

## A INTERAÇÃO ENTRE O ÍON URANILO E POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Miguel G. Neumann, Marcio J. Tiera

Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560 São Carlos - SP

Hugh D. Burrows, Sebastião J. Formosinho, Maria da Graça M. Miguel

Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra, Portugal

Pedro M. Saraiva

Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra, Portugal

Recebido em 28/6/91; cópia revisada em 23/8/91

The uranyl ion ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), through its spectral, photophysical and photochemical properties, can act as a structural probe in various systems. Its application to the study of water soluble polymers is considered here, and studies on the interaction with poly-(vinyl alcohol), PVA, and metallylsulfonate - vinyl acetate copolymers, MAS-VA, in aqueous solution are reported. In the former case, it is shown that the excited uranyl ion is quenched dynamically by neutral PVA in a process involving hydrogen atom transfer. With the anionic MAS-VA copolymers, quenching of the luminescence of the low concentrations of uranyl ion occurs predominantly via a static mechanism involving the complexation of the uranyl ion by  $-\text{SO}^-$  groups. At higher concentrations, dynamic quenching by aggregates may occur.

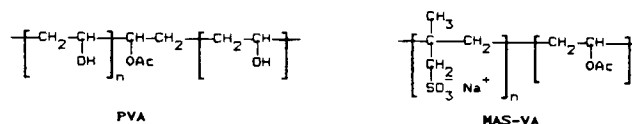
Keywords: uranyl ion, polymers, photochemistry

## INTRODUÇÃO

A utilização e importância dos polímeros hidrossolúveis se dá em vários campos, tanto aplicados como de ciência básica. Pode-se mencionar seus usos nas indústrias têxteis e de tintas e corantes, no processamento de alimentos, nas tecnologias de separação, em medicina, biotecnologia, etc.<sup>1</sup> Adicionalmente, da mesma forma que outros sistemas que formam soluções micro-heterogêneas, estes compostos podem agir como catalisadores para uma variedade de reações orgânicas e inorgânicas.<sup>2</sup>

Os polímeros hidrossolúveis podem ser classificados como neutros, aniônicos, catiônicos ou zwitteriônicos, além de divididos em homopolímeros ou copolímeros de vários tipos (ver Figura 1). Neste trabalho são estudados dois exemplos de copolímeros ao acaso: o poli(álcool vinílico) neutro, PVA, que é obtido por hidrólise de poli(acetato de vinila) e geralmente possui alguns grupos acetato remanescentes, e o copolímero aniônico metil-sulfonato - acetato de vinila, MAS-VA.

A luminescência do íon uranilo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) foi usada para determinar as conformações e interações destes copolímeros em soluções aquosas.



## Conformações dos polímeros em solução.

Em forma similar às soluções aquosas de substâncias anfífilas (como p.ex., detergentes), a conformação que estes polímeros assumem em solução aquosa depende do balanceamento entre as forças hidrofílicas (interações eletrostáticas entre grupos terminais, contra-íons e co-íons; ligações hidrogênio, etc) e as forças hidrofóbicas (forças de van der Waals e energias conformacionais). No entanto, devido ao comprimento das cadeias poliméricas, haverá restrições ao empacotamento e às livres torções das cadeias, resultando em efeitos de volume excluído.<sup>3</sup> As conformações e as características dos processos de agregação de detergentes em solução aquosa podem ser preditas, com boa aproximação, a partir de correlações simples entre propriedades estruturais das moléculas individuais, tais como comprimento das cadeias, volume e área dos grupos terminais, etc.<sup>4</sup> Por outro lado, devido às restrições impostas à livre torção das cadeias, o conhecimento das conformações adotadas por polímeros solúveis na água é muito mais limitado, estando-se ainda muito longe de poder prever estas propriedades com certa precisão. Nesse sentido, as informações experimentais das propriedades de soluções destes sistemas são importantes subsídios para a elaboração de modelos para essa finalidade.

## O íon uranilo como sonda estrutural

O íon uranilo possui características que tornam interessante seu uso como sonda sensível à conformação de vários sistemas em solução. Apresenta espectros de absorção e emissão estruturados na região uv-vis, e a absorção do estado excitado também está numa região acessível do espectro, como se pode observar para a espécie  $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  na Figura 2. A luminescência desta espécie não é suprimida pelo oxigênio<sup>5</sup> e pode ser observada facilmente com fluorímetros de rotina.

HOMOPOLÍMERO	
-A-A-A-A-	
COPOLÍMERO EM BLOCO	COPOLÍMERO ALTERNADO
-A-A-B-B-B-A-A-	-A-B-A-B-A-
COPOLÍMERO AO ACASO	
-B-A-A-A-B-B-A-B-A-	-A-A-A-A-A- B B

Figura 1. Classificação de polímeros e copolímeros.

Além disto, a estrutura vibracional dos espectros (associada ao estiramento simétrico U=O)<sup>6,7</sup> depende dos ligantes coordenados ao íon uranilo.<sup>8</sup> 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 sistema linear, ou quase linear, O=U=O (Figura 3). As distâncias de ligação U-O no íon uranilo são muito menores que as encontradas nos pares uranilo-água, confirmando o carácter de ligação múltipla no primeiro caso. Não obstante, o uranilo é um ácido relativamente duro com forte tendência a formar complexos com bases duras, envolvendo 4, 5 ou 6 ligantes no plano normal ao do íon uranilo.<sup>9</sup> Algumas estruturas representativas estão mostradas na Figura 3. As variações na simetria ao redor do íon central influenciam a intensidade e largura dos espectros de absorção e emissão, que podem ser interpretados em termos das geometrias locais de coordenação.

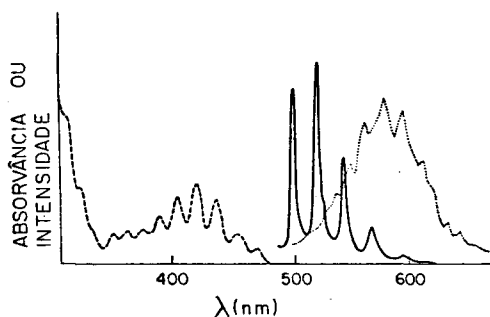


Figura 2. Espectros de absorção (---), emissão (—) e absorção do estado excitado (.....) de  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$  em solução aquosa.

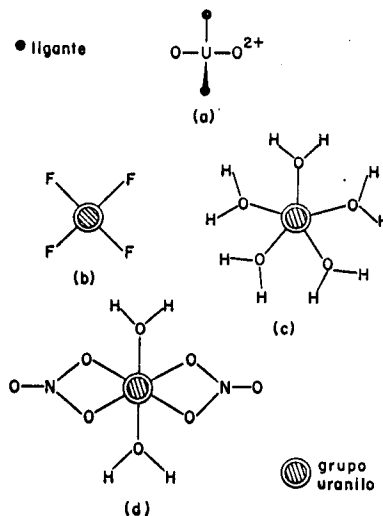
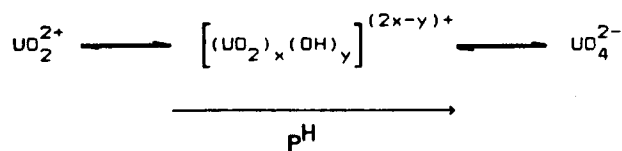


Figura 3. Estruturas do grupo uranilo (a); dos complexos  $[UO_2F_4]^{2-}$  (b);  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$  (c);  $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$  (d).

Por outro lado, o íon uranilo, tanto no estado fundamental



como no excitado, tem forte tendência a hidrolisar em solução aquosa,<sup>5,10</sup> formando espécies hidroxipurano oligoméricas. Isto modifica os espectros de absorção e de emissão e os rendimentos quânticos,<sup>10</sup> podendo-se usar estas propriedades

para testar os pH locais em sistemas micro-heterogêneos como indicador em um intervalo razoavelmente amplo de pH.

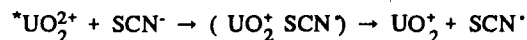
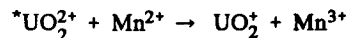
Os tempos de vida de luminescência de íon uranilo dependem fortemente de meio (ver Tabela I), sendo que em solução aquosa são muito menores que no estado sólido. Estes tempos de vida também são influenciados pela deuteração do solvente. Sendo assim, medidas dinâmicas podem fornecer informações do microambiente onde se localiza o íon uranilo. Embora em solução ácida o decaimento seja monoexponencial, o aumento do pH ou a adição de ligantes complexantes muda esse comportamento para multiexponencial, devido aos equilíbrios entre as diferentes espécies luminescentes.<sup>5,7</sup>

Tabela I. Tempos de vida de luminescência de uranilo em diferentes condições

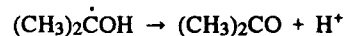
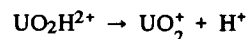
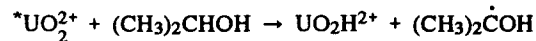
Espécie	Meio	$\tau(\mu s)$	Ref.
$[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$	sol. aquosa	1,25	13,24
$[UO_2(D_2O)_5]^{2+}$	sol. deuturada	2,49	24
$[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	cristais hexahidrato	75;605*	25
$[UO_2F_4]^{2-}$	$(NMe_4)_2[UO_2F_4]$ sólido	5000	26

\* Decaimento biexponencial

O íon uranilo apresenta alta reatividade fotoquímica, tanto em termos da excitação e emissão de complexos, como de reações bimoleculares das espécies excitadas.<sup>11,12</sup> Estas últimas são de maior interesse nas aplicações como sonda conformacional, compreendendo transferências de elétrons e de energia e abstração de átomos de hidrogênio.<sup>12</sup> O uranilo no estado excitado ( $^*UO_2^{2+}$ ) é um pobre doador de energia,<sup>5</sup> ao mesmo tempo que um forte oxidante ( $E^\circ = 2,6 \pm 0,1$  V).<sup>13</sup> Por isso, em geral, só serão consideradas reações deste último tipo, envolvendo transferência de elétrons ou abstração de átomos de hidrogênio. A transferência de elétrons foi comprovada por fotólise relâmpago do íon uranilo em presença de íons haleto<sup>13</sup> ou íons metálicos facilmente oxidáveis<sup>14</sup>.



As constantes de velocidade obtidas são função dos potenciais de redução destes íons, variando sobre várias ordens de grandeza até o valor correspondente ao limite difusional. A tendência do íon uranilo excitado em abstrair átomos de hidrogênio de substratos apropriados é bastante similar ao comportamento do tripleto da benzofenona.<sup>12</sup> Especificamente na presença de álcoois primários e secundários, formam-se radicais hidroxialquílicos por abstração do hidrogênio  $\alpha$  ao grupo hidróxi



Estes radicais foram caracterizados por ESR e fotólise relâmpago,<sup>12</sup> e suas velocidades de formação dependem da energia da ligação C-H quebrada.<sup>12,15</sup>

Todas estas propriedades espectroscópicas e fotoquímicas fazem do íon uranilo uma sonda valiosa para testar as propriedades estruturais e conformacionais de agregados e espécies macromoleculares em solução. Este íon já foi usado para estudar a agregação em sistemas micelares, microemulsões e cristais líquidos liotrópicos, assim como as interações com ou-

tros íons presentes nesses meios.<sup>16</sup> Neste trabalho apresentamos resultados obtidos usando o íon uranilo como sonda em soluções aquosas de polímeros hidrossolúveis.

## PARTE EXPERIMENTAL

Foram usados sais de uranilo e poli(álcool vinílico) de baixo peso molecular (10.000 D) solúvel em água, de origem comercial da maior pureza disponível, sem posteriores purificações. Os copolímeros MAS-VA, com conteúdos de 3 - 25% de monômero iônico, foram sintetizados por polimerização radicalar a 70°C em etanol - água (80:20), usando como iniciador 1% de AIBN,<sup>17</sup> e purificados por diálise. Os pesos moleculares médios ( $M_n$ ), determinados por osmometria de pressão de vapor variavam entre 1500 e 3000 D (2800 D para o copolímero MAS-VA 3,5%). Todas as soluções foram preparadas em água bidestilada.

Os espectros de fluorescência foram registrados com um espectrofluorímetro Spex Fluorolog III, e os tempos de vida foram determinados em um sistema de fotólise por pulso de laser,<sup>15</sup> usando um laser de nitrogênio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudos com poli(álcool vinílico)

A luminescência de nitrato de uranilo é suprimida por soluções aquosas de PVA, sem mudanças no aspecto geral dos espectros. Mas, em contraste ao observado com álcoois normais, os gráficos de Stern-Volmer<sup>18</sup> não são lineares, tendendo a patamares a altas concentrações de PVA, como mostrado na figura 4. A velocidade de decaimento da luminescência também aumenta na presença de PVA, e as constantes correspondentes seguem o mesmo comportamento das intensidades de emissão, indicando que o efeito é devido exclusivamente a um processo dinâmico, sem envolver coordenação entre o íon uranilo e PVA. A curva teórica da Figura 4 foi calculada usando o modelo de equilíbrio múltiplo<sup>19</sup> para a interação entre  ${}^*UO_2^{2+}$  e PVA, supondo que a associação entre o íon uranilo e o polímero é anterior à excitação. A análise dos produtos de reação permite demonstrar que a supressão envolve

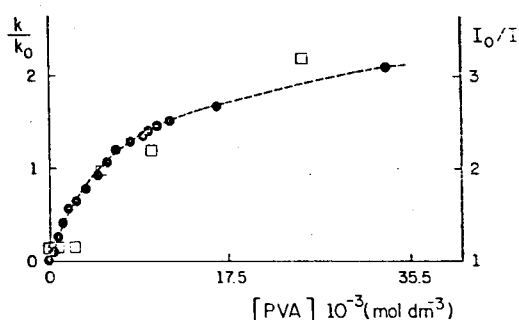


Figura 4. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da luminescência de nitrato de uranilo (0,01M) por PVA a pH 3,1: (●) dados de supressão obtidos de medidas estacionárias e (□) do decaimento da emissão. A curva corresponde ao cálculo usando o método de equilíbrios múltiplos.

transferências de átomos de hidrogênio, da mesma forma que com álcoois simples.<sup>12</sup> A pH 3,5 o principal produto inorgânico obtido é urânio (V), que foi identificado a partir de seu espectro de absorção no visível. A pH menor, essa espécie desproporciona para formar U(IV) e  $UO_2^{2+}$ .<sup>12</sup> A formação de U(V) está acompanhada por uma diminuição no pH, como se observa na figura 5.

A fotólise na presença de ar resulta na cisão das cadeias do polímero, levando a espécies carbonílicas de baixo peso

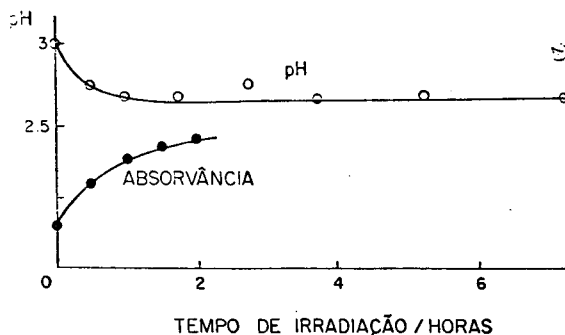
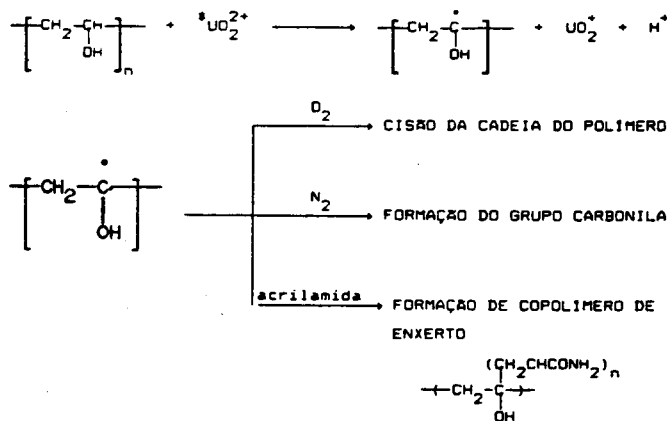


Figura 5. Variação da absorvância a 660 nm do íon uranilo (V) (●), e do pH (○) durante a fotólise de nitrato de uranilo 0,01 M na presença de PVA.

molecular, identificadas por cromatografia e espectroscopia de infravermelho. Na ausência de ar, também se observa a formação de grupos carbonílicos, mas sem quebra significativa das cadeias. A formação de um radical intermediário sobre a cadeia do polímero é confirmada pela obtenção de polímeros enxertados quando se fotolisa soluções degaseadas de PVA e íon uranilo na presença de acrilamida.<sup>19</sup>



### Estudos com copolímeros de metil sulfonato - acetato de vinila.

O comportamento do íon uranilo em presença dos copolímeros MAS-VA será analisado em função dos resultados obtidos com o polímero com percentagem molar 3,5% de MAS. A luminescência de soluções de nitrato e acetato de uranilo é suprimida por este copolímero. Mas, como se pode observar dos gráficos de Stern-Volmer da Figura 6, a baixas forças iônicas os comportamentos observados para os dois sais são diferentes. Nas condições de trabalho, o íon uranilo proveniente do nitrato está na forma  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ ,<sup>20</sup> e o comportamento de supressão chega a um patamar a altas concentrações. Por outro lado, quando se trabalha com o acetato, o uranilo está presente como uma mistura das espécies  $[UO_2(O_2CCH_3)_2]^{2+}$  (aq),  $[UO_2(O_2CCH_3)]^+$  (aq), e  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$  e a forma da curva no gráfico de Stern-Volmer reflete, possivelmente, as interações dessas espécies com o copolímero. Desconsiderando-se os efeitos de espalhamento de luz observados a comprimentos de onda curtos (450-500nm), os espectros de emissão de uranilo são iguais em soluções com ou sem copolímero (Figura 7), sugerindo a ausência de emissão originada de complexos entre  ${}^*UO_2^{2+}$  e os grupos  $-SO_3^-$  do copolímero.

Estudos da supressão da luminescência de uranilo por KI confirmam que a luminescência observada se deve exclusiva-

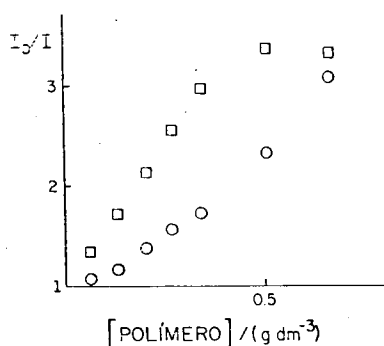


Figura 6. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da luminescência de soluções  $10^{-4}M$  de nitrato de urânio (□) e acetato de urânio (○) por MAS-VA 3,5%

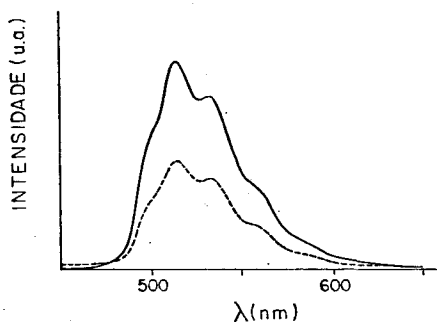


Figura 7. Espectros de emissão de acetato de urânio  $10^{-4}M$ . Puro (—) e em presença de 0,27 g/L de MAS-VA 10% (---).

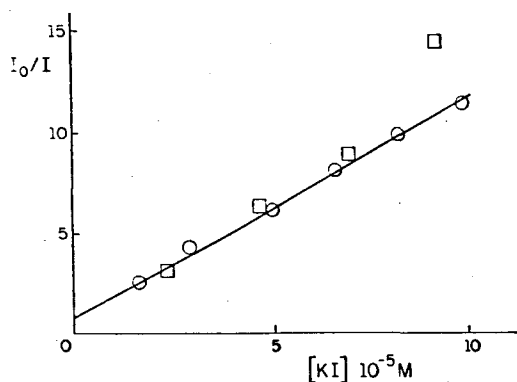


Figura 8. Gráficos de Stern-Volmer para a supressão da luminescência de acetato de urânio  $10^{-4}M$  por KI. Puro (○) e em presença de 0,29 g/L de MAS-VA 3,5% (□).

mente às espécies em solução, fora do microdomínio do polieletrólito. O iodeto suprime o íon  $^{*}UO_2^{2+}$  com velocidades perto do limite de controle difusional,<sup>13</sup> e as inclinações dos gráficos de Stern-Volmer são iguais para a supressão na presença ou ausência do copolímero, como se pode observar na Figura 8 (o desvio do último ponto neste gráfico deve-se, provavelmente, a espalhamento de luz por agregados I<sub>2</sub>-polímero). Isto significa que, contrariamente ao observado para PVA, a supressão por MAS-VA ocorre predominantemente por um mecanismo estático envolvendo a formação de complexos não fluorescentes entre o copolímero e o urânio. Estes resultados

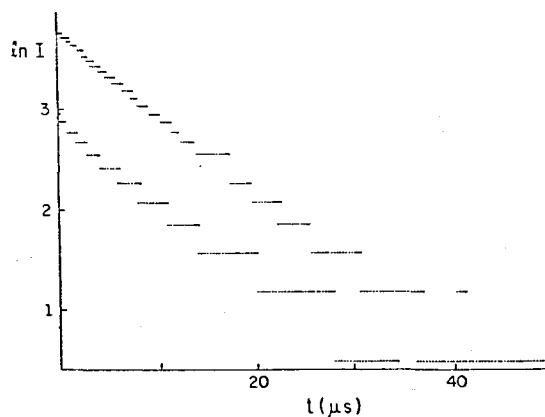


Figura 9. Gráficos de primeira ordem para o decaimento da luminescência de acetato de urânio  $3 \times 10^{-4}M$ . Puro (traço superior) e na presença de MAS-VA 3,5% (traço inferior).

são confirmados por medidas de tempos de vida de emissão. O decaimento da luminescência de acetato de urânio não é monoexponencial, devido a que a emissão se origina de várias espécies complexadas presentes em solução, que possuem diferentes tempos de vida. A presença de concentrações de até  $0,67 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  ( $1,50 \text{ eq} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) de copolímero MAS-VA praticamente não afeta a componente do decaimento após  $10 \mu\text{s}$  (Figura 9). No entanto, a intensidade de emissão inicial diminui com a concentração do copolímero, como é de se esperar para um processo de supressão estática.

Ainda não está muito clara a razão pela qual estes complexos entre urânio e copolímero não são fluorescentes. Porém, existe evidência que indica fotodegradação do polímero, muito possivelmente devido à abstração de algum átomo de hidrogênio pelo  $^{*}UO_2^{2+}$ .

As curvas de Stern-Volmer para a supressão da fluorescência de nitrato de urânio por íons  $\text{Cu}^{2+}$  na presença do copolímero MAS-VA mostram um patamar a altas concentrações do íon metálico. Isto é similar ao encontrado no estudo com pireno,<sup>17,21,22</sup> significando que existe complexação do íon metálico com todos os sítios sulfonato disponíveis. Estudos preliminares da fluorescência de acetato de urânio a altas relações molares urânio: copolímero sugerem a agregação do copolímero em solução.<sup>23</sup> Estes resultados estão de acordo com o observado da supressão de fluorescência de pireno por nitrometano na presença dos copolímeros MAS-VA,<sup>21</sup> podendo-se postular a existência de uma certa concentração de agregação crítica, na qual a estrutura do sistema em solução muda de cadeias individuais para agregados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os auxílios para pesquisa recebidos de INIC, Portugal (H.D.B., S.J.F. E M.G.M.M.) e FAPESP, Brasil (M.G.N.).

## REFERÊNCIAS

1. Nemerow, N.L. em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", (Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menger, G.; Eds.) 2a. Ed., Wiley, New York, Vol. 17, 1989, p. 730
2. Fendler, J.H.; Fendler, E.J.; "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic, Orlando, 1975
3. Ver p.ex., Morawetz, H.; "Macromolecules in Solution", Krieger, Malabar, 1983, p.189
4. Israelachvili, J.N.; Mitchell, D.J.; Ninham, D.W.; J. Chem.

- Soc., Faraday Trans. 2* (1976) **72**, 1525
5. Daramanyan, A.P.; Khudyakov, I.V.; *Photochem. Photobiol.* (1990) **52**, 293
6. Allpress, J.G.; Hambly, A.N.; *Aust. J. Chem.* (1959) **12**, 569
7. Azenha, M.D.G.; Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Miguel, M.G.M.; Daramanyan, A.P.; Khudyakov, I.V.; *J. Lumin.* (1991) **48/49**, 522
8. Gorller-Walrand, C.; De Jaegere, S.; *Spectrochim. Acta A*, (1972) **28A**, 257
9. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>a</sup> Ed., Wiley, New York, 1988, p.1009
10. Sylva, R.N.; Davidson, M.R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1979) 465
11. Rabinowitch, E.; Belford, R.L.; *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*, MacMillan, New York, 1964
12. Burrows, H.D.; Kemp, T.J.; *Chem. Soc. Revs.* (1974) **3**, 139
13. Burrows, H.D.; *Inorg. Chem.* (1990) **29**, 139 e referências lá citadas
14. Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Miguel, M.G.M.; Pinto Coelho, F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1976) **72**, 163
15. Azenha, M.E.D.G.; Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Miguel, M.G.M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1989) **85**, 2625
16. Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Miguel, M.G.M.; *Sixth International Symposium on Surfactants in Solution*, New Delhi, India, 1986. Comunicação ME 28P
17. Tiera, M.J.; *Caracterização de Domínios Hidrofóbicos de Copolímeros de Acetato de Vinila - Metaliisulfonato de Sódio por Métodos Fotoquímicos*, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 1991
18. Turro, N.J.; *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978, p.246
19. Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Saraiva, P.M.; submetido para publicação, 1991
20. Azenha, M.E.D.G.; Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Leitão, M.L.P.; Miguel, M.G.M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 2893
21. Tiera, M.J.; Neumann, M.G.; Previtali, C.M.; Bertolotti, S.G.; *XIX Congresso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, Argentina, 1990. Livro de Resumos*, p. OR71
22. Tiera, M.J.; Neumann, M.G.; Bertolotti, S.G.; Previtali, C.M.; submetido para publicação, 1991
23. Neumann, M.G.; Tiera, M.J.; Burrows, H.D.; Miguel, M.G.M.; *1<sup>a</sup> Conferência Latinoamericana de Físico-Química Orgânica, Florianópolis, Brasil, 1991. Livro de Resumos*, p. 51
24. Hill, R.J.; Kemp, T.J.; Allen, D.M.; Cox, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1974) **70**, 847
25. Burrows, H.D.; Formosinho, S.J.; Miguel, M.G.M.; *Inorg. Chim. Acta* (1987) **139**, 301
26. Flint, C.D.; Tanner, P.A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* (1984) **80**, 219

Publicação financiada pela FAPESP.