**ESTUDOS ESPECTROQUÍMICOS DO ÍON UO_2^{2+}
COORDENADO NO ACETATO DE URANILA
 $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

**SPECTROCHEMICAL STUDIES OF THE ION
 UO_2^{2+} COORDINATED IN THE URANYL ACETATE
 $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

LIMA, Francisco José Santos^{1*}; COSTA, Luiz Henrique Medeiros da²;
SILVA, Ademir Oliveira da³

^{1,2,3}Universidade Federal do Rio Grande do Norte Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Av. Senador Salgado Filho s/n, Campus Universitário – CEP 59072-970
(Fone: +55 84

^{*}Autor correspondente
e-mail: limafjs@yahoo.com

Received 01 June 2014; received in revised form 27 June 2014; accepted 29 June 2014

RESUMO

O cátion complexo uranil UO_2^{2+} , é um íon molecular conhecidamente estável. Possui uma geometria linear $\text{O}=\text{U}=\text{O}$, com ligações U-O curtas da ordem de 1,75 Å. Estudos voltados para a funcionalização deste íon pela inserção de ligantes adequados têm sido bastante discutidos na literatura. Neste trabalho estudamos as transições na região do uv-visível do íon uranil coordenado ao contra-cátion acetato, derivado químico do ácido acético, no composto de estequiometria $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conhecido como acetato de uranila. Para isso foram observadas suas transições, calculada e comparada à força do oscilador pelos métodos da Gaussiana e Simpson. Parâmetros ópticos de ligação tais como efeito nefelauxético ($1 - \beta$), fator de covalência $b^{1/2}$, e parâmetro de Sinha δ , também foram avaliados. Nosso propósito é disponibilizar dados deste sistema químico, para pesquisas posteriores envolvendo este íon em sistemas complexos obtidos pelo nosso grupo e grupos de pesquisas em geral.

Palavras-chave: *uranil, acetato de uranila, força do oscilador*

ABSTRACT

The cation complex uranyl UO_2^{2+} , is an molecular ion very stable. It possesses a linear geometry $\text{O}=\text{U}=\text{O}$, with connections U-O short of the order of 1,75 Å. Studies returned for to the fictionalization of this ion, for the insert of appropriate ligands it has been enough discussed in the literature. In this work we studied the transitions in the area of the uv-visible of the ion uranyl coordinated to the against-cation acetate, derived chemist of the acetic acid, in the compound $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, known as uranyl acetate. For that your transitions were observed, calculated and compared by force of the oscillator by the Gaussian and Simpson methods. Optical parameters of connection such an as effect nephelauxetic ($1 - \beta$), covalence factor $b^{1/2}$, and Sinha parameter, they were also appraised. Our purpose is allow information of this chemical system, for subsequent researches involving this ion in complex systems obtained in general by our group and groups of researches.

Keywords: *uranyl, uranyl acetate, oscillator strength*

INTRODUÇÃO

Estudos sobre o íon uranil, uranilo ou uranila UO_2^{2+} , tem sido realizado por diversos autores e, tem nos chamado a atenção, pelas criteriosas revisões realizadas por alguns pesquisadores na literatura especializada, que chamam a atenção, no sentido de demandar esforços, para funcionalizar seletivamente esta espécie, excepcionalmente estável, do ponto de vista cinético e termodinâmico, através de ligantes estratégicos, sob a luz de um ponto de vista de arquitetura e engenharia molecular, com propósitos claros de aplicação em ciência básica e aplicada e em materiais eletrônicos e dispositivos fotônicos de tecnologia primaz.

1.1 Urânio, Estados de Oxidação, propriedades e Compostos Mais Comuns:

O urânio, é representado pelo símbolo ${}_{92}\text{U}$, está localizado na tabela periódica na série dos actínídeos, sendo o quarto elemento químico desta série. Possui massa atômica 238,028 g/mol e número atômico igual a 92 (92 prótons e 92 nêutrons), respectivamente. À temperatura ambiente 25°C encontra-se no estado sólido. Esse elemento é um metal de cor branco-níquel, maleável e dúctil (menos que o aço). (MEINRATH, 1998). É um elemento radioativo (seus compostos também o são), sendo um emissor α , de baixa energia e pouca penetração. Assim sua atividade radioativa não é perigosa, desde que respeitada uma exposição de pouca proximidade (evitar contato direto com pele ou ingestão) e principalmente pouco prolongada (COTTON, WILKINSON, 1988).

A principal ocorrência do urânio na natureza é na forma de uraninita ou pechblenda, assim chamado quando apresenta uma forma mais brilhante. É encontrado também na autunita (fosfato de urânio e cálcio hidratado), na carnotita (uranovanadato de potássio e sódio), na torbenita (fosfato de urânio e cobre hidratado) e, por fim, na zeunerita (arseniato de cobre e urânio hidratado) (SANTOS, 2004). Sua configuração no estado fundamental é ${}_{92}\text{U} [\text{Rn}]5f^36d^17s^2$ (McGLYNN, SMITH, 1961) e pode ser encontrado em quatro estados de oxidação, tais como: +III, +IV, +V, +VI, sendo os estados de +IV e +VI de maior importância, apresentando

as cores: verde e amarela, respectivamente (MARCZENKO, 1986).

1.2 Propriedades Químicas e Espectrais do UO_2^{2+} :

O íon uranilo ou uranil, encontrado na química em solução aquosa de urânio, pode ser um produto intermediário da hidrólise, sendo bastante estável (LEUNG *et al*, 1999).

Em 1833, Brewster observou que, tanto os sais cristalinos quanto vidros contendo uranilo, apresentavam uma forte luminescência amarela-esverdeada, denotando uma propriedade intrínseca do íon (SKIBSTED, BJERRUM, 1974^a; 1974^b).

Possui uma estrutura cristalina linear com curtas distâncias de ligação U-O de 1,7 Å e 1,8 Å (ALCOCK, ESPERÀS, 1977). A espécie linear é extraordinariamente estável tanto termodinamicamente quanto cineticamente (DENNING, 1982; GORDON, TAUBE, 1961).

Segundo FORTIER e HAYTON, o íon uranil UO_2^{2+} é uma espécie molecular bastante estável, possui uma geometria linear $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ e ligações U-O curtas. Os dois ligantes oxo são praticamente inertes a troca e resistentes a funcionalização. Entretanto um crescimento substancial da literatura sugere que essas afirmativas, embora não sejam negadas, necessitam de reavaliações. Em seu artigo os autores resumem a química dos dois ligantes oxo do íon uranil estudados (FORTIER, HAYTON, 2010).

Os estudos espectroscópicos sobre esse íon foram inicialmente investigados por Brewster, em meados do século XIX. O principal foco desse estudo era determinar sua estrutura molecular e as interações entre o íon e seus ligantes (GIBELLI, 2010).

Há doze elétrons envolvidos na ligação entre os átomos de oxigênio e o urânio no íon uranil em seus compostos. Seis provenientes do urânio, quatro dos oxigênios (dois de cada um) e mais dois para estabilizar a dupla carga positiva do íon +2. O preenchimento desses elétrons nos orbitais moleculares, origina pelo princípio de Pauli para o estado fundamental, a configuração eletrônica $(1\sigma_u^+)^2 (1\sigma_g^+)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$ e estabelece o estado fundamental singlete totalmente

simétrico $^1\Sigma_g^+$ (McGLYNN, SMITH, 1961).

Eq. 03

1.3 Cálculo da Força do Oscilador:

A força do oscilador tem como propósito avaliar a intensidade de uma transição, ao comparar a probabilidade de uma transição experimental em relação à probabilidade de uma transição teórica, e é realizada a partir do espectro de absorção da amostra em solução ou no estado sólido (DRAGO, 1965; FIGGIS, 1966; LIMA *et al.*, 1996).

A força do oscilador pode ser calculada através de forma aproximada, pela expressão abaixo; segundo DRAGO, 1965,

$$f = 4,6 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq. 01})$$

e segundo FIGGS, 1966,

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{Eq. 02})$$

A diferença no valor da constante se deve a aproximações realizadas por cada autor, para compensar a perda inevitável de exatidão na estimativa da área sob a curva de absorção experimental, usando o método de aproximação de uma curva gaussiana, em relação ao valor verdadeiro.

O cálculo da área sob a banda de absorção pode ser realizado pela aproximação da gaussiana para um pico simétrico, e pode ser calculada pelo produto da maior intensidade da banda e a interceptação do comprimento inicial e final da metade da maior intensidade no eixo do comprimento de onda (meia-banda), $\epsilon_{\max} \cdot \Delta 1/\lambda$ (FIGGIS, 1966; DRAGO, 1965), sendo um método gráfico interpolativo.

Para uma transição que apresenta uma banda com pico não simétrico, recomenda-se o cálculo da área sob a banda de absorção, pela Regra de Simpson (LIDE, 1992), usada no cálculo mais preciso de áreas irregulares (LIMA, *et al.* 1966) e referências internas, e assim a força do oscilador é calculada através da equação,

$$P_{ok} = 4,319 \times 10^{-9} \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \cdot \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

onde η é o índice de refração da amostra, e é adicionado este termo, para corrigir efeitos de refração, quando a radiação atravessa a amostra. A integral é a área sob a banda de absorção, também conhecido como coeficiente de absorvividade integrado. Em nosso trabalho avaliamos a partir das três expressões e comentamos os seus resultados.

1.4 Parâmetro Nefelauxético β :

Está relacionado ao deslocamento de bandas no espectro eletrônico de absorção para comprimentos de onda maiores em relação ao íon livre e usado como avaliação do caráter covalente e iônico das ligações. Também mensura o efeito do campo ligante, nos estados de energia da espécie central. Na maioria das situações pode-se relacionar com o íon aquoso, tomado como padrão, ou o íon no estado sólido, devido ao não conhecimento real de dados confiáveis para o íon livre (YATSIMIRSKI e DAVIDENKO, 1979). O parâmetro é obtido pela relação entre a energia (ou número de onda) da transição experimental e relacionada com uma transição atribuída ao íon aquoso na literatura (padrão), ou obtido acuradamente em laboratório, para estudos em solução, e calculado como:

$$\beta = \frac{\bar{\nu}_{\text{composto}}}{\bar{\nu}_{\text{ion-aquo}}} \quad (\text{Eq. 04})$$

O efeito nefelauxético é calculado a partir do parâmetro nefelauxético e avalia-se por $1 - \beta$. Para ligações iônicas este efeito é pequeno, e aumenta à medida que o caráter covalente se torna relevante (YATSIMIRSKI e DAVIDENKO, 1979).

1.5 Parâmetro de Sinha δ :

Expressa o caráter covalente da ligação entre o metal e os ligantes (SINHA, 1982), definido a partir do efeito nefelauxético ($1 - \beta$), pela expressão.

$$\delta = \frac{1 - \beta}{\beta} \cdot 100 \% \quad (\text{Eq. 05})$$

Considera-se valores de $\delta > 1,5$ significativos para ligações com caráter covalente forte e valores de $\delta < 1,5$ irrelevantes para uma contribuição efetiva do efeito covalente na contribuição para o caráter eletrostático na teoria do campo cristalino (SINHA, 1982).

1.6 Fator de Covalência $b^{1/2}$:

Avalia a quantidade de mistura ou sobreposição dos orbitais dos ligantes, na participação da ligação química com o metal, indicando de certa forma a extensão do efeito covalente médio nestas interações (HENRIE e CHOPIN, 1968), sendo calculado através da equação:

$$b^{1/2} = \left[\frac{1}{2}(1 - \beta) \right]^{1/2} \quad \text{Eq 06}$$

A compreensão da extensão deste parâmetro pode ser interpretada pela expressão que justifica sua origem, fundamentada na participação das funções de onda do metal e do ligante para a formação da ligação química descrita pela equação abaixo.

$$\langle \phi_{4f} | = (1-b)^{1/2} \psi_{4f} - b^{1/2} \langle \phi_{Ligs} |. \quad (\text{Eq. 07})$$

EXPERIMENTAL:

Foram preparadas soluções aquosas do composto $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK), de concentrações no intervalo de 1×10^{-3} a 2×10^{-1} mol/L, e registradas as varreduras espectrais na região uv-visível. Os espectros estão mostrados nas Figuras 01-04 e para a visualização dos espectros, fizemos uma varredura no intervalo de comprimento de onda de 200 a 750 nm. Para isso usamos um equipamento UV-VIS Spectrophotometer SHIMADZU 1650PC, duplo-feixe de precisão de absorvância de $\pm 0,004$ e precisão de comprimento de onda de $\pm 0,3$ nm, que permite varreduras de 190 – 1100 nm. A temperatura registrada do experimento foi de 22 °C. Dentre as duas bandas de transições observadas, apenas uma foi selecionada, já que apenas uma delas se encontra bem resolvida. A outra não é completa, pois o equipamento não resolve abaixo de 190 nm, donde ocorreria sua complementação, conforme podemos visualizar nas Figuras 01 e 02. Nas Figuras 03 e 04

encontra-se a banda bem resolvida, que corresponde às transições estudadas. A partir do espectro destas últimas, calculamos a área sob a banda de absorção, os baricentros do número de onda, do comprimento de onda, da frequência e a força do oscilador pelo método da Gaussiana e através do programa SIMP2-FOS, que usa a Regra de Simpson para o cálculo de áreas irregulares, para compararmos seus valores. O índice de refração obtido para a solução foi $n = 1,3315$. A região da banda pesquisada mostrada nas Figuras 03 e 04, foi atribuída a duas transições, segundo McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961): A primeira, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$) que ocorre próximo a 453,5 nm; (22050 cm^{-1}) e a segunda, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$) 414,5 nm; (24125 cm^{-1}). Uma terceira transição observada pelos mesmos pesquisadores, que seria a transição $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{3u}$ (ou $^3\Pi_{3u}$) 370,4 nm; (27000 cm^{-1}), não foi observada no experimento, provavelmente devido ao efeito do íon acetato que é coordenante, e pode deslocar esta transição para uma região diferente ou ocorrer sobreposição por outras bandas mais intensas, que é o que ocorre para esse sistema. As transições que foram atribuídas empiricamente são as que ocorrem mais próximas dos valores teóricos, citadas em artigos da literatura, segundo McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961). Na Figura 05, está mostrado o diagrama de energia comparativo do nitrato de uranila $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ segundo McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961), e do acetato de uranila $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, estudado neste trabalho. Na Tabela 01 estão mostrados os dados espectrais da varredura espectral e o índice de refração das soluções aquosas de $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK), em suas respectivas concentrações. Na Tabela 02 estão mostradas as medidas experimentais das propriedades eletroquímicas da solução de concentração $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L e o tipo de eletrólito do sistema. Na Tabela 03, estão mostradas comparações entre as transições atribuídas na literatura por McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961) para o espectro do nitrato de uranila hexahidratado em solução aquosa, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e também as atribuições experimentais deste trabalho, para o espectro de absorção do acetato de uranila dihidratado em solução aquosa. Na Tabela 04

encontra-se os cálculos do coeficiente de absorção integrado e a força do oscilador, realizados pelo Método de Aproximação Pela Gaussiana, MAPG (método gráfico), segundo descrito por DRAGO (DRAGO, 1965) e FIGGS (FIGGS, 1966), e o Método de Simpson, pelo uso do programa SIMP2FOS, segundo LIMA (LIMA, *et al.*, 1996) (integração de áreas irregulares através de software computacional) para comparação. Nas Tabelas 05 e 06 estão relacionados os parâmetros ópticos de ligação para análise individual e comparações posteriores com outros trabalhos advindos deste.

DISCUSSÕES

Inicialmente foi realizada a varredura espectral do acetato de uranila dihidratado $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de concentração $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L, entre 200–760 nm, com o propósito de identificar as transições mais importantes neste composto, passíveis de estudos, conforme mostrado na Figura 01. Percebe-se que há uma transição de transferência de carga muito intensa, que se inicia em 300 nm e ultrapassa o limite de detecção do equipamento e estoura abaixo desse comprimento de onda, que no momento não nos interessa investigar, pois o equipamento não realiza medições abaixo de 200 nm, onde a transição se completaria. Porém percebe-se que há uma transição de menor intensidade que ocorre em torno de 350–450 nm. Para isso, foi registrado o segundo espectro de concentração dez vezes maior $1,00 \times 10^{-2}$ mol/L, para observar melhor a transição identificada na análise anterior, mostrado na Figura 02. Neste espectro percebemos que há transições consecutivas secundárias, próximas a transição de interesse, indicadas pelas presenças de ombros, e que apontam para um melhoramento na resolução, à medida que aumentamos a concentração do composto. Em seguida realizamos o registro do terceiro espectro, mostrado na Figura 03, de concentração $1,99 \times 10^{-1}$ mol/L, para que a transição de interesse pudesse ser resolvida com melhor precisão, e daí, nos permitir análises qualitativas e quantitativas confiáveis. Na Figura 04 temos o mesmo espectro, apenas com escalas gráficas redimensionadas para melhor visualização. Na Figura 05 tem-se uma excelente comparação quantitativa das energias associadas aos nitratos de uranila no trabalho de

McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961) e ao acetato de uranila estudados aqui. É perfeitamente possível observar que a terceira transição não aparece resolvida nos espectros do acetato de uranila mostrado nas Figuras 03 e 04, e na Figura 05, observa-se a distância de energia que separam a primeira transição 22050 cm^{-1} (453,5 nm), da segunda 24125 cm^{-1} (414,5 nm), e da terceira 27000 cm^{-1} (370,4 nm). Baseado neste diagrama, foram atribuídas as transições para o sistema químico $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, estudado neste trabalho, e observamos um pequeno desdobramento na segunda transição, atribuída a quebra de degenerescência dos níveis de energia, semelhante ao que ocorre no abaixamento de simetria octaédrica O_h , em relação ao $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, para uma simetria mais baixa, para o $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Na Tabela 03 observamos a comparação entre as transições estudadas para o $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961) e os resultados observados para o composto $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deste trabalho. As transições da literatura se referem às transições do urânio no íon $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, e por isso os autores assumem que em solução tem-se as espécies $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$, certamente por se tratar de um soluto considerado eletrólito do tipo 1:2. Esta atribuição pôde ser confirmada neste trabalho, através dos estudos de JEZOWSKA-TREZBIATOVSKA e CHMIELOWSKA (JEZOWSKA-TREZBIATOVSKA, B. and CHMIELOWSKA, M, 1961), onde obtiveram medidas de condutância molar da ordem de $268,9 \text{ S cm}^2/\text{mol}$ para uma concentração de $1,021 \times 10^{-3}$ mol/L a 25°C , o que confirma um tipo de eletrólito 1:2. No sistema estudado neste trabalho, trata-se de um soluto considerado não-eletrólito, de condutância molar $61,24 \text{ S cm}^2/\text{mol}$, em condições análogas (ver Tabela 02), dados confirmados também pelo trabalho de KHAIRY e col. (KHAIRY, E. M. *et al.*, 1969). Portanto as transições do acetato de uranilo em solução são relativas ao sistema químico $[\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_{(\text{aq})}$, na qual as transições são “ligeiramente” deslocadas e modificadas, devido as mudanças químicas na força do campo ligante, experimentada pelos diferentes ambientes estereoquímicos ao redor do íon UO_2^{2+} , tanto pela natureza dos íons

ligantes (contra-cátions), como pela natureza das ligações e geometrias, tendo no caso de nosso sistema, os íons acetatos interagindo com o urânio de forma mais covalente ao invés da natureza mais iônica, como ocorre com os íons nitratos, no composto estudado por McGLYNN (McGLYNN e SMITH, 1961). Segundo a literatura, três foram às transições atribuídas na faixa de comprimentos de onda da banda estudada; (1) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$) em 453,5 nm, (2) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$) em 414,5 e (3) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{3u}$ (ou $^3\Pi_{3u}$) em 370,4. Estas transições foram possíveis de serem atribuídas, devido à deconvolução realizada (decomposição teórica de uma banda experimental composta). Dentre as três neste trabalho, só foi possível empiricamente observar as duas primeiras, já que a terceira transição ocorre sobreposta pela segunda banda vizinha e de maior intensidade ou sobreposta pela banda de transferência de carga de alta intensidade, que ocorre numa região de maior energia (abaixo de 380 nm), impossibilitando sua resolução experimental. Tais ocorrências se deve aos efeitos do campo ligante distintos sobre o íon molecular UO_2^{2+} . Os nitratos estão ligados ionicamente pela segunda esfera de coordenação, de caráter covalente baixo e, portanto com caráter iônico mais relevante, e os acetatos, ligados covalentemente pela primeira esfera de coordenação, com caráter covalente mais pronunciado. Para isso, verificamos que a força do oscilador é comparável as transições moleculares para elementos de transição d que ocorre entre 10^{-4} a 10^{-2} e elementos de transição f, que ocorre na faixa de 10^{-8} a 10^{-5} , situando-se exatamente na faixa entre o limite superior dos lantanídeos e no limite inferior dos elementos de transição d. Esta justificativa pode ser fundamentada a partir dos orbitais usados nas ligações para os actinídeos, que envolvem uma maior contribuição covalente na ligação. No caso do elemento urânio, temos a configuração $[_{86}Rn]5f^36d^17s^2$ e no íon U^{6+} , temos maiores interações repulsivas com os orbitais de fronteira $6s^26p^6$. Desta forma os orbitais 5f, 6d e 7s, estão aptos a receber elétrons favorecendo ligações com caráter covalente considerável, o que permite maiores valores esperados que os elementos lantanídeos, que apresentam maior caráter iônico em suas ligações no estado de oxidação mais comum Ln^{+3} , sendo os lantanídeos possuidores de configuração Ln^0

$[_{54}Xe]4f^{n-1}5d^06s^2$ ou $[_{54}Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$, em ordem de energia. Ao perder 3 elétrons das funções $4f^16s^2$ ou $5d^16s^2$ e assumirem as configurações $[_{54}Xe]4f^{n-1}5d^06s^0$ ou $[_{54}Xe]4f^{n-1}5d^06s^0$ respectivamente, os orbitais mais externos $5s^25p^6$ em distância do núcleo, protegem os orbitais 4f que se encontram mais internos, e as ligações lantanídeo-ligante são realizadas à distância, apresentando fraco caráter covalente e por isso, mais iônicas. No urânio, entretanto, as interações coulômbicas (iônicas) são menores, porém não totalmente desprezíveis, devido à carga elevada do íon U^{6+} , e por isso seus valores serem de natureza intermediária entre elementos lantanídeos (caráter iônico relevante) e elementos de transição d (caráter covalente relevante). Geralmente essas influências são observadas nos deslocamentos do comprimento de onda nas transições, e as intensidades das transições refletem mais o tipo de mecanismo de transferência de elétrons. Porém pelo fato da força do oscilador abranger os dois efeitos simultaneamente, pode-se também justificar os efeitos do campo ligante observando sua magnitude. Em relação aos métodos usados, dispostos na Tabela 04, percebe-se que o método da Gaussiana é menos preciso que o método de Simpson, que é próprio para áreas sob curvas irregulares, reveladas nos espectros moleculares de absorção ou emissão. O método da Gaussiana segue uma distribuição normal e simétrica para uma transição “idealizada”. Porém a comparação é útil para se ter uma avaliação prévia e do quanto se afasta do cálculo realizado pelo método de Simpson, considerado mais preciso e recomendado por diversos trabalhos. Também há pequenas diferenças em relação à equação proposta por DRAGO (equação 01) (DRAGO, 1965) e FIGGS (equação 02) (FIGGS, 1966). A diferença consiste no valor da constante que precede a avaliação da área sob a curva de absorção, numa tentativa de corrigir o erro avaliado pela gaussiana. Também observamos que o valor da constante na equação de FIGGS (equação 02) é mais precisa com a substituição das constantes fundamentais confirmadas no trabalho de LIMA (LIMA *et al*, 1996) e portanto converge mais no sentido do valor mais preciso, considerado o calculado pelo método de Simpson. Na Tabela 05 se encontram os cálculos para o parâmetro nefelauxético, baricentros da transição e respectivas

correspondências em comprimento de onda e frequências, que originaram os dados mostrados na Tabela 06, que correspondem ao efeito nefelauxético, fator de covalência e parâmetro de Sinha.

Considerando os parâmetros ópticos de ligação obtidos, percebemos que o efeito nefelauxético, o fator de covalência e o parâmetro de Sinha sofrem alterações, dependendo do método escolhido. Alguns autores consideram o pico da transição, como o representante adequado para as avaliações dos efeitos do campo ligante à natureza da ligação (JORGENSEN, 1962; FIGGIS, 1966; DRAGO, 1965; YATSIMIRSKI e DAVIDENKO, 1979). Outros preferem admitir também que o baricentro seja mais representativo por levar em consideração a dinâmica da transição, envolvendo as intensidades e os deslocamentos de comprimentos de onda e energia simultaneamente (YATSIMIRSKI e DAVIDENKO, 1979; SINHA, 1982; HENRIE e CHOPIN, 1968). Na Tabela 06, estão mostrados os cálculos, em que fizemos as duas considerações, para que visualizássemos suas implicações. Os cálculos para os picos das transições (1) e (2) (Tabela 05 e 06), são relativos às transições localizadas, identificadas pelo pico de maior intensidade, segundo o recomendado pelo primeiro método. Já no cálculo mencionado, considerando o baricentro da transição, foi considerado o método teórico dos termos de Millikan e/ou Bethe, pela multiplicidade (baricentro da transição ⁽³⁾), tal como descritos nos trabalhos de MASSABINI, NASCIMENTO e ZINNER (MASSABINI, 1976; NASCIMENTO, 1977; ZINNER, 1989) e o mesmo método, adaptando-se para este trabalho, uma contribuição teórico-experimental (baricentro da transição ⁽⁴⁾), considerando a aproximação das intensidades das transições como peso. Verificamos que as avaliações da natureza da ligação, obtidas pelo pico máximo em relação aos obtidos pelo baricentro, são mais compatíveis com o comportamento esperado para o experimento. Entretanto, os resultados convergem para que o acetato de uranila seja bem mais covalente que o nitrato de uranila, que foram comparados com este trabalho. Esta mesma conclusão foi observada também pelas medidas de condutância mencionada neste trabalho e as afirmativas dos autores McGLYNN

e SMITH, ao citar o íon $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$ (McGLYNN e SMITH, 1961). Entre os dois métodos pelos baricentros (Tabela 05), o segundo método (baricentro da transição ⁽⁴⁾), converge para o resultado considerado mais coerente, uma vez que leva em consideração a contribuição dos picos de máxima absorção para ponderar o baricentro pela simulação da simetria real do íon $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$, pelo espectro (Tabela 06). No entanto este método precisa ser melhorado para viabilizar medidas mais confiáveis. Portanto, concluímos que o método de avaliação para os parâmetros ópticos de ligação, pelo pico de máxima intensidade, retratou mais coerentemente a contribuição covalente mais pronunciada, nas ligações entre o íon acetato e o íon UO_2^{2+} , no sistema estudado neste trabalho e o método misto (baricentro da transição ⁽⁴⁾), é um método bastante promissor, que precisa ser desenvolvido.

CONCLUSÕES

Observou-se a partir das análises realizadas, que o íon acetato no composto $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$, se encontra coordenado ao íon UO_2^{2+} (não-eletrólito), bem como as duas moléculas de água, na solução aquosa, o que causa modificações nas transições atribuídas neste trabalho em relação às relatadas na literatura para o nitrato de uranila $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, avaliado por McGLYNN e SMITH (McGLYNN e SMITH, 1961), considerado um eletrólito 1:2. Tais modificações claramente se devem aos efeitos do campo ligante em torno do íon uranila, experimentado por ambientes químicos diferentes. As magnitudes calculadas para a força do oscilador, avaliada pelos métodos descritos, são concordantes entre si, porém o método de Simpson é o mais preciso, mostrando uma magnitude de $4,416 \times 10^{-5}$, que é atribuída a uma transição típica para elementos de transição f, especificamente compostos moleculares contendo actínídeos, que variam entre as maiores intensidade para compostos que contêm lantanídeos (10^{-8} - 10^{-5}) e as mais baixas intensidades relativas aos compostos que contêm elementos de transição d (10^{-4} – 10^{-2}). Estes mecanismos envolvem transições moleculares proibidas por spin e permitidas por Laporte (10^{-5} – 10^{-4}), e também permitidas por dipolo magnético (10^{-5}). Em relação aos parâmetros ópticos de ligação, todos revelaram

que no acetato de uranila, as ligações são bem mais covalentes do que no nitrato de uranila, onde obtivemos valores de δ (mais confiáveis) de 3,50 % e 3,64 %, para as duas transições atribuídas, relativas ao parâmetro de Sinha.

Estes estudos permitirão posteriores comparações com sistemas químicos complexos, sintetizados a partir do acetato de uranila como compostos de partida, pela modificação de ligantes específicos na esfera de coordenação, bem como o desenvolvimento de estudos para quantificação do baricentro da transição, pela simulação real da simetria pelo espectro.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao PIBIT / PPPg / UFRN / CNPq, pelo apoio financeiro à COSTA, L. H. M., (bolsita PIBIT) e aos incentivos à pesquisa em química fundamental e aplicada.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ALCOCK, N.W. e ESPERÂS, S. - Crystal And Molecular Structure Of Uranyl Perchlorate Heptahydrate. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1977**, 893-896.
- 2) COTTON, F. A. AND WILKINSON, F. R. S. - Advanced Inorganic chemistry. A comprehensive text. **1988**- 5a Ed., Ch.20, 955-79 (Ln) e Ch. 21, 980-1017 (An), wiley-Interscience Publication, New York.
- 3) DENNING, R.G. - Electronic Structure And Bonding In Actinyl Ions - Struct Bond, **1992**, 79, 215-276,.
- 4) DRAGO, R. S.- Physical Methods in Inorganic Chemistry, **1965**- Vau Nostrand Reinhold Company, printed Holland,
- 5) FIGGIS, B. N. - Introduction To Ligand Fields, **1966** Interscience Publishers, New York, Copyright b y John Wiley & Sons, Inc.
- 6) FORTIER, S. and HAYTON, T. W. - Oxo Ligand Functionalization In The Uranyl Ion (UO_2)²⁺ - Coordination Chemistry Review, **2010**, 254, 197-214
- 7) GIBELLI, E. B., - Preparação E Caracterização De Dispositivos Eletroluminescentes De Complexos β -Dicetonados de Íons Tb^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3} Com Ligantes Macrocíclicos e Filmes de UO_2^{+2} - Dissertação (Mestrado), - Instituto de Química - Universidade de São Paulo, **2010**, São Paulo.
- 8) GORDON, G E TAUBE, H. - The Uranium (V) Catalized Exchange Reaction Between Uranyl And Water In Perchloric Acid Solution, J. Inorg. Nucl. Chem., **1961**, 19, 189.
- 9) HENRIE, D. E. and CHOPIN, G. R. - Environmental Effects on f-f Transitions II - Hypersensitive in Some Complexes of Trivalent Neodymium - J. Chem. Phys., **1968**, 49, 477-81.
- 10) JEZOWSKA-TREZBIATOVSKA, B. and CHMIELOWSKA, M. - The Behaviour and Structure of Uranyl Nitrate in Organic Solvents I, J. Inorg. Nucl. Chem., **1961**, 20, 106-111.
- 11) JORGENSEN, C. K. - The Nephelauxetic Series- Progr. Inorg. Chem., **1962**, 4, 73-124.
- 12) KHAIRY, E. M.; MAHGOUB. E. S.; MOSAAD, A. I., - J. Electroanal. Chem. **1969**, 23, 115-126
- 13) LEUNG, A.F. HAYASHIBARA., L. e SPADARO, J. - Fluorescence Properties Of Uranyl Nitrates.- J. Phys. Chem. Sol. **1999**, 50, 299-304,.
- 14) LIDE, D. R. - Handbook Of Chemistry and Physics, **1992**, 72ND Edition CRC Press, Boston, printed in USA.
- 15) LIMA, F. J. S., BRITO, H. F., SILVA, A. G. SILVA, A. O. BRAGA, C. C. M, LIMA, A. J. P., CARDOSO, M. C. C. - O Uso da Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais - Anais da Associação Brasileira de Química, **1996**, 45 (1), 31-35.
- 16) MARCZENKO, Z. - Separations And Spectrophotometric Determinations Of Elements - England, **1986**, Wiley & Sons.
- 17) MASSABINI, A. G., - Síntese e Propriedades Espectrais de Complexos de Fosfinóxidos com Lantanídeos - Tese de Doutorado, IQUSP, São Paulo, **1976**.
- 18) McGLYNN, S.P. and SMITH, J. K. - The Electronic Structure, Spectra and Magnetic

Properties Of Actinyl Ions. Part I. The Uranyl Ion, J. Mol. Spectroscopy, **1961**, 6, 164-187.

19) MEINRATH, G. - Aquatic Chemistry Of Uranium., Freiberg On-line Geoscience, **1998**, v.1.

20) NASCIMENTO, A. B. - Compostos de Adição Entre Percloratos dos Lantanídeos e Isoniazida (INH) – Tese de Doutorado, IQUSP, São Paulo, **1977**.

21) SANTOS, M. G. A., - Síntese E Caracterização De Compostos De Coordenação De Nitrato De Urânio Aminóxidos Aromáticos. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, **2004**.

22) SINHA, S. P. - Some Spectroscopic Aspects of the Lanthanides - An. Acad. Ciênc. do Estado de São Paulo, **1982**, 36, 1-71..

23) SKIBSTED, L. H; BJERRUM, J., - Studies On Gold Complexes, Robustness, Stability And

Acid Dissociation Of Tetramminegold(III) Ion - Act. Chem. Scand. S. A-Phys. Inorg. Chem. A, **1974^a**, 28, 740.

24) SKIBSTED, L. H; BJERRUM, J., - Studies On Gold Complexes 2. Equilibrium Between Gold(I) And Gold(III) Involving Gold, Diamminegold(I), And Tetramminegold(III).- Act. Chem. Scand. S. A - Phys. Inorg. Chem. A, **1974^b**, 28, 764.

25) YATSIMIRSKII, K. B. AND DAVIDENKO, N. K. - Absorption Spectra and Structure Of Lanthanide Coordination Compounds in Solution – Coord. Chem. Rev, **1979**, 27, 223-273

26) ZINNER, L. B.; BRITO, H. F.; VICENTINI, G. and NASCIMENTO, A. B., – Spectral Studies of Neodymium Complexes Containing Tetramethylurea (TMU) as Ligand – J. Less. Comm. Met., **1989**, 148, 267-72.

Figura 01 – Varredura para o espectro de absorção na região uv-visível completo do acetato de urânio em solução aquosa de concentração $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L.

Figura 02 – Varredura do espectro de absorção na região uv-visível completo do acetato de uranila em solução aquosa de concentração $1,00 \times 10^{-2}$ mol/L.

Figura 03 – Espectro de absorção na região uv-visível da banda de transições analisadas do acetato de uranila em solução aquosa de concentração $1,99 \times 10^{-1}$ mol/L, compreendida no intervalo de 370 a 760 nm.

Figura 04 – Espectro de absorção na região uv-visível da banda de transição analisada do acetato de uranila em solução aquosa de concentração $1,99 \times 10^{-1}$ mol/L, compreendida no intervalo de 380 a 535 nm (intervalo integrado 380-528 nm) – resolução ampliada.

Figura 05 – Diagrama de energia comparativa do nitrato de uranila $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (McGLYNN and SMITH, 1961), e do acetato de uranila $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$, estudados neste trabalho.

Tabela 01 – Dados espectrais da solução aquosa de $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)

Concentração mol/L	Índice de refração	Faixa da varredura (nm)
0,0010	1,3310	200-750
0,0100	não necessário só varredura	200 - 750
0,1990	1,3315	380 - 528

Tabela 02 – Propriedades eletroquímicas da solução aquosa de $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)

Condutância do Solvente (H_2O) ($\times 10^{-3}$) S	Condutância da Solução 1×10^{-3} mol/L ($\times 10^{-3}$) S	Condutância Molar ($\text{S cm}^2/\text{mol}$)	Tipo de eletrólito
12,64	74,58	61,24	não-eletrólito

K – constante da cela $0,98876 \text{ cm}^{-1}$

Tabela 03 – Transições obtidas da literatura (McGLYNN e SMITH, 1961) e atribuições experimentais para o espectro de absorção do íon $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. As transições experimentais se referem ao sal $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK) feitas para este trabalho, em solução aquosa.

Transição Teórica ^(a)	Comprimento de onda do pico máximo λ (nm) (deconvolução) ^(a)	Número de onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) ^(a)	Transição Experimental ^(b) (Atribuição)	
			λ (nm) [A]	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
1 - $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$)	453,5	22050	470,0 (ombro) [0,16492]	21276,6 (ombro)
2 - $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$)	414,5	24125	429,0 (pico max) [0,76074] 422,0 (ombro) [0,73779]	23310,0 (pico) 23696,7 (ombro)
3 - $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{3u}$ (ou $^3\Pi_{3u}$)	370,4	27000	sobreposta (200-370)	sobreposta (50000-27000)

^(a) – Dados da literatura (McGLYNN e SMITH, 1961)

^(b) – Este trabalho

[A] – Absorbância (adimensional)

Tabela 04 – Propriedades espectrais da solução aquosa de $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK), de concentração 0,1990 mol/L

Intervalo espectral (nm)	Coeficiente de Absorção Integrado ^(a) $\int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		Força do Oscilador ^(b) (adimensional)		
	Gaussiana	Simpson	DRAGO ($\times 10^{-5}$)	FIGGS ($\times 10^{-5}$)	SIMP2FOS ($\times 10^{-5}$)
380 - 528	2198,3	2416,924	5,082	4,772	4,416

^(a) - Usamos $\int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{\int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{lM}$, onde l é o caminho óptico e M a concentração molar.

^(b) Método usado para o cálculo da força do oscilador, equação 01 (DRAGO, 1965); equação 02 (FIGGS, 1966); equação 03 SIMP2FOS (programa) (LIMA, et al, 1996). DRAGO E FIGGS usam o método da Gaussiana. LIMA e col. usam o método de Simpson.

Tabela 05 – Propriedades espectrais da solução aquosa de $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK), de concentração 0,1990 mol/L

	Número de Onda $\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Parâmetro Nefelauxético β	Comprimento de Onda $\lambda \text{ (nm)}$	Frequência $\nu \text{ (hertz)}$ ($\times 10^{14}$)
Pico da transição ⁽¹⁾	23310,0	0,9662	429,0	6,988
Pico da transição ⁽²⁾	21276,6	0,9649	470,0	6,379
Baricentro da Transição ⁽³⁾	23263,35	1,0076	429,86	6,972
Baricentro da Transição ⁽⁴⁾	23263,35	0,9783	429,86	6,972

⁽¹⁾ Relativo ao pico da literatura 24125 cm^{-1} (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽²⁾ Relativo ao pico da literatura 22050 cm^{-1} (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽³⁾ Relativo ao baricentro teórico pelos pesos da multiplicidade = $(3 \times 22050,0 + 3 \times 24125,0)/6 = 23087,5 \text{ cm}^{-1}$, à partir dos dados de (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽⁴⁾ Relativo ao baricentro teórico-experimental pelas intensidades aproximadas dos picos = $(2 \times 22050,0 + 10 \times 24125,0)/12 = 23779,17 \text{ cm}^{-1}$, à partir dos dados de (McGLYNN e SMITH, 1961).

Tabela 06 – Propriedades espectrais da solução aquosa de $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK), de concentração 0,1990 mol/L

	Efeito Nefelauxético $1 - \beta$	Fator de Covalência $b^{1/2}$	Parâmetro de Sinha δ (%)
Pico da transição ⁽¹⁾	0,0338	0,130	3,50
Pico da transição ⁽²⁾	0,0351	0,132	3,64
Baricentro da Transição ⁽³⁾	-0,0076	-	-0,75
Baricentro da Transição ⁽⁴⁾	0,0217	0,104	2,22

⁽¹⁾ Relativo ao pico da literatura 24125 cm^{-1} (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽²⁾ Relativo ao pico da literatura 22050 cm^{-1} (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽³⁾ Relativo ao baricentro teórico pelos pesos da multiplicidade = $(3 \times 22050,0 + 3 \times 24125,0)/6 = 23087,5 \text{ cm}^{-1}$, à partir dos dados de (McGLYNN e SMITH, 1961).

⁽⁴⁾ Relativo ao baricentro teórico-experimental pelas intensidades aproximadas dos picos = $(2 \times 22050,0 + 10 \times 24125,0)/12 = 23779,17 \text{ cm}^{-1}$, à partir dos dados de (McGLYNN e SMITH, 1961).