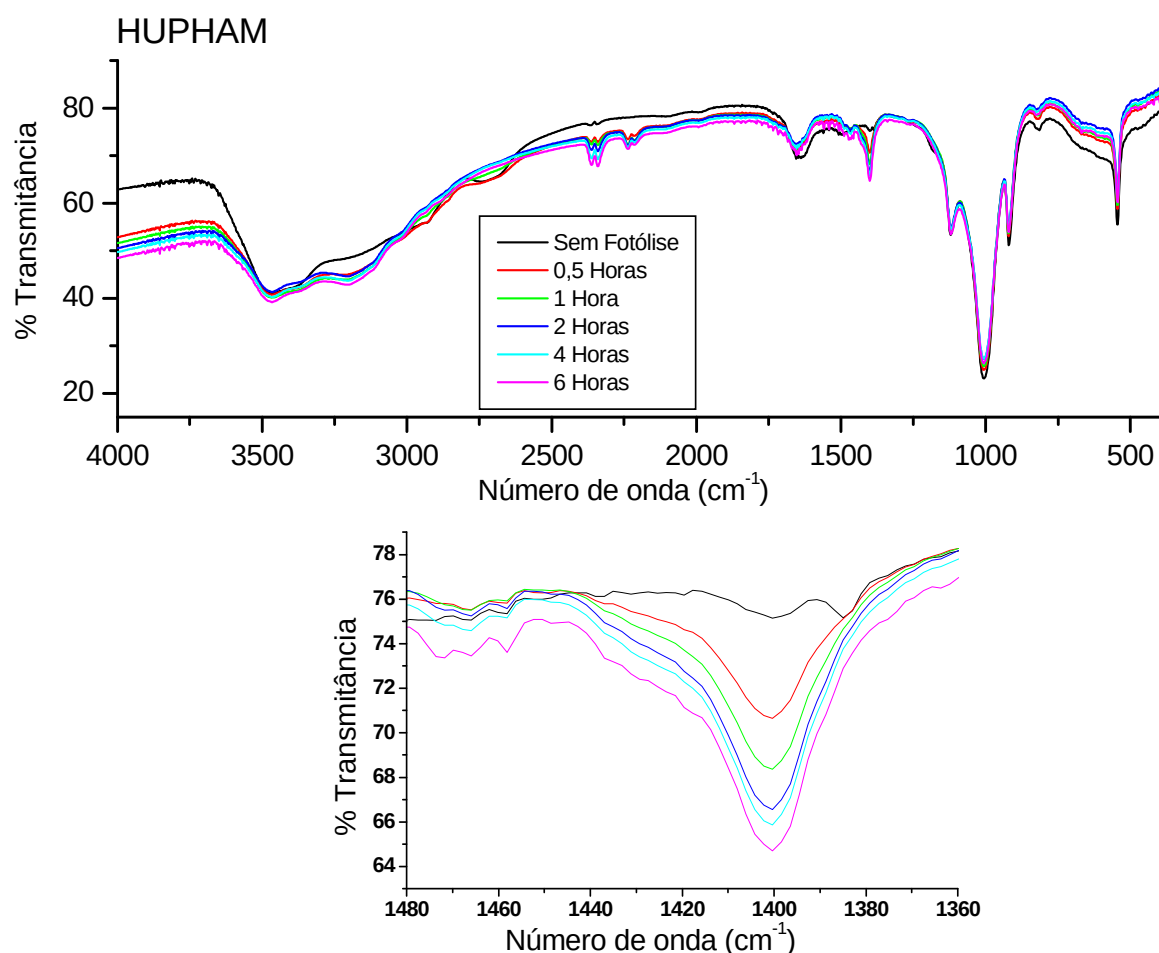


Figura 34 – Espectro vibracional FTIR do composto HUPHAM após diferentes tempos de fotólise (gráfico superior) e a expansão do espectro do composto na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ (gráfico inferior).

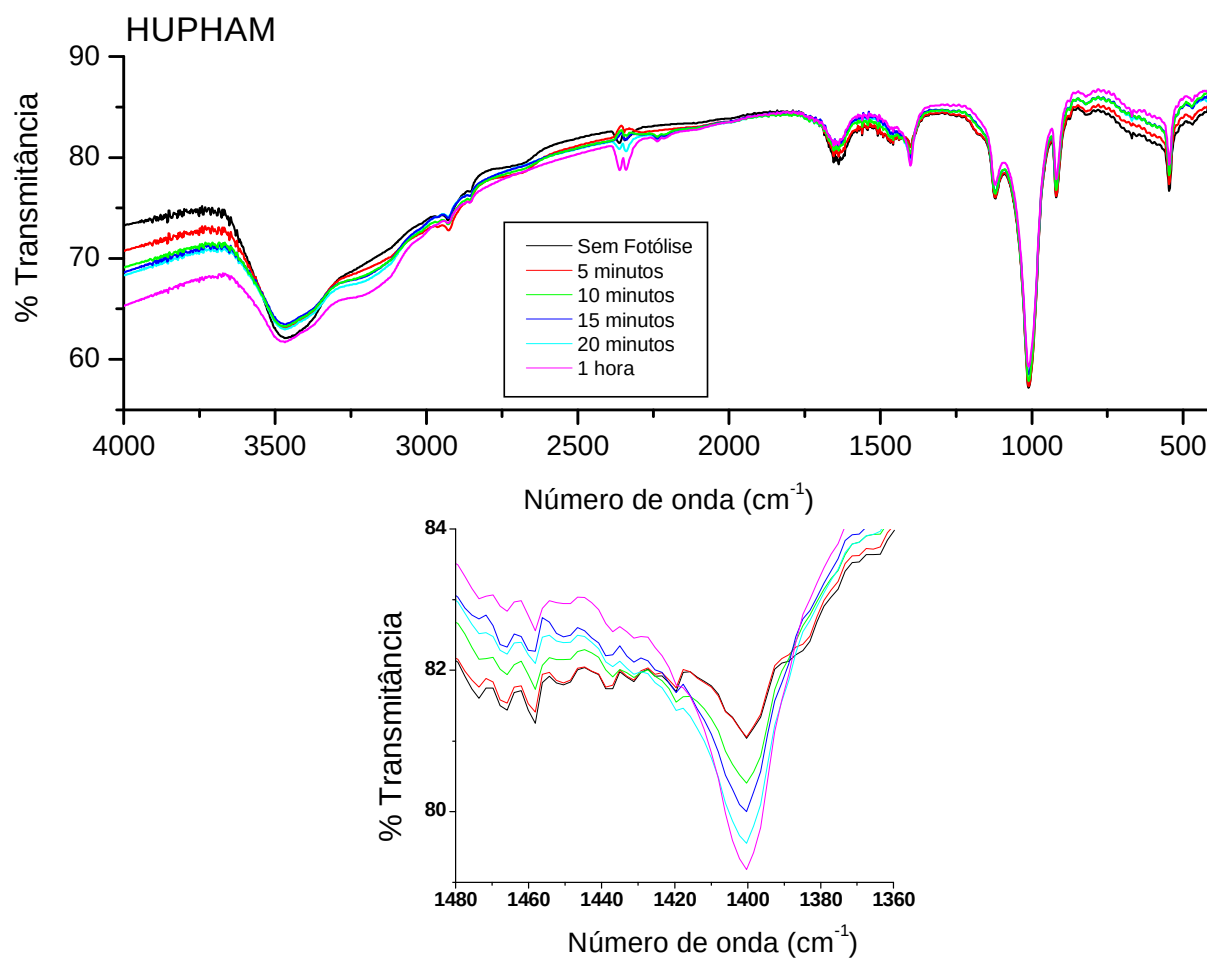


Figura 35 – Espectro vibracional FTIR do composto HUPHAM após tempos curtos de fotólise (gráfico superior) e a expansão do espectro do composto na região de 1401 cm^{-1} atribuída à formação de íons NH_4^+ (gráfico inferior).

4.6 - Medidas de tempo de vida de estado excitado e Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo

As curvas de decaimento do estado eletrônico excitado das três primeiras bandas dos espectros de fotoluminescência (Figura 36) para os compostos 100% intercalados (HUPBZ e HUPHAM) foram analisadas com o modelo de exponencial estirada de Lianos⁴¹⁻⁴⁶, que pode ser aplicado na análise de compostos que apresentam geometria restrita, conforme o modelo dado pela Equação 1.

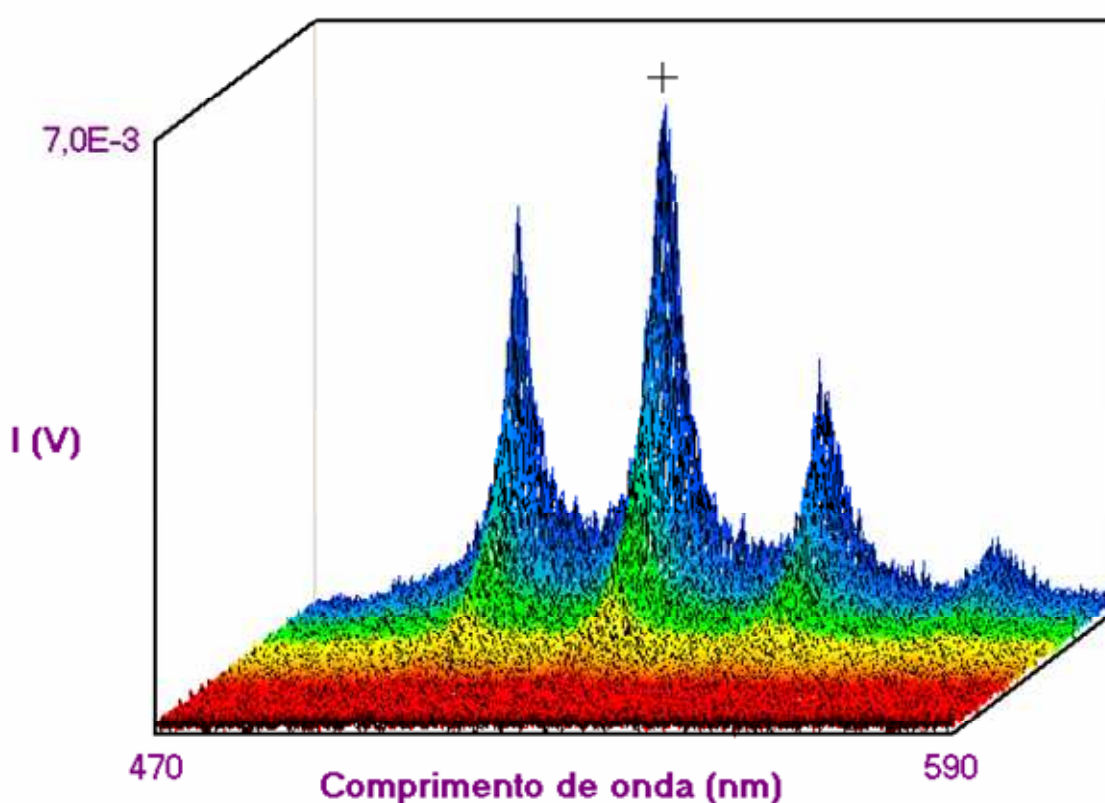


Figura 36 – Superfície de ELRT nos intervalos de 470 nm a 590 nm para o composto HUP puro.

$$I = I_0 \cdot \exp(-t / \tau_0) \cdot \exp[-C_1(t / \tau_0)^f + C_2(t / \tau_0)^{2f}] \quad \text{Equação 1}$$

C_1 , C_2 e f são parâmetros ajustados nas curvas de decaimento experimentais, τ_0 é o tempo de decaimento na ausência de dissipador (no nosso caso é o tempo de vida do estado eletrônico excitado do HUP puro), I é a intensidade de fluorescência e t é o tempo.

C_1 e C_2 dependem da concentração dos dissipadores (que no nosso caso são as aminas intercaladas) e também são influenciados pela dispersão no sistema sob estudo.

A lei de decaimento da equação 1 é uma função exponencial estirada, que introduz uma dependência específica da geometria do sistema físico sob estudo, através dos valores de

f . O parâmetro f é igual à razão d/s , onde d é a dimensionalidade do sistema e $s=6$ para interações de dipolo elétrico entre doador (no nosso caso íon uranilo) e dissipadores (aminas intercaladas). Para sistemas onde ocorre dissipação de energia eletrônica em 3 dimensões, f assume o valor $3/6=1/2$. O aumento ou diminuição de f está relacionado com o aumento ou diminuição, respectivamente, da dimensionalidade efetiva do domínio experimentado pela molécula dissipadora (aminas, no nosso sistema). Assim, baixos valores de f correspondem a reações restritas, enquanto $f = 1$ corresponde ao caso clássico de reações completamente não restritas. A importância dos termos C_1 e C_2 na Equação 1 aumenta com a restrição do sistema sob estudo.

Variações deste modelo têm sido usadas para investigar interações em materiais no estado sólido, sendo o modelo de decaimento do doador por transferência de energia ressonante, o mais conhecido para exponencial estirada⁴⁷. Neste modelo, o valor de f é 0,5, quando a interação acontece entre doadores e aceitadores distribuídos homogeneamente e isotropicamente. O modelo de Lianos pode ser aplicado para qualquer reação dissipadora em que um luminóforo possa, em princípio, ser dissipada por qualquer dissipador presente. Desta forma, é aplicado à transferência de elétrons ou à transferência de energia assim como para dissipação controlada por difusão. No entanto, a exponencial estirada não pode ser aplicada a amostras com mais de uma fase cristalina⁴⁸, como no caso de HUPPT e HUPMBZ. Portanto, a análise exponencial estirada só se aplica à HUPHAM e HUPBZ. O tempo de decaimento τ_0 do HUP foi estimado em $290 \pm 2 \mu s$, com χ^2 reduzido = 0,992 para o decaimento a 523,6nm, e foi utilizado na Equação 1.

A Análise Global por mínimos quadrados da emissão de fluorescência do HUPHAM assumindo a Equação 1 é mostrada na Figura 37. A Figura 38 mostra um bom ajuste para o decaimento no comprimento de onda máximo de emissão do espectro em 523,6nm.

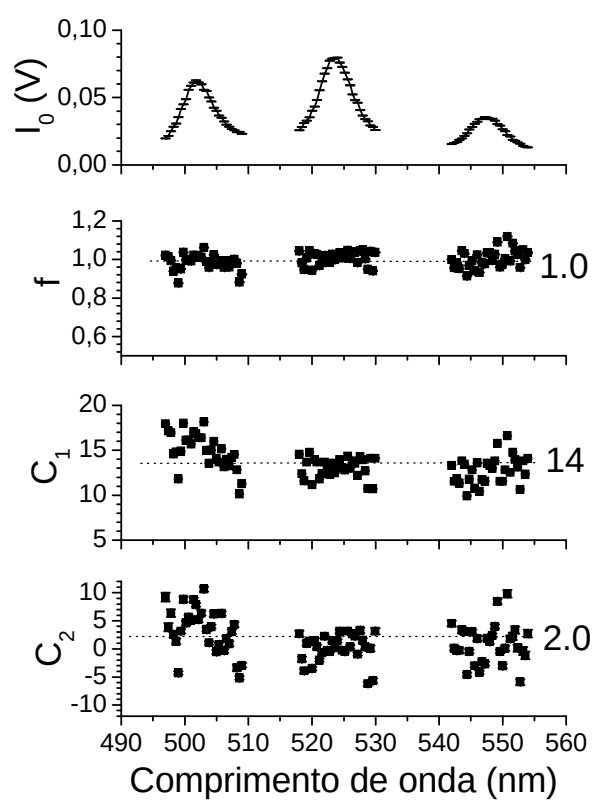


Figura 37 – Análise Global para três bandas vibrônicas de emissão do HUPHAM.

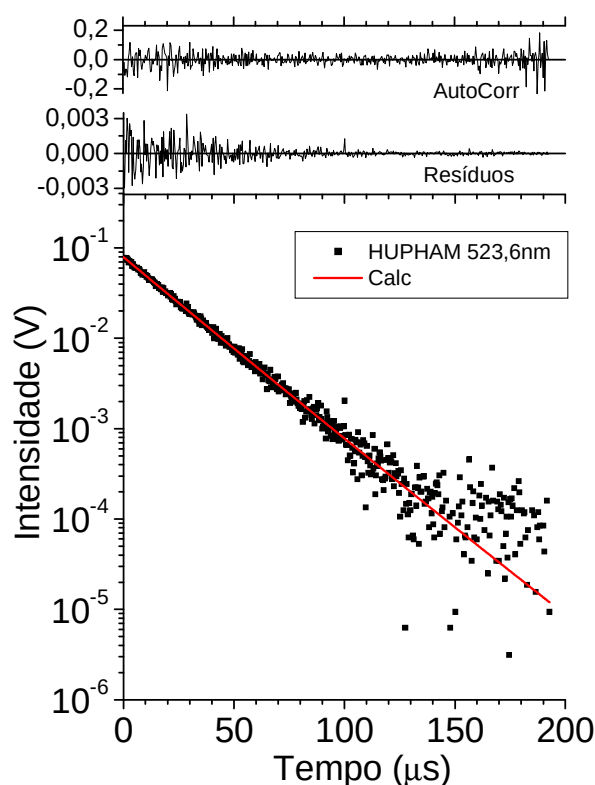


Figura 38 - Análise de Mínimos Quadrados para HUPHAM a 523,6nm. São mostrados também os resíduos e a auto-correlação dos resíduos. Os parâmetros ajustados da curva são $f=0,997$, $C_1=12,5$, $C_2=0,21$. χ^2 Reduzido e o desvio padrão dos resíduos para esta curva são respectivamente 1,006 e $6,51 \times 10^{-4}$.

A Análise Global para as três bandas de emissão do HUPHAM fornece os parâmetros f , C_1 e de C_2 próximos de 1,0, 14 e 2,0, respectivamente. Este resultado mostra que para o cátion hidroxilamínio, a dissipação da energia de excitação do uranilo não está limitada pela baixa dimensionalidade do fosfato de uranilo porque f tem valor próximo de 1. Este valor de f é muito mais alto que o típico 0,5 encontrado na dissipação por transferência de energia. Isto significa que a dissipação é aumentada pela difusão da amina intercalada entre as lamelas. O parâmetro C_2 é próximo de zero. Valores zero para C_2 são possíveis em dois casos⁴⁸: 1) Se os reagentes estão completamente imobilizados e a reação ocorre por transferência de energia, então a variação de C_1 é zero e C_2 é igual à zero. 2) Se ocorrer uma rápida troca de reagentes entre diferentes sítios de forma que sua distribuição geométrica não mude durante o estado excitado. O resultado é igual ao dos reagentes completamente imobilizados (caso 1) e, novamente, a variância é zero e C_2 é zero. A interpretação de f e C_2 indica que os pequenos íons hidroxilamínio dissipam a energia do estado excitado do íon uranilo por um mecanismo de difusão rápida.

A Figura 39 mostra a Análise Global de mínimos quadrados do composto HUPBZ assumindo como modelo a Equação 1, e a Figura 40 mostra um bom ajuste para o decaimento na máxima emissão do espectro em 523,6nm.

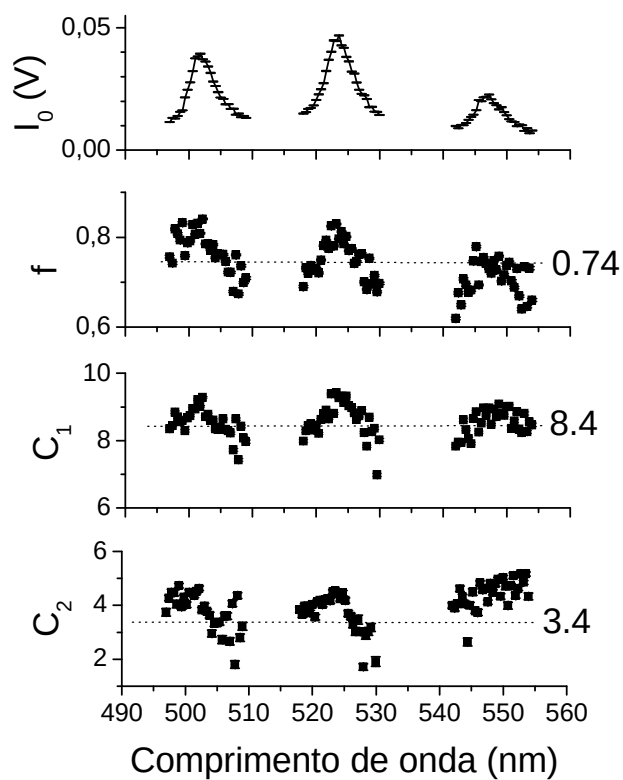


Figura 39 – Análise Global para três bandas vibrônicas de emissão do HUPBZ.

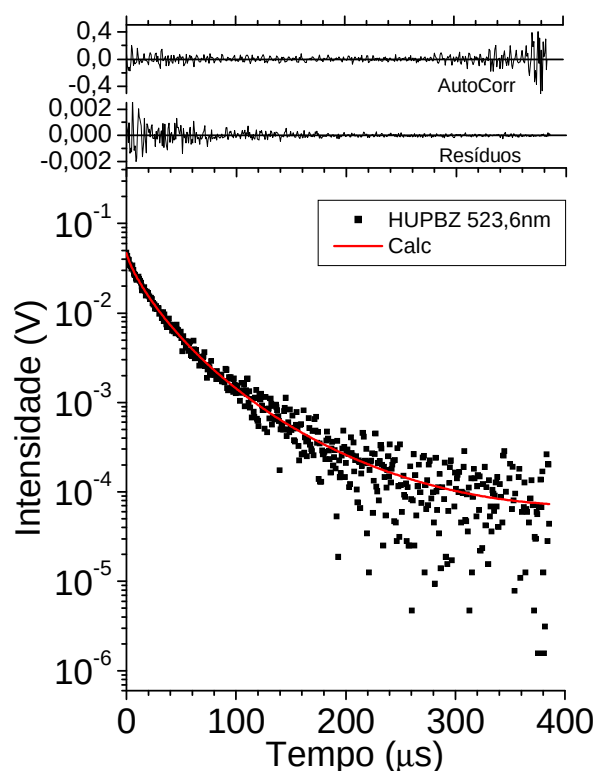


Figura 40 - Análise de Mínimos Quadrados para HUPBZ a 523,6nm. São mostrados também os resíduos e a auto-correlação dos resíduos. Os parâmetros ajustados da curva são $f=0.797$, $C_1=9.27$, $C_2=4.54$. χ^2 Reduzido e o desvio padrão dos resíduos para esta curva são respectivamente 0.860 e 3.83×10^{-4} .

Diferentemente do HUP e da HUPHAM, a curva de decaimento da fluorescência do HUPBZ é claramente não exponencial. Os valores médios de f , C_1 e C_2 são 0,74, 8,4 e 3,4, respectivamente. Considerando que o valor de f é maior que 0,5, o mecanismo de dissipação por difusão está operando, mas a difusão não é muito rápida para o íon benzilamínio, porque o valor de C_2 não é próximo de zero. Os parâmetros f , C_1 e C_2 na Figura 39 mostram um padrão diferente daquele da HUPHAM: A distribuição dos valores não é plana, e altos valores para os parâmetros são observados para emissão em comprimentos de onda ao redor do centro da banda e valores mais baixos nas bordas. Este resultado pode ser explicado assumindo a existência de micro-heterogeneidades na amostra: as micro-simetrias dominantes seriam não-torcidas (relativo ao HUP) e trazem maior contribuição à emissão no centro da banda, por exemplo, a 523,6nm, com a difusão mais rápida dos íons benzilamínio e valores mais altos para f . Íons de uranilo com micro-simetrias distorcidas explicariam a emissão nas bordas das bandas e uma difusão relativamente lenta poderia ser esperada para os íons de benzilamínio perto destes sítios distorcidos.

A constante de velocidade de primeira ordem de Lianos pode ser obtida por uma simples derivação da Equação 1:

$$K(t) = 1/\tau_0.[f.C_1.(t/\tau_0)^{f-1} - 2.f.C_2.(t/\tau_0)^{2f-1}] \quad \text{Equação 2}$$

Os valores de K são dependentes do tempo, pois eles dependem das distâncias entre as espécies móveis reagentes. É comum tabular os valores para o primeiro registro de tempo (K_1), a 100ns, e para o último tempo (K_L), a 200 μ s, como mostrado na Tabela 10. K_1 é a medida da eficiência de dissipação em tempos curtos e, desta forma, sonda a dissipação da energia do íon uranilo excitado, pelas aminas em contato próximo. O parâmetro K_L mede a eficiência da dissipação em tempos mais longos sondando, assim, a difusão à longa distância das aminas.

Tabela 10 – Análise do decaimento de luminescência do HUP intercalado com aminas, de acordo com o modelo de Lianos, Equação 2. K_1 and K_L são calculados, respectivamente, em 100 ns e 200 μ s.

Composto	$K_1 (10^4 \text{ s}^{-1})$	$K_L (10^4 \text{ s}^{-1})$	K_1/K_L
HUPHAM	4.8	3.9	1.2
HUPBZ	17	0.91	19

Da Tabela 10, a constante de velocidade K_1 é mais alta para o íon benzilamínio, mostrando que, em contato próximo, este cátion dissipa eficientemente a energia dos íons uranilo excitados. É conhecido que a benzilamina pode reagir com os oxidantes MnO_4^- ⁴⁹ e ClO_2 ⁵⁰ através de dois mecanismos: transferência eletrônica e abstração de hidrogênio α . O íon uranilo quando no estado excitado também é um oxidante efetivo de muitos substratos orgânicos. Experiências de fotólises relâmpago evidenciam a presença de UO_2^+ transientemente quando UO_2^{2+} é excitado na presença de álcoois, fenóis, quinina, ou aminas⁵¹. Estudos isotópicos e de EPR sugerem que a dissipação da energia dos íons uranilo excitados pode também se processar via abstração de átomos de hidrogênio ligados em átomos de carbono adjacente aos grupos funcionais⁵¹. Assim, reações com mecanismos semelhantes poderiam ser responsáveis pela alta eficiência de dissipação da energia dos íons uranilo excitados em contato próximo com os íons benzilamínio.

A constante de velocidade K_L é mais alta para o hidroxilamínio que para o íon benzilamínio, mostrando que, para o primeiro íon, a difusão à longa distância ocorre a uma velocidade considerável. Esta interpretação está de acordo com os valores de f e C_2 mencionados anteriormente. O valor de K_L para o benzilamínio é praticamente zero em tempos mais longos, mostrando que a difusão deste cátion à longas distâncias é impedida.

A relação de K_1/K_L pondera a eficiência da dissipação em tempos curtos com a eficiência da dissipação em tempos mais longos. Os íons benzilamínio intercalados dissipam eficientemente a luminescência do fosfato de uranilo a distâncias mais próximas, e têm sua dissipação por difusão impedida a distâncias maiores, enquanto que os íons hidroxilamínio intercalados têm uma apreciável e rápida dissipação por difusão a longas distâncias.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

As fórmulas químicas dos compostos puros e intercalados foram obtidas por análise elementar a partir das porcentagens de C, H e N presentes nas amostras. As curvas termogravimétricas para todos os compostos intercalados apresentam comportamentos térmicos diferentes das curvas do hospedeiro HUP, evidenciando a efetividade da intercalação. Considerando o cálculo da porcentagem de resíduo final obtido em cada curva, as análises TG das amostras concordam com as estequiometrias obtidas por meio das análises elementares, sendo que os compostos de intercalação do HUP com diferentes aminas produziram diferentes porcentagens de intercalação.

As diferentes estruturas cristalinas apresentaram difratogramas de raios X distintos, para os distintos compostos puros e intercalados. O grupo espacial P4/ncc é preservado nos compostos intercalados, mas com o parâmetro c aumentado devido a intercalação com as aminas. Comportamento distinto tiveram os compostos HUPIM e HUPAPY em que o grupo espacial P4/nnc foi o que apresentou melhor concordância com os difratogramas obtidos.

Através da observação das intensidades de algumas bandas específicas dos espectros FTIR em diferentes intervalos de tempo (30 minutos, 1, 2, 4 e 6 horas) imediatamente após a exposição das amostras à luz ultra-violeta, foi possível acompanhar os produtos das fotodecomposições dos compostos intercalados, sendo que estes tiveram o aparecimento das bandas de aminas intercaladas, onde observou-se como padrão durante o progresso da fotólise, aumento de intensidade na banda em 1401 cm^{-1} , atribuída a formação de íons NH_4^+ e / ou aldeído correspondente. Os compostos HUPBZ, HUPMBZ e HUPHAM foram os que demonstraram maior alteração espectral aparente durante a fotólise.

No caso do HUPHAM foi possível sugerir a ocorrência de uma reação de desproporcionamento segundo a reação $3\text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{NO}^+ + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$, explicando assim, o aumento nas intensidades das bandas em 3214 cm^{-1} e 1401 cm^{-1} (aparecimento íon amônio) e 2224 cm^{-1} (aparecimento íon NO^+) com a diminuição nas intensidades das bandas em 2900 cm^{-1} e 1502 cm^{-1} (estiramento e deformação do íon NH_3^+). Também foram observados nos espectros dos compostos HUPHAM, HUPBZ e HUPMBZ variações de intensidade da banda $\nu_{\text{as}}\text{UO}_2$ em 923 cm^{-1} , indicando que, provavelmente o UO_2 esteja participando das fotólises das aminas intercaladas. Não ocorreram grandes variações nas intensidades das bandas dos íons amínio para os compostos HUPIM, HUPAPY e HUPPT.

Os compostos 100% intercalados HUPHAM e HUPBZ tiveram seus decaimentos de luminescência interpretadas por Análise Global. A função usada como modelo foi a de exponencial estirada de Lianos para sistemas de geometria restrita. A análise mostrou que para ambos os compostos a dissipação do estado excitado do íon uranilo não é restringida pela baixa dimensionalidade do HUP, ocorrendo dissipação por difusão. Para o íon benzilamínio, a dissipação é mais eficiente a curtas distâncias, devido a reações de oxidação envolvendo transferência de elétrons e abstração de átomos de hidrogênio entre as aminas intercaladas e o íon uranilo, e a difusão a longo alcance é impedida. Situação inversa acontece para o íon hidroxilamínio onde o mecanismo de dissipação por difusão é rápido e eficiente a longa distância, facilitado pelo pequeno tamanho deste cátion.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jorgensen, C.K.; Reisfeld, R. "The uranyl ion, fluorescent and fluorine-like: A review" *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 681-684
2. Jorgensen, C.K.; Reisfeld, R. "Uranyl photophysics" *Structure and Bonding* **1982**, *50*, 121-171
3. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. "Advanced Inorganic Chemistry", 5ª edição, Wiley, New York, **1988**, p.1009
4. Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Coelho, F.P.; Miguel, M.G.M.; Azenha, M.E.D.G. "Estrutura e reactividade do estado excitado do ião uranilo" *Memórias da Academia das Ciências de Lisboa, Classe de Ciências*, Lisboa, **1989**, p.3-60
5. Blasse, G. "Luminescence of inorganic solids: from isolated centres to concentrated systems" *Progr. Solid St. Chem.* **1988**, *18*, 79-171
6. Gorller-Walrand, C.; De Jaegere, S. "Correlation between the vibronic spectra of the uranyl ion and the geometry of its coordination" *Spectrochimica Acta* **1972**, *28A*, 257-268
7. Nguyen-Trung, C.; Begun, G.M.; Palmer, D.A. "Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium(VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands" *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5280-5287
8. Neumann, M.G.; Tiera, M.J.; Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Miguel, M.G.M.; Saraiva, P.M. "A interação entre o íon uranilo e polímeros solúveis em água" *Quím. Nova* **1991**, *14*, 257-261
9. Kavarnos, G.J.; Turro, N.J. "Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples" *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401-449
10. Azenha, M.E.D.G.; Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Miguel, M.G.M. "Photophysics of the excited uranyl ion in aqueous solutions. Part 6 - Quenching effects of aliphatic alcohols" *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 2625-2634
11. Wang, W.D.; Bakac, A.; Espenson, J.H. "Uranium (VI)-catalyzed photooxidation of hydrocarbons with molecular oxygen" *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6034-6039
12. McGlynn, S.P.; Smith, J.K. "The electronic structure, spectra, and magnetic properties of actinyl ions. Part I: The uranyl ion" *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 164-187
13. Denning, R.G.; Snellgrove, T.R.; Woodward, D.R. "The electronic structure of the uranyl ion. III. Theory" *Mol. Phys.* **1979**, *37*, 1109-1143

14. Denning, R.G.; Snellgrove, T.R.; Woodward, D.R. "Observation of a pure electric quadrupole mechanism for a solid-state electronic transition" *Mol. Phys.* **1975**, *30*, 1819-1828
15. Denning, R.G.; Snellgrove, T.R.; Woodward, D.R. "The electronic structure of the uranyl ion. Part I. The electronic spectrum of $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ " *Mol. Phys.* **1976**, *32*, 419-442
16. Denning, R.G.; Foster, D.N.P.; Snellgrove, T.R.; Woodward, D.R. "The electronic structure of the uranyl ion. II. The electronic spectra of $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ and $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ " *Mol. Phys.* **1979**, *37*, 1089-1107
17. Flint, C.D.; Tanner, P.A. "Luminescence spectra and electronic structure of the $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ ion" *Mol. Phys.* **1981**, *43*, 933-944
18. Flint, C.D.; Tanner, P.A. "Luminescence and vibrational spectra of the $\text{UO}_2\text{Br}_4^{2-}$ ion" *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4405-4407
19. Weigel, F.; Hoffmann, G. "The phosphate and arsenates of hexavalent actinides. Part I. Uranium" *J. Less-Common Met.* **1976**, *44*, 99-123
20. Morosin, B. "Hydrogen Uranyl phosphate tetrahydrate, a hydrogen ion solid electrolyte" *Acta Cryst.* **1978**, *B 34*, 3732-3734
21. Grohol, D.; Blinn, E.L. "Intercalative ion exchange of polyamine transition metal complexes into hydrogen uranyl phosphate" *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3422-3428
22. Vesely, V.; Pekárek, V.; Abbrent, M. "A study on uranyl phosphates – III: solubility products of uranyl hydrogen phosphate, uranyl orthophosphate and some alkaly uranyl phosphates" *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 1159-1166
23. Pekárek, V.; Vesely, V. "A study on uranyl phosphate – I: sorption properties of uranyl hydrogen phosphate" *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 1743-1751
24. Pekárek, V.; Vesely, V. "A study on uranyl phosphate – II: sorption properties of some 1-to 4- valent cations on uranyl hydrogen phosphate heated to various temperatures" *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 1151-1158
25. Barten, H.; Cordfunke, E.H.P. "The formation and stability of hydrated and anhydrous uranyl phosphates" *Thermochim. Acta* **1980**, *40*, 357-365
26. Johnson, C.M.; Shilton, M.G.; Howe, A.T. "Studies of layered uranium (VI) compounds. VI. Ionic conductivities and thermal stabilities of $\text{MUO}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ or $1/2\text{Ca}$, and where n is between 0 and 4" *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 37-43
27. Colomban, Ph.; Pham-Thi, M.; Novak, A. "Vibrational study of phase transitions and conductivity mechanism in $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HUP)" *Solid St. Comm.* **1985**, *53*, 745-751

28. Pozas- Tormo, R.; Moreno-Real, L.; Martinez-Lara, M.; Brusque-Gamez, S. "Layered metal uranyl phosphates. Retention of divalent ions by amine intercalates of uranyl phosphates". *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 30-34
29. Pozas- Tormo, R.; Brusque-Gamez, S.; Martinez-Lara, M.; Moreno-Real, L. "Interlayer amine complexes of metal uranyl phosphates". *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 2849-2854
30. Olken, M.M.; Biagioni, R.N.; Ellis, A.B. "Excited-state properties of lamellar solids derived from hydrogen uranyl phosphate" *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 4128-4134
31. Sinha, S.P. "Time-resolved fluorescence spectrum and lifetime of the mineral autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6-9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ " *Lanthanide and Actinide Res.* **1988**, 2, 221
32. Basnakova, G.; Macaskie, L.E. "Microbially enhanced chemisorption of nickel into biologically synthesized hydrogen uranyl phosphate: A novel system for the removal and recovery of metals from aqueous solutions" *Biotechnol. Bioeng.* **1997**, 54, 319-328
33. Pham-Thi M.; Colomban Ph.; Novak A. "Vibrational study of $\text{H}_3\text{O}^+\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HUP) and related compounds. Phase transitions and conductivity mechanisms: Part I, $\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KUP)" *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 493- 504
34. Pham-Thi M.; Colomban Ph.; Novak A. "Vibrational study of $\text{H}_3\text{O}^+\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HUP) and related compounds. Phase transitions and conductivity mechanism: Part II, $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ " *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 565- 578
35. Weidner, R.; Georghiou, S. "Global Computational Techniques" *SPIE* **1988**, 909, 402-410
36. Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolski, S.A.; Vetterling, W.T. "Numerical recipes: The art of scientific computing" Cambridge University Press, Cambridge, **1986**, Cap.14
37. Durval, C. "Inorganic Thermogravimetric Analysis" 2^{ed}. Elsevier Publis. Co. **1963**, 188, 218, 317, 360, 666
38. Cordes, M.M.; Walter, J.L. "Infrared and Raman studies of heterocyclic compounds-II Infrared spectra and normal vibrations of benzimidazole and bis-(benzimidazolato)-metal complexes" *Spectrochim. Acta Part A* **1968**, 24A, 1421-1435
39. Topacli, A.; Bayari, S. "Normal coordinate analysis of 4-aminopyridine. Effect of substituent on pyridine ring in metal complexes of 4-substituted pyridines" *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, 57, 1385-1391
40. Xingguo, C.; Zou Li; Zhang Xuan. "The intercalation of 4-aminopyridine into layered FePS_3 ". *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* **2003**, 46, 105-110

41. Bekiari V.; Ferrer M.-L.; Lianos, P. "Time-resolved fluorescence quenching studies in nanocomposite materials made of silica and cetyltrimethylammoniumbromide" *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9085-9089
42. Lianos, P. "Study of solid transparent nanocomposite organic/inorganic matrices and thin films by time-resolved fluorescence techniques" *J. Fluorescence* **2002**, *12*, 303-310
43. Ferrer, M.; Lianos, P. "Study of silica-surfactant composite films with fluorescent probes" *Langmuir* **1996**, *12*, 5620-5624
44. Bekiari, V.; Lianos, P. "Photophysical studies in AOT films deposited on fused silica slides" *J. Coll. Interface Sci.* **1996**, *183*, 552- 558
45. Stathatos, E.; Lianos, P.; Krontiras C. "Dye-sensitized photoelectrochemical cell using a nanocomposite SiO₂/poly(ethylene glycol) thin film as electrolyte support. Characterization by time-resolved luminescence and conductivity measurements" *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3486-3492
46. Lianos, P. "Use of time-resolved fluorescence analysis to assess molecular mobility and ionic conductivity in nanocomposite organic-inorganic gels" *J. Fluorescence* **2004**, *14*, 11-15
47. Lakowicz, J.R.; "Principles of fluorescence spectroscopy". Plenum Press, New York, **1983**
48. Lianos P. comunicação pessoal.
49. Mei, M.M.; Stewart R.; "The mechanisms of permanganate oxidation. VIII. Substituted benzylamines" *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1974 -1979
50. Hull, L.A.; Davis, G.T.; Rosenblatt, D.H.; Williams, H.K.R.; Weglein, R.C. "Oxidations of amines. III. Duality of mechanism in the reaction of amines with chlorine dioxide". *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1163- 1170
51. Kavarnos, G.J.; Turro, N.J. "Photosensitization by reversible electron transfer: Theories, experimental evidence, and examples" *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401-449