



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**SEPARAÇÃO DE ACTINÍDEOS UTILIZANDO-SE  
CALIXARENOS COMO AGENTES EXTRATORES**

**VLADIMIR FERNANDES DE ALMEIDA**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Reatores Nucleares de Potência e  
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientadora:  
Dra. Maria Cláudia França da Cunha  
Felinto.**

**São Paulo  
2001**



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

***SEPARAÇÃO DE ACTINÍDEOS UTILIZANDO-SE CALIXARENOS  
COMO AGENTES EXTRATORES***

VLADIMIR FERNANDES DE ALMEIDA



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área RNC: Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientadora:

Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

SÃO PAULO  
2001

À Cris pelo seu amor e por toda paciência e incentivo  
que me motivaram a continuar por todos esses anos.

Aos meus pais por tudo o que  
me proporcionaram na vida.

## *AGRADECIMENTOS*

À Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto pela amizade e orientação.

Ao Dr. Hermi Felinto de Brito, do Instituto de Química da USP, pelas análises que foram de grande importância para minha dissertação.

À Dra. Sonia Aparecida Cammarosano Mestnik pela amizade e orientações no meu início no Instituto.

Às minhas tias Maria Helena, Mercedes (*in memorian*) e Ercília, e à minha avó, Ana (*in memorian*), por todo carinho e amor nos momentos difíceis da minha infância.

À Liga das Senhoras Católicas, por intermédio do colégio "Casa da Infância do menino Jesus", por me acolher e contribuir na minha formação moral e religiosa.

À Jacinete, pela sua amizade em todos esses anos, e principalmente, por sua inestimada ajuda na organização e formatação da dissertação.

Aos meus amigos do MQ pela ajuda no desenvolvimento da dissertação – Aparecida, Dra. Casuê, Cláudia, Cristiano, Dra. Cristina, Daniel, Edson Takeshi, João, Josefa, Levi, Lígia, Luciano, Luiz, Márcio, Marcos, Dra. Mitiko, Paula, Ruth, Sueli.

À Fundação Bradesco por ceder parte de meu horário de trabalho, para que eu pudesse me dedicar à atividades relacionadas com o mestrado.

Ao Dr. Mauro Mocerino e Sr. Allan Oliveira pela recepção e orientação na conferência realizada na University of Western Australia, e também pelos materiais fornecidos.

Ao departamento de Pós-Graduação por todo auxílio.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

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

## SEPARAÇÃO DE ACTINÍDEOS UTILIZANDO-SE CALIXARENOS COMO AGENTES EXTRATORES

### RESUMO

Este trabalho trata da síntese e caracterização dos *n*-acetatoscalix[*n*]arenos (*n*= 4, 6 e 8), que foram obtidos pela reação de acetilação das matrizes *p*-terc-butilcalix[*n*]arenos (*n*= 4, 6 e 8), com anidrido acético, para serem utilizados como agentes extratores na presença do íon uranilo,  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Os *n*-acetoscalix[*n*]arenos (*n*= 4, 6 e 8) foram obtidos em excesso de anidrido acético sob aquecimento, e apresentaram-se depois da remoção do solvente na forma de pó. Após sua síntese, estes foram tratados com clorofórmio/metanol para obtenção dos produtos com grau de pureza adequado.

Os testes qualitativos de solubilidade em acetona, clorofórmio, MIBK, mostraram que como esperado, estes compostos são de difícil dissolução.

As fórmulas moleculares propostas fundamentaram-se nos teores de C e H:  $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{O}_8$ ,  $\text{C}_{78}\text{H}_{96}\text{O}_{12}$  e  $\text{C}_{104}\text{H}_{128}\text{O}_{16}$  para os *n*-acetatoscalix[*n*]arenos (*n*= 4, 6 e 8) respectivamente.

Estes compostos também foram caracterizados via espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons.

Para os estudos de extração, foram investigados parâmetros tais como a influência do pH na extração do  $\text{UO}_2^{2+}$ , a cinética de extração, a relação das fases, o diluente, a concentração do agente extrator, a utilização de um agente quelante (HTTA), o tamanho da cavidade do agente extrator e sua funcionalização, o efeito salino e a reversão do  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Os resultados mostraram que a cavidade de propriedade uranofílica, hexaacetatoscalix[6]areno, associada ao agente quelante, HTTA, é um sistema bastante promissor na extração do urânio.

## ACTINIDES SEPARATION USING CALIX[n]ARENES AS EXTRACTOR AGENTES

### ABSTRACT

This work deals with the synthesis and characterization of the *n*-acetatescalix[n]arenes (*n*= 4, 6 e 8), that they were obtained by acetylation reaction of *p*-terc-butyl-calix[n]arenes (*n*= 4, 6 e 8), with acetic anydride, to be used as extractor agents in the separation of the uranyl ion,  $\text{UO}_2^{2+}$ .

The *n*-acetatescalix[n]arenes (*n*= 4, 6 e 8), were obtained in excess of acetic anydride, under heating and after the removal of the solvent they are in the powder form. After their synthesis, these were treated with chloroform/methanol for get products with appropriate degree of purity.

Qualitative tests of solubility in acetone, chloroform, MIBK, showed that as expected, these compouds have difficult dissolution.

The proposed molecular formulate , they were based in the percents of C and H analysis:  $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{O}_8$ ,  $\text{C}_{78}\text{H}_{96}\text{O}_{12}$  e  $\text{C}_{104}\text{H}_{128}\text{O}_{16}$  for the *n*-acetatescali[n]arenes (*n*= 4, 6 e 8) respectively.

These compounds were characterized also through infrared absorption spectroscopy, ultraviolet absorption spectroscopy and nuclear magnétic resonance of prótons spectroscopy.

For the extraction studies, parameters such as, the influence of the pH in the extraction of  $\text{UO}_2^{2+}$ , the extraction kinetics, the phases relationship, the diluent, the extractor agent concentration, the use of na chelating ligant (HTTA), the size of the cavity of the extractor agent and its funcionalization, the saline effect and the reversion of  $\text{UO}_2^{2+}$  were investigated.

The results showed that the cavity with uranophilic properties, hexaacetatecalix[n]arene, associated to the chelating ligand, HTTA, is a quite promising system in theextraction of the uranium.

## ACTINIDES SEPARATION USING CALIX[n]ARENES AS EXTRACTOR AGENTES

### ABSTRACT

This work deals with the synthesis and characterization of the *n*-acetatescalix[n]arenes ( $n= 4, 6$  e  $8$ ), that they were obtained by acetylation reaction of *p*-terc-butyl-calix[n]arenes ( $n= 4, 6$  e  $8$ ), with acetic anydride, to be used as extractor agents in the separation of the uranyl ion,  $UO_2^{2+}$ .

The *n*-acetatescalix[n]arenes ( $n= 4, 6$  e  $8$ ), were obtained in excess of acetic anydride, under heating and after the removal of the solvent they are in the powder form. After their synthesis, these were treated with chloroform/methanol for get products with appropriate degree of purity.

Qualitative tests of solubility in acetone, chloroform, MIBK, showed that as expected, these compouds have difficult dissolution.

The proposed molecular formulate , they were based in the percents of C and H analysis:  $C_{52}H_{64}O_8$ ,  $C_{78}H_{96}O_{12}$  e  $C_{104}H_{128}O_{16}$  for the *n*-acetatescali[n]arenes ( $n= 4, 6$  e  $8$ ) respectively.

These compounds were characterized also through infrared absorption spectroscopy, ultraviolet absorption spectroscopy and nuclear magnétic resonance of prótons spectroscopy.

For the extraction studies, parameters such as, the influence of the pH in the extraction of  $UO_2^{2+}$ , the extraction kinetics, the phases relationship, the diluent, the extractor agent concentration, the use of na chelating ligant (HTTA), the size of the cavity of the extractor agent and its funcionalization, the saline effect and the reversion of  $UO_2^{2+}$  were investigated.

The results showed that the cavity with uranophilic properties, hexaacetatecalix[n]arene, associated to the chelating ligand, HTTA, is a quite promising system in theextraction of the uranium.

# SUMÁRIO

Lista de figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xiii
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi

## ***CAPITULO 1***

### **1 - INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO**

1.1 - Introdução.....	2
1.2 - Objetivos e Apresentação do Trabalho.....	3

## ***CAPITULO 2***

### **2 - QUÍMICA DOS ACTINÍDEOS**

2.1 - Aspectos Gerais.....	6
2.2 - Os Íons Actínilos $AnO_2^{m+}$ (m=1,2).....	12
2.2.1 - Estrutura do íon uranilo e seus complexos.....	12
2.2.2 - Ligações nos íons actínilos.....	12
2.3 - Ocorrência e Obtenção dos Actínideos.....	13
2.4 - Separação de Actínideos.....	15

## **CAPITULO 3**

### **3 - OS CALIX[n]ARENOS**

3.1 - Definição. ....	18
3.2 - Histórico. ....	19
3.3 - Representação dos calix[n]arenos. ....	21
3.4 - Nomenclatura dos calix[n]arenos. ....	22
3.5 - Síntese de calix[n]arenos. ....	23
3.5.1 - Síntese via método de condensação. ....	23
3.5.2 - Síntese sequencial. ....	24
3.5.3 - Síntese pela condensação de fragmentos. ....	25
3.6 - Propriedades dos calix[n]arenos. ....	26
3.6.1 - Solubilidade. ....	26
3.6.2 - Ponto de fusão. ....	27
3.6.3 - Propriedades espectrais dos calix[n]arenos. ....	28
3.6.3.1 - Espectros de infravermelho. ....	28
3.6.3.2 - Espectro na região do ultravioleta. ....	28
3.6.4 - Mobilidade conformacional. ....	28
3.6.4.1 - Conformações dos p-terc-butil-calix[4]arenos. ....	29
3.6.4.2 - Conformações dos p-terc-butil-calix[6]arenos. ....	30
3.6.4.3 - Conformações dos p-terc-butil-calix[8]arenos. ....	30
3.7 - Funcionalização dos calix[n]arenos. ....	31
3.7.1 -Funcionalização "lower rim" ....	32
3.7.2 - Funcionalização "upper rim". ....	32
3.7.3 - Funcionalização parcial. ....	33
3.7.4 - Funcionalização nas pontes metilênicas. ....	33

3.8 - Complexação com metais. ....	34
3.8.1 - Calix[n]arenos derivados de éteres . . . . .	34
3.8.2 - Calix[n]arenos derivados de cetonas . . . . .	35
3.8.3 - Calix[n]arenos derivados de ésteres . . . . .	35
3.8.4 - Calix[n]arenos derivados de ácidos carboxílicos e ácidos hidroxâmicos. . . . .	36
3.8.5 - Calix[n]arenos derivados de amidas. . . . .	36
3.8.6 - Calix[n]arenos derivados de carbonil e fosfil . . . . .	37
3.8.7 - Calix[n]arenos derivados de éteres coroas. . . . .	37
3.9 - Calix[n]arenos para extração de actinídeos. ....	38
3.10 - Aplicações dos calix[n]arenos. ....	39

## ***CAPITULO 4***

### **4 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

4.1 - Princípios. ....	41
4.2 - Aplicação da lei de ação das massas para obtenção do equilíbrio em sistemas de extração líquido - líquido. ....	42
4.2.1 - A lei de distribuição. ....	42
4.3 - Definições das grandezas utilizadas em sistemas de extração líquido - líquido. ....	44
4.3.1 - Coeficiente de distribuição ( $D_M^{n+}$ ). ....	44
4.3.2 - Percentagem de extração, E(%). ....	45
4.3.3 - Constante de equilíbrio de extração (k). ....	46
4.3.4 - Seletividade. ....	46
4.4 - Fatores que influenciam a extração. ....	47
4.4.1 - Influência da acidez na extração. ....	47
4.4.2 - Influência da concentração dos agentes extratores sobre a extração de metais. ....	49

4.5 - Classificação dos processos de extração. ....	50
4.5.1 - Extração por agente quelante. ....	50
4.5.1.1 - Extração com tenoiltrifluoroacetona (HTTA). ....	51
4.5.2 - Extração por sinergismo. ....	52
4.5.2.1 - Medida do sinergismo. ....	54

## ***CAPITULO 5***

### **5 - PARTE EXPERIMENTAL**

5.1 - Síntese e purificação. ....	56
5.1.1 - Síntese dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos. ....	56
5.1.2 - Purificação dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos. ....	57
5.2 - Caracterização dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos. ....	58
5.2.1 - Análise elementar de carbono e hidrogênio. ....	58
5.2.2 - Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho. ....	58
5.2.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons <sup>1</sup> H RMN. ....	58
5.2.4 - Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS. ....	59
5.3 - Estudo de extração do urânio. ....	59
5.3.1 - Teste de solubilidade dos <i>p</i> -terc-butilcalix[n]arenos e acetatocalix[n]arenos. ....	59
5.3.2 – Soluções. ....	60
5.3.2.1 – Fase aquosa. ....	60
5.3.2.2 – Fase orgânica. ....	61
5.4 - Estudo das variáveis de extração. ....	62
5.4.1 - A influência do pH na extração do urânio. ....	62
5.4.1.1 - Influência do pH na extração do urânio nos sistemas sem o agente quelante HTTA na fase orgânica. ....	62

5.4.1.2 - Influência do pH na extração do urânio nos sistemas utilizando o agente quelante HTTA na fase orgânica. ....	63
5.4.2 - Tempo de equilíbrio de extração. ....	63
5.4.3 - A influência da relação das fases orgânica e aquosa na extração do urânio. ....	64
5.4.4 - A influência do diluente na extração do urânio. ....	64
5.4.5 - A influência da concentração do $UO_2^{2+}$ na extração. ....	65
5.4.6 - Influência da concentração dos calix[n]arenos na extração o $UO_2^{2+}$ ....	65
5.4.7 - Influência de íons alcalinos nos sistemas de extração do $UO_2^{2+}$ ....	65
5.5 - Estequiometria da reação. ....	66
5.6 - Estudo de reversão. ....	66
5.7 - Método analítico. ....	67
5.7.1 - Determinação espectrofotométrica de U(VI). ....	67
5.7.1.1 - Método do Arsenazo(III). ....	67
5.8 - Outros equipamentos. ....	67
5.9 - Reagentes. ....	68

## ***CAPITULO 6***

### **6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

6.1 - Síntese. ....	70
6.2 - Caracterização dos n-acetatocalix[n]arenos. ....	72
6.2.1 - Análise de C e H. ....	72

6.3 - Propriedades espectrais dos calix[n]arenos. ....	73
6.3.1 - Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho. ....	73
6.3.1.1 - Espectros vibracionais na região do infravermelho dos calix[n]arenos. ....	87
6.3.2 - Ressonância Magnética Nuclear de Prótons $^1\text{H}$ -RMN. ....	92
6.3.2.1 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons $^1\text{H}$ -RMN dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos. ....	94
6.3.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS. ....	96
6.3.3.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS dos calix[n]arenos. ....	98
6.4 - Testes de solubilidade dos calix[n]arenos e <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos. ....	104
6.5 - Método analítico. ....	105
6.5.1 - Determinação Espectrofotométrica de U(VI) com arsenazo(III). ....	105
6.5.2 - Espectro de absorção do urânio. ....	106
6.5.3 - Estabilidade do complexo de urânio e arsenazo. ....	108
6.6 - Extração do urânio. ....	109
6.6.1 - Estudo das variáveis de extração. ....	110
6.6.1.1 - Influência do pH na extração $\text{UO}_2^{2+}$ . ....	110
6.6.1.1.1 - Influência do pH na extração do $\text{UO}_2^{2+}$ nos sistemas de extração calix[n]arenos/tolueno. ....	110
6.6.1.1.2 - Influência do pH na extração do $\text{UO}_2^{2+}$ nos sistemas de extração calix[n]arenos/HTTA/tolueno. ....	112
6.6.2 - Tempo de equilíbrio de extração. ....	114
6.6.3 - A influência da relação das fases orgânica e aquosa na extração do urânio. ....	116
6.6.4 - A influência do diluente na extração do urânio. ....	117
6.6.4.1 - Comparação entre os diluentes. ....	118
6.6.4.2 - Estudo de Extração com diclorobenzeno variando pH. ....	119

6.6.5 - Influência da concentração de urânio na extração. ....	121
6.6.6 - Influência da concentração dos calix[n]arenos na extração do urânio. ....	122
6.6.6.1 - Determinação da estequiometria dos complexos formados na extração. ....	123
6.6.7 - Influência de íons alcalinos na extração de $UO_2^{2+}$ .....	127
6.6.7.1 - Influência da concentração de íons $Na^+$ na extração de urânio. ....	127
6.6.7.2 - Influência da concentração de íons $K^+$ na extração de urânio. ....	131
6.7 - Determinação do fator de sinergismo para os sistemas na presença do agente quelante HTTA. ....	134
6.7.1 - Fator de sinergismo para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno. ....	134
6.7.2 - Fator de sinergismo para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/1,2 diclorobenzeno. ....	135
6.8 - Estudo de reversão do Urânio. ....	135

## ***CAPITULO 7***

### **7 – Conclusões**

<b>CONCLUSÕES. ....</b>	<b>138</b>
-------------------------	------------

<b>Referências Bibliográficas. ....</b>	<b>142</b>
---	------------

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Comparação entre o recobrimento das configurações $4f^3-5s,p$ e $5f^3-6s,p$ para o $Nd^{3+}$ e $U^{3+}$	8
Figura 2.2	Variação do raio metálico e raios iônicos +3, +4 e +5 para os elementos actinídicos	10
Figura 2.3	Exemplo de possíveis combinações das ligações An-O nos íons actinílicos. (a) $\pi_g$ : oxigênio fora da fase p/An $d_{yz}$ e (b) $\pi_u$ oxigênio na fase p/An $f_{yz}^2$	13
Figura 2.4	Série de decaimento radioativo	14
Figura 3.1	Calix[4]areno "pai"	18
Figura 3.2	Modelo Molecular do Tipo "Space-filling" para o Tetrâmero Cíclico (esquerda) e um vaso "calix crater" (direita)	19
Figura 3.3	Calix[n]areno linear	20
Figura 3.4	Diagrama das representações do calix[4]areno	21
Figura 3.5	Seqüência de numeração para a nomenclatura dos calix[n]arenos	22
Figura 3.6a	Síntese dos calix[n]arenos a partir da condensação de fenóis para substituídos com formaldeído em meio básico	24
Figura 3.6b	Síntese seqüencial de calix[n]arenos	25
Figura 3.6c	Síntese de calix[n]arenos por condensação de fragmentos	26
Figura 3.7	As diferentes conformações dos calix[4]arenos	29
Figura 3.8	Possíveis posições de funcionalização nos calix[n]arenos	31
Figura 3.9	Funcionalização do grupamento metilênico	33
Figura 4.1	Gráfico da variação do $\log D_M$ pelo pH para determinação da estequiometria da reação	48
Figura 4.2	Gráfico da variação do $\log D_M$ pelo $\log [H^+]$ para determinação da estequiometria da reação	49
Figura 4.3	Tenoiltrifluoroacetona (HTTA)	51
Figura 5.1	Rota de síntese e purificação dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	57
Figura 6.1	Acetilação dos calixarenos	71
Figura 6.2	As vibrações principais de uma molécula $H_2O$	76
Figura 6.3	As vibrações principais de uma molécula $CO_2$	76
Figura 6.4	Modelos vibracionais para um grupo $CH_2$ ( + e - indicam	78

	movimento perpendicular ao plano da página)	
Figura 6.5	Espectro de absorção do infravermelho da ciclo-pentanona	86
Figura 6.6	Espectro no infravermelho da ciclo-pentanona em vários meios. A. Solução 0,015 mol.L <sup>-1</sup> em tetracloreto de carbono; B. Solução 0,023 mol.L <sup>-1</sup> em dissulfeto de carbono; C. solução 0,025 mol.L <sup>-1</sup> em clorofórmio; D. Estado líquido (filme). (Fenda espectral calculada 2cm <sup>-1</sup> )	87
Figura 6.7	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos p-terc-butilcalix[4]areno e tetraacetatocalix[4]areno	91
Figura 6.8	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos p-terc-butilcalix[6]areno e hexaacetatocalix[6]areno	91
Figura 6.9	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos p-terc-butilcalix[8]areno e octaacetatocalix[8]areno	92
Figura 6.10	Espectro de ressonância Magnética Nuclear de Prótons do tetraacetatocalix[4]areno	96
Figura 6.11	Espectro de ressonância Magnética Nuclear de Prótons do hexaacetatocalix[6]areno	96
Figura 6.12	Espectro de ressonância Magnética Nuclear de Prótons do octaacetatocalix[8]areno	97
Figura 6.13	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do p-terc-butilcalix[4]areno em tolueno ( 5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	99
Figura 6.14	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do p-terc-butilcalix[6]areno em tolueno (c.a.= 5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	99
Figura 6.15	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do tetraacetatocalix[4]areno em tolueno (5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	100
Figura 6.16	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do hexaacetatocalix[6]areno em tolueno (5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	100
Figura 6.17	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do octaacetatocalix[8]areno em tolueno (5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	101
Figura 6.18	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do p-terc-butilcalix[4]areno em tolueno (5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) + HTTA (5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	101

Figura 6.19	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do p-terc-butilcalix[6]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	102
Figura 6.20	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do tetraacetatocalix[4]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	102
Figura 6.21	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do hexaacetatocalix[6]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	103
Figura 6.22	Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do otaacetatocalix[8]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	103
Figura 6.23	Molécula do arsenazo	106
Figura 6.24	Espectro de absorbância do U(VI)-Arsenazo III	107
Figura 6.25	Curva de calibração para acetato de uranilo	108
Figura 6.26	Porcentagem de extração do $\text{UO}_2^{2+}$ versus variação do pH - Fase aquosa: solução de acetato de uranilo c.a. $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ – Fase orgânica: solução de calix[n]arenos $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em tolueno – Relação O/A= 1:2	111
Figura 6.27	Porcentagem de extração do $\text{UO}_2^{2+}$ versus variação do pH – Fase aquosa: solução de acetato de uranilo $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ – Fase orgânica: solução de $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ / HTTA; relação fases O/A = 1:2	113
Figura 6.28	Comportamento cinético da extração do urânio dos sistemas calix[n]arenos/HTTA/Tolueno – Fase aquosa: solução de acetato de uranilo $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , em pH 5 – fase orgânica: soluções $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de calix[n]arenos e HTTA; Relação de fases O/A = 1:2	115
Figura 6.29	Porcentagem de extração do $\text{UO}_2^{2+}$ nos sistemas <i>n</i> -acetatocalix[n]areno/1,2-diclorobenzeno (n=6 e 8) e <i>n</i> -acetatocalix[n]areno/HTTA/1,2-diclorobenzeno (n= 6 e 8) em função do pH -Fase aquosa: solução de acetato de uranilo $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , em pH 5 – fase orgânica: soluções $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de calix[n]arenos e HTTA; Relação de fases O/A = 1:2	120

- Figura 6.30 Percentagem de extração versus concentração do urânio na extração do urânio nos sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno. 121  
 Fase orgânica: calix[n]arenos  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo varias concentrações pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1
- Figura 6.31 Percentagem de extração versus variação da concentração dos calix[n]arenos na extração do urânio. 123  
 Fase orgânica: calix[n]arenos /HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1
- Figura 6.32 Logaritmo da variação da razão de distribuição do  $\text{UO}_2^{2+}$  versus logaritmo da variação da concentração do p-t-butil calix[4]areno no sistema p-t-butil calix[4]areno/HTTA/tolueno. 124  
 Fase orgânica: p-t-butilcalix[4]areno/HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1
- Figura 6.33 Logaritmo da razão de distribuição do  $\text{UO}_2^{2+}$  versus logaritmo da variação da concentração do p-t-butil calix[6]areno no sistema p-t-butil calix[6]areno /HTTA/ tolueno. 125  
 Fase orgânica: p-t-butilcalix[6]areno/HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5;
- Figura 6.34 Logaritmo da razão de distribuição do  $\text{UO}_2^{2+}$  versus logaritmo da variação da concentração do tetraacetatocalix[4]areno no sistema tetraacetatocalix[4]areno /HTTA/ tolueno. 125  
 Fase orgânica: tetraacetatocalix[4]areno/HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1
- Figura 6.35 Logaritmo da razão de distribuição do  $\text{UO}_2^{2+}$  versus logaritmo da variação da concentração do hexaacetatocalix[6]areno no sistema hexaacetatocalix[6]areno /HTTA/ tolueno 126  
 Fase orgânica: hexaacetatocalix[6]areno/HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1

- Figura 6.36 Logaritmo da razão de distribuição do  $\text{UO}_2^{2+}$  versus logaritmo da variação da concentração do octaacetatocalix[8]areno no sistema octaacetatocalix[8]areno /HTTA/ tolueno 126  
Fase orgânica: octaacetatocalix[8]areno/HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1
- Figura 6.37 Variação da %E do  $\text{UO}_2\text{Ac}_2$  em função da concentração de  $\text{Na}^+$  para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno 128  
Fase orgânica: calix[n]areno /HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1
- Figura 6.38 Variação da %E do  $\text{UO}_2^{2+}$  em função da concentração do  $\text{K}^+$  para os sistemas calix[n]arenos/tolueno 132  
Fase orgânica: calix[n]areno/HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1
- Figura 6.39 Percentagem de extração versus variação da concentração do potássio nos sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno 133  
Fase orgânica: calix[n]areno /HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /tolueno; Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 5; Relação F.A./F.O. = 2:1

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Configurações eletrônicas dos átomos e íons actinídeos no estado fundamental	7
Tabela 2.2	Estados de oxidação adotados para os elementos actinídeos	9
Tabela 5.1	Características físico-químicas dos diluentes orgânicos utilizados	60
Tabela 5.2	Principais reagentes utilizados no trabalho	68
Tabela 6.1	Porcentagem de carbono e hidrogênio calculadas e experimentais dos <i>n</i> -acetato[n]arenos	73
Tabela 6.2	Frequência de deformação axial em ligação de hidrogênio	85
Tabela 6.3	Frequências de estiramento ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos <i>p</i> - <i>t</i> -butil-calix[n]arenos e acetatocalix[n]arenos (Utilização de emulsão com nujol entre placas de KBr)	89
Tabela 6.4	Dados espectrais dos calix[n]arenos na região do infravermelho $\text{cm}^{-1}$	90
Tabela 6.5	Deslocamento Químico ( $\delta$ ) de $^1\text{H}$ RMN em $\text{CDCl}_3$ dos acetatocalix[n]arenos calix[n]areno linear	95
Tabela 6.6	Bandas de Absorção máxima na região do UV-Vis dos sistemas de extração estudados	100
Tabela 6.7	Solubilidade dos calix[n]arenos e <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	106
Tabela 6.8	Dados para a construção da curva de calibração	112
Tabela 6.9	Variação da absorvância com o tempo para o complexo de acetato de uranilo com arsenazo III	114
Tabela 6.10	Dados porcentagem de extração (%E) e valores de coeficiente de distribuição para os sistemas calix[n]arenos/tolueno.	114
Tabela 6.11	Dados de porcentagem de extração (%E) e valores de coeficiente de distribuição para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno.	116
Tabela 6.12	Estudo da relação da influência das fases na extração do $\text{UO}_2^{2+}$ para os sistemas calix[n]areno e calix[n]areno/HTTA/tolueno	117

Tabela 6.13	Extração do $UO_2^{2+}$ em diferentes diluentes com o sistema hexaacetatocalix[6]areno na presença de HTTA.	119
Tabela 6.14	Efeito do agente salino na extração do urânio para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno	129
Tabela 6.15	Sistemas de extração com os calixarenos e acetatocalixarenos na presença de sódio, 0,04M	129
Tabela 6.16	Sistemas de extração com os calixarenos e acetatocalixarenos na presença de HTTA	130
Tabela 6.17	Comparação dos sistemas de extração calixarenos/HTTA e acetatocalixarenos/HTTA em pH 6 e 7 na presença e ausência de Na	130
Tabela 6.18	Fator de sinergismo para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno	134
Tabela 6.19	Tabela – 6.19: fator de sinergismo para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/1,2-diclorobenzeno	135
Tabela 6.20	Estudo de reversão com o sistema p-t-butilcalix[4]areno/HTTA/tolueno	136
Tabela 6.21	Estudo de reversão com o sistema p-t-butilcalix[6]areno/HTTA/tolueno	136
Tabela 6.22	Estudo de reversão com o sistema tetraacetatocalix[4]areno/HTTA/tolueno	136
Tabela 6.23	Estudo de reversão com o sistema hexaacetatocalix[6]areno/HTTA/tolueno	136
Tabela 6.24	Estudo de reversão com o sistema octaacetatocalix[8]areno/HTTA/tolueno	137

## *CAPÍTULO 1*

### *INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO*

# **1 - INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO**

## **1.1 - Introdução**

O interesse por elementos lantanídeos e actinídeos ( $nf^N$ ) tem crescido muito nas últimas décadas, visto que com o desenvolvimento da tecnologia de separação, foi possível se obter quantidades suficientes desses elementos com alta pureza para identificação de suas propriedades e uso em várias aplicações comerciais, como por exemplo nas indústrias aeroespaciais, automotivas, eletrônica, metalúrgica e aquelas associadas à tecnologia de ponta, tais como na fabricação de supercondutores, materiais cerâmicos, lasers, vidros especiais, fibras ópticas, catalisadores, ligas espaciais, magnetos, dispositivos moleculares conversores de luz e muitos outros[1].

Na Indústria Nuclear, os processos de separação têm sido ao longo desses anos de grande importância no que se refere à fabricação de materiais nucleares utilizados como combustíveis ou na fabricação de armamentos, tendo ultimamente assumido papel fundamental na estratégia de descontaminação de instalações nucleares descomissionadas e potencialmente na disposição de rejeitos líquidos radioativos[2].

Atualmente, como refletido em um grande número de contribuições científicas em conferências internacionais ou encontros, bem como no número crescente de publicações, um ímpeto foi dado no desenvolvimento de novas técnicas de separação química no mundo durante os últimos anos. Esse avanço não está ligado somente as necessidades de proteção ao meio ambiente, geração de energia e a otimização de processos industriais, mas também ao desenvolvimento no campo de química fundamental envolvendo a síntese de novos agentes extratores trocadores e adsorvedores capazes de aumentar significativamente a seletividade e a eficiência de um grande número de técnicas de separação[2].

Os íons actínídeos na natureza, geralmente encontram-se na forma de íons actínílos, tanto quando eles ocorrem naturalmente ou quando são provenientes de um acidente nuclear (uma exceção é feita somente aos actínídeos do final da série no qual os estados de oxidação mais estáveis são os trivalentes). Então é de grande importância se conhecer os processos químicos de remoção dos mesmos, por uma questão de segurança e por questões ambientais.

Por outro lado, atualmente pesquisas na área de química supramolecular lançam mão dos conhecimentos na área de reconhecimento molecular para separar, concentrar e conseqüentemente poder estudar o comportamento químico desses íons.

O conceito de reconhecimento molecular tem suas rotas na química de coordenação de íons metálicos ligados a éteres coroas. Nessa classe de ligantes, o tamanho da cavidade é o determinante principal da seletividade dos íons metálicos. Existem poucos trabalhos utilizando como agente extrator somente os éteres coroas para extração de Ln (lantanídeos) e Ac (actínídeos) [3-5]. Muitos outros trabalhos descrevem o uso de éteres coroas com outras moléculas coextratantes.

Uma classe de agentes extratores, associados à extração com solvente, amplamente utilizada nos últimos anos para a separação de elementos radioativos são os calixarenos. Trabalhos publicados discutem a separação de actínídeos e/ou lantanídeos utilizando-se calixarenos como agentes extratores[6].

## **1.2 - Objetivos e Apresentação do Trabalho**

Este trabalho tem como objetivos a síntese e caracterização dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos (*n* = 4, 6 e 8), e o estudo de suas propriedades como agentes extratores na separação de íons urânio ( $\text{UO}_2^{2+}$ ).

Na primeira parte do trabalho sintetizou-se os *n*-acetatocalix[*n*]arenos (*n* = 4, 6 e 8) via reação de acetilação de Fridel-Crafts modificada, partindo-se dos precursores *p*-terc-butilcalix[*n*]arenos (*n* = 4, 6 e 8).

No processo de caracterização dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos foram feitos testes de solubilidade, análise elementar de carbono e hidrogênio, registrados os espectros de absorção molecular na região do infravermelho, espectro eletrônico de absorção molecular na região do ultravioleta visível e espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons desses compostos.

Na segunda parte do trabalho estudaram-se as propriedades desses agentes extratores na separação dos íons urânio ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) dando-se ênfase aos parâmetros: pH, concentração do agente extrator e do urânio, a influência do  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  na extração, tempo de contato, e influência do agente quelante.

## *CAPÍTULO 2*

# *QUÍMICA DOS ACTINÍDEOS*

## 2 - QUÍMICA DOS ACTINÍDEOS

### 2.1 - Aspectos Gerais

O grupo de elementos actínídeos é constituído por quatorze elementos (Th-Lr) seguintes ao Ac.

Os metais actínídeos possuem em comum uma estrutura eletrônica, a do radônio, com dois ou três elétrons mais externos ( $7s^2$  ou  $6d^1 6s^2$ ), sendo que o primeiro elétron 5f aparece para o elemento protactínio ( $Z = 91$ ). A ocupação dos orbitais 5f, com o aumento do número atômico, não é regular e surgem dois tipos de configurações eletrônicas:  $5f^{n-1} 6d^1 7s^2$  e  $5f^n 7s^2$ , que estão associadas, principalmente, à estabilidade adicional conferida pelas sub-camadas semipreenchidas ( $5f^7$ ) e preenchida ( $5f^{14}$ )[7-10].

A distinção entre os elementos actínídeos incluindo-se o actínio, dos outros elementos metálicos, está baseada nas suas configurações eletrônicas, atômica e iônica, no estado fundamental (TAB. 2.1), e pelas propriedades que se relacionam direta ou indiretamente com estas configurações. Desta forma as propriedades pertinentes à complexação e características dos complexos incluem estados de oxidação, raio cristalino, estados de energia, comportamento espectroscópico e magnético, ligação química, número de coordenação, geometria molecular e estabilidades cinética e termodinâmica[7-10].

A série actínídica deve sua existência ao decréscimo da energia potencial e extensão espacial dos orbitais 5f imediatamente após o elemento tório, que permite a ocupação preferencial destes orbitais pelos elétrons (FIG. 2.1). Como citado anteriormente, esta ocupação não é regular, havendo uma tendência se possível, para se atingir configurações  $5f^7$  e  $5f^{14}$ , que estão associadas à estabilidade termodinâmica das sub-camadas semipreenchida e preenchida, respectivamente [7-10].

Tabela 2.1 - Configurações eletrônicas dos átomos e íons actinídeos no estado fundamental

An	An <sup>0</sup>	An <sup>+</sup>	An <sup>2+</sup>	An <sup>3+</sup>	An <sup>4+</sup>
Ac	[Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 7s <sup>2</sup>	[Rn] 7s	[Rn] 5f <sup>0</sup>	
Th	[Rn] 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f 6d <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>0</sup>
Pa	[Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>1</sup>
U	[Rn] 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>3</sup>	[Rn] 5f <sup>2</sup>
Np	[Rn] 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>4</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>5</sup>	[Rn] 5f <sup>4</sup>	[Rn] 5f <sup>3</sup>
Pu	[Rn] 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>6</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>6</sup>	[Rn] 5f <sup>5</sup>	[Rn] 5f <sup>4</sup>
Am	[Rn] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>7</sup>	[Rn] 5f <sup>6</sup>	[Rn] 5f <sup>5</sup>
Cm	[Rn] 5f <sup>7</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>8</sup>	[Rn] 5f <sup>7</sup>	[Rn] 5f <sup>6</sup>
Bk	[Rn] 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>9</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>9</sup>	[Rn] 5f <sup>8</sup>	[Rn] 5f <sup>7</sup>
Cf	[Rn] 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>10</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>10</sup>	[Rn] 5f <sup>9</sup>	[Rn] 5f <sup>8</sup>
Es	[Rn] 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>11</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>11</sup>	[Rn] 5f <sup>10</sup>	[Rn] 5f <sup>9</sup>
Fm	[Rn] 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>12</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>12</sup>	[Rn] 5f <sup>11</sup>	[Rn] 5f <sup>10</sup>
Md	[Rn] 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>13</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>13</sup>	[Rn] 5f <sup>12</sup>	[Rn] 5f <sup>11</sup>
No*	[Rn] 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>14</sup> 7s <sup>1</sup>	[Rn] 5f <sup>14</sup>	[Rn] 5f <sup>13</sup>	[Rn] 5f <sup>12</sup>
Lr*	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>14</sup> 7s	[Rn] 5f <sup>14</sup>	[Rn] 5f <sup>13</sup>
	ou				
	[Rn] 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>1</sup>				

\*As configurações em azul são configurações previstas.

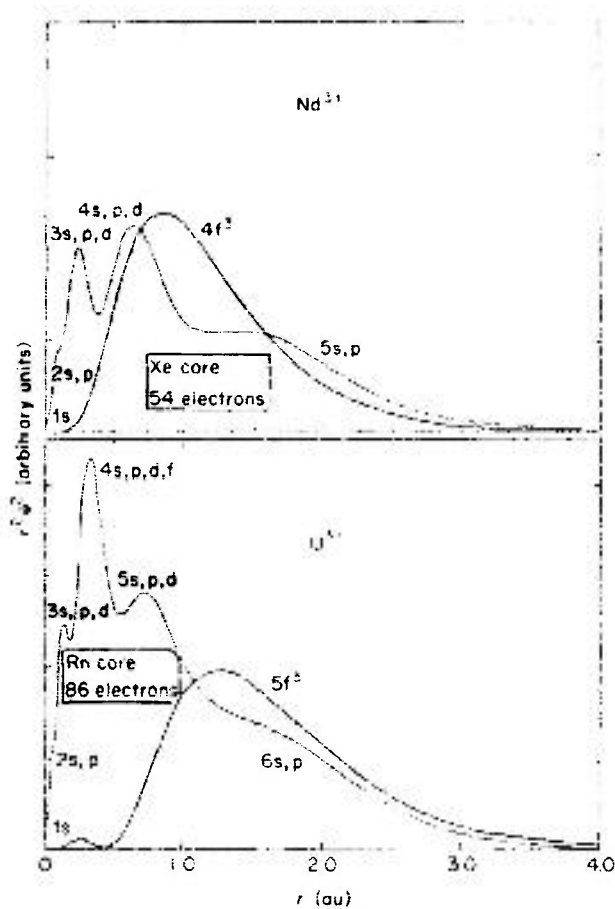


Figura 2.1 – Comparação entre o recobrimento das configurações  $4f^3-5s,p$  e  $5f^3-6s,p$  para o  $Nd^{3+}$  e  $U^{3+}$

Os elementos actinídeos apresentam uma faixa grande de estados de oxidação, diferindo dos íons lantanídeos (TAB. 2.2). Os estados de oxidação vão desde o +2 até o +7, especialmente para os actinídeos mais leves, conferindo-lhes características de metais de transição e sendo os actinídeos do final da série mais iônicos como os lantanídeos.

Tabela 2.2 – Estados de oxidação adotados para os elementos actinídeos

Metal	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Th		x	•			
Pa		x	x	•		
U		x	x	x	•	
Np		x	x	•	x	x
Pu		x	•	x	x	x
Am	x	•	x	x	x	
Cm		•	x			
Bk		•	x			
Cf	x	•	x			
Es	x	•				
Fm	x	•				
Md	x	•				
No	•	x	x			
Lr		•				

• estado mais estável

x outros estados de oxidação

O grande número de estados de oxidação exibidos pelos actinídeos mais leves em comparação com os lantanídeos equivalentes indicam que os elétrons de valência estão menos grudados e por sua vez mais disponíveis para ligações. Todos os elétrons de valência podem ser utilizados na ligação para os actinídeos até o Np, diferindo dos lantanídeos. Isso é devido em parte ao modo radial no orbital atômico 5f que os tornam menos capazes de penetrar os elétrons do núcleo do que os 4f, que não tem um modo radial. Efeitos relativísticos também tem uma regra importante na determinação de energias dos elétrons de valência dos elementos actinídeos.

Esta grande quantidade de estados de oxidação confere aos actinídeos maior facilidade em seus processos de separação do que os lantanídeos.

Como consequência da blindagem imperfeita da atração nuclear que um elétron 5f exerce sobre outro, mesmo considerando que a carga nuclear é balanceada por uma correspondente carga eletrônica, uma diminuição no tamanho atômico e iônico ao longo da série é observada e normalmente denominada contração actinídica (FIG. 2.2).

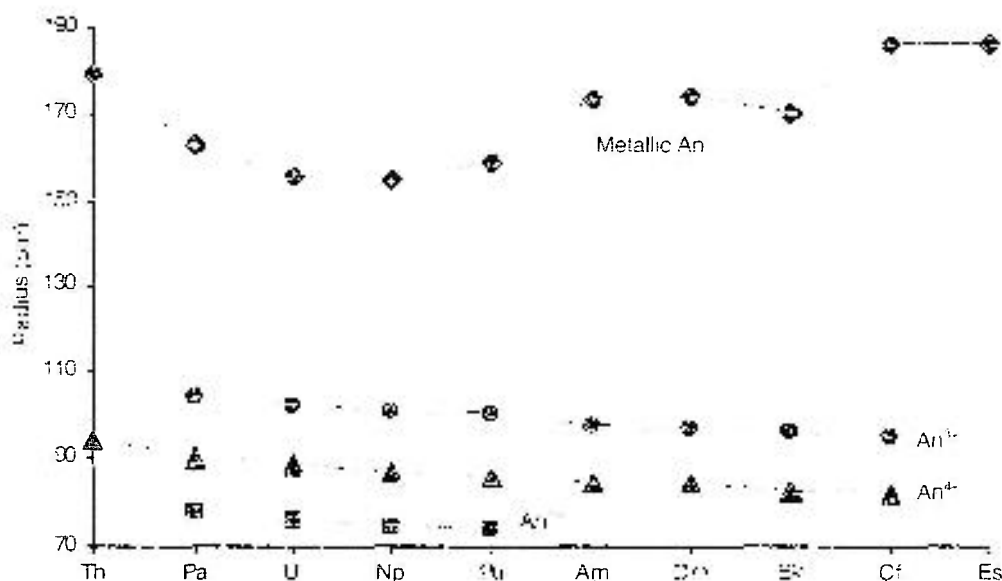


Figura 2.2 - Variação do raio metálico e raios iônicos +3, +4 e +5 para os elementos actinídicos

Os efeitos da contração lantanídica no tamanho e química da série 6d é difícil prever visto que os elementos trans actinídeos são sintetizados em quantidades muito pequenas e com meia-vida muito curta.

À semelhança dos actinídeos, nos lantanídeos, as transições f-f, são relativamente fracas devido ao tamanho da parte exposta dos orbitais 5f ser maior do que nos 4f. Devido a isso, eles interagem mais com o orbital do ligante, levando a maiores coeficientes de

extinção molar e um maior efeito nefelauxético (devido ao maior caráter covalente) [7-10].

As bandas de absorção são deslocadas de um composto para o outro, de uma quantidade maior do que para os compostos de lantanídeos.

As transições de dipolo magnético são proibidas, mas esta regra de seleção é quebrada na presença do campo ligante assimétrico devido às distorções permanentes ou ao acoplamento temporário com as vibrações temporárias metal – ligante. Além das transições f-f, dois outros tipos de bandas de absorção são observadas nos espectros dos complexos de actinídeos. O primeiro tipo de bandas são atribuídas as transições 5f-6d e se encontram geralmente bem acima de 20000 cm<sup>-1</sup>, pois os níveis 6d localizam-se bem acima dos 5f para a maioria dos actinídeos. O segundo tipo de bandas são atribuídas às transições de transferência de carga metal-ligante; o máximo destas transições estão localizados na região do ultravioleta mas a calda da banda de absorção entra na região do visível e é responsável pela cor vermelha, marrom ou amarela que são observadas em complexos de actinídeos especialmente com ligantes polarizáveis como o Br e I[7-10].

Os fatores que aumentam a complexidade dos espectros eletrônicos de absorção dos actinídeos também são responsáveis pelo complicado comportamento magnético dos compostos de actinídeos. A equação de momento magnético efetivo:

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (2.1)$$

é menos aplicada do que no caso dos lantanídeos e a susceptibilidade magnética tem uma maior dependência com a temperatura do que para os lantanídeos[7-10].

Os íons actinídeos são classificados como aceptores do tipo “a” na classificação de AHRLAND-CHATT-DAVIES e como ácidos duros de acordo com PEARSON. Nestas condições ligam-se a bases duras, notadamente aquelas que possuem oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores. Como os actinídeos apresentam propriedade oxofílicas, a maioria dos ligantes contém pelo menos um átomo de oxigênio[11].

Em meio aquoso há uma competição pelos sítios de coordenação do centro metálico, entre as moléculas do solvente e qualquer que seja o ligante adicionado[7-10].

## **2.2 - Os Íons Actínilos $AnO_2^{m+}$ (m=1,2)**

A maioria dos complexos dos elementos actínídeos em estados de oxidação maior do que +4 (isto é aqueles contendo urânio, neptúnio, plutônio ou amerício) contém os íons actínilos  $An_2^{m+}$  (m=1,2). As propriedades físico-químicas destes íons têm sido estudadas detalhadamente não só devido sua importância tecnológica e ambiental no reprocessamento do combustível nuclear e gerenciamento de rejeitos, mas para outras aplicações tecnológicas[7-10].

### **2.2.1 - Estrutura do íon urânio e seus complexos**

Os íons actínilos são unidades lineares O-An-O, ao contrário dos dióxido complexos de metais de transição, que se apresentam invariavelmente angulares.

Uma das características da estrutura dos complexos de coordenação dos íons actínilos é que os ligantes auxiliares são acomodados no plano equatorial. Geralmente quatro ou seis ligantes se coordenam a este íon formando complexos com estruturas octaédricas, bipirâmide pentagonal e bipirâmide hexagonal. Essa última classe só se forma quando ligantes bidentados estão presentes como os nitratos, carbonatos e sulfatos. A geometria de coordenação favorecida pelo íon urânio tem facilitado o desenvolvimento de uranófilos, que são compostos específicos para coordenação com este íon.

### **2.2.2 - Ligações nos íons actínilos**

Considerando-se os átomos de oxigênio em primeiro lugar, existe um total de seis possíveis combinações lineares dos seus seis orbitais 2p ( $\sigma_u$ ,  $\sigma_g$ , 2 X  $\pi_u$ , 2 X  $\pi_g$ ). Todos

eles tem combinações simetricamente permitida com ambos os orbitais 5f ou 6d nos íons actinídeos. Duas combinações são possíveis (FIG. 2.3)[7-10]:

- $O(p_y)$ -An( $d_{yz}$ ) que tem simetria  $\pi_g$  e,
- $O(p_y)$ -An( $f_{yz}^2$ ) que tem simetria  $\pi_u$ .

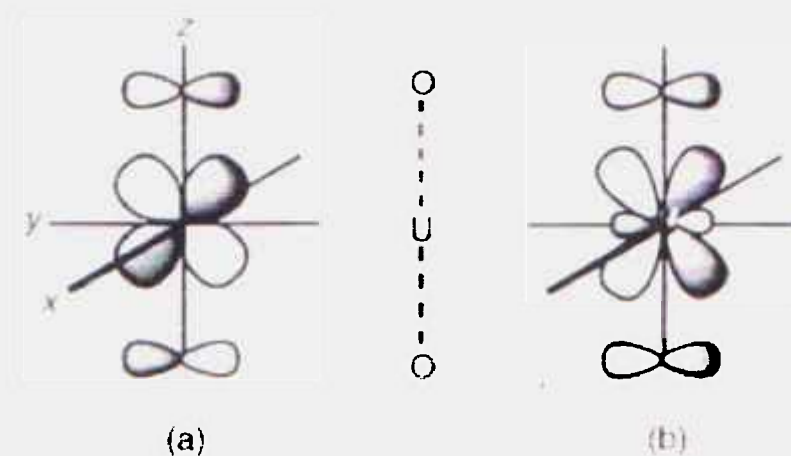


Figura 2.3 - Exemplo de possíveis combinações das ligações An-O nos íons actinídeos.

a)  $\pi_g$  : oxigênio fora da fase p/An  $d_{yz}$  e b)  $\pi_u$  oxigênio na fase p/An  $f_{yz}^2$

### 2.3 - Ocorrência e Obtenção dos Actinídeos

Os actinídeos são radioativos, destes somente Ac, Th, Pa e U apresentam isótopos naturais. Th e U apresentam meias-vidas suficientemente longas para serem encontrados na Terra. Esses elementos não são raros, na crosta terrestre: Th (8,1 ppm) e U (2,3 ppm) são mais abundantes que a Ag (0,07 ppm) e Hg(0,05 ppm). Já os elementos posteriores ao U possuem meias-vidas mais curtas, não sendo encontrados naturalmente.

O tório é encontrado nas areias monazíticas em até 10% misturado com os lantanídeos, na forma de fosfatos; também é encontrado como o minério torita ( $ThSiO_4$ ). O urânio é encontrado como o minério pechblenda ( $UO_2$ ). Associados ao urânio e tório,

encontram-se seus produtos de decaimento, que são isótopos radioativos dos elementos: Ac, Pa, Rn, Po, Bi, Tl, Pb e Ra.

Os elementos de número atômico superior ao do urânio, chamados no conjunto de transurânicos, não ocorrem naturalmente, sendo obtidos por meio de reações nucleares envolvendo o bombardeamento de núcleos atômicos pesados e como produtos residuais em centrais atômicas e explosões nucleares (FIG. 2.4).

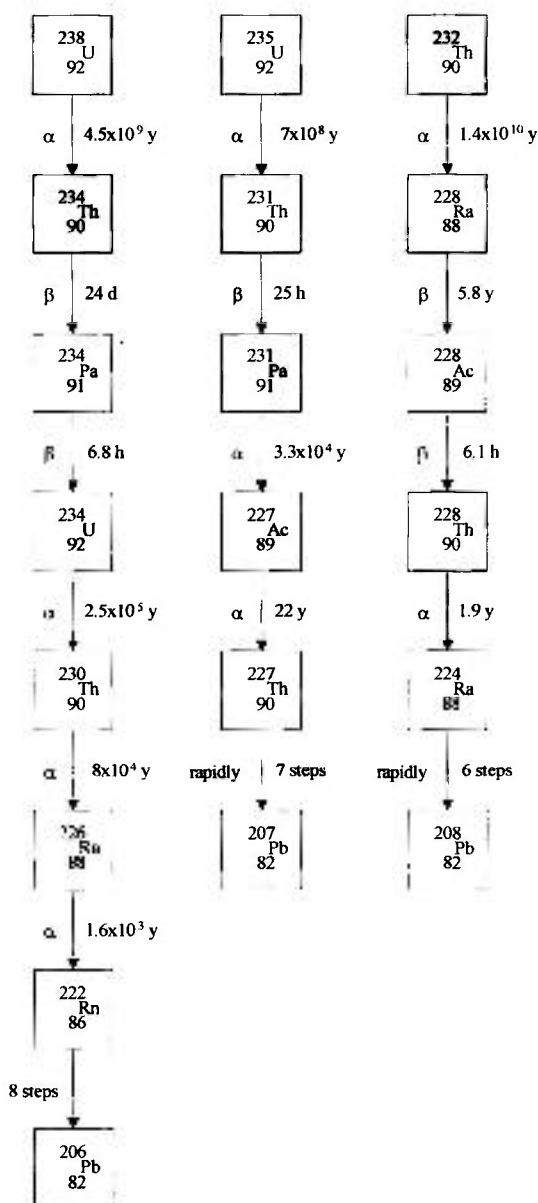


Figura 2.4 - Série de decaimento radioativo

## 2.4 - Separação de Actinídeos

Em muitos aspectos os agentes extratores organofosforados representam a coluna vertebral dos processos químicos de actinídeos. O processo PUREX (Plutonium Uranium Recovery by Extraction) para separação de urânio e plutônio é baseado no fosfato de tri-n-butila (TBP), sendo que diversos trabalhos foram realizados utilizando-se agentes extratores correlatos. Resultados de extração e separação de actinídeos trivalentes e lantanídeos por tais compostos foram discutidos em artigos de revisão[12-15]. Em geral, agentes extratores dessa classe extraem pobremente lantanídeos e actinídeos trivalentes, exceto de soluções salinas.

Devido o fato destes agentes extratores desempenharem um papel central no processamento dos actinídeos, muitos esforços foram expendidos nos anos recentes para dominar as limitações em relação a esses agentes extratores organofosforados nonofuncionais. Muitos compostos estruturalmente relacionados foram preparados e avaliados para desenvolver novas moléculas extratoras capazes de extrair lantanídeos e actinídeos trivalentes de soluções aquosas ácidas. Os estudos mais extensivos desses compostos se referem coletivamente a agentes extratores bifuncionais incluindo os fosfonatos de carbamoila (CPs:  $(RO)_2 POCO N(R)_2$ ), fosfonatos de carbamoilmetila (CMPs:  $(RO)_2 POCH_2 (CO)N(R)_2$ ) e óxidos de carbamoil metil fosfina (CMPOs:  $(R)_2 POCH_2 (CO)N(R)_2$ ). As primeiras publicações destes compostos foram feitas por SIDDALL[16-17].

Esses compostos são de fato os agentes extratores mais eficientes para íons de metais trivalentes de soluções ácidas, capazes de extrair íons actinídeos trivalentes e lantanídeos de soluções de ácido nítrico diluídas. HORWITZ e colaboradores[18] estudaram a separação dos lantanídeos dos actinídeos trivalentes, do Am ao Fm, usando soluções de ácido nítrico.

A extração de  $Ln^{3+}/An^{3+}$  por aminas sofre as mesmas limitações dos agentes extratores organofosforados neutros. WEAVER[12] discutiu rapidamente a aplicação do processo TRAMEX (Tertiary Amine Extraction) para purificação de Cm-242. Os

compostos de sais de amônio quaternário apresentam comportamento análogo ao das resinas trocadoras inorgânicas.

Dos agentes extratores ácidos aplicados na separação de lantanídeos, os mais comuns são os agentes extratores quelantes tais como as  $\beta$ -dicetonas, as pirazolonas, os ácidos organofosforados e, menos extensivamente, as oximas[19]. A aplicação de oximas como agentes extratores para separação de Ln está reduzida apenas à escala analítica e encontra-se revisada por FREISER[20]. A revisão feita por WEAVER discute o uso das  $\beta$ -dicetonas para separação dos grupos Ln/An.

Os primeiros trabalhos utilizando-se agentes extratores organofosforados estão revisados por WEAVER[12-15] onde se tem os fatores de separação para as séries de lantanídeos e actinídeos.

Uma classe de agentes extratores quelantes a qual tem recebido grande atenção em anos recentes são as pirazolonas[21-23]. Cita-se também, os estudos de SATO[24] e KHOPKAR e MATHUR[25] como muito importantes para sistemas sinérgicos.

Os éteres coroas aparecem na extração de Ln e Na, porém em muitos trabalhos em conjunto com outros agentes extratores[26-28].

Publicações a partir de 1995 discutem a utilização dos agentes extratores derivados de calix[n]arenos na separação de actinídeos e lantanídeos [29-30].

## ***CAPÍTULO 3***

### ***CALIX[n]ARENOS***

### 3 - CALIXARENOS

#### 3.1 - Definição

Os calix[n]arenos são macrocíclicos formados por  $n$  unidades fenólicas ligadas entre si por pontes metilênicas nas posições **orto** à hidroxila (FIG. 3.1). O termo " $n$ " descreve a quantidade de unidades fenólicas que estão no anel e que pode variar de 4 a 20[31].

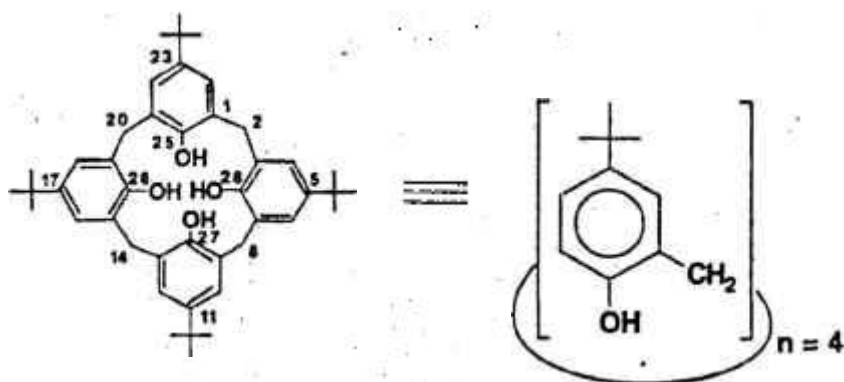


Figura 3.1 - Calix[n]areno "pai" ( $n=4$ )

A denominação "calix[n]areno" foi primeiro dada por GUTSCHE[30] e provém de sua forma de cone truncado devido a semelhança estrutural destes com um vaso grego denominado "calix crater". O termo **Calix**, significa em grego cálice ou vaso e **areno** indica a presença de grupos aromáticos (FIG. 3.2).



Figura 3.2 - Modelo molecular do tipo "space-filling" para o tetrâmero cíclico (esquerda) e um vaso "calix crater" (direita)

A geometria de cone truncada, se mantém devido a interação que ocorre entre hidrogênio–oxigênio dos grupos hidroxilas. Permitindo assim o uso destes, devidamente funcionalizados, como receptores de moléculas neutras e íons metálicos, porém devido ao seu tamanho e sua natureza cíclica os calix[n]arenos podem existir em várias conformações.

A multiplicidade das formas com que os calix[n]arenos podem ser obtidos, a diversidade de tamanho de suas cavidades, e a sua seletividade na complexação de íons e moléculas neutras abrem um grande campo dentro da Química Supramolecular, possibilitando várias aplicações práticas desta família de compostos.

### 3.2 - Histórico

O interesse para estudar os calix[n]arenos iniciou por volta dos anos 70 [30, 32-34]. No entanto, a química dos calix[n]arenos teve início cem anos antes, em 1872, quando BAYER pesquisava a obtenção de corantes reagindo uma série de aldeídos com fenóis. Ao reagir fenol com formaldeído na presença de ácido forte, obteve uma resina escura que ele recusou-se a tratar, visto que a análise deste produto requereria técnicas instrumentais que não eram disponíveis na época.

Em 1894 dois químicos alemães, LEDERER e MANASSE, em estudos independentes realizaram reações entre formaldeído e fenol em meio básico e isolaram como produto da reação o **orto** e **para**-hidroximetilfenol.

BACKELAND repetiu os estudos, controlando as concentrações da base, obtendo um produto interessante do ponto de vista comercial. Em 1907, BACKELAND lança uma patente desta substância, sob licença de Bayer, que denominou de baquelite, o que iniciou os estudos para o desenvolvimento dos plásticos modernos.

Entre os anos de 1940 e 1950, ZINKE e ZINEGLER descreveram diversas reações de condensação com formaldeídos e fenóis **para**-substituídos, obtendo polímeros lineares (FIG. 3.3) que seriam chamados de calix[n]arenos lineares. Em 1944, eles descreveram um procedimento no qual reagiram o **para**-terc-butilfenol e o formaldeído, obtendo um precipitado cristalino com decomposição por volta de 300°C. Mais tarde definiram esta estrutura como sendo a dos calix[n]arenos cíclicos.

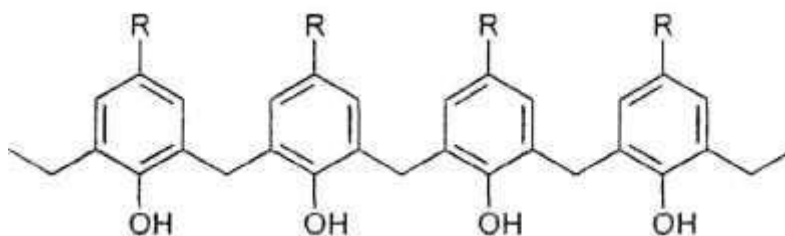


Figura 3.3: Calix[n]areno linear

CONFORTH e colaboradores repetiram estes experimentos e verificaram que se obtinha uma mistura de diferentes produtos nesta reação, e definiram como sendo uma mistura de diferentes isômeros de conformação destes calix[n]arenos cíclicos. No entanto, coube a KAMAER e colaboradores demonstrarem, graças a técnica de RMN, que estes compostos cíclicos possuíam conformação móvel e não formas isoméricas de conformação como imaginava CONFORTH.

### 3.3 - Representação dos Calix[n]arenos

Durante anos foram propostas diversas formas para representação dos calix[n]arenos, no entanto, poucas destas formas foram aceitas como padrão. As representações mais comuns dos calix[n]arenos conhecidos como calix[n]arenos "pai", ou seja calix[n]arenos não funcionalizados, podem ser vistas na FIG. 3.4 [30, 35-36].

A representação mais freqüente em publicações é a forma simplificada (D).

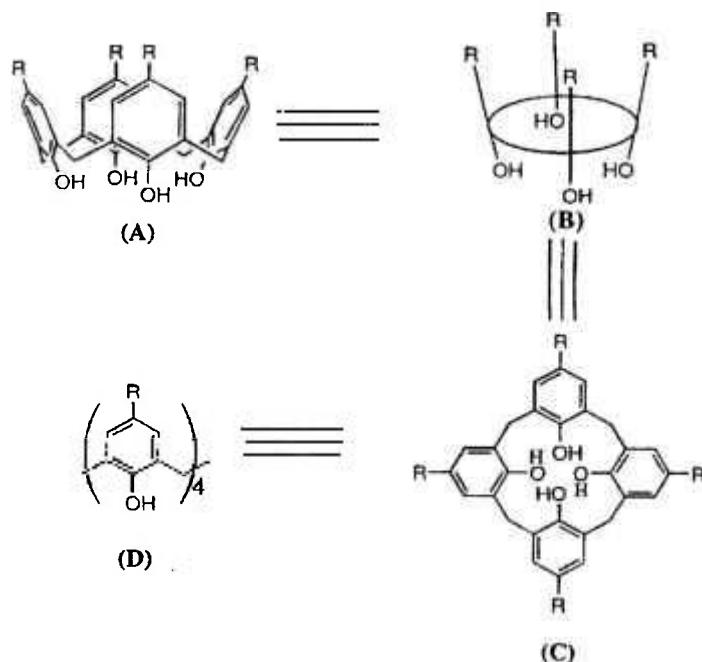


Figura 3.4 - Diagrama das representações do calix[4]areno

### 3.4 – Nomenclatura dos Calix[n]arenos

O sistema de nomenclatura, pela IUPAC, para os calix[n]arenos, resultam em grandes nomes os quais tornam a sua utilização rotineira impraticável, como se pode verificar na molécula de calix[n]areno ( ciclo tetrâmero) representada pela FIG. 3.5, cuja nomenclatura IUPAC é 5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetil)pentaciclo-[19.3.1.1.<sup>3,7</sup>1<sup>9,13</sup>1<sup>15,19</sup>]octacosia-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26)21,23-dodecano-25,26,27,28-tetraol[30, 34-35].

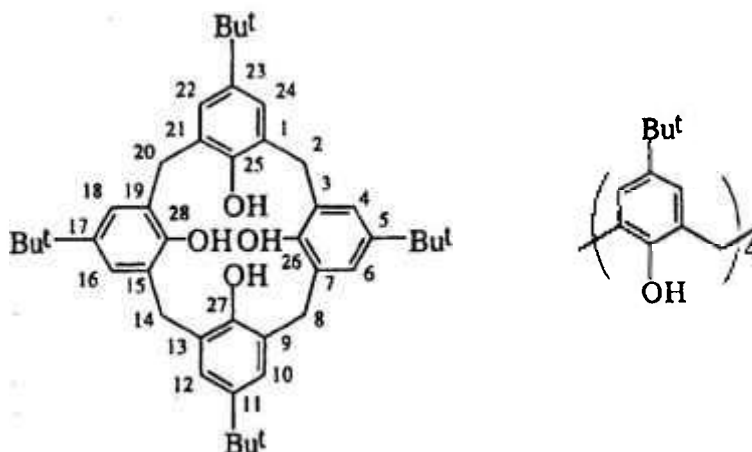


Figura 3.5 - Sequência de numeração para a nomenclatura dos calix[n]arenos

Um método menos complicado que facilita a nomenclatura dos calix[n]arenos, mostra a estrutura básica destes tetrâmeros ciclos e simplifica em demasia os seus nomes, por exemplo no caso acima citado que se torna 5,11,17,23-tetra-terc-butil-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno. Os números são designados para indicar as quatro unidades que se repetem ao longo da molécula[30].

Outro método menos formal para descrever a nomenclatura desta estrutura, é considerar esta unidade básica e chamá-lo de para-terc-butilcalix[4]areno ou simplesmente de calix[4]areno.

Outros calix[n]arenos, tais como os hexâmeros e octâmeros, também se utilizam da mesma nomenclatura IUPAC, bem como dos nomes menos complicados, tais como calix[6]areno e calix[8]areno, respectivamente.

### 3.5 - Síntese de Calix[n]arenos

Por vários anos, encontraram diversos problemas na preparação dos p-t-butilcalix[n]arenos, principalmente de rendimento e reprodutibilidade nas reações de síntese devido principalmente à influência da concentração da base utilizada como catalisador e do controle da temperatura de síntese.

São três os principais métodos de obtenção dos p-terc-butil-calix[n]arenos [30, 32, 37-39]:

- ➔ condensação de fenóis **para**-substituídos com formaldeído em meio básico (FIG. 3.6a);
- ➔ síntese seqüencial, onde as unidades fenólicas são acrescentadas e depois ciclizadas (FIG 3.6b);
- ➔ condensação de fragmentos, em que sintetiza-se um produto linear de duas ou três unidades, que é ciclizado com fenóis adequadamente substituídos (FIG. 3.6c).

#### 3.5.1 – Síntese via método de condensação

Dentre os métodos citados acima o primeiro é o mais importante pois, em uma única etapa, obtém-se calix[n]arenos com rendimentos quantitativos. Neste método o fenol utilizado é o p-t-butilfenol, como foi originalmente formulado por ZINKE e depois modificado por GUTSCHE [30, 34 e 39] e SHINKAI [38].

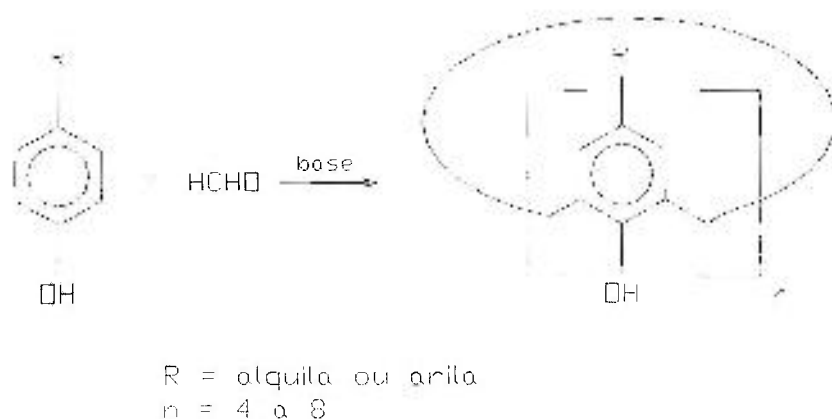


Figura 3.6a - Síntese dos calix[n]arenos a partir da condensação de fenóis para substituídos com formaldeído em meio básico

### 3.5.2 - Síntese seqüencial

A síntese seqüencial dos calix[n]arenos desempenhou o papel de comprovação da estrutura molecular dos calix[n]arenos, no entanto foi abandonada como rota de síntese devido ao grande número de etapas necessárias[30, 32, 40-41].

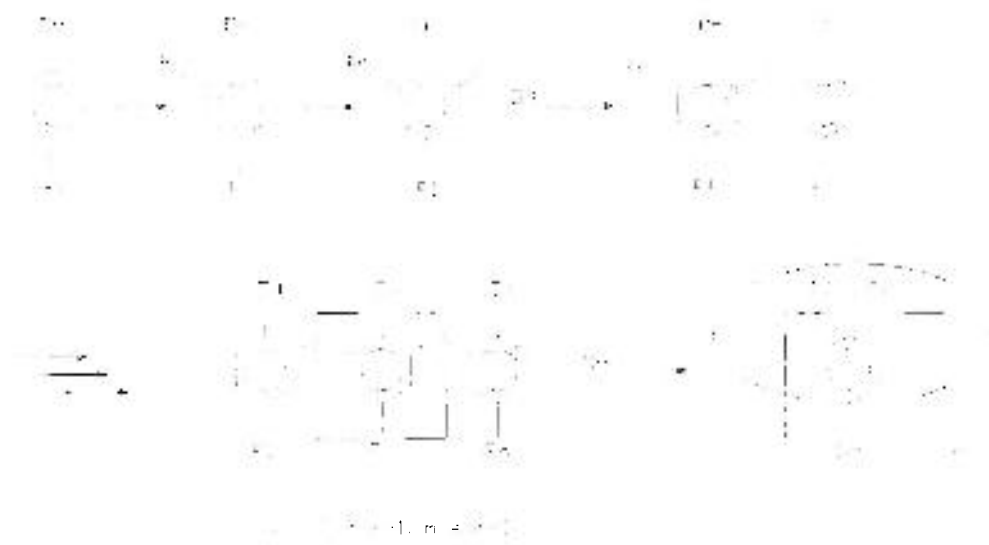


Figura 3.6b - Síntese seqüencial de calix[n]arenos

### 3.5.3 – Síntese pela condensação de fragmentos

O método de condensação de fragmentos, utilizado para obtenção de calix[n]arenos assimétricos, permite a ligação de unidades fenólicas diferentes[30, 42].

Os calix[n]arenos são preparados através de reação de bis - hidroxibenzil - fenóis com fenóis bisbromometilados ou difenilmetanos com seus derivados bisbromometilados.

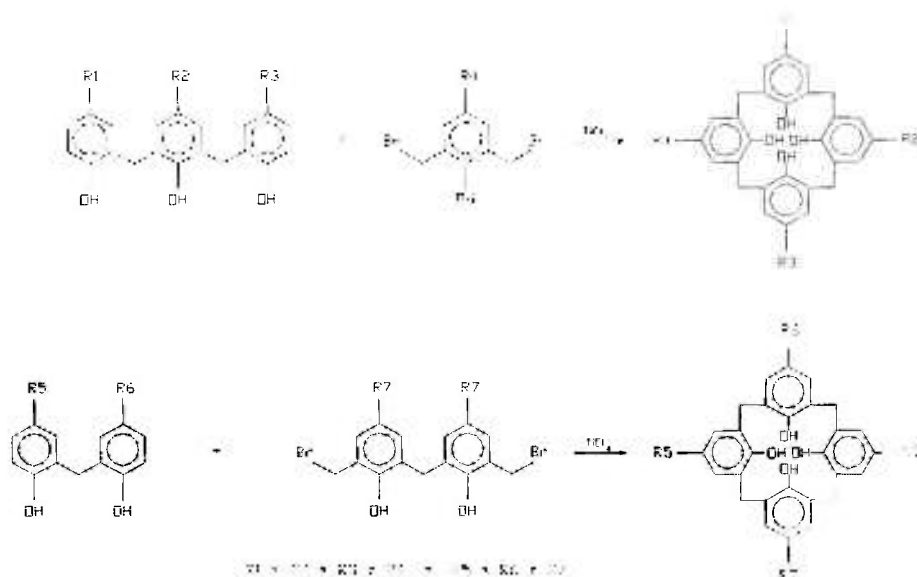


Figura 3.6c - Síntese de calix[n]arenos por condensação de fragmentos

## 3.6 - Propriedades dos Calix[n]arenos

### 3.6.1 – Solubilidade

Uma das propriedades dos calix[n]arenos que requer atenção é a sua baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos. Este é um dos fatores pelos quais alguns calix[n]arenos são tão difíceis de se isolar, purificar e até mesmo caracterizar.

O recurso empregado para melhorar a propriedade de solubilidade dos calix[n]arenos é a funcionalização destes, isto é, realizar substituições na posição da hidroxila e ou do radical terc-butil localizados nos grupamentos fenólicos do anel, fazendo com que se tenha uma maior diversidade de solventes orgânicos que possam ser empregados para solubilizá-los[30 e 32].

Estas funcionalizações possibilitam até mesmo a dissolução desses em água, já que os calix[n]arenos "pai" (sem funcionalização) são insolúveis na mesma[32-33]. Os calix[n]arenos funcionalizados que apresentam uma maior ou total solubilização em água são os calixarenos derivados de sulfonamida-calix[n]arenos[43], os nitro-calix[n]arenos, os sulfonato-calix[n]arenos[38], os amônio-calix[n]arenos[44] e os carboxil-calix[n]arenos[45].

### 3.6.2 - Ponto de fusão

Os calix[n]arenos diferenciam-se dos seus oligômeros lineares correspondentes, pelos seus altos pontos de fusão e relativa insolubilidade em muitos solventes orgânicos.

Os diferentes pontos de fusão servem de parâmetro para a separação e identificação desses calix[n]arenos, uma vez que suas outras propriedades são muito similares. Por exemplo, o calix[4]areno possui ponto de fusão a 342-344°C, o calix[6]areno a 380-381°C e o calix[8]areno a 411-412°C, embora seus espectros de RMN sejam muito similares[30].

A mudança por substituintes na posição **para** nos calix[n]arenos, podem ter um efeito significativo no ponto de fusão. Isto tem sido verificado em vários p-n-alquilcalix[6]areno, que apresentam ponto de fusão aproximadamente de 110°C. O mesmo acontece com as substituições no oxigênio dos grupos fenólicos com éteres, esterres, ácidos ou outras funcionalizações[46-47]. Geralmente, o ponto de fusão diminui quanto as funcionalizações, contudo existem algumas exceções, como por exemplo no caso dos acetatocalix[n]arenos[39, 48-49].

### **3.6.3 – Propriedades espectrais dos calix[n]arenos**

#### **3.6.3.1 – Espectros de infravermelho**

Uma das características que dão distinção aos calixarenos são as frequências baixas nas quais as frequências das absorções dos estiramentos dos grupos OH ocorrem no infravermelho de  $3150\text{ cm}^{-1}$  para o ciclo tetrâmico de  $3300\text{ cm}^{-1}$  para o pentâmico, com os outros calixarenos ocupando a faixa intermediária. Este é o resultado de ligações de hidrogênio intramoleculares nas moléculas. As ligações de hidrogênio circulares, sem dúvida são responsáveis por algumas características ímpares dos calix[n]arenos [30].

#### **3.6.3.2 – Espectros na região do ultravioleta e do visível**

Os oligômeros lineares bem como os oligômeros cíclicos tem um par de máximos de absorção em 280 e 288 nm na região do ultravioleta.

No caso dos oligômeros cíclicos a relação entre as intensidades é de aproximadamente 1,3 para o hexâmico cíclico e de 0,75 para o octâmico [30].

#### **3.6.4 - Mobilidade conformacional**

Devido a sua natureza cíclica e o tamanho de suas moléculas os calix[n]arenos podem existir sob várias formas conformacionais. Isto ocorre tendo-se em vista a mobilidade das unidades fenólicas em volta dos grupos metilênicos da parte de cima da cavidade, o que permite aos calix[n]arenos adotarem diferentes conformações quando em soluções.

No estado sólido as fortes interações de hidrogênio intramoleculares, entre as hidroxilas, bloqueiam o composto tetrâmérico “pai” na conformação de cone. Foi este fato que levou GUTSCHE a batizá-lo como calix[n]areno[30].

### 3.6.4.1 - Conformações dos p-terc-butil-calix[4]arenos

Para os calix[4]arenos podem existir quatro conformêmeros, os quais foram nomeados por GUTSCHE[30] como cone, cone parcial, 1-2 alternado e 1-3 alternado (FIG. 3.7). A conformação cone pode ser descrita como a que possui todos os grupos fenólicos voltados para baixo, a conformação cone parcial tem três grupos fenólicos voltados para baixo e as duas conformações alternadas tem dois grupos fenólicos para baixo e dois para cima, sendo que na conformação 1,2 alternado os grupos fenólicos que estão voltados para baixo, encontram-se adjacentes um ao outro, e na 1,3-alternado estão em faces opostas da molécula do calix[4]areno.

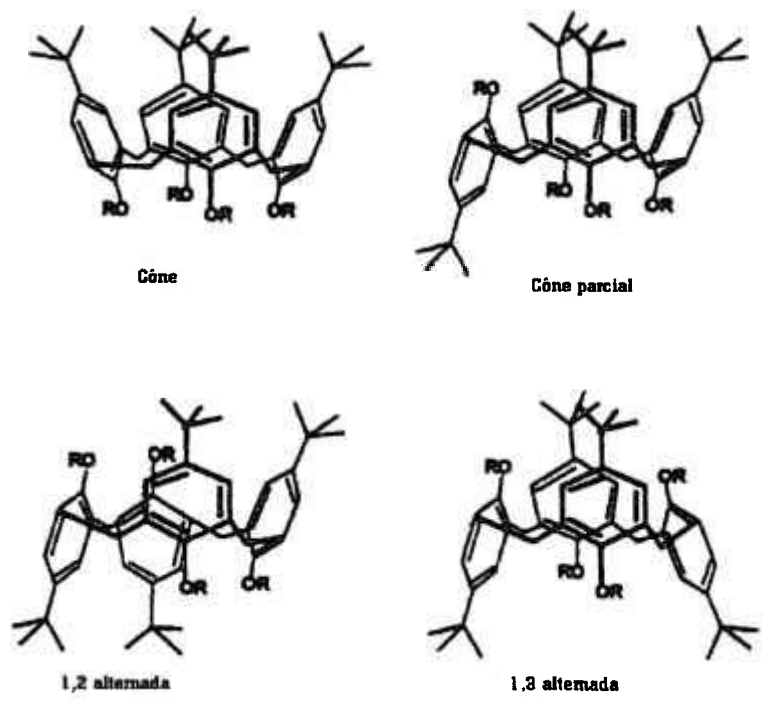


Figura 3.7 : As diferentes conformações dos calix[4]arenos

Medidas de  $^1\text{H}$  RMN dos calix[4]arenos mostram que em solução eles existem preferencialmente na conformação cone, mas formações de outras conformações também são possíveis[50-51]. A preferência por essa conformação é interpretada como resultado da formação de ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos fenólicos adjacentes. Na conformação cone ocorre a participação de todos os hidrogênios, nas conformações cone parcial e 1,2-alternado ocorre a participação de dois hidrogênios apenas e na conformação 1,3-alternado não há participação dos mesmos.

#### **3.6.4.2 - Conformações dos p-terc-butil-calix[6]arenos**

As conformações de calix[n]arenos maiores são mais difíceis de serem determinadas quando comparadas com as dos p-terc-butil-calix[4]arenos, devido ao aumento das cavidades proporcionando maior flexibilidade das moléculas e ao grande número de conformações possíveis.

Para os p-terc-butil-calix[6]areno encontramos oito combinações possíveis de conformâneros. Medidas de  $^1\text{H}$  RMN indicam que o p-terc-butil-calix[6]areno é mais flexível do que os calix[4]areno e o calix[8]areno[35, 52].

#### **3.6.4.3 - Conformações dos p-terc-butil-calix[8]arenos**

A cristalografia de raio-X do p-terc-butil-calix[8]areno mostra que este existe no estado sólido na conformação chamada de "pleated loop"[35, 53], e em solução encontram-se 16 conformações possíveis.

Pelo seu tamanho seria esperado que o calix[8]areno fosse mais flexível do que p-terc-butil-calix[4]areno, no entanto isto não tem sido observado nos espectros de  $^1\text{H}$  RMN

em  $\text{CDCl}_3$ , os quais se mostram virtualmente idênticos em todas as temperaturas.

### 3.7 - Funcionalização dos calix[n]arenos

O que torna os calix[n]arenos uma classe de compostos bastante versáteis, é justamente a possibilidade de adicionar-se grupos funcionais em sua estrutura. Estas modificações permitem o emprego destes principalmente na extração de diversos íons metálicos. A funcionalização é um processo bastante complicado e vários fatores podem influenciar no grau final de funcionalização e nos produtos de conformação.

A funcionalização destes compostos exibem algumas reações típicas de fenóis como eterificação, esterificação, sulfonação, acilação, nitração e acetilação[46-47]. As funcionalizações são realizadas principalmente nas duas posições estratégicas da estrutura dos calix[n]arenos, que são conhecidas como "upper rim", parte de cima da cavidade junto ao grupo terc-butil, e "Lower rim", parte de baixo do anel junto ao grupo hidroxila (FIG. 3.8).

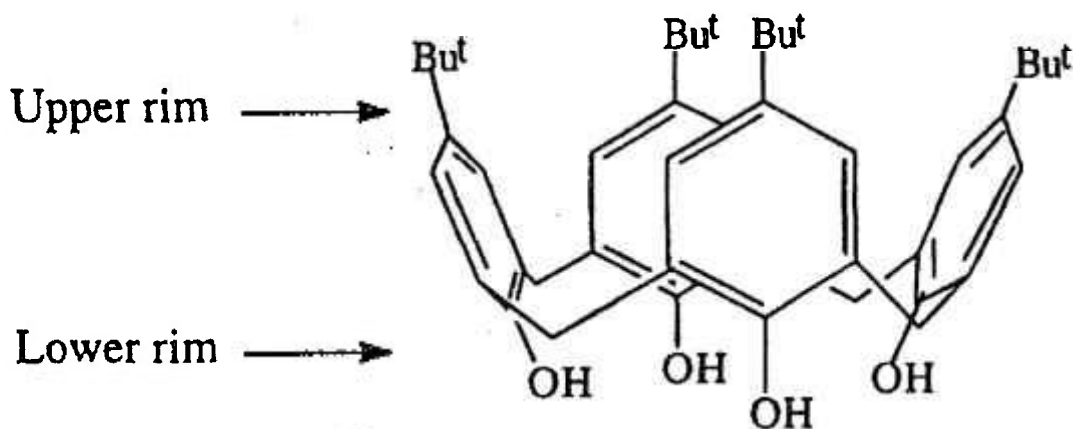


Figura 3.8: Possíveis posições de funcionalização nos calix[n]arenos

### 3.7.1 - Funcionalização "Lower rim"

Os grupamentos hidroxilas constituem centros de ataques de grupos funcionais. Existe inúmeras rotas para a protonação do grupo hidroxila[30, 54], a mais comum consiste na ativação do calix[n]areno com um nucleófilo, uma base (frequentemente um hidreto de metal alcalino, carbonato, uma amina ou um sal de amônio).

Uma reação simples de funcionalização dos calix[n]arenos é a alquilação em "Lower rim", como exemplo temos a conversão do p-terc-butil-calix[4]areno em metil, etil, alquil e benzil éteres[35, 55], e também o p-terc-butil-calix[6]areno e p-terc-butil-calix[8]areno em metil e benzil éteres[56].

A funcionalização de particular interesse neste trabalho é a que formam os aril acetatos, sendo o grupo acetato fixado pelo tratamento do fenol, no calixareno pai, com anidrido acético na presença de pequena quantidade de ácido sulfúrico concentrado.

### 3.7.2 - Funcionalização "Upper rim"

O primeiro passo na p-funcionalização dos calix[n]arenos é a remoção do grupo para-terc-butil. A reação envolve catálise com um ácido de Lewis tal como  $AlCl_3$ , resultando em rendimentos quantitativos[35].

Na substituição "upper rim" encontra-se também uma quantidade enorme de rotas, que levam a para-substituição dos calix[n]arenos. Uma das mais utilizadas é a rota que levam à p-clorometilação, isto é, o tratamento do calix[n]areno pai com octilclorometil éter e cloreto de estanho II dando o p-clorometil calix[n]areno, com alto rendimento. Com esta rota uma grande quantidade de calix[n]arenos p-substituídos tem sido preparado[57].

Outros métodos de funcionalização "upper rim" são as substituições eletrofilicas diretas[58-60], a acilação de Fridel-Crafts de metil éteres[61], reação tipo MANNICH para

a produção de p-alkilaminometilcalix[n]arenos com formaldeído e aminas secundárias[37].

### 3.7.3 - Funcionalização parcial

Outra possibilidade na funcionalização dos calix[n]arenos, é a funcionalização parcial tanto na posição "lower rim" como "upper rim", isto é, substituição incompleta dos sítios de substituição. Isto se torna possível por meio de reações específicas[30].

Em "upper rim" não é possível a discriminação direta entra as posições a serem substituídas, é necessário primeiro a introdução de grupos funcionais seletivos.

Devido ao grande número de possíveis sítios de funcionalização nos calix[n]arenos maiores, tais como o p-terc-butil-calix[6]areno e p-terc-butil-calix[8]areno, torna-se difícil o controle da funcionalização parcial.

### 3.7.4 - Funcionalização nas pontes metilênicas

Encontram-se trabalhos onde são realizados modificações nas pontes metilênicas, transformando-as em grupos acetato (FIG. 3.9)[62-63].

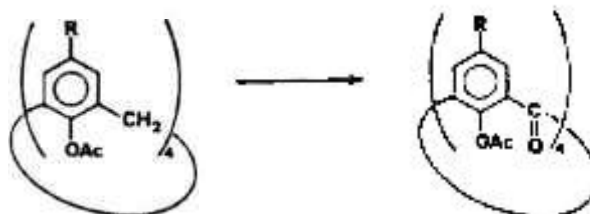


Figura 3.9: Funcionalização do grupamento metilênico

### 3.8 - Complexação com metais

Fora a possibilidade de formar numerosos complexos inter ou intramolecular com moléculas neutras, os calix[n]arenos "pais" (não funcionalizados) são capazes de complexar cátions metálicos após ionização de um ou mais grupamento hidroxila.

Encontra-se também um número grande de calix[n]arenos com tamanhos de cavidades variados, e com diferentes grupos funcionais adicionados em sua estrutura, para separação de metais em extração com solventes.

Os grupos funcionais que mais se empregam para fixação nas estruturas dos calix[n]arenos "pais" para a separação de metais são: alquila, éteres, cetonas, ésteres, ácidos, amino, amido, éter coroa e grupos contendo nitrogênio e fósforo. No entanto, as propriedades complexantes dos calix[n]arenos, para uma mesma classe de derivados, está correlacionada com o tamanho da cavidade e o tamanho do cátion a ser extraído[35].

#### 3.8.1 – Calix[n]arenos derivados éteres

Estudo de extração de metais alcalinos e de prata com éteres de calix[4]arenos, em suas diferentes conformações, foram realizados por IKEDA e colaboradores[64-65]. YOSHIDA e colaboradores[66] realizaram extrações de cobre(II) com éteres de calix[6]areno.

Um número grande de éteres e diéteres de calix[n]arenos com diferentes tamanhos ( $n = 4, 6$  e  $8$ ) foram estudados por CHANG e colaboradores[67-68] para a extração e transporte de picratos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, concluindo que éteres de calix[n]arenos são menos eficientes para a extração de metais quando comparado com éster de calix[n]arenos.

NOMURA e colaboradores[69] investigaram a influência da polaridade do solvente na extração de picratos de metais alcalinos por éteres de calix[6]arenos, verificando um aumento da constante de extração com o aumento da polaridade do solvente.

### **3.8.2 — Calix[n]arenos derivados cetonas**

A extração de picratos de metais alcalinos com cetonas de calix[4]arenos foi estudada por SCHWING e colaboradores[70]. As extrações desses metais foram altas devido a alta basicidade deste grupo ligante.

Uma série de cetonas de calix[n]arenos foram sintetizadas por ARNOUD-NEU e colaboradores[71] e FERGUSON e colaboradores[72], para a extração de íons alcalinos em solução. Foram investigados as propriedades de extração, as constantes de estabilidade e o transporte por membranas líquidas suportadas. A extractibilidade dos picratos dos metais alcalinos pelas cetonas de calix[n]arenos mostrou-se alta, porém pouco seletivo para estes metais.

### **3.8.3 – Calix[n]arenos derivados ésteres**

A extração de picratos de metais alcalinos de solução aquosas foi investigada por CHANG e colaboradores[67, 73], ARNOUD-NEU e colaboradores[71, 74], DIAMOND e colaboradores[75] e MCKERVEY e colaboradores[76] utilizando os tetrâmeros, hexâmeros e octâmeros derivados de éster de calix[n]arenos. Verificou-se que o oxigênio da carbonila tem forte participação na extração dos metais quando comparado com o oxigênio da hidroxila nos calix[n]arenos pais.

A influência das conformações dos etil-éster de calix[4]areno na extração de picratos de metais alcalinos foi estudada por IWAMATO e SHINKAI[77].

### 3.8.4 – Calix[n]arenos derivados ácidos carboxílicos e ácidos hidroxâmicos

SHINKAI e colaboradores[78] investigaram a extração e o transporte de íon urânio na presença e ausência de outros íons interferentes com os derivados de ácidos carboxílicos de calix[6]arenos, e derivados de ácidos hidroxâmicos de calix[6]arenos. Os ácidos hidroxâmicos apresentaram-se mais seletivos para o íon urânio do que os ácidos carboxílicos de calix[n]arenos .

A extração de lantanídeos por derivados de ácidos de t-octil-calix[n]arenos foi estudada por OHTO e colaboradores[79-82]. O grupo t-octil aumenta a solubilidade destes ácidos de calix[n]arenos em vários solventes orgânicos quando comparado com seus análogos t-butil, sem necessariamente comprometer a seletividade de extração dos lantanídeos.

OTHO e colaboradores[83] também descrevem a extração de prata e paládio em meio ácido utilizando-se ácidos de calix[n]arenos.

Os derivados ácidos de calix[4]areno foram utilizados por UNGARO e colaboradores[84] para a extração de íons  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e por SOEDARSONO e colaboradores[85] para a separação de lantanídeos.

### 3.8.5 - Calix[n]arenos derivados amidas

A extração de íons alcalinos com derivados de amidas de calix[4]arenos foi observada por ARDUINI e colaboradores[86] e CALESTANI e colaboradores[87], mostrando-se seletiva para a extração de íons  $Na^+$  devido ao tamanho da cavidade destes calix[n]arenos e ao forte caráter doador do grupo amida.

Derivados de amidas de calix[n]arenos foram também utilizados por NAGASAKI [88] para a extração de íon de metais de transição, tais como  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ .

### 3.8.6 – Calix[n]arenos derivados carbamoil e fosfil

Diferentes tipos de compostos têm sido propostos como ligantes para elementos f. Uma classe destes composto são os calix[n]arenos que possuem grupos carbamoil e fosfil[89] funcionalizados na posição das hidroxilas. Isto é razoável, visto que grupos carbonil e fosfil são bons ligantes para íons lantanídios (III) e actínideos (III).

MALONE e colaboradores[90] descrevem os óxidos de fosfina como uma nova classe de receptores para a extração de európio, tório, plutônio e amerício em tratamento de efluentes radioativos, este fato também é comprovado por ARNAUD-NEU e colaboradores[91].

O emprego de derivados de óxido de carbamoilmetilfosfina (CMPO) de calix[n]arenos para a separação de lantanídeos e actínideos é citado por vários autores [92-95]. Estes óxidos funcionalizados de calix[n]arenos mostram maior eficiência de extração quando comparados com o CMPO sozinho. A alta extração para os actínideos foi observada principalmente para Np, Am, Pu.

Os derivados de trifenilfosfatos de calix[n]arenos mostram alta extractibilidade também para a separação de  $Hg^+$  e  $Cu^{2+}$ [96].

### 3.8.7 – Calix[n]arenos derivados de éteres coroas

ASFARI e colaboradores[97] empregaram os calix[n]arenos acoplados a éteres coroas para a extração de íons de metais alcalinos nas suas diferentes conformações.

Vários autores[98-102] estudaram o emprego do 2,4-coroa-6-calix[4]arenos e coroa-6-calix[4]areno em membranas líquidas suportadas, na extração de  $Cs^+$ , para a descontaminação dos produtos de fissão e de actínideos.

HILL[103] estudou a aplicação dos calix[n]arenos derivados de éteres coroas na extração de efluentes radioativos por membranas líquidas suportadas.

Encontra-se também uma classe de calix[n]arenos funcionalizados com éter coroa que são empregados para a extração de  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Au}^+$  e  $\text{Fe}^{2+}$ [81].

### 3.9 - Calix[n]arenos para extração de actínídeos

Na mesma linha de agentes extratores para elementos f, tem-se os p-terc-butilcalix[n]arenos funcionalizados na posição "lower rim" com grupos acetatos, os acetatocalix[n]arenos, que se mostram bastante hábeis para a extração destes elementos.

Os acetatocalix[n]arenos são comumente utilizados na extração de actínídeos, tais como urânio [48] e tório [104], e também na extração de paládio (II) [105]. A síntese dos acetatocalix[n]arenos, a qual foi utilizada neste trabalho, tem como princípio as reações de acilação de Friedel-Crafts modificada[49].

As reações de acilação de Friedel-Crafts[106-107] são utilizadas em química orgânica para a obtenção de cetonas aromáticas. As reações acontecem nos anéis aromáticos com cloreto de acila, catalisadas pelo cloreto de alumínio. Os anidridos acéticos por apresentarem, de modo geral, as mesmas reações dos cloretos de acila, também são largamente empregados para a produção destas cetonas.

Na síntese dos acetatocalix[n]arenos a reação dos p-t-butilcalix[n]arenos acontece com o anidrido acético, já que ele contribui com a introdução de grupos acetilas em compostos orgânicos, porém catalisada na presença de ácido sulfúrico, para fixar o grupo acetil junto a hidroxila ("para dirigente" do grupo acetil). O tratamento de fenóis e anidrido acético na presença de pequena quantidade de ácido sulfúrico concentrado é a maneira convencional de se produzir acetatos de arila[63].

### 3.10 – Aplicações dos calix[n]arenos

A primeira aplicação dos calix[n]arenos foi em 1950 por uma companhia de petróleo americana, que utilizava-os como surfactante[39, 108].

Na década de 80 os calix[n]arenos passaram a ter uma importância para a química supramolecular devido a multiplicidade de suas formas, a diversidade de tamanhos de suas cavidades e a sua seletividade na complexação de íons e moléculas neutras. GUTSCHE [39] foi o primeiro a dar atenção ao potencial destes compostos como receptores moleculares.

As mais recentes aplicações dos calix[n]arenos são: na indústria como aceleradores para adesivos instantâneos; fase estacionária para cromatografia líquida; eletrodos seletivos de íons; recuperação de céσιο; recuperação de urânio; agentes seqüestrantes de metais; eletrodo sensíveis a determinados íons; estabilizadores de polímeros; separação de moléculas neutras; catalisadores hidrolíticos; filmes Langmuir- Blodget; membranas; íons para limpeza de dispositivos eletrônicos e por formarem complexos cineticamente estáveis com radioisótopos, também podem ser aplicados em medicina tanto para diagnóstico como para terapia[32, 109].

A alta seletividade para sódio exibida por alguns ionóforos motivou a construção de eletrodos específicos para sódio[30], com baixa sensibilidade à potássio, posteriormente aplicados com sucesso na determinação de  $\text{Na}^+$  em plasma humano.

Enfatiza-se também as possibilidades de calix[n]arenos serem utilizados como receptores quirais, que juntamente com propriedades catalíticas despontam como um campo promissor para pesquisa.

## *CAPÍTULO 4*

### *EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO*

## 4 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

### 4.1 - Princípios

A extração líquido - líquido é um processo físico-químico onde obtém-se a separação de diversos constituintes de uma mistura. Esta separação se dá por transferência de um ou mais soluto da solução de alimentação (usualmente aquosa, fase aquosa) para a solução de extração (usualmente orgânica, fase orgânica). Esta transferência é causada por uma diferença de solubilidade dos constituintes dentro das duas fases não miscíveis. A extração é feita durante a mistura íntima das duas fases por agitação mecânica ou hidrodinâmica[110-114].

O fenômeno da distribuição líquido-líquido baseia-se no fato de que se uma substância está dissolvida em um sistema de dois líquidos imiscíveis ou apenas ligeiramente imiscíveis, a substância está distribuída entre as duas fases de uma maneira definida.

O fator mais importante nesta distribuição é a relação entre as concentrações do soluto, em ambas as fases, e é usualmente expresso pela razão de distribuição, isto é, relação entre as atividades (no sentido termodinâmico) ou entre as concentrações do soluto em cada uma das fases. No caso ideal, o soluto se distribui entre duas fases líquidas de acordo com a relação de suas solubilidades em ambas as fases.

O modo mais óbvio de se tornar um soluto iônico aquoso extraível é neutralizar a sua carga. Isto pode ser feito pela formação de um complexo quelato metálico neutro ou por associação iônica; quanto maior e mais hidrófoba for a molécula resultante, melhor será a sua extração.

Este procedimento é largamente utilizado em química orgânica para a separação dos produtos de reações e na indústria metalúrgica ou nuclear para a recuperação de metais de soluções aquosas. No último caso, a extração é geralmente facilitada pela junção de um ou mais agentes extratores seletivos em um diluente orgânico. Os agentes extratores devem possuir sítios de coordenação ativos para que possam interagir com os cátions metálicos e formar os complexos organo-solúveis.

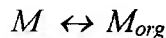
A extração do soluto para a fase orgânica pode ser efetuada em operações por batelada ou contínua. A extração por batelada é mais simples e amplamente utilizada, principalmente quando se tem um grande quociente de distribuição para a separação. Ela pode ser executada em funil de separação simples. Quando a razão de distribuição é baixa, utilizam-se métodos contínuos de extração, que empregam um fluxo contínuo do solvente imiscível através da solução.

## **4.2 - Aplicação da lei de ação das massas para obtenção do equilíbrio em sistemas de extração líquido – líquido**

### **4.2.1 - A Lei de distribuição**

Embora existam vários tipos de sistemas de extração por solventes o comportamento de distribuição dos materiais em muitos sistemas pode ser entendido pelo comportamento total da distribuição da espécie molecular  $M$ , nas duas fases e a dissociação de  $M$  em espécies moleculares menores e/ou a associação de  $M$  com ela mesma ou com outra espécie química e um ou ambas as fases. Teoricamente este conceito pode sempre ser aplicado para qualquer sistema de extração por solventes. Dessa maneira o princípio para distribuição de espécies moleculares, a lei de distribuição, que foi criada por Berthelot e sistematizada termodinamicamente por Nernst é a regra fundamental na química de extração por solventes[115].

A lei de distribuição pode ser expressa pela razão de distribuição  $K_d$  determinada equação abaixo:



$$K_d = \frac{[M]_{org}}{[M]} \quad (4.1)$$

O potencial químico, ou energia livre molar parcial de M nas duas fases,  $\mu$  e  $\mu_{org}$  são os mesmos quando M está em equilíbrio nas duas fases. Então podemos escrever:

$$\mu_0 + RT \ln[M] + RT \ln \gamma = \mu_{org}^0 + RT \ln[M]_{org} + RT \ln \gamma_{org} \quad (4.2)$$

onde:

$\mu_0$  é o potencial químico de M em uma solução ideal  $1\text{molL}^{-1}$  hipotética;

$[M]$  é a concentração em unidade molar e

$\gamma$  é o coeficiente de atividade molar.

A partir da equação (4.2), a relação de concentração nas duas fase é dada por:

$$K_d = \frac{[M]_{org}}{[M]} = \frac{\gamma}{\gamma_{org}} e^{-\frac{(\mu_{org}^0 - \mu^0)}{RT}} \quad (4.3)$$

Sendo o termo  $-(\mu_{org}^0 - \mu^0)/RT$  constante a uma dada temperatura a razão de distribuição estequiométrica,  $K_d$ , será constante se a razão  $\frac{\gamma}{\gamma_{org}}$  for constante.

A constante termodinâmica do equilíbrio da equação 4.1 é expressa utilizando-se a atividade do soluto:

$$K_d^T = \frac{\{M\}_{org}}{\{M\}} \quad (4.4)$$

e deve ser constante a uma dada temperatura. Esta equação também pode ser expressa utilizando os coeficientes de atividade:

$$K_d^T = \frac{\gamma_{org} [M]_{org}}{\gamma [M]} = \frac{\gamma_{org}}{\gamma} K_d \quad (4.5)$$

### 4.3 - Definições das grandezas utilizadas em sistemas de extração líquido - líquido

As grandezas coeficiente de distribuição, constante de extração, eficiência da extração e seletividade, caracterizam a extração de um soluto de uma solução aquosa, para um sistema orgânico que é constituído pela mistura do diluente (solvente orgânico usado para dissolver o agente extrator) e do agente extrator (reagente que forma um sal complexo ou um outro produto que se distribui entre as fases).

#### 4.3.1 - Coeficiente de distribuição ( $D_M$ )

Quando um cátion metálico  $M^{n+}$  se distribui entre duas fases não miscíveis colocadas em contato, este aparece sob formas químicas diferentes nas duas fases do equilíbrio.

Define-se, no equilíbrio, o coeficiente de distribuição adimensional,  $D_M$ , como sendo igual à razão das concentrações analíticas do cátion metálico, sob todas as formas na fase orgânica e na fase aquosa.  $D_M$  depende, por consequência, das condições operatórias da extração e das condições de análise.

$$D_M = \frac{\sum [M]_{org,total}}{\sum [M]_{aq,total}} \quad (4.6)$$

onde:

$[M]_{org,total}$  é a concentração total da espécie M na fase orgânica no equilíbrio.

$[M]_{aq,total}$  é a concentração total da espécie M na fase aquosa no equilíbrio.

#### 4.3.2 – Percentagem de extração (%E)

Embora o uso do coeficiente de distribuição seja mais vantajoso do ponto de vista termodinâmico do equilíbrio da distribuição, é muito comum se expressar por conveniência a extração em termos de percentagem de extração, (%E). Essa quantidade é definida por:

$$\%E = \frac{V_{org} [M]_{org}}{V_{org} [M]_{org} + V_{aqua} [M]_{aqua}} \times 100 \quad (4.7)$$

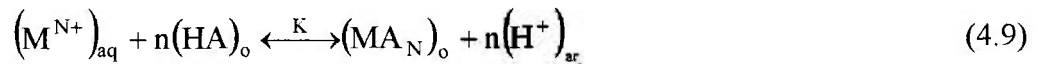
$V_{aqua}$  e  $V_{org}$  são os volumes das fases aquosas e orgânicas no equilíbrio, respectivamente.

A percentagem de extração (ou eficiência de extração do metal para fase orgânica) está relacionada com a razão de distribuição pela equação:

$$\%E = \frac{V_{org} [M]_{org}}{V_{org} [M]_{org} + V_{aq} [M]_{aq}} \times 100 = \frac{D_M 100}{D_M + \left( \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right)} \quad (4.8)$$

### 4.3.3 – Constante de equilíbrio de extração (k)

A constante de equilíbrio de extração se refere à reação de extração, que pode ser obtida por :



$$K = \frac{[MA_N]_o [H^+]_a^n}{[M^{N+}]_a [HA]_o^n} \quad (4.10)$$

onde:

$[MA_N]_o$  = concentração do complexo formado na fase orgânica

$[H^+]_a^n$  = concentração hidrogeniônica na fase aquosa

$[M^{N+}]_a$  = concentração do íon metálico na fase aquosa

$[HA]_o^n$  = concentração do agente extrator na fase orgânica

Substituindo a equação 4.6 na equação 4.10 temos:

$$K = \frac{D_M [H^+]_a^n}{[HA]_o^n} \quad (4.11)$$

### 4.3.4 — Seletividade

O poder de um agente extrator na separação de dois cátions metálicos  $M_1$  e  $M_2$ , em solução, se exprime pela relação de seus coeficientes de distribuição respectivos,  $D_{M1}$  e  $D_{M2}$ :

$$\alpha_{12} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (4.12)$$

#### 4.4 - Fatores que influenciam a extração

A porcentagem de extração e a razão de distribuição são sempre obtidas como uma função da concentração de um componente tal como a concentração do agente extrator ou a concentração hidrogeniônica.

##### 4.4.1 - Influência da acidez na extração

A extração de metais por agentes extratores, presentes em concentrações constantes na fase orgânica, em extração líquido-líquido, é uma função apenas do pH da fase aquosa.

Isto fica mais claro quando se escreve a equação da constante de extração (equação 4.11) sob a forma logarítmica:

$$\log K = \log \frac{D_M [H^+]_o^p}{[HA]_o^p} \quad (4.13)$$

onde tem-se:

$$\log K = \log D_M + \log \frac{[H^+]_o^p}{[HA]_o^p} \quad (4.14)$$

a equação também pode ser escrita como:

$$\log K = \log D_M + n \log [H^+]_o - n \log [HA]_o \quad (4.15)$$

isolando  $\log D_M$ , a equação fica:

$$\log D_M = \log K + npH + n \log [HA]_o \quad (4.16)$$

De acordo com esta equação, se para uma série de extrações de um determinado metal for mantida a concentração do agente extrator constante na fase orgânica tem-se que:

$$\log D_M = \log K_1 + npH \quad (4.17)$$

O gráfico da variação do pH em função do  $\log D_M$  (FIG. 4.1), resulta em uma reta cujo coeficiente angular será o valor de  $n$ , e que equivale a carga do cátion metálico e também ao número de  $H^+$  que são liberados a partir da complexação do metal[116-117].

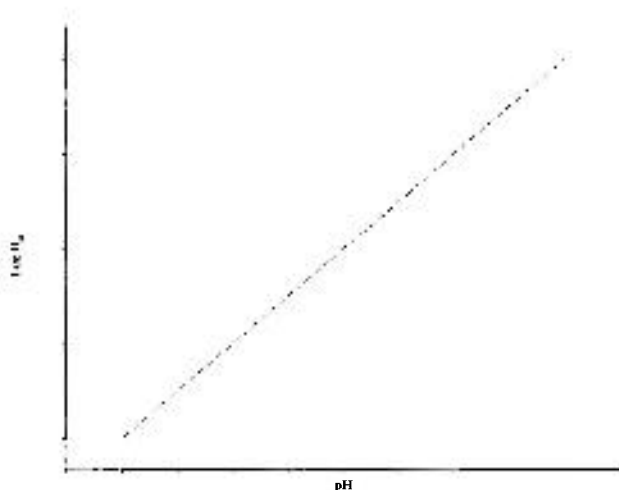


Figura 4.1 - Gráfico da variação do  $\log D_M$  pelo pH para determinação da estequiométrica da reação

As condições de linearidade são obedecidas dentro de uma faixa de pH. Para valores elevados de pH, pode haver a formação de hidroxocomplexos, acarretando o encurvamento da reta.

#### **4.4.2 - Influência da concentração dos agentes extratores sobre a extração de metais**

A razão de distribuição de um metal está diretamente relacionada com a concentração dos agentes extratores (Equação 4.16).

De acordo com esta equação, mantendo-se constante as condições do sistema, em particular o pH, e variando-se a concentração do agente extrator na fase orgânica, obtém-se a equação :

$$\log D_M = \log K + n \log [HA]_o \quad (4.18)$$

Também neste caso a representação gráfica da variação de  $\log D_M$  em função da variação do logaritmo da concentração do agente extrator, será uma reta (FIG. 4.2) cujo coeficiente angular terá o valor  $n$ , que expressa a carga do cátion metálico que está sendo extraído, e que representa também, o número de moléculas do agente extrator, HA, que reage com o íon metálico[117].



Figura 4.2 - Gráfico da variação do  $\log D_M$  pelo  $\log [HA]$  para determinação da estequiometria da reação

## 4.5 - Processo de Extração

Existem várias classificações no que diz respeito aos sistemas de extração, diferindo por autor, tais como as apresentadas por MARCUS e KERTES[118] e SEKINE e HASEGAWA[111]. Neste trabalho serão apenas discutidos os tópicos extração por agente quelante e extração por sinergismo, que foram utilizadas para extração com os calix[n]arenos.

### 4.5.1 - Extração por agente quelante

As extrações de íons metálicos, na fase aquosa, por agentes quelantes podem ocorrer por formação de complexos extraíveis com as  $\beta$ -dicetonas, as ditizonas e seus derivados, ácidos hidroxâmicos entre outros.

Os agentes orgânicos quelantes atuam como bases de Lewis, isto é são doadores de elétrons. Estes compostos possuem na sua estrutura átomos tais como oxigênio, nitrogênio e enxofre, os quais podem coordenar-se aos íons metálicos. Nestes compostos um ou mais prótons são trocados pelo metal a ser extraído.

O mecanismo de extração é representado por:



Onde:

$\overline{LH}$  = agente quelante na fase orgânica antes do equilíbrio

$\overline{ML}$  = complexo formado entre o íon metálico e o agente quelante após o equilíbrio

#### 4.5.1.1 - Extração com tenoiltrifluoroacetona (HTTA)

Uma das classes mais versáteis de agentes extratores são as  $\beta$ -dicetonas e seus derivados.

Estes reagentes ligam-se aos íons metálicos formando complexos, via ligação pelos átomos de oxigênio[118].

A substituição de um grupo trifluorometil às estruturas das  $\beta$ -dicetonas faz com que ocorra alterações nas suas propriedades tais como; um aumento na constante de dissociação ácida, diminuição da constante de estabilidade do complexo metálico na fase aquosa e também aumenta os parâmetros de extração, quando estas são utilizadas em conjunto com outros agentes extratores (efeito de sinergismo) na extração de certos metais[118].

A 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA) é a  $\beta$ -dicetona mais versátil para a extração de metais, ela é quimicamente mais estável do que os outros agentes extratores quelantes, apresentando elevadas taxas de extração, em estudos sinérgicos, com metil-iso-butilcetona (MIBK), TBP ou óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) [118].

O HTTA é agente quelante que mais tem sido utilizado como agente quelante ácido em sistemas de sinergismo (FIG. 4.3).

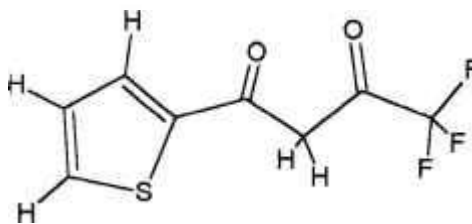


Figura 4.3 - Tenoiltrifluoroacetona (HTTA)

#### 4.5.2 - Extração por sinergismo

Algumas combinações entre dois agentes extratores provoca um grande aumento na extração de metais, o que não aconteceria caso fossem utilizados separadamente [119]. Este fenômeno é conhecido por sinergismo, e foi primeiramente descoberto por CUMMINGHAM e COWORKERS, para a extração de praseodímio e neodímio em solução de ácido nítrico, utilizando-se o HTTA e o TBP associados em um sistema de extração.

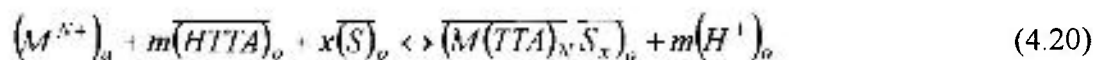
O sistema de sinergismo tem mostrado bom desempenho para a extração, de terras raras tetravalentes, metais divalentes e de actinídeos em diferentes estados de oxidação, sendo que o grau no aumento da extração varia de metal para metal.

Os diversos sistemas onde tem-se observado sinergismo indicam que os mecanismos desse fenômeno não podem ser idênticos em todos os casos, pois o sinergismo é essencialmente uma reação na fase orgânica, devido a isso, encontram-se dois fatores fundamentais: o poder agente extrator muda quando na presença de um outro, ou em termos termodinâmico, a acidez dos agentes extratores são alteradas e a forma do metal na fase orgânica não é a mesma como no caso do sistema de apenas um único agente extrator.

O aumento do sinergismo, entretanto, depende da natureza e das propriedades químicas dos componentes envolvidos. Alguns fatores podem afetar a estabilidade dos complexos formados, tais como: a basicidade e a estrutura do ligante neutro; a natureza do

diluyente; a habilidade de coordenação do metal e o poder de complexação dos agentes quelantes.

A estequiometria do sistema de sinergismo, pode ser vista pela reação de sinergismo envolvendo o metal, o agente quelante e o ligante é dada por:



onde:

$M^{N+}$  = íon metálico na fase aquosa

$\left(HTTA\right)_o$  = moléculas de HTTA na fase orgânica

$\left(S\right)_o$  = moléculas do agente extrator que está em conjunto com o HTTA na fase orgânica

$\left(M(TTA)_N S_x\right)_o$  = complexo formado entre os agentes extratores com o íon metálico na fase orgânica

$\left(H^+\right)_a$  = concentração hidrogenionica na fase aquosa

A constante de equilíbrio da reação de sinergismo vem dada por:

$$k_1 = \frac{\left[M(TTA)_N S_x\right]_o \left[H^+\right]_a^m}{\left[M^{N+}\right]_a \left[HTTA\right]_o^m \left[S\right]_o^x} \quad (4.21)$$

A equação (4.21) mostra o equilíbrio para a formação do metal quelante, da qual tem-se a constante de equilíbrio:

$$k_2 = \frac{\left[M(TTA)_N\right]_o \left[H^+\right]_a^m}{\left[M^{m+}\right]_a \left[HTTA\right]_o^m} \quad (4.22)$$

Da relação de  $K_1/K_2$ , tem-se  $K_3$ , que representa a constante de equilíbrio da reação de sinergismo na fase orgânica (equação 4.23):



#### 4.5.2.1- Medida do sinergismo

A medida do sinergismo pode ser obtida quantitativamente pela equação do coeficiente de sinergismo [4.10] que é dada:

$$C.S. = \log \frac{D_{(A+B)}}{D_A + D_B} \quad (4.24)$$

onde:

$D_A$ ,  $D_B$  são os coeficientes de distribuição do metal nos extratantes A e B.

$D_A + D_B$ , coeficiente de extração do metal com a mistura dos extratantes A e B.

ou algumas vezes o coeficiente é dado por:

$$C.S. = \frac{D_{(A+B)}}{D_A + D_B}$$

esta última relação é utilizada quando o sinergismo é marginal.

Quando tem-se  $C.S. > 0$  isto indica sinergismo no sistema de extração. Para valores de  $C.S. < 0$  sugere um antagonismo no sistema.

## ***CAPÍTULO 5***

### ***PARTE EXPERIMENTAL***

## 5 – PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho está constituída de duas etapas. Na primeira tem-se a síntese e caracterização dos agentes extratores estudados, *n*-acetatocalix[n]arenos, e na segunda parte desenvolveu-se um estudo sistemático das propriedades de extração destes materiais.

### 5.1 – Síntese e Purificação

Abaixo serão discutidas as etapas de síntese e purificação das macromoléculas estudadas neste trabalho.

#### 5.1.1 – Síntese dos *n*-acetatocalix[n]arenos

Os *n*-acetatocalix[n]arenos foram obtidos via reação de acilação de acordo com o método descrito na literatura [48, 49, 104, e 105], onde dois gramas dos respectivos *p*-t-butilcalix[n]arenos ( $n= 4, 6$  e  $8$ ), *calix[n]arenos pais*, reagiram com 50mL de anidrido acético sob refluxo. A reação é catalisada por ácido sulfúrico concentrado (2 gotas), à temperatura de 140°C, sob agitação constante, durante 2h. Após o refluxo, evaporou-se a solução para etapas posteriores de purificação.

### 5.1.2 – Purificação dos *n*-acetatocalix[n]arenos

O processo de purificação utilizado constou da dissolução do produto bruto proveniente da reação de acetilação em solução de clorofórmio/metanol 50%(V/V), seguindo-se um processo de filtragem da solução obtida. Evaporou-se a solução filtrada até a cristalização dos *n*-acetatocalix[n]arenos. Estes foram posteriormente lavados com água destilada e secos ao ar seguindo-se o seu armazenamento em dessecador, para manter o material sob atmosfera com baixo teor de umidade. Na FIG. 5.1 apresenta-se um fluxograma de síntese e purificação dos *n*-acetatocalix[n]arenos.

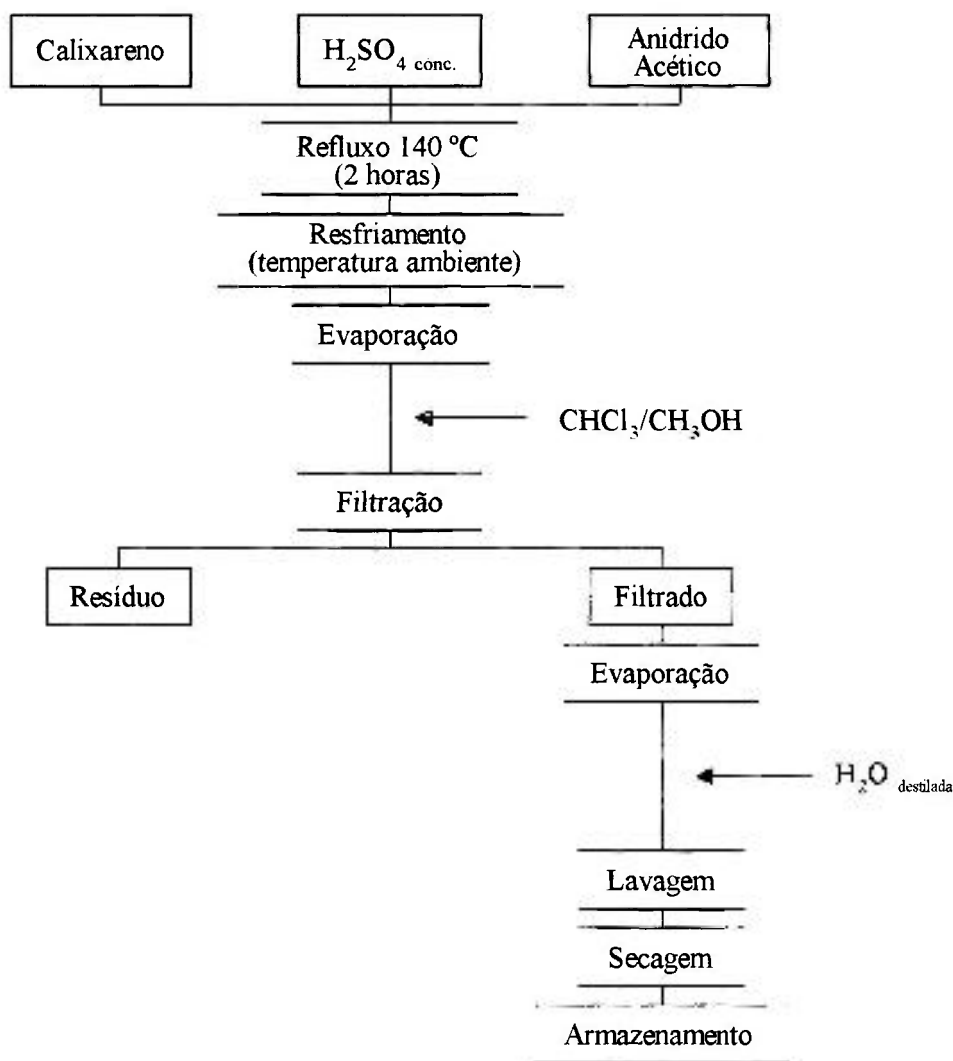


Figura 5.1 - Rota de síntese e purificação dos *n*-acetatocalix[n]arenos.

## **5.2 – Caracterização dos *n*-Acetatocalix[n]arenos**

Para caracterização dos *n*-acetatocalix[n]arenos foram feitas análise elementar de carbono e hidrogênio, e utilizadas as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta - visível (UV-VIS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons  $^1\text{HRMN}$ .

### **5.2.1 – Análise elementar de carbono e hidrogênio**

As análises de carbono e hidrogênio foram feitas em um microanalisador CHN modelo 2400, da Perkin Elmer, no laboratório de Microanálise do Instituto de Química da USP.

### **5.2.2 - Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho**

Os espectros de absorção molecular na região do Infravermelho dos *p*-*t*-butil calix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , em dispersão de nujol utilizando-se janelas de CsI, num espectrômetro de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier FTIR, BOMEN modelo MB-102.

### 5.2.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons $^1\text{HRMN}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons  $^1\text{HRMN}$  foram obtidos utilizando-se soluções dos *n*-acetatocalix[n]arenos em clorofórmio deuterado, num aparelho de Ressonância Magnética Nuclear, AC 200.

### 5.2.4 - Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS

Os espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta visível dos *p*-terc-butilcalix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos foram obtidos em tolueno ( $5\text{mmol.L}^{-1}$ ), e monitorados na região de comprimento de onda entre 190–900nm utilizando-se o espectrofotômetro Varian modelo CARY 1.

## 5.3 – Estudo de Extração do Urânio

Para o desenvolvimento dos estudos de extração fez-se o teste de solubilidade dos agentes extratores em alguns solventes para composição posterior dos sistemas de extração que seriam empregados na separação do  $\text{UO}_2^{2+}$ , e definiu-se os parâmetros de separação para esse cátion utilizando-se os calix[n]arenos e *n*-acetatocalixarenos como agentes extratores.

### 5.3.1 - Teste de solubilidade dos *p*-terc-butilcalixarenos e acetatocalixarenos

Realizou-se teste de solubilidade, à temperatura ambiente, com os *p*-terc-butilcalix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos em dimetilformamida, tolueno (metil-benzeno),

clorofórmio e 1,2-diclorobenzeno, e cujas características físico-químicas encontram-se na TAB. 5.1.

Os testes de solubilidade foram necessários para definição do melhor diluente para compor os sistemas de extração a serem estudados.

**Tabela 5.1: Características físico-químicas dos diluentes orgânicos utilizados**

Diluente	Massa molar (g/mol)	Densidade (25°C)	Constante dielétrica (Debye)	Parâmetro de solubilidade	Viscosidade (25°C)	Solubilidade H <sub>2</sub> O (%)
Tolueno	92,13	0,867	2,24	8,9	0,587	0,057
Clorofórmio	119,38	1,489	4,90	9,3	0,563	0,710
1,2-Dicloro-benzeno	147,00	1,306	6,830	9,9	1,305	< 0,026

### 5.3.2 - Soluções

Trabalhou-se com soluções em fase aquosa de acetato de uranilo e fase orgânica dos calix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos para a extração líquido-líquido.

#### 5.3.2.1 - Fase aquosa

Como fase aquosa utilizaram-se soluções de acetato de uranilo com concentrações (2, 4, 8, 21, 29, 38) $\times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

Para obtenção das soluções com pH variando de 1 a 5 utilizou-se o tampão ácido acético/acetato, que foi obtido dissolvendo-se o sal de acetato de uranilo em ácido acético. Já para as soluções de intervalo de pH de 6 a 8, utilizou-se soluções de ácido bórico/borato.

Para se estudar a influência do efeito salino na extração do  $\text{UO}_2^{2+}$ , prepararam-se soluções de acetato de urânio com concentrações de  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 5$ , e adicionou-se às soluções acetato de sódio nas concentrações de  $(20, 40, 60, 80 \text{ e } 100) \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em sódio.

Também foram utilizadas soluções com íons potássio nas mesmas condições acima descritas.

### **5.3.2.2 - Fase orgânica**

Como fase orgânica foram utilizadas soluções de *p*-terc-butil-calix[n]arenos (4, 6) e *n*-acetatocalix[n]arenos ( $n = 4, 6 \text{ e } 8$ ), nas concentrações de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em tolueno, e soluções de *p*-terc-butil-calix[n]arenos ( $n = 4, 6 \text{ e } 8$ ) na concentração de  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em 1,2-dicloro-benzeno e clorofórmio.

Soluções de *p*-terc-butilcalix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos associados ao agente quelante HTTA, foram também utilizadas como fase orgânica. Elas foram preparadas em concentrações de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de HTTA, utilizando-se como diluentes o tolueno, 1,2-diclorobenzeno e clorofórmio.

Para o estudo da influência da concentração do agente extrator na extração do urânio a determinação da estequiometria das reações de extração foram utilizadas soluções de *n*-acetatocalix[n]arenos nas concentrações de  $(1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ e } 7) \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Soluções de HTTA, com concentrações de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  foram também utilizadas nos estudos desenvolvidos.

## 5.4 – Estudo das Variáveis de Extração

Nos estudos de extração do  $\text{UO}_2^{2+}$  avaliaram-se os seguintes fatores:

- A influência do pH na extração do  $\text{UO}_2^{2+}$
- O tempo para obtenção do equilíbrio
- A influência da relação das fases orgânica e aquosa na extração
- A influência dos diluentes na extração
- A influência da concentração do  $\text{UO}_2^{2+}$  na extração
- A influência da concentração dos calix[n]arenos na extração do  $\text{UO}_2^{2+}$
- A influência dos íons alcalinos nos sistemas de extração do  $\text{UO}_2^{2+}$

### 5.4.1 - A influência do pH na extração do urânio

Os estudos de extração de urânio em função do pH foram realizados com os sistemas de *p*-terc-butil-calix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos ( $n= 4, 6$  e  $8$ ) na presença e ausência de HTTA.

#### 5.4.1.1 - Influência do pH na extração do urânio nos sistemas sem o agente quelante HTTA na fase orgânica

Para estudo da influência do pH na extração do urânio contactaram-se soluções de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de *p*-terc-butil-calix[n]arenos ( $n= 4$  e  $6$ ) e *n*-acetatocalix[n]arenos ( $n= 4, 6$  e  $8$ ), com as soluções de acetato de urânio  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  no intervalo de pH de 1 a 8. O volume de fase orgânica e aquosa utilizados foram de 1 e 2mL (1:2) respectivamente. O

tempo de agitação foi fixado em 20 minutos, sendo as fases separadas logo após transcorrido esse tempo.

#### 5.4.1.2 - Influência do pH na extração do urânio nos sistemas utilizando o agente quelante HTTA na fase orgânica

Utilizou-se o agente quelante HTTA associado aos *p*-terc-butil-calix[*n*]arenos e *n*-acetatocalix[*n*]arenos na fase orgânica. Os sistemas de extração *p*-terc-butil-calix[*n*]arenos/HTTA (*n*=4 e 6) e *n*-acetatocalix[*n*]arenos/HTTA (*n*=4, 6 e 8), com concentração de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  para os calix[*n*]arenos e o HTTA, foram contactadas com soluções de acetato de urânio  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 1 a 8. Mantiveram-se as mesmas condições de relação de fases e tempo de agitação.

Determinou-se também os parâmetros de extração do  $\text{UO}_2^{2+}$  para o sistema HTTA/tolueno, com concentração de HTTA de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , contactados com soluções de acetato de urânio  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 1 a 8, para se determinar os parâmetros de sinergismo.

#### 5.4.2 – Tempo de equilíbrio de extração

Variou-se o tempo de contactação das fases orgânicas e aquosa de 10 a 120 minutos, mantendo-se a temperatura (25°C) e velocidade de agitação constantes.

Neste estudo utilizaram-se os sistemas de extração *n*-acetatocalix[*n*]areno/HTTA/tolueno (*n*=4, 6 e 8) com concentrações dos calix[*n*]arenos e HTTA de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Os sistemas foram contactados com solução de acetato de urânio na concentração de  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 5.

### 5.4.3 - A influência da relação das fases orgânica e aquosa na extração do urânio

O estudo da relação das fases orgânica e aquosa foi realizado com os sistemas de extração calix[n]areno/tolueno e calix[n]areno/HTTA/tolueno ( $n= 4, 6$  e  $8$ ), pela contactação com a solução de acetato de urânio na concentração de  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 5. Variou-se a relação das fase nas proporções de 1:1; 1:2 e 1: 4. O tempo de contactação das fases foi de 20 minutos.

### 5.4.4 - A influência do diluente na extração do urânio

Estudou-se a influência do diluente na extração do  $\text{UO}_2^{2+}$ , comparando-se a eficiência da extração quando da troca do tolueno por clorofórmio e 1,2-diclorobenzeno.

Os sistemas de extração acetatocalix[6]areno/HTTA em tolueno, clorofórmio e 1,2-diclorobenzeno foram contactados com a solução de acetato de urânio na concentração de  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 5, e tempo de contactação das fases de 20min.

Também contactaram-se os sistemas de extração *n*-acetatocalix[n]arenos/diclorobenzeno e *n*-acetatocalix[n]arenos/HTTA/diclorobenzeno ( $n=6$  e  $8$ ), concentração dos calix[n]arenos e HTTA de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , com soluções de acetato de urânio de  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 1 a 8. A relação das fases orgânica e aquosa foi de 1:2, e o tempo de contactação de 20 minutos.

#### 5.4.5 – A influência da concentração do $\text{UO}_2^{2+}$ na extração

A influência da concentração do urânio nos sistemas de extrações dos p-terc-butil-calix[n]areno/HTTA/tolueno ( $n = 4$  e  $6$ ) e *n*-acetatocalix[n]areno/HTTA/tolueno ( $n = 4, 6$  e  $8$ ), nas concentrações de HTTA e de calix[n]arenos c. a.  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , foi verificada pela contactação destes com soluções de acetato de urânio pH 5, nas concentrações de urânio de  $(8, 21, 29$  e  $38) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Obedeceu-se a relação de fases orgânica e aquosa de 2:1, e tempo de contactação de 20 minutos.

#### 5.4.6 - Influência da concentração dos calix[n]arenos na extração $\text{UO}_2^{2+}$

Variou-se as concentrações das soluções de p-terc-butil-calix[n]arenos ( $n=4$  e  $6$ ) e *n*-acetatocalix[n]arenos ( $n= 4, 6$  e  $8$ ) em  $(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  e  $8) \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  para os sistemas contendo o agente quelante HTTA, contactando-se estas soluções com solução de acetato de urânio  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 5.

O tempo de contactação das fases foi de 20min, e relação das fases de 2:1.

#### 5.4.7 - Influência de íons alcalinos nos sistemas de extração do $\text{UO}_2^{2+}$

Realizou-se o estudo da interferência de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  na extração do urânio em solução de acetato de urânio em pH 5.

Soluções de acetato de urânio  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em urânio, na presença de  $(40, 60, 80$  e  $100) \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em sódio e potássio, foram contactadas com as soluções de concentração de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de p-terc-butil-calix[n]arenos ( $n= 4$  e  $6$ ) e *n*-acetatocalix[n]areno ( $n= 4, 6$  e  $8$ ) em tolueno na presença de HTTA.

O tempo de contactação das fases foi de 20min, e relação das fases de 2:1.

## 5.5 – Estequiometria da Reação

Na estequiometria de extração do urânio foram utilizadas soluções de *p*-terc-butil-calix[n]arenos ( $n=4$  e  $6$ ) e *n*-acetatocalix[n]arenos ( $n= 4, 6$  e  $8$ ) com concentrações  $1, 2, 3, 4, 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , sendo mantida constante a concentração de HTTA em  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Obedeceu-se a relação de fases orgânica e aquosa de (1: 2) e tempo de contactação de 10 minutos.

A solução de acetato de urânio utilizada tinha concentração de  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 5.

## 5.6 - Estudo de Reversão

O urânio extraído para a fase orgânica com os sistemas *p*-terc-butil-calix[n]arenos ( $n=4$  e  $6$ ) e *n*-acetatocalix[n]arenos ( $n= 4, 6$  e  $8$ ), na presença de HTTA, foi revertido para a fase aquosa contactando-se as fases orgânicas contendo urânio com soluções de ácidos nítrico, clorídrico e acético na concentrações  $1, 1,5$  e  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A relação de fases orgânica e aquosa utilizada 1:2 (V/V) , e o tempo de contactação de 20 minutos. A reversão foi obtida em uma única etapa.

## 5.7 - Método Analítico

### 5.7.1 - Determinação espectrofotométrica de U(VI)

Para determinação das concentrações de urânio, utilizou-se o método espectrofotométrico baseado na complexação do U(VI) com o arsenazo(III) (ácido 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis(azo-2)-fenilarsênico) em meio aquoso[120].

A solução de arsenazo III foi preparada pela dissolução de 0,06g de arsenazo em 1L de água destilada e o meio tamponado em pH 3 com  $0,49\text{mol.L}^{-1}$  de ácido acético  $0,09\text{mol.L}^{-1}$  de acetato de amônio.

#### 5.7.1.1 - Método do arsenazo(III)

A leitura é feita em comprimento de onda de absorção máxima do complexo formado que apresenta cor avermelhada em  $\lambda = 650\text{ nm}$  em cubetas de plástico.

## 5.8 - Outros Equipamentos

Os demais equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho foram:

- Agitador elétrico, modelo AD8850, Donner.
- Balança analítica digital, modelo BP210D, Sartorius AG.
- Placa aquecedora HOTBII, da Nalgon.
- pHmetro.

## 5.9 - Reagentes

Os reagentes utilizados nas diversas fases do trabalho foram de várias procedências e encontram-se relacionados a seguir na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** - Principais reagentes utilizados no trabalho

Reagentes	Procedência
• p-terc-butil-calix[n]arenos (n=4, 6 e 8)	Aldrich
• anidrido acético, P.A.,	Merck
• ácido sulfúrico, P.A.,	Merck
• clorofórmio, P.A.,	Aldrich
• metanol, P.A.,	Merck
• tolueno, P.A.,	Baker
• 1,2-diclorobenzeno, P.A.,	Aldrich
• dimetil-formamida, P.A.,	Aldrich
• acetato de uranilo, P.A.,	Mallinckrodt Chemical Works
• ácido acético, P.A.,	Merck
• ácido bórico, P.A.,	Aldrich
• borato de sódio, P.A	Merck
• acetato de sódio, P.A	Merck
• acetato de potássio, P.A	Merck
• 2-tenoil-trifluoroacetona, P.A.,	Merck
• arsenazo III, P.A.,	Merck

## ***CAPÍTULO 6***

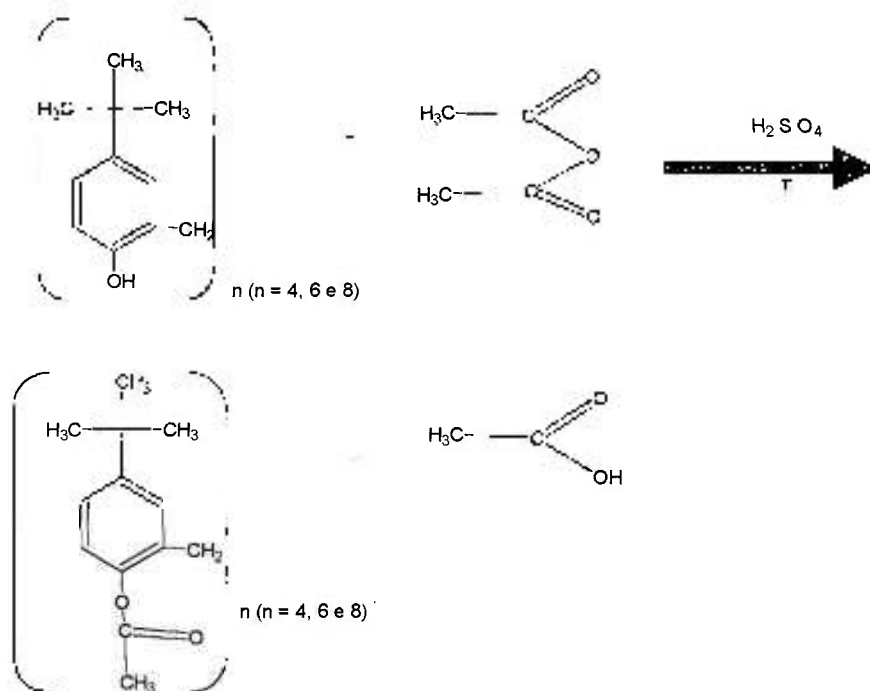
### ***RESULTADOS E DISCUSSÕES***

## **6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 - SÍNTESE E PURIFICAÇÃO**

Os acetatocalix[n]arenos (n=4, 6 e 8) foram sintetizados por meio da reação de acetilação (FIG. 6.1) pelo refluxo dos p-terc-butil-calixarenos em anidrido acético na presença de ácido sulfúrico concentrado à temperatura de ebulição do anidrido acético, 140°C. A presença do ácido sulfúrico deve-se ao fato de ser um dirigente do grupo acetato para a posição "para" do anel aromático, fixando-se junto ao grupo hidroxila [38].

As soluções em refluxo apresentaram coloração âmbar durante o tempo de aquecimento, permanecendo assim até as etapas de purificação dos cristais de acetatocalixarenos formados.



**Figura 6.1 - Esquema I : Acetilação dos calixarenos**

Em seguida ao refluxo iniciou-se o processo de evaporação da solução até a completa formação dos cristais de acetatocalixarenos.

As etapas de purificação dos cristais de acetatocalix[n]arenos ( $n = 4, 6$  e  $8$ ) formados (FIG. 5.1) foram realizadas dissolvendo-se os cristais destes em solução de clorofórmio/metanol 50% (V/V), filtração e posterior recristalização pela eliminação da solução de clorofórmio/metanol por evaporação. Após isto, lavaram-se os cristais e as etapas de recristalização se repetiram até a formação de cristais de coloração branca. Os cristais obtidos foram estocados em dissecador.

Encontram-se na literatura duas possibilidades de purificação dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos, uma empregando-se o próprio anidrido acético para dissolver os cristais formados, e a outra com o uso da solução de clorofórmio/metanol 50%(V/V) [30,38]. Nos trabalhos de GUPTA [49] e DU e colaboradores [48], nos quais sintetizaram os *n*-acetatocalix[*n*]arenos para extração de metais, a solução de clorofórmio/metanol foi utilizada na etapa de purificação. Neste trabalho deu-se a preferência ao emprego da solução de clorofórmio/metanol pois obteve-se cristais aparentemente mais puros em menos etapas de recristalização, principalmente por obter-se cristais mais claros do acetatocalix[4]areno.

Na purificação dos cristais dos acetatocalixarenos as etapas de recristalização foram realizadas por três vezes em média para cada acetatocalixareno purificado. Não encontra-se na literatura valores exatos de rendimentos na síntese destes acetatocalixarenos, de um modo geral são citados rendimentos quantitativos [48, 105]. Um dos poucos trabalhos em que encontram-se valor de rendimento é o realizado por GUPTA [49] na síntese do acetatocalix[6]areno para a extração de cobalto(II), cujo rendimento foi de 84%.

## **6.2 - Caracterização dos acetatocalixarenos**

Para a caracterização dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos foram utilizadas análises elementares de carbono e hidrogênio e propriedades espectrais dos calixarenos.

### **6.2.1 - Análise elementar de Carbono e Hidrogênio**

Os compostos foram analisados para obtenção das percentagens de carbono, hidrogênio e os resultados obtidos encontram-se na TAB. 6.1.

Os resultados mostram que os compostos sintetizados e purificados apresentam um grau de pureza bom e pôde-se atribuir as formas que encontram-se na tabela para os mesmos.

Tabela 6.1 - Percentagem calculadas e experimentais dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos

COMPOSTOS	% CARBONO		% HIDROGÊNIO	
	teórico	Experimental	calculado	Experimental
<b>C<sub>52</sub>O<sub>8</sub>H<sub>64</sub> - PM=817,07</b>				
tetraacetatocalix[4]areno	76,44	75,86	7,89	7,34
<b>C<sub>78</sub>O<sub>12</sub>H<sub>98</sub> - PM=1227,589</b>				
hexaacetatocalix[6]areno	76,44	76,82	7,89	7,64
<b>C<sub>104</sub>O<sub>16</sub>H<sub>128</sub> - PM=1634,141</b>				
octaacetatocalix[8]areno	76,44	76,14	7,89	7,86

### 6.3 - Propriedades espectrais dos calixarenos

#### 6.3.1 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho

##### 6.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para o químico orgânico está situada entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. O interesse nas regiões do infravermelho próximo, 14290 - 4000 cm<sup>-1</sup>, e do infravermelho distante, 700 - 200 cm<sup>-1</sup> vem aumentando muito, ultimamente.

Mesmo moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos. O químico orgânico utiliza este fato vantajosamente quando compara o espectro de um composto desconhecido com o de uma amostra conhecida. A correlação pico a pico constitui uma boa prova de identidade, visto ser muito pouco provável que dois compostos diferentes tenham o mesmo espectro no infravermelho, à exceção de pares de enantiômeros.

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite ao químico a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta as tabelas específicas, de informações estruturais úteis, e é neste fato que se fundamenta a identificação de estruturas.

A radiação no infravermelho de frequência menor do que aproximadamente  $100\text{ cm}^{-1}$  quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha de frequência na faixa  $10000 - 100\text{ cm}^{-1}$  quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , que utilizaremos. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos.

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em comprimento de onda (9) ou número de ondas.

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiativa transmitida por uma amostra e a energia radiativa que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é,

$$A=1/T. \quad (6.1)$$

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformações angulares correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação a molécula como um todo. Assim, por exemplo, a deformação angular assimétrica fora do plano e as vibrações torcionais pertencem a esta última categoria e envolvem uma mudança nos ângulos de ligação com referência a um conjunto de coordenadas colocadas de modo arbitrário na molécula.

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção de energia radiativa.

As moléculas têm tantos graus de liberdade quanto o total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Como cada átomo tem três graus de liberdade, correspondentes às coordenadas do sistema cartesiano (X, Y, Z), necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula, uma molécula contendo n átomos terá 3n graus de liberdade. Para uma molécula não linear, três dos graus de liberdade descrevem a rotação da molécula e três a translação. Os demais 3n - 6 graus de liberdade correspondem aos graus de liberdade de vibração, ou vibrações fundamentais. As moléculas lineares têm 3n - 5 graus de liberdade vibracionais, uma vez que apenas dois graus de liberdade são suficientes para descrever a rotação molecular.

As vibrações fundamentais não envolvem nenhuma alteração na posição do centro de gravidade da molécula.

As três vibrações fundamentais de uma molécula de água, que é não linear e triatômica, pode ser descrita como segue:



Figura 6.2: As vibrações principais de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$

A molécula de  $\text{CO}_2$  é linear e contém três átomos; logo possui quatro vibrações fundamentais  $[(3 \times 3) - 5]$ :

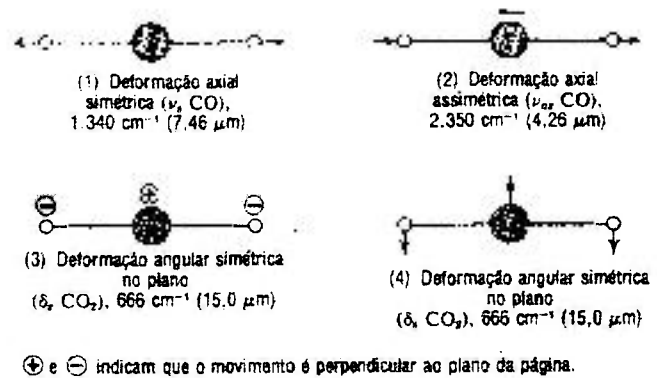


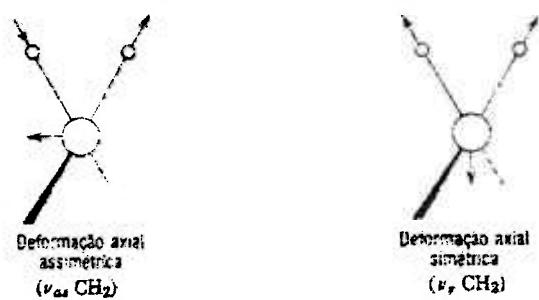
Figura 6.3: As vibrações principais de uma molécula  $\text{CO}_2$

A deformação axial simétrica (1) não é ativa no infravermelho, pois não produz alteração no momento dipolar da molécula. As deformações angulares simétricas no plano (3) e (4) são equivalentes e são as componentes cartesianas dos movimentos de deformação angular simétrica em qualquer dos planos que contêm o eixo internuclear. Estas deformações têm a mesma frequência e são ditas duplamente degeneradas.

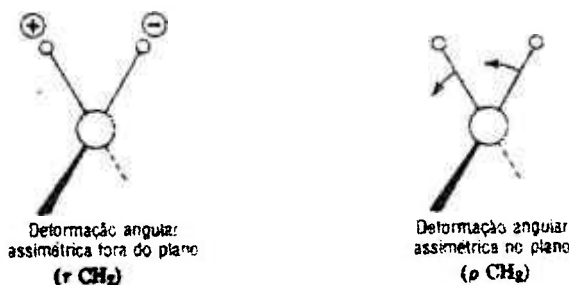
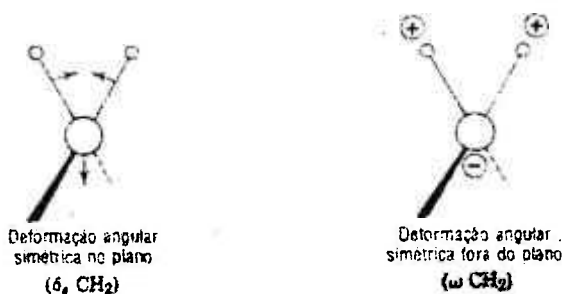
A Figura 6.4 mostra os vários modos de deformação axial e angular possíveis para um grupo  $AX_2$  de uma molécula (por exemplo, o grupo  $CH_2$  de uma molécula de hidrocarboneto). A regra  $3n - 6$  não se aplica, já que o  $CH_2$  representa apenas uma porção da molécula.

O número teórico de vibrações fundamentais (frequências de absorção) raramente é observado porque as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas (múltiplos de uma dada frequência fundamental) e vibrações de combinação (somadas e diferenças de bandas fundamentais). Outros fenômenos reduzem esse número, como, por exemplo:

- frequências fundamentais que caem fora da região de 2,5 - 15  $\mu\text{m}$ ;
- vibrações fundamentais muito fracas para serem observadas;
- vibrações fundamentais tão próximas que sua separação é difícil;
- ocorrência de bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência em moléculas de alta simetria;
- o não aparecimento de certas vibrações fundamentais no infravermelho por não provocarem alteração no momento de dipolo da molécula.



VIBRAÇÕES DE DEFORMAÇÃO AXIAL



VIBRAÇÕES DE DEFORMAÇÃO ANGULAR

Figura 6.4: Modos vibracionais para um grupo CH<sub>2</sub> (+ e – indicam movimento perpendicular ao plano da página)

Pode-se estimar a frequência aproximada das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke. Neste caso os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico composto por duas massas ligadas por uma mola. A equação 6.2, derivada da lei de Hooke, estabelece a relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas e a constante de força da ligação:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\frac{M_x M_y}{M_x + M_y}}} \quad (6.2)$$

onde

$\nu$  = frequência vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = velocidade da luz ( $\text{cm/s}$ )

$f$  = constante de força da ligação ( $\text{dinas/cm}$ )

$M_x$  e  $M_y$  = massas do átomo  $x$  e do átomo  $y$ , respectivamente ( $\text{g}$ ).

O valor de  $f$  é de aproximadamente  $5 \times 10^5$   $\text{dinas/cm}$ , para ligações simples, e aproximadamente duas e três vezes este valor para ligações duplas e triplas, respectivamente.

A aplicação acima para o caso da deformação axial da ligação C - H, considerando as massas  $19,8 \times 10^{-24}$  e  $1,64 \times 10^{-24}$  g para carbono e hidrogênio, respectivamente, resulta em uma frequência de vibração da ligação C - H em  $3040 \text{ cm}^{-1}$ . As vibrações de deformação axial associadas com os grupos metila e metileno são geralmente observadas na região  $2960 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ . O cálculo não é preciso devido a fenômenos não considerados na dedução da fórmula, principalmente às interações entre as vibrações dos átomos considerados e do resto da molécula. A frequência de absorção no infravermelho é comumente usada para obter-se as constantes de força das ligações[121].

O deslocamento na frequência de absorção causado pela troca de hidrogênio por deutério é muitas vezes utilizado na determinação das frequências de vibração de ligações contendo hidrogênio. Se a razão observada para as frequências for muito menor do que este valor, então não podemos considerar que a vibração seja uma deformação axial pura. É mais provável que a vibração em pauta envolva interação (acoplamento) com outros modos de vibração, isto é, seja uma combinação de diferentes modos de vibração.

O cálculo mostra que as frequências de deformação axial das ligações abaixo aparecem nas regiões indicadas:

C - C, C - O, C - N	1300 - 800 $\text{cm}^{-1}$
C = C, C = O, C = N, N = O	1900 - 1500 $\text{cm}^{-1}$
C $\equiv$ C, C $\equiv$ N	2300 - 2000 $\text{cm}^{-1}$
C - H, O - H, N - H	3800 - 2700 $\text{cm}^{-1}$

O uso da lei de Hooke na obtenção das frequências aproximadas de vibração de deformação axial deve levar em conta as contribuições relativas das forças de ligação e as massas dos átomos envolvidos. Assim, por exemplo, a comparação superficial do grupo C - H com o grupo F - H, na base apenas das massas atômicas, pode levar à conclusão de que a deformação axial da ligação F - H ocorre a frequências mais baixas do que a deformação axial da ligação C - H. O aumento da constante de força, entretanto, que ocorre da esquerda para a direita nas linhas da tabela periódica tem um efeito maior do que o aumento da massa e, em consequência, a deformação axial do grupo F - H ocorre a uma frequência maior ( $4138 \text{ cm}^{-1}$ ) do que a do grupo C - H ( $3040 \text{ cm}^{-1}$ ).

Os grupamentos funcionais que têm um momento de dipolo intenso dão, em geral, origem a intensas absorções no infravermelho.

**INTERAÇÃO.** Quando os osciladores formados por duas ligações compartilham o mesmo átomo raramente se comportam como osciladores independentes, a menos que as frequências de cada um deles sejam muito diferentes, em consequência de uma interação mecânica de acoplamento. A molécula de dióxido de carbono, por exemplo, que consiste de duas ligações C = O, tendo em comum o átomo de carbono, tem duas vibrações fundamentais de deformação axial: um modo de vibração de deformação axial simétrica e um assimétrica. O modo de deformação axial simétrica corresponde à contração e extensão das ligações em fase. A absorção correspondente ocorre o comprimento de onda maior do que o observado para o grupo carbonila em cetonas alifáticas. O modo de deformação axial simétrica não produz mudança no momento dipolo da molécula e é "inativo" no infravermelho, embora seja facilmente observado no espectro Raman a  $1340 \text{ cm}^{-1}$ . No modo de deformação axial assimétrica as duas ligações C = O contraem-se e estendem-se fora de fase; isto é, uma se estende enquanto a outra se contrai. O modo de deformação

axial assimétrica produz mudança no momento de dipolo da molécula, sendo, portanto, ativo no infravermelho. A absorção correspondente ( $2350\text{ cm}^{-1}$ ) ocorre em um comprimento de onda menor (maior frequência) do que o observado para o grupamento carbonila nas cetonas alifáticas.

A diferença observada entre as frequências de absorção da carbonila no dióxido de carbono resulta de um acoplamento muito forte entre as vibrações. Quando dois grupamentos carbonila de cetona são separados por um ou mais de um átomo de carbono, observa-se a absorção na posição normal das carbonilas a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que o acoplamento é muito menor.

O acoplamento mecânico é igualmente responsável: pelas duas bandas de deformação axial N - H na região de  $3497 - 3077\text{ cm}^{-1}$  do espectro de amins e amidas primárias; pelas duas bandas de deformação axial de C = O observadas na região de  $1818 - 1720\text{ cm}^{-1}$  no espectro de anidridos e imidas; e pelas duas bandas de deformação axial de C - H na região de  $300 - 2760\text{ cm}^{-1}$  observadas no caso dos grupos metileno e metila.

As bandas características de grupamentos químicos envolvem frequentemente vibrações acopladas. O espectro dos álcoois mostra uma banda intensa na região entre  $1212 - 1000\text{ cm}^{-1}$  que é usualmente designada como "banda de deformação axial de C - O". No espectro do metanol esta banda aparece a  $1034\text{ cm}^{-1}$ , no etanol a  $1053\text{ cm}^{-1}$ . Ramificações e insaturação produzem bandas de absorção características. Torna-se evidente que não estamos tratando aqui da vibração de deformação axial da ligação C - O isolada e que o acoplamento envolvendo a deformação axial da ligação C - C - O vizinha é bastante forte.

As vibrações de deformações angulares sofrem frequentemente acoplamento. Assim, as frequências de deformação angular fora do plano de C - H nos anéis de moléculas aromáticas são função do número de átomos de hidrogênio adjacentes, isto é, o acoplamento entre os átomos de hidrogênio é importante e é afetado pela deformação angular da ligação C - C do anel.

Ocorre igualmente, acoplamento entre vibrações de deformação axial e angular e um bom exemplo é o da absorção das amidas secundárias acíclicas. Estes compostos

existem predominantemente na conformação trans e mostram uma absorção forte na região 1563 - 1515  $\text{cm}^{-1}$ . Esta absorção envolve o acoplamento das vibrações de deformação angular do N - H e deformação axial do C - N.

As condições necessárias para interação efetiva de acoplamento podem ser resumidas da seguinte maneira:

- para que a interação ocorra as vibrações devem pertencer à mesma espécie de simetria;
- um forte acoplamento entre as vibrações de deformação axial necessita um átomo comum entre os grupos;
- a interação é tanto maior quanto mais próximas são as frequências de absorção de cada um dos grupos acoplados;
- o acoplamento entre vibrações de deformação angular e axial pode ocorrer se a ligação envolvida na deformação axial é um dos lados do ângulo que varia na deformação angular;
- um acoplamento de deformações angulares requer uma ligação em comum;
- o acoplamento é de pequena importância quando os grupos estão separados por um ou mais átomos e as vibrações são mutuamente perpendiculares.

**LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO.** Podem ocorrer pontes de hidrogênio (ligação de hidrogênio) sempre que um grupo de átomo doador de próton (X - H) se aproxima de um grupo aceptor (Y), com interação entre o orbital s do hidrogênio e orbitais p ou p do grupo aceptor. Os átomos X e Y são eletronegativos e Y possui um par de elétrons isolados ou uma ligação facilmente polarizável. Os grupos doadores de prótons mais comuns nas moléculas orgânicas são os grupos carboxila, hidroxila, amina e amida. Os grupos aceptores de prótons mais comuns são oxigênio, nitrogênio e halogênios. Grupos insaturados como a ligação C = C, por exemplo, podem atuar como aceptores de prótons.

A ligação hidrogênio é mais forte quando o grupo doador de prótons e o eixo do par de elétrons isolados estão em uma mesma linha. A força da ligação é inversamente proporcional à distância entre X e Y.

A formação de ligações hidrogênio altera a constante de força de ambos os grupos e, assim, as frequências de deformação axial e deformação angular são alteradas. As bandas de deformação axial de X - H deslocam-se para comprimentos de onda maiores (frequência mais baixa), usualmente com aumento de intensidade e alargamento da banda. A frequência de deformação axial do grupo acceptor torna-se também mais baixa, porém o deslocamento é menor. Já a vibração de deformação angular de H - X desloca-se para um comprimento de onda menor (maior frequência). O deslocamento é menos pronunciado do que no caso da deformação axial.

As pontes de hidrogênio intermoleculares envolvem a associação de duas ou mais moléculas do mesmo composto ou de compostos diferentes. A formação deste tipo de ligação pode produzir dímeros (como no caso dos ácidos carboxílicos) ou polímeros, como acontece com as amostras puras ou soluções concentradas de álcoois monohidroxílicos. Formam-se pontes de hidrogênio intermoleculares toda vez que o doador e o acceptor estão na mesma molécula e em uma relação espacial tal que permita a necessária superposição dos orbitais, como por exemplo, quando há formação de um anel de cinco ou seis átomos. A formação de ligação de hidrogênio é dependente da temperatura em ambos os casos, porém o efeito da concentração sobre as pontes intermolecular e intramolecular é marcadamente diferente. As bandas que resultam da formação de ponte de hidrogênio intermolecular desaparecem, geralmente, em concentrações baixas (aproximadamente  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  em solventes não polares). As pontes de hidrogênio intramoleculares, por outro lado, como são um efeito interno, persistem mesmo a baixas concentrações [121].

A mudança da frequência de vibração OH "livre" para OH associado é uma medida de força da ponte de hidrogênio. A força da ligação hidrogênio é afetada pela tensão do anel, pela geometria molecular e pela acidez e basicidade relativas dos grupos acceptor e doador. A ponte intramolecular é mais forte, considerados os mesmos grupos, sempre que um anel de seis átomos se forma. Quando o número de átomos é maior ou menor do que este valor as pontes formadas são mais fracas. As pontes de hidrogênio são mais fortes, também, quando a estrutura formada é estabilizada por ressonância.

A TAB. 6.2 resume os efeitos da formação de ligação de hidrogênio nas frequências de deformação axial dos grupamentos hidroxila e carbonila.

Um aspecto importante a considerar é o da interação entre os grupos funcionais do solvente e do soluto. Caso o soluto seja polar torna-se necessário especificá-lo bem como a concentração em que o espectro da substância foi obtido.

Tabela 1: Frequências de deformação axial em ligação hidrogênio.

Força de X-H...X	Ligação intermolecular		Classe de compostos	Ligação intramolecular		Classe de compostos
	Redução de frequência (cm <sup>-1</sup> )			Redução de frequência (cm <sup>-1</sup> )		
	$\nu_{O-H}$	$\nu_{C=O}$		$\nu_{O-H}$	$\nu_{C=O}$	
Fraca	300	15	Álcoois, Fenóis e ligações intermoleculares hidroxilas	< 100	10	1,2 diois; $\alpha$ e $\beta$ -hidroxicetonas, o-cloro o-alcoxi-fenóis
Média				100-300	50	1,3 dióis algumas $\beta$ -hidroxi-cetonas, $\beta$ -hidroxi-amino compostos; $\beta$ -hidroxi-nitrocompostos
Forte			Dímeros De RCOOH	> 300	100	o-hidroxi-aril-cetonas; o-o-hidroxi-aril-ácidos O-hidroxi-aril-ésteres $\beta$ -dicetonas; tropolonas

RESSONÂNCIA DE FERMI. Como vimos acima em nossa discussão sobre interação entre vibrações, o acoplamento de dois modos vibracionais irá produzir dois novos modos de vibração, com frequências mais alta e mais baixa, respectivamente, do que as que se observam na ausência de interações. Pode ocorrer acoplamento entre vibrações fundamentais e harmônicas ou vibrações de combinação. Este tipo de interação é conhecido como ressonância de Fermi. Um bom exemplo de ocorrência de ressonância de Fermi é observado no espectro de absorção do dióxido de carbono. Em nossa discussão vimos que a banda correspondente à deformação axial simétrica (CO<sub>2</sub>) é observada a 1340 cm<sup>-1</sup> no espectro Raman. Observa-se de fato duas bandas: uma a 1286 cm<sup>-1</sup> e outra a 1388 cm<sup>-1</sup>. O desdobramento é resultado do acoplamento entre a vibração fundamental de

deformação axial do C = O, próxima a  $1340\text{ cm}^{-1}$ , e a primeira harmônica da vibração de deformação angular. Esta última vibração ocorre a  $666\text{ cm}^{-1}$  e tem a primeira harmônica a  $1334\text{ cm}^{-1}$ .

A ressonância de Fermi é um fenômeno comum nos espectros de infravermelho e Raman. Para que ocorra, é necessário que os níveis vibracionais envolvidos sejam da mesma espécie de simetria e que os grupos que interagem se localizem na molécula de forma a que o acoplamento mecânico seja apreciável.

Um bom exemplo de ocorrência de ressonância de Fermi no espectro de um composto orgânico é o do aparecimento de um "dublete", em condições de resolução adequadas, correspondendo à deformação axial do C = O da ciclo-pentanona. A FIG. 6.5 mostra o espectro da ciclo-pentanona obtido sob condições normais. Em condições especiais, entretanto, (FIG. 6.6) a ressonância de Fermi com uma banda de combinação ou a harmônica de um grupamento metileno resulta em duas absorções na região de deformação axial da carbonila[121].

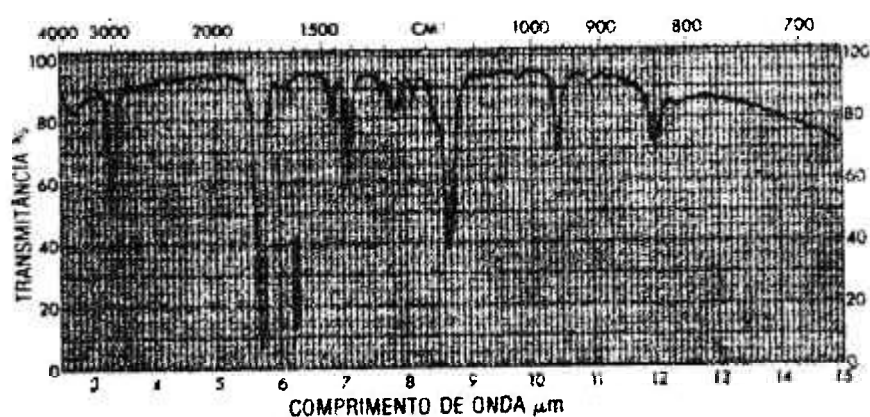


Figura 6.5: Espectro de absorção na região do infravermelho da ciclo-pentanona.

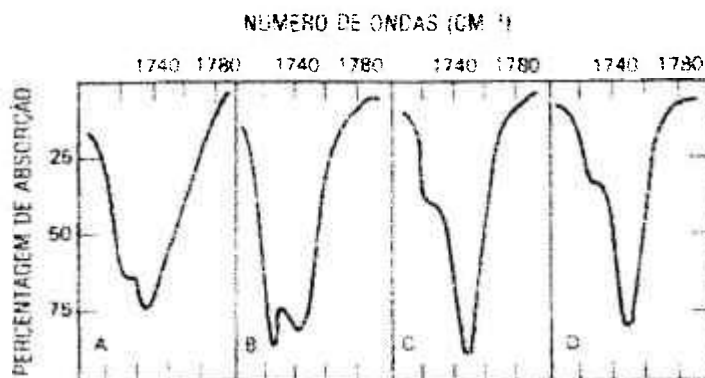


Figura 6.6: Espectro no infravermelho da ciclo-pentanona em vários meios. **A** Solução  $0,015 \text{ mol/L}^{-1}$  em tetracloreto de carbono; **B**. Solução  $0,023 \text{ mol/L}^{-1}$  em dissulfeto de carbono; **C**. Solução  $0,025 \text{ mol/L}^{-1}$  em clorofórmio; **D**. Estado líquido (filme).

Fenda espectral calculada  $2 \text{ cm}^{-1}$

### 6.3.1 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho dos calix[n]arenos

Uma das propriedades características dos calixarenos, em seus espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, é o aparecimento de uma banda de estiramento do grupo OH na região de baixa frequência, próximo a c.a.  $3150 \text{ cm}^{-1}$  para o tetrâmero cíclico, e demais calixarenos.

Estes resultados têm sido atribuídos especialmente às fortes ligações de hidrogênio intramoleculares destes compostos, característica esta discutida por GUTCHE [3.2].

As ligações de hidrogênio em moléculas circulares são responsáveis por algumas características "ímpares" dos calixarenos [121]. Isto foi confirmado no trabalho de TOBISON e colaboradores, onde utilizaram a técnica de FIIR, confirmando as características intramoleculares das ligações e mostraram que essas interações são fortes para o tetrâmero cíclico e fracas para o pentâmero.

Na região de "impressão digital" dos calixarenos, todos parecem semelhantes especialmente entre 1500 - 900 $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 900 - 500  $\text{cm}^{-1}$ , entretanto, os modelos variam um pouco. As bandas que parecem ser características de cada calixareno individualmente, encontram-se na região de 693 e 571  $\text{cm}^{-1}$  para o pentâmero cíclico, 762  $\text{cm}^{-1}$  para o hexâmero cíclico e 796  $\text{cm}^{-1}$  no heptâmero cíclico. O octâmero cíclico se distingue dos demais por uma absorção bem menos resolvida na região de 500 - 600  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda próxima a 400  $\text{cm}^{-1}$  é para diferenciar o tetrâmero cíclico do hexâmero e octâmero cíclicos [3.1].

Na TAB. 6.3 são relacionados as frequências características dos estiramento observados nos espectros de absorção na região do infravermelho os compostos sintetizados neste trabalho e dos mesmos citados na literatura [30]. O aparecimento das bandas de estiramento  $\nu_{\text{O-H}}$  dos p-terc-butil-calix[n]arenos e o surgimento de bandas de estiramento  $\nu_{\text{C=O}}$  evidenciam a funcionalização destes compostos (FIG. 6.7-6.9). Na região de impressão digital dos calix[n]arenos algumas bandas foram atribuídas.

As bandas atribuídas ao  $\delta_{\text{assim}} \text{CH}_3$  na região de 1376 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{assim}} \text{CH}_3 - 1299\text{cm}^{-1}$  e  $\delta_{\text{assim}}$  fora do plano de H do anel 720 $\text{cm}^{-1}$  para todos os espectros estão acoplados com as bandas de nujol.

Tabela 6.3: Frequências de estiramento ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos p-t-butil-calix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos (Utilização de emulsão com nujol entre placas de KBr)

Calix[n]arenos	Bandas Observadas ( $\text{cm}^{-1}$ )		Bandas Citadas na Literatura ( $\text{cm}^{-1}$ )		Ref.
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	
<b>para-terc- butil- calix[4]areno</b>	—	3121,4	—	3138 ( $\text{CCl}_4$ ) 3164 (KBr) 3160 (KBr)	64 - 65
<b>Tetraacetato calix[4]areno</b>	1740,42	—	1760 (KBr) 1755 (KBr)	—	
<b>para-terc- butil- calix[6]areno</b>	—	3132,22	—	3152 ( $\text{CCl}_4$ ) 3127 (KBr) 3150 (KBr)	64 - 65
<b>Hexaacetato calix[6]areno</b>	1743,43	—	1765 (KBr) 1760 (KBr)	—	
<b>para-terc- butil- calix[8]areno</b>	—	3238	—	3190 ( $\text{CCl}_4$ ) 3258 (KBr) 3200 (KBr)	64 - 65
<b>Octaacetato calix [8]aeno</b>	1760,00	—	1765 (KBr)	—	

**Tabela 6.4 Dados espectrais dos ligantes e suas respectivas supermoléculas na região do infravermelho.**

Compostos	$\nu_{\text{anel}}$ 1590±10 cm <sup>-1</sup>	$\delta$ do anel 1500± 10 cm <sup>-1</sup>	$\delta_{\text{anel}}$ CH <sub>3</sub> 1375± 10 cm <sup>-1</sup>	$\delta_{\text{anel}}$ CH <sub>3</sub> 1375± 10 cm <sup>-1</sup>	$\delta$ fora do plano H do anel 730±20 cm <sup>-1</sup>	Vibra ção do anel fora do plano 690± 20 cm <sup>-1</sup>	Finger print ligação C-H no plano aromátic o 1200-500 cm <sup>-1</sup>	Estirame nto C=O 1742 cm <sup>-1</sup>	Estira mento O- C(O)- 1245± 15 cm <sup>-1</sup>	Estira mento C-O 1015± 15 cm <sup>-1</sup>	Estira mento C-O assim étrico acopla do com C-C	Roc k O- H 660 cm <sup>-1</sup>	Estira ment o O- H 3350 ±15 cm <sup>-1</sup>	
Tetraacetato- calix[4]aren o														
p-t-butil Calix[4]aren o														
Hexaacetato- calix[6]aren o														
p-t-butil Calix[6]aren o														
Octaacetato- calix[8]aren o	1600	1552- 1520	1460	1372- 1381?	752-720	688	1180 1112 900 608-520	1760	1224	1012	1068			
p-t-butil Calix[8]aren o	1598,80	1552 1522	1454 1479	1392	752-721	687	1249- 1205 1117 941-914 875,6- 816 523			1024- 1001	1070	609	3238	

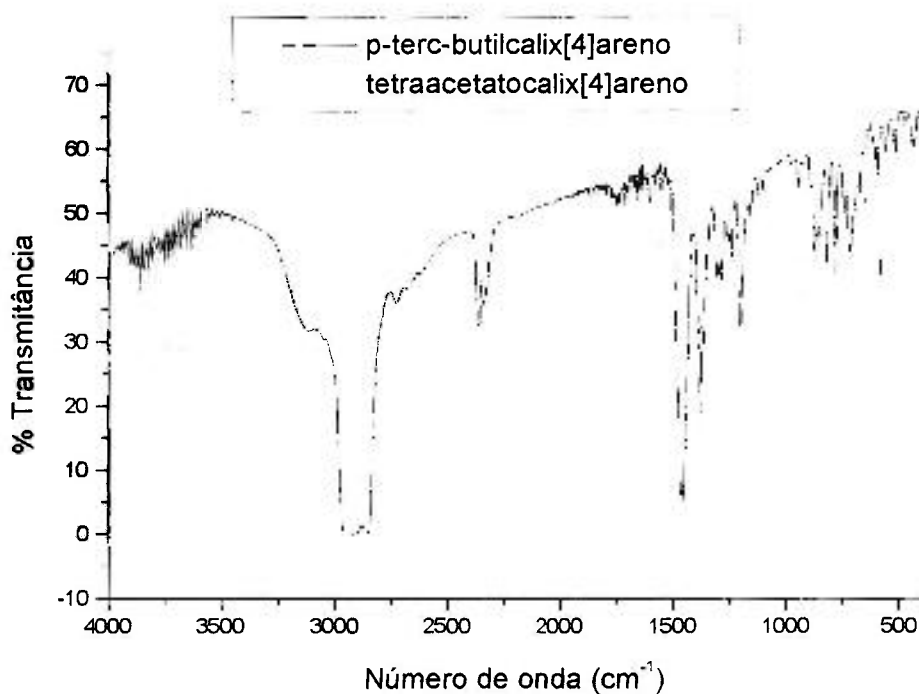


Figura 6.7: Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos p-tert-butylcalix[4]areno e tetraacetatocalix[4]areno.

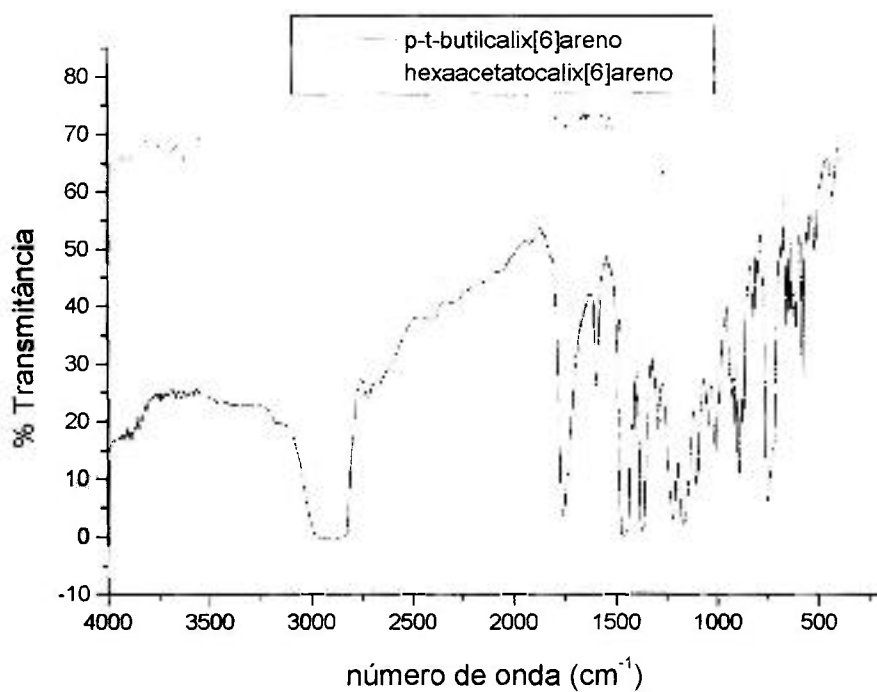


Figura 6.8: Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos p-tert-butylcalix[6]areno e hexaacetatocalix[6]areno.

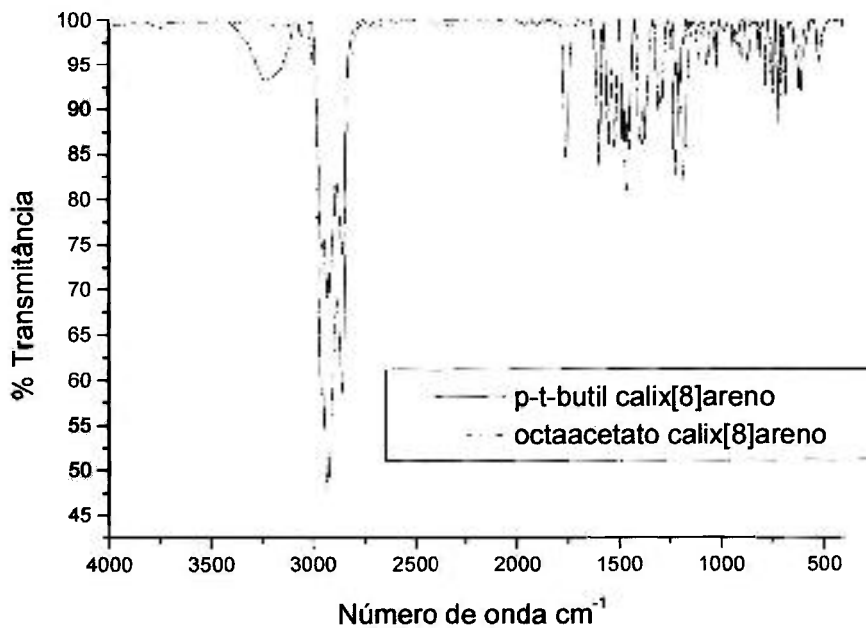


Figura 6.9: Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos p-terc-butilcalix[8]areno e octaacetato calix[8]areno.

### 6.3.2 –Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons $^1\text{H}$ -RMN

A Espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear (RMN) é uma técnica que fundamenta-se na absorção seletiva de ondas de rádio por amostras colocadas num campo magnético. A frequência da radiação eletromagnética é determinada pelas características estruturais da amostra.

Muitos núcleos atômicos comportam-se como se tivessem spin e estes possuem cargas que podem girar em torno do eixo nuclear gerando um dipolo magnético ao longo deste. A magnitude do dipolo gerado é expressa em termos de momento magnético nuclear  $\mu$ .

Os protons e os neutrons apresentam spin, e a resultante desses spins no nucleo atômico é representada por  $I$ . O número de spin  $I$  descreve o momento angular da carga em movimento e assume os valores de 0,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$ ,...etc.

- Se a soma dos prótons e nêutrons for par,  $I=$ , 1, 2,
- Se a soma dos prótons e nêutrons for ímpar  $I= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
- Se os prótons e nêutrons for par  $I=0$ .

Somente são ativos no RMN os núcleos cujo  $I$  são não nulos. Os núcleos de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  são não nulos e apresentam atividades no RMN.

Quando sob a orientação de um campo magnético externo uniforme, um núcleo pode assumir orientações diversas, cujo número é determinado pelo número de spin, perfazendo  $2I+1$  orientações.

Para o  $^1\text{H}$  o número de orientações possíveis é 2: o núcleo se coloca paralelamente ao campo aplicado (menor energia - mais estáveis) ou antiparalelo ao campo (maior energia- menos estável).

Estas duas orientações são também chamadas estados de spin  $\alpha$  e  $\beta$ , ou níveis de energia mais elevado e mais baixo. A diferença de energia desses níveis pode ser fornecida pela radiação na região da radiofrequência. Os níveis de energia dos prótons são função da magnitude do momento magnético nuclear  $\mu$  e da força do campo externo aplicado  $H_0$ .

A absorção de energia ocorre devido à interação do spin nuclear da matéria com o campo magnético da radiação eletromagnética, cuja energia absorvida ou emitida está relacionada com a frequência da radiação segundo Bohr:

$$\Delta E = h\nu \quad (6.3)$$

onde

$h$ = constante de Planck e  $\nu$ = frequência

$$\text{como } \Delta E \propto H_0 \Rightarrow \nu \propto H_0 \quad (6.4)$$

A equação fundamental do RMN é

$$\nu = \gamma H_0 / 2\pi \quad (6.5)$$

onde

$$\gamma = 2\pi\mu/hI \quad (6.6)$$

$\gamma$  é a razão giro magnética e é uma constante nuclear fundamental; é a constante de proporcionalidade entre o momento magnético  $\mu$  e o número de spin  $I$ ; é uma propriedade intrínseca do núcleo.

### 6.3.2 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons $^1\text{H}$ -RMN

Os espectros de  $^1\text{H}$ RMN dos calixarenos simetricamente substituídos são similares e fáceis de interpretar. A ressonância de prótons das hidroxilas são singletes, e aqueles do  $\text{CH}_2$  são um par de dubletes que são geralmente os aspectos mais comuns do espectro. Na TAB. 6.5 tem-se o resumo dos dados obtidos para o tetraacetatocalix[4]areno, hexaacetatocalix[6]areno e octaacetatocalix[8]areno.

**Tabela 6.5** - Deslocamento Químico ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  RMN em  $\text{CDCl}_3$  dos  $n$ -acetatocalix[ $n$ ]arenos

COMPOSTOS	Valores obtidos (Espectros em $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ )	Valores da Literatura (Espectros em $\text{CDCl}_3$ ) [*] ( $\delta$ )
Tetraacetato calix[4]areno	6,8 3,61 2,31, 2,11, 1,92 1,42, 1,36, 1,21 (s, 36, C-( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> )	6,8 (s, 8, ArH) 3,6 (br, s, 8, $\text{CH}_2$ ) 2,3, 2,1, 1,9 (s, 15, $\text{COCH}_3$ e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) 1,4; 1,35 ; 1,1 (s, 36, C-( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> )
Hexaacetato calix[6]areno	7,2642 3,7479 – 3,5017 2,3112 – 1,5837 1,3118 – 0,8819	7,2 – 6,7 (br, s, 2, ArH) 3,8 – 3,4 (br, s, 2, $\text{CH}_2$ ) 2,3 – 1,5 (br, s, $\text{OCOCH}_3$ ) 1,2 (s, 9, C( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> )
Octaacetato calix[8]areno	7,3635 – 7,2606 – 6,9519 3,6229 - 3.4980 – 3,4613 2,3553 – 2,3185 1,2530 – 1,2089 – 1,1685	6,94 (s, 2, ArH) 3,62 (br, s, 2, $\text{CH}_2$ ) 1,93 (s, 3, $\text{OCOCH}_3$ ) 1,28 (s, 9, C( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> )

\*Gustche, C. D. et al.; J. Chem. Soc.; **1.981**, 103, 3782-3792

### 6.3.3 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS

A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. Para muitas das estruturas eletrônicas esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta [111].

A seletividade da absorção no ultravioleta é que se pode reconhecer grupos característicos em moléculas de complexidade bastante variável.

Um espectro de absorção é um gráfico de frequência ou comprimento de onda de absorção versus intensidade da absorção. Os dados apresentam-se freqüentemente como um gráfico ou tabela de comprimento de onda versus absortividade molar,  $E_{\max}$  ou  $\log E_{\max}$ . O uso da absortividade molar como unidade de intensidade de absorção tem como vantagem maior o fato de que todos os valores de intensidade são referidos a um mesmo número de espécies que absorvem.

A relação entre a energia absorvida em uma transição eletrônica e a frequência ( $\nu$ ), comprimento de onda ( $\lambda$ ) ou número de onda ( $\bar{\nu}$ ), da radiação que produz a transição é

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = h\bar{\nu}c \quad (6.7)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade de luz.  $\Delta E$  é a energia absorvida por uma molécula em uma transição eletrônica a partir de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado).

As características principais de uma banda de absorção são suas posições e suas intensidades. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. Já a intensidade de absorção depende de dois fatores: a probabilidade de interação entre a energia radiativa e o sistema eletrônico, de modo a permitir a passagem do estado fundamental para um estado excitado, e a polaridade do estado excitado.

A intensidade de uma absorção pode ser expressa em transmitância (T) definida como

$$T = I/I_0 \quad (6.8)$$

onde :

I= é a intensidade da radiação que emerge da amostra.

I<sub>0</sub> = é a intensidade da energia radiante que incide na amostra.

Uma expressão mais utilizada para a intensidade de absorção é obtida da lei de Lambert-Berr que estabelece uma relação entre a transmitância, a espessura da amostra e a concentração das espécies que absorvem. A relação é

$$\log(I_0/I) = kcb = A$$

onde

k= constante característica do soluto

c= concentração do soluto

b= comprimento do caminho óptico

A= absorvância

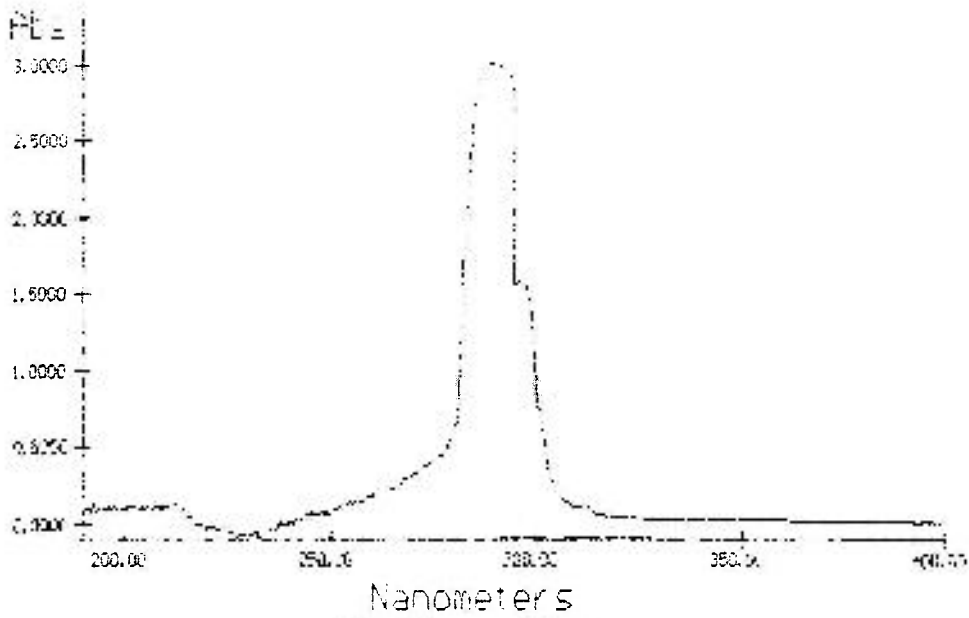
### 6.3.3.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS dos calix[n]arenos

Os oligômeros lineares, bem como os cíclicos têm um par de máximo de absorção em 280 e 288nm na região do UV. No caso dos oligômeros cíclicos a absorção nesses dois comprimentos de onda é função do tamanho do anel variando de 1,3 para o tetrâmero cíclico até 0,75 para o octâmero cíclico. Na TAB 6.6 mostramos as absortividades ( $E_{\text{máx}}$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) dos calixarenos nos solutos e nos seus respectivos comprimento de onda.

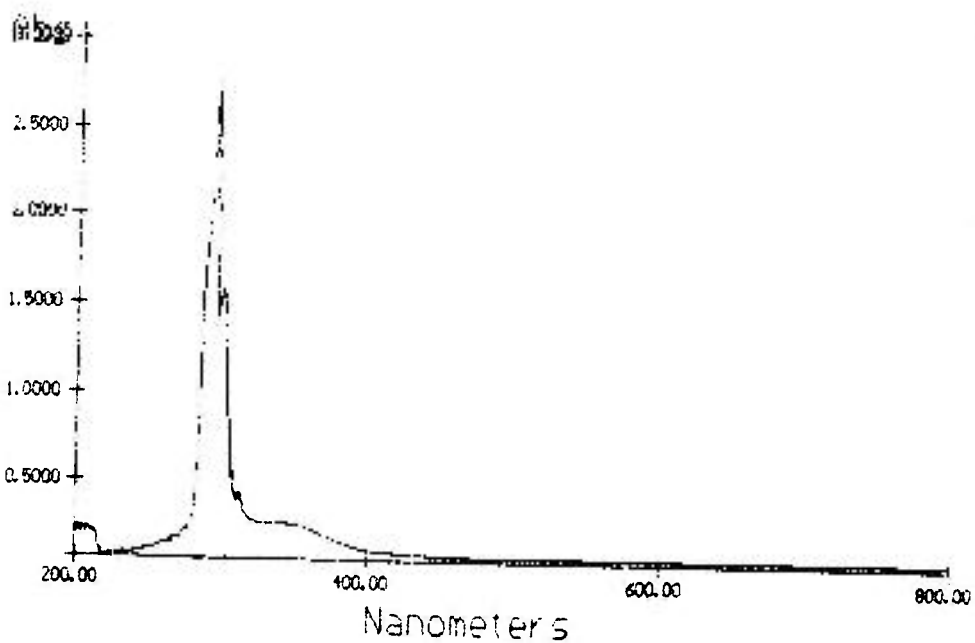
Os espectros obtidos para os sistemas de extração estudados neste trabalho mostraram que um deslocamento para o visível do sistema de extração contendo o HTTA de aproximadamente 100nm evidenciam a inclusão do HTTA e os calix[n]arenos. Na TAB. 6.6 resumimos as absorções dos calix[n]arenos estudados, e dos sistemas calix[n]arenos/HTTA. Nas condições de análise utilizadas neste trabalho, apenas o hexaacetatoalix[6] apresentou dois máximos de absorção na região do UV-Vis.

**Tabela 6.6 - Bandas de Absorção máxima na região do UV-Vis dos sistemas de extração estudados**

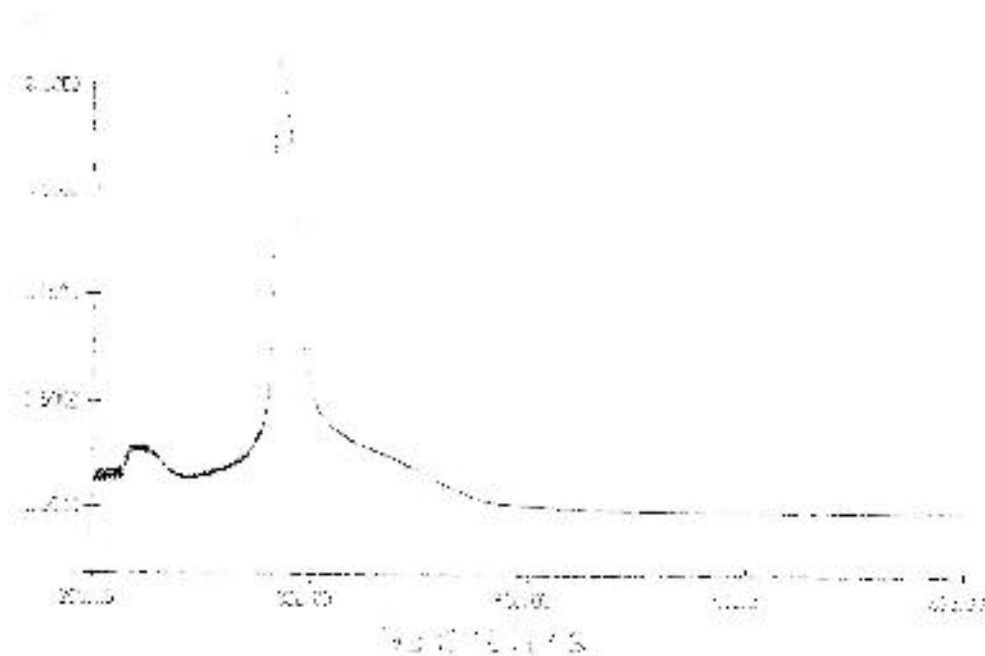
SISTEMA	ABSORÇÕES MÁXIMAS (nm)
p-t-butil-calix[4]areno/ tolueno	289.00 - 297.00 - 312.00
p-t-butil-calix[4]areno/ tolueno/HTTA	393.33
p-t-butil-calix[6]areno/ tolueno	289.77 - 297.30 - 311.33
p-t-butil-calix[6]areno/tolueno/HTTA	393.33
tetraacetatoalix[4]areno/tolueno	283.11
tetraacetatoalix[4]areno/ tolueno/HTTA	393.33
hexaacetatoalix[6]areno/tolueno	283.11 - 287.56
hexaacetatoalix[6]areno/tolueno/HTTA	392.44
octaacetatoalix[8]areno/ tolueno	283.11
octaacetatoalix[8]areno/ tolueno/HTTA	392.89



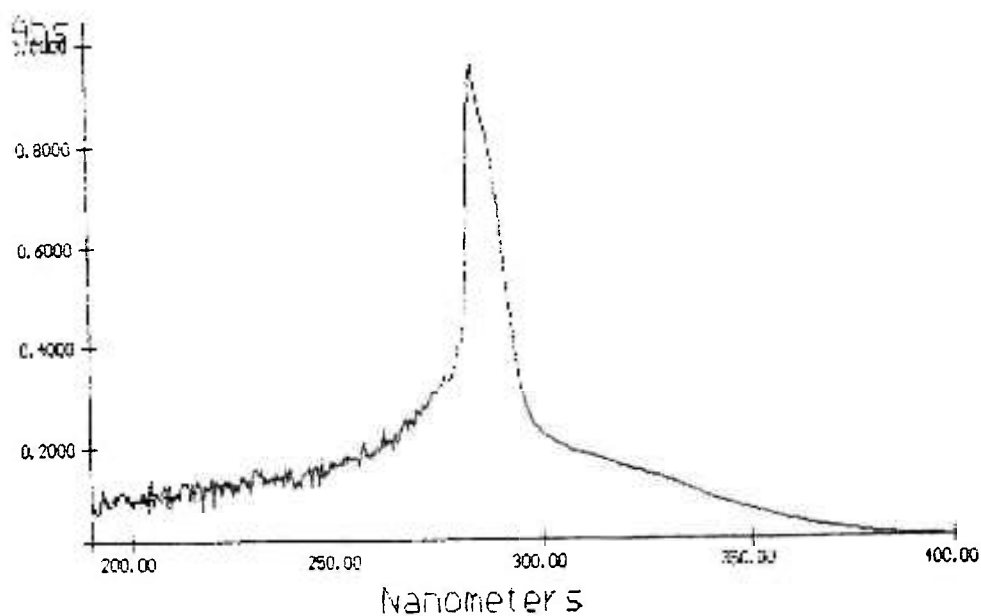
**Figura 6.13 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do p-tert-butilcalix[4]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



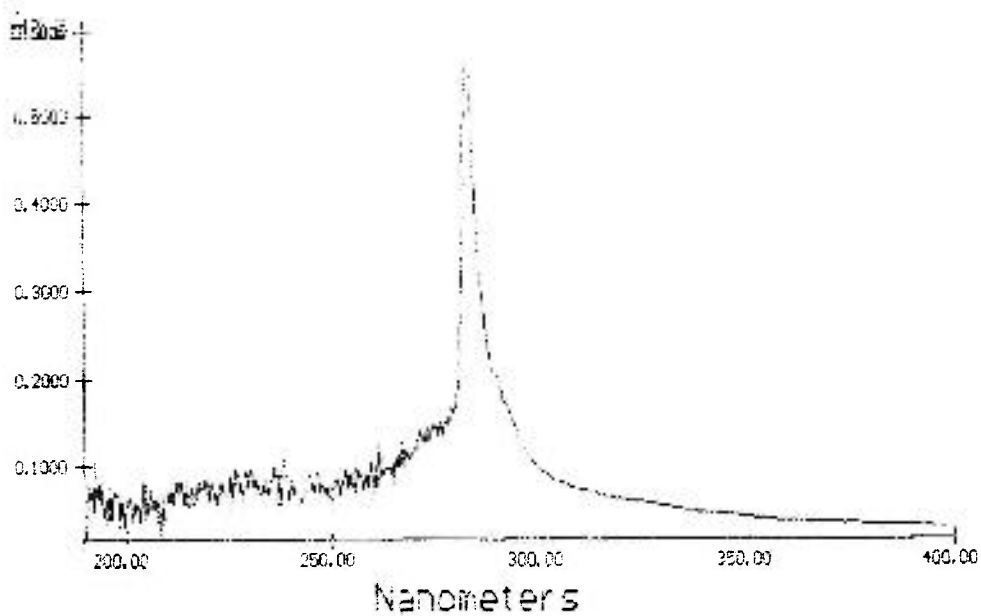
**Figura 6.14 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do p-tert-butilcalix[6]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



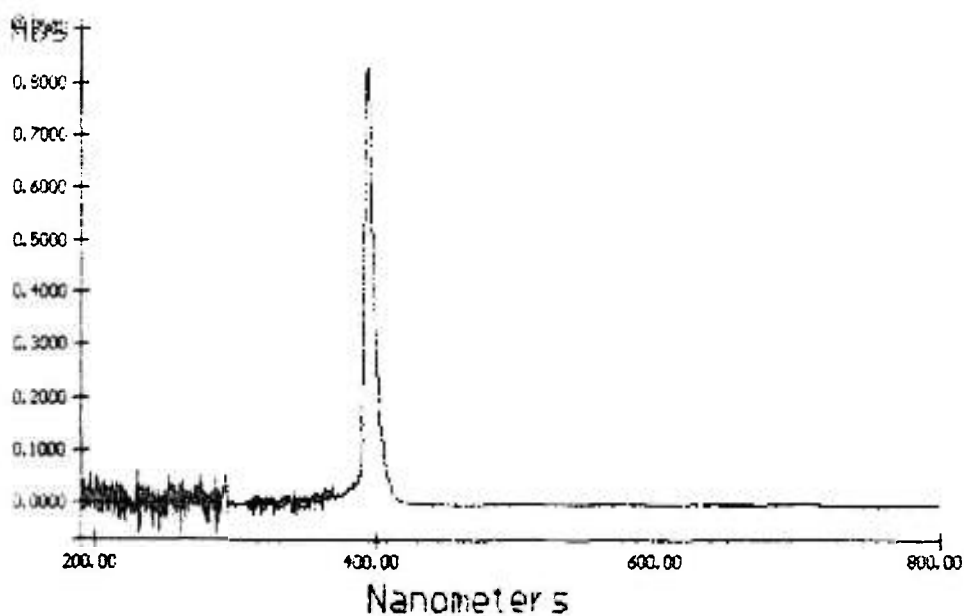
**Figura 6.15 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do tetraacetatocalix[4]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



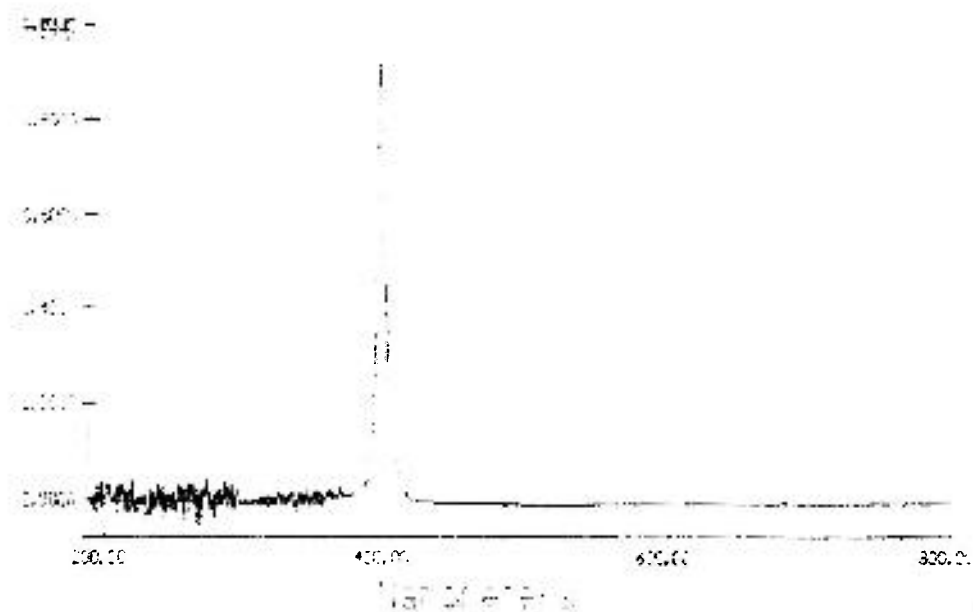
**Figura 6.16 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do hexaacetatocalix[6]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



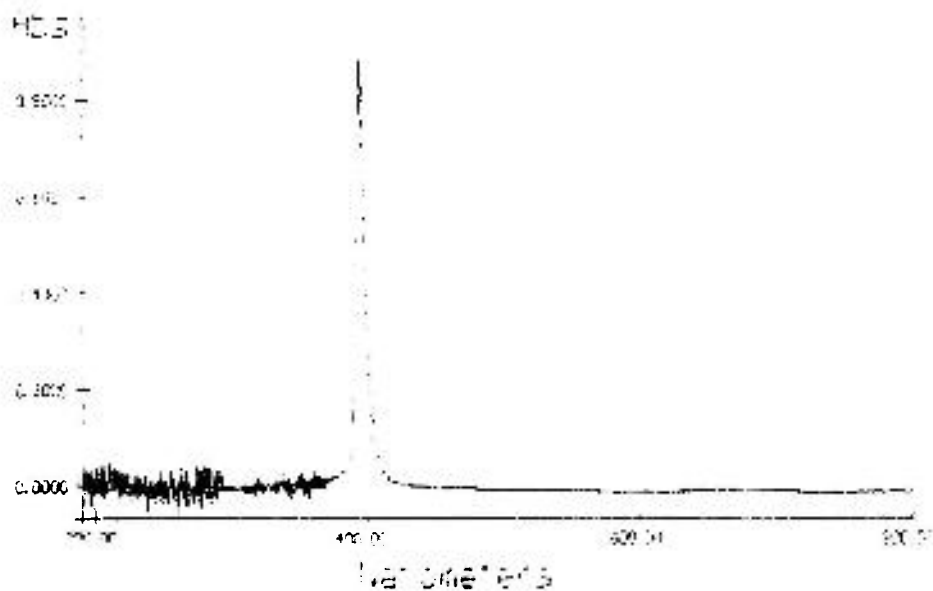
**Figura 6.17 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do octaacetato-calix[8]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



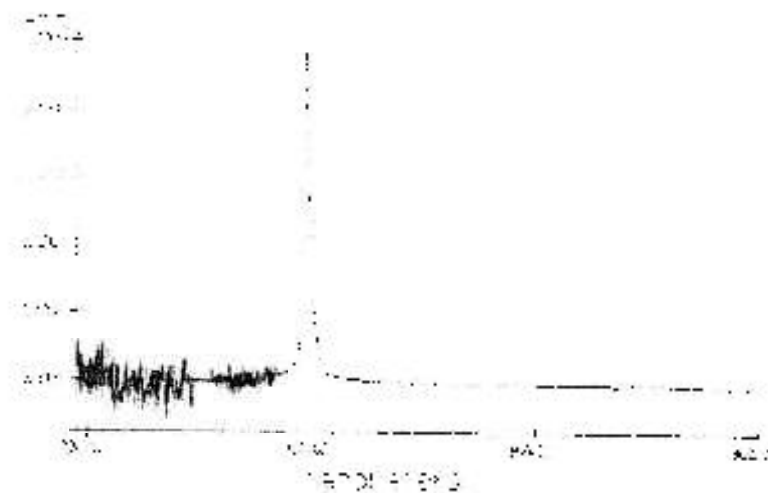
**Figura 6.18 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do p-terc-butilcalix[4]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



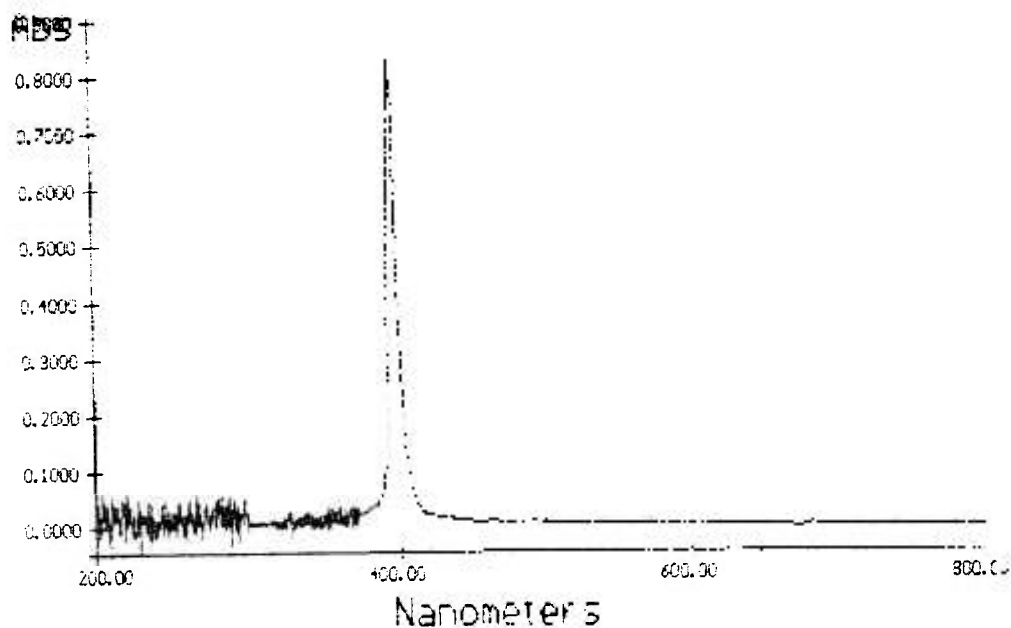
**Figura 6.19 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do p-terc-butilcalix[6]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



**Figura 6.20 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do tetraacetatocalix[4]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



**Figura 6.21 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do hexa acetatocalix[6]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**



**Figura 6.22 – Espectro de Absorção na Região do ultravioleta-visível do octa acetatocalix[8]areno em tolueno ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) + HTTA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**

#### 6.4 - Testes de solubilidade dos calix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos

Os calixarenos são geralmente sólidos à temperatura ambiente, e sua dissolução em solventes orgânicos faz-se necessária neste trabalho para efetuar-se a extração líquido-líquido. Porém em muitos solventes orgânicos eles apresentam baixa solubilidade, mesmo sofrendo funcionalizações [30, 32].

Na TAB. 6.7 apresentam-se os resultados de solubilidade dos *p*-*t*-butil-calix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos, em tolueno, clorofórmio, 1,2-diclorobenzeno e dimetilformamida (DMF) na concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Tabela 6.7:** Solubilidade dos calix[n]arenos e *n*-acetatocalixarenos

Compostos	Solventes			
	Tolueno	DMF	Clorofórmio	Dicloro-benzeno
<b><i>p</i>-<i>t</i>-butil-calix[4]areno</b>	Solúvel	Solúvel	Solúvel	—
<b><i>p</i>-<i>t</i>-butil-calix[6]areno</b>	Solúvel	Solúvel	Solúvel	—
<b><i>p</i>-<i>t</i>-butil-calix[8]areno</b>	<b>Insolúvel</b>	Solúvel	Solúvel	—
<b>acetatocalix[4]areno</b>	Solúvel	Solúvel	Solúvel	<b>Insolúvel</b>
<b>acetatocalix[6]areno</b>	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
<b>acetatocalix[8]areno</b>	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel

Verificou-se a completa solubilidade de todos os calixarenos e acetatocalixarenos em clorofórmio e dimetilformamida. O clorofórmio por ser altamente volátil provocou a variação da concentração das soluções durante os experimentos. As soluções em dimetilformamida mostraram-se altamente miscíveis em água na concentração e volume utilizados, impossibilitando o uso em processo de extração líquido-líquido.

Em 1,2-diclorobenzeno testaram-se apenas os acetatocalixarenos, sendo solúveis os hexaacetatocalix[6]areno e octaacetatocalix[8]areno.

O solvente utilizado para estudo de extração foi o tolueno. A escolha deve-se a solubilidade da maior parte dos calixarenos neste solvente, e a sua maior disponibilidade no laboratório. Nos trabalhos realizados por GUPTA [40] e MATHEW [105] encontrma-se resultados de extração bastante satisfatórios utilizando-se tolueno como diluente.

Os testes de solubilidade dos calixarenos e acetatocalixarenos também foram realizados para os sistemas com HTTA, ambos na concentração  $5\text{mmol.L}^{-1}$  e obtiveram-se os mesmos resultados.

## 6.5 – MÉTODO ANALÍTICO

### 6.5.1 - Determinação Espectrofotométrica de U(VI) com arsenazo III

São encontradas na literatura diversas técnicas para determinação de urânio (VI), sendo as técnicas colorimétricas e espectrofotométricas as mais utilizadas [120] por serem mais simples e rápidas, bem como possibilitam a determinação de urânio em baixas concentrações.

O urânio por apresentar grande sensibilidade em certas reações químicas, pode ter suas reações divididas em dois grandes grupos [120]. O primeiro grupo de reações é baseado no efeito cromofórico do urânio, isto é na habilidade de formar compostos coloridos com reagentes orgânicos e inorgânicos, tais como ácido salicílico, tiocianato de potássio e soluções concentradas de ácido sulfúrico. O outro grupo de reações do urânio se dá com reagentes orgânicos intensamente coloridos, cuja coloração observada é devido as modificações intramolecular provocada pelos reagentes orgânicos tais como os azocorantes contendo o radical arsênico.

O arsenazo III (ácido 1,8 dihidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis(azo-2)-fenilarsônico) é o reagente utilizado devido à sensibilidade de suas reações e a propriedade de formar quelatos de grande estabilidade [120].

O arsenazo III (Figura 6.24) é um pó vermelho escuro cristalino geralmente obtido na forma de sal dissódico, solúvel em água e ácidos fracos. Sua cor em solução aquosa é influenciada pelo pH. Forma complexos 1:1 com cátions bi e trivalentes como  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{UO}_2^{+2}$ ,  $\text{ZrO}^{+2}$  e  $\text{La}^{+3}$ . No entanto com cátions tetravalentes, como por exemplo Th, Zr, Hf e U, a relação pode ser de 1:1 ou 1:2 dependendo das condições do meio (pH e concentração) [120].

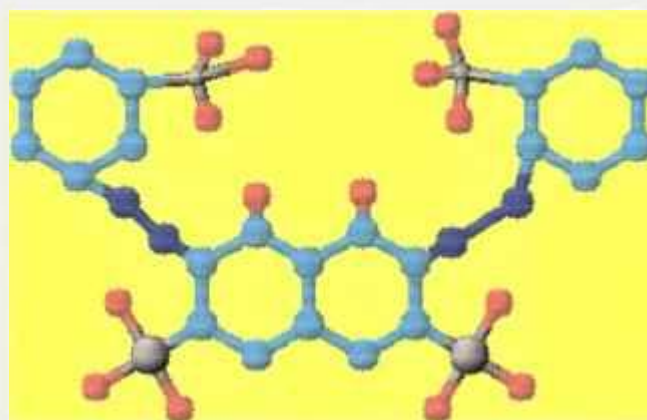


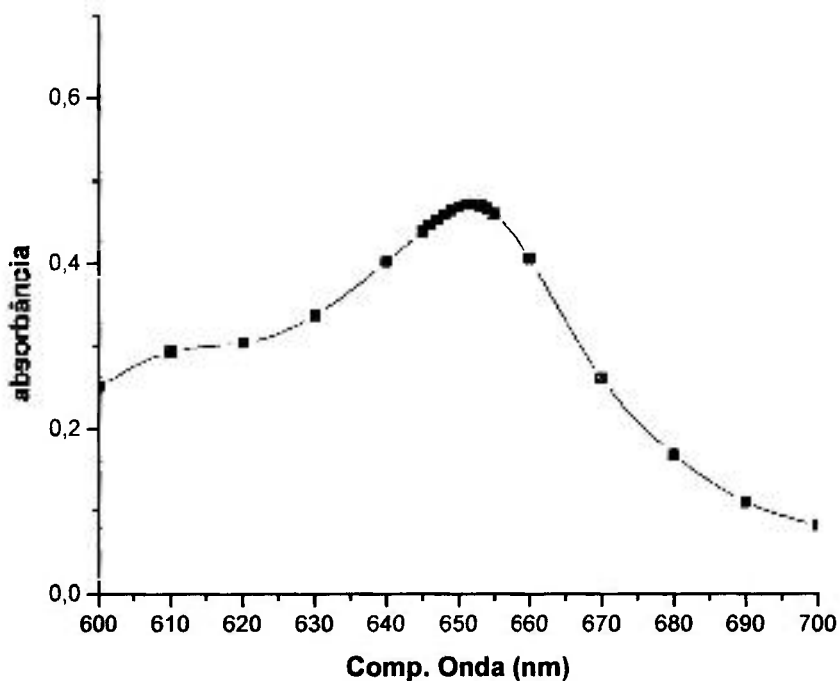
Figura 6.23 – Molécula de arsenazo III

A reação do Arsenazo III acontece tanto com o U(IV) quanto com o U(VI). A principal vantagem da reação do U(IV) com o Arsenazo III está no considerável aumento da seletividade e sensibilidade analítica, já na reação com o U(VI) tem-se uma maior estabilidade do urânio em seu estado de oxidação máximo.

### 6.5.2 - Espectro de absorção do urânio

O método para determinação de urânio baseia-se no trabalho de PALEI e colaboradores [124], utilizando-se o arsenazo III como agente colorimétrico para o urânio.

O espectro de absorção característico do sistema U(VI)-Arsenazo III é apresentado na Figura 6.24, o qual exibe absorbância máxima em 65nm.



**Figura 6.24 - Espectro de absorbância do U(VI)-Arsenazo III**

Determinou-se o intervalo de concentração de análise do urânio por espectrofotometria, construindo-se a curva de calibração nas condições experimentais tais como comprimento de onda de 652nm, célula de plástico e intervalo de tempo de leitura das amostras de 10min após a complexação (FIG. 6.25).

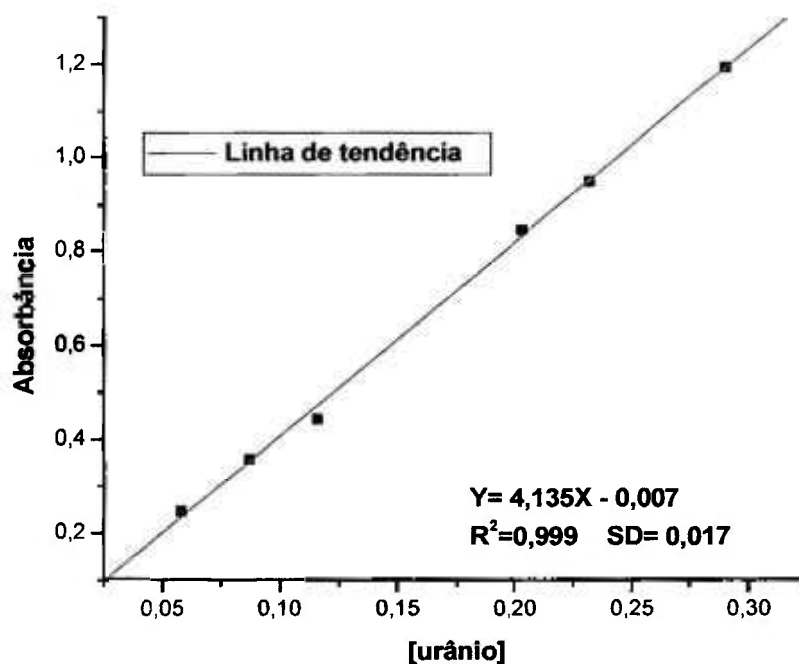


Figura 6.25 - curva de calibração para acetato de urânio, pH 5

### 6.5.3 – Estabilidade do complexo de urânio e arsenazo III

Determinou-se a estabilidade do complexo de urânio-arsenazo III em termos da variação da absorbância com a variação do tempo (Tabela 6.8). Os resultados mostraram que o complexo permaneceu praticamente constante até 40 min, após este intervalo verificou-se uma variação na absorbância o que pode indicar o início da destruição do complexo entre o urânio e arsenazo III, esta variação tem seu máximo em 120 minutos.

**Tabela 6.7 - Variação da absorbância com o tempo para o complexo de acetato de uranilo com arsenazo III.**

<b>tempo (min)</b>	<b>Absorção (média)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
10	0,104	0,022
20	0,104	0,022
30	0,104	0,022
40	0,104	0,022
50	0,106	0,022
60	0,106	0,022
90	0,116	0,027
120	0,126	0,032

\*Solução de acetato de uranilo  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , em pH 5

## 6.6 - EXTRAÇÃO DO URÂNIO

Nesta parte do trabalho serão discutidos os resultados de extração do íon uranilo pelos sistemas de extração contendo os calixa[n]arenos como agente extratores. A extração se dá contactando-se as duas fases orgânica (o) e aquosa (a) na relação de 1:2 (o:a), sendo que quando diferir desta relação a mesma será indicada. As soluções orgânicas e aquosas já foram anteriormente mencionadas no capítulo 5.

## **6.6.1 - ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE EXTRAÇÃO**

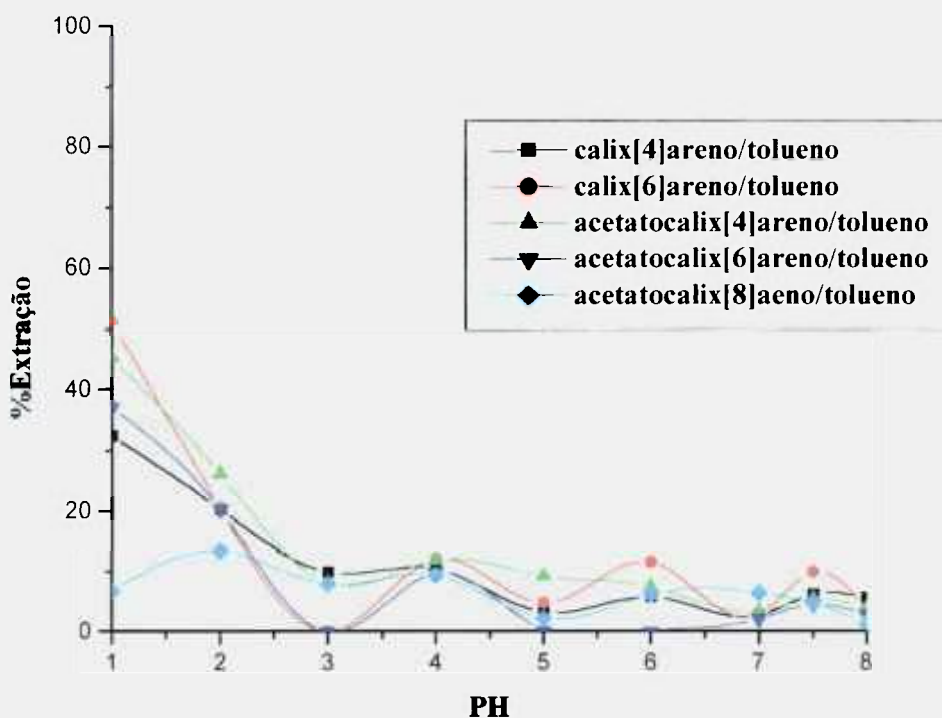
### **6.6.1 - influência do pH na extração do urânio**

#### **6.6.1.1 - Influência do pH na extração do urânio nos sistemas sem o agente quelante HTTA na fase orgânica**

O estudo da influência do pH na extração de um metal, serve para informar sobre as condições de pH em que determinada separação analítica pode ser feita, isto porque a extração de um determinado metal para a fase orgânica, esta intimamente relacionado com o pH [116].

O efeito da acidez da fase aquosa na distribuição e no rendimento de extração do urânio com calix[n]arenos, partindo de soluções de nitrato de urânio, foi estudado por vários autores [48,49,79 e 105] A dependência da %E com o pH foi verificada variando-se o pH 1 até 8.

Neste trabalho os resultados obtidos neste trabalho mostram valores de extração mais significativos variando de 30 a 60% em pH=1, para o sistema de extração calix[n]arenos/tolueno (FIG. 6.26)



**Figura 6.26 - Estudo da extração de urânio em função do pH. - Sol. de acetato de urânio  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  com sol. de p-t-butilcalix[n]areno/tolueno; relação O/A= 1:2**

Na TAB. 6.8 tem-se as porcentagens de extração  $D_{\text{UO}_2^{2+}}$  um resumo destes sistemas de extração contendo calix[n]arenos como agentes extratores. De uma maneira geral, os sistemas contendo calix[n]arenos ( $n=4$  e  $6$ ), apresentaram um comportamento semelhante, apenas o octaacetatocalix[8]areno apresentou um comportamento de extração diferente. Apresentando um máximo de extração 12,95% em pH 2.

**Tabela 6.8:** Dados de percentagem de extração (%E) e valores de coeficiente de distribuição para os sistemas de maiores extrações utilizando calixarenos como agentes extratores.

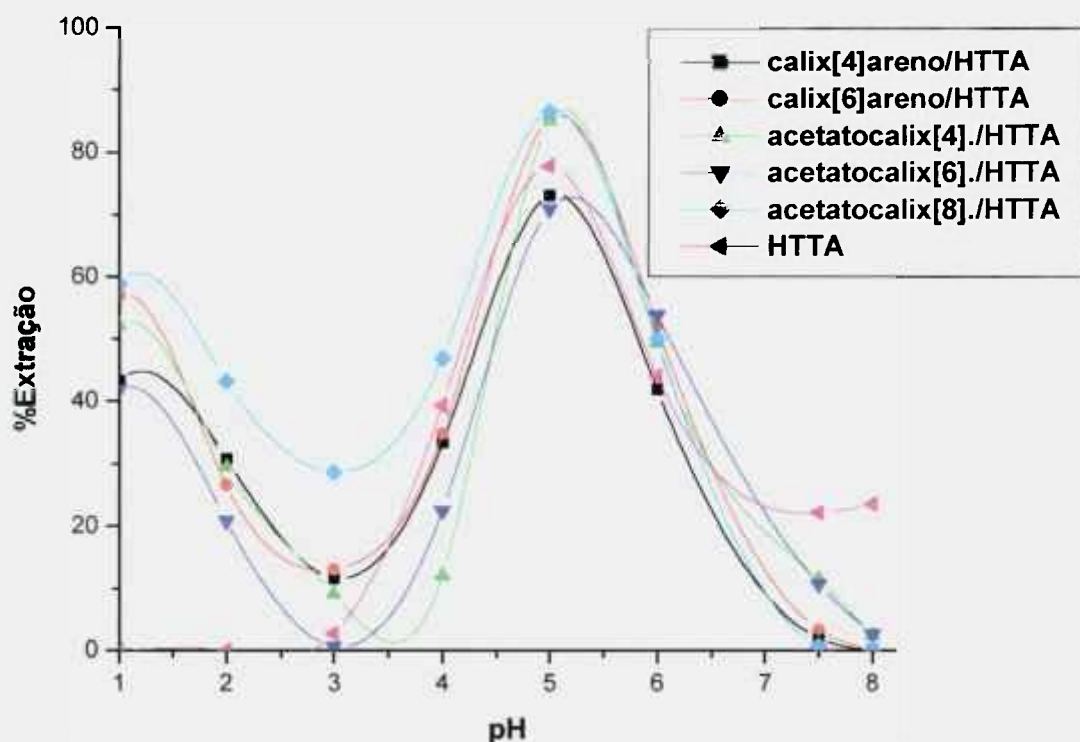
Agente Extrator [5mM]	pH	%E	D
p-t-butil-calix[4]areno	1	38,660	0,630
Tetraacetatocalix[4]areno	1	45,350	0,829
p-t-butil-calix[6]areno	1	57,870	1,430
Hexaacetatocalix[6]areno	1	37,130	0,592
Octaacetatocalix[8]areno	2	12,950	0,149

\*Solução de alimentação  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de acetato de urânio - relação O/A = 1:2

#### 6.6.1.2 - Influência do pH na extração do urânio nos sistemas com o agente quelante HTTA na fase aquosa

Seguindo-se trabalhos da literatura [126, 127] onde sistemas de extração com eficiência média encontram seus máximos pela adição de um agente quelante, fez-se uso de uma  $\beta$ -dicetona a 2-fenil-trifluoroacetona (HTTA) para aumentar a capacidade de extração destes sistemas (FIG. 6.28). A adição de HTTA aos sistemas contendo calixarenos como agentes extratores, faz com que estes aumentem sua capacidade de extrair urânio pelo efeito de sinergismo.

Preparou-se então, sistemas de extrações dos calixarenos estudados adicionando-se o agente quelante HTTA na concentração  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$  em conjunto com os calixarenos e acetatocalixarenos em tolueno. Observou-se um aumento considerável na extração do urânio em pH 5, a partir de então, todos os testes de extração foram realizados para os sistemas com e sem a presença do agente quelante HTTA em pH 5.



**Figura 6.27 - Estudo da extração de urânio em função do pH. - Sol. de acetato de urânio  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  com sol. de calix[n]areno/tolueno na presença de HTTA; relação fases O/A = 1:2**

Tem-se na TAB. 6.11 as porcentagem de extração em pH 5 para todos os sistemas. As extrações máximas, extrações acima de 80%, ocorreram para o p-t-butil-calix[6]areno, tetraacetatocalix[4]areno, octaacetatocalix[8]areno, 85,283%, 84,913% e 85,189% respectivamente.

**Tabela 6.9:** Dados de percentagem de Extração (%E) e valores de razão de distribuição para os sistemas utilizando calixarenos e o agente quelante (HTTA).

Agente Extrator [5mM]	pH	%E	D
p-t-butil-calix[4]areno	5	73,063	2,712
p-t-butil-calix[6]areno	5	85,283	5,795
tetraacetatocalix[4]areno	5	84,913	5,628
Hexaacetatocalix[6]areno	5	70,896	6,428
Octaacetatocalix[8]areno	5	85,189	5,752

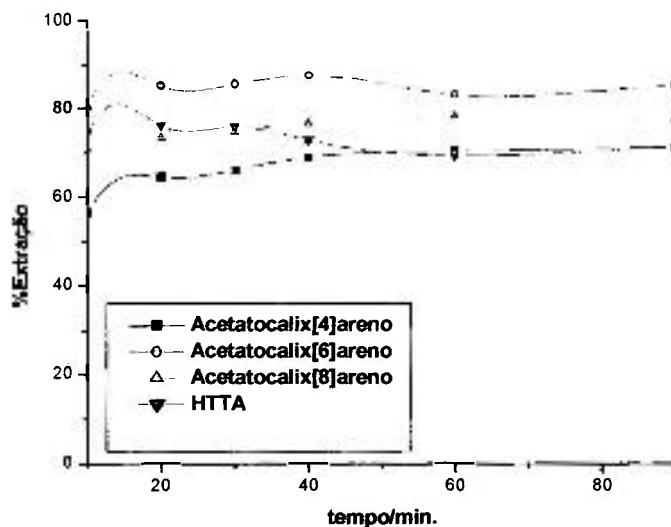
\* Solução de alimentação  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em urânio - relação O/A= 1:2.

\*\* O sistema p-t-butil-calix[8]areno não foi estudado, devido a sua insolubilidade em tolueno.

O decréscimo na extração em pH acima de 5 pode ocorrer devido a hidrólise do íon urânio. Esta possibilidade foi descrita por DU e colaboradores [48], MATHEW [105] e seus colaboradores em trabalhos com acetatocalix[n]arenos.

### 6.6.2 – Tempo de Equilíbrio de Extração.

Variou-se o tempo de contactação das fases, orgânica e aquosa, dos sistemas de extração dos acetatocalix[n]arenos em tolueno, na presença de HTTA  $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , com a solução de acetato de urânio  $8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 5 no intervalo de 10 a 90 minutos, fazendo-se a separação destas imediatamente após o tempo pré determinado ser atingido. Na FIG. 6.29 tem-se os perfis das curvas de percentagem de extração versus o tempo de contactação, para os sistemas com HTTA.



**Figura 6.28 - Comportamento cinético da extração do urânio pelo sistemas calix[n]arenos/HTTA/Tolueno – Sol. acetato de urânio  $8 \times 10^{-4}$  mol.L, pH=5; Relação de fases O/A = 1:2**

Observou – se que após 20 min de extração o sistemas atingiram o equilíbrio. Adotou – se 20 min como tempo de contactação ideal entre as fases, necessário para extração de urânio.

Na literatura não existe um tempo de equilíbrio pré determinado, sendo este função de cada sistema em estudo. Este tempo tem variado com o tipo de grupamento funcional e condições de extração.

### **6.6.3 - A influência da relação das fases orgânica e aquosa na extração do urânio**

A relação das fases na extração líquido-líquido constitui um elemento importante, podendo interferir na formação da interface das soluções orgânica e aquosa, criando dificuldades na separação das mesmas e até mesmo na extração[118].

Nos trabalhos da literatura utilizando-se os acetatocalixarenos empregados em extração com solvente não são apresentadas uma única relação entre as fases orgânicas e aquosas [48, 49 e 105] isto porque existem outros fatores que devem ser considerados tais como o mecanismo de extração do metal com o calix[n]areno utilizado, o grupo funcional acoplado ao calixareno, a presença de um agente quelante na fase orgânica em conjunto com o calixareno, a presença de agente salino na fase aquosa, tempo de extração entre outros.

Neste trabalho testaram-se as relações das fases indicadas na TAB. 6.12. Utilizou-se a relação fase orgânica/aquosa de 1:2 em todo o trabalho, pois esta relação apresentou valor de extração satisfatório bem como permitiu uma uniformidade das fases após os 20 minutos de contactação.

Tabela 6.12 – Estudo da influência das fases na extração do urânio para os sistemas calix[n]areno/tolueno e calix[n]areno/HTTA/tolueno

Sistemas	Relação de Fases (A:O)		
	(% Extração)		
	1:1	2:1	4:1
calix[4]areno/tolueno	2,46	9,33	0,51
calix[6]areno/tolueno	9,34	10,76	8,74
acetatocalix[4]areno/tolueno	0,82	14,56	0,94
acetatocalix[6]areno/tolueno	17,97	6,09	6,46
acetatocalix[8]areno/tolueno	7,14	2,28	4,42
calix[4]areno/HTTA/tolueno	93,77	77,68	54,88
calix[6]areno/HTTA/tolueno	90,46	86,65	64,24
acetatocalix[4]/HTTA/tolueno	96,82	84,91	73,98
acetatocalix[6]/HTTA/tolueno	96,27	71,62	81,00
acetatocalix[8]/HTTA/tolueno	89,99	85,19	47,18

Fase aquosa:

\*solução de acetato de uranilo =  $8,4 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> – pH 5

Fase orgânica:

\*sistemas de extração calix[n]arenos/tolueno e calix[n]arenos/HTTA/tolueno [calix[n]arenos] =  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> e HTTA =  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>

#### 6.6.4 - A influência do diluente na extração do urânio

A polaridade de um diluente orgânico é determinada por seu comportamento solvatante, isto é, sua capacidade de interagir com moléculas de um soluto, quaisquer que sejam as formas destas interações específicas ou não específicas (interações eletrostáticas, coulombianas entre os íons, direcionamento entre os dipólos, indutivas, dispersivas do tipo ligações hidrogeniônicas, etc.) contanto que elas não sejam destrutivas (protonação, oxidação, redução, reações químicas, etc.) com relação a molécula do soluto[118]. Não se pode perceber a multiplicidade das interações em nível molecular entre o diluente e o soluto, por um parâmetro físico-químico macromolecular único. Numerosas aproximações empíricas, baseadas hora nas suas propriedades físico-químicas, hora nos processos de

reações específicas (parâmetros de solubilidade de Hildebrand, momento dipolar, constante dielétrica, número de doadores-apolares) propõem diferentes escalas de polaridade para os diluentes orgânicos usuais.

#### **6.6.4.1 - Comparação entre os diluentes**

O diluente é normalmente usado para manter o agente extrator em solução e para se fazer o ajuste das características do agente extrator tais como, concentração, densidade, viscosidade, etc.. Geralmente utiliza-se como diluente uma substância que sozinha, seja um agente extrator muito pobre seja um participante inerte na extração do íon metálico. Mas os diluentes nem sempre se comportam como esperado, e alteram as características do agente extrator apreciavelmente. Dados da literatura[111, 118 e 120] mostram que diluentes utilizados nem sempre são inertes e estes interagem com os agentes extratores de maneiras diferentes, e esse comportamento tem uma influência pronunciada na atividade do doador. Por isso o equilíbrio envolvendo os agentes extratores são expressos usando-se concentrações ao invés de atividades, e se referem ao diluente.

Neste trabalho estudou-se o efeito do diluente na eficiência de extração, e os resultados para o sistema hexaacetatocalix[6]areno/HTTA/diluente estão na TAB. 6.13. Estes resultados mostraram que com o aumento da constante dielétrica uma maior interação do diluente com os agentes extratores favoreceu a formação dos complexos mais estáveis com o metal, facilitando a extração. Os demais sistemas de extração seguiram, em linhas gerais, mesmo comportamento do sistema tabelado, exceto os calix[n]areno ( $n = 4$ ) que são insolúveis em diclorobenzeno.

Na TAB 6.13 tem-se a comparação da capacidade de extração do sistema hexaacetatocalix[6]areno/HTTA/diluente na concentração de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em diluentes distintos.

Tabela 6.13 – Extração do urânio em diferentes diluentes com o sistema hexaacetatocalix[6]areno na presença de HTTA.

Diluyente	Constante Dielétrica (Debye)	%E
Clorofórmio	2,24	51,32
Tolueno	4,90	70,89
Dicloro-benzeno	6,83	89,21

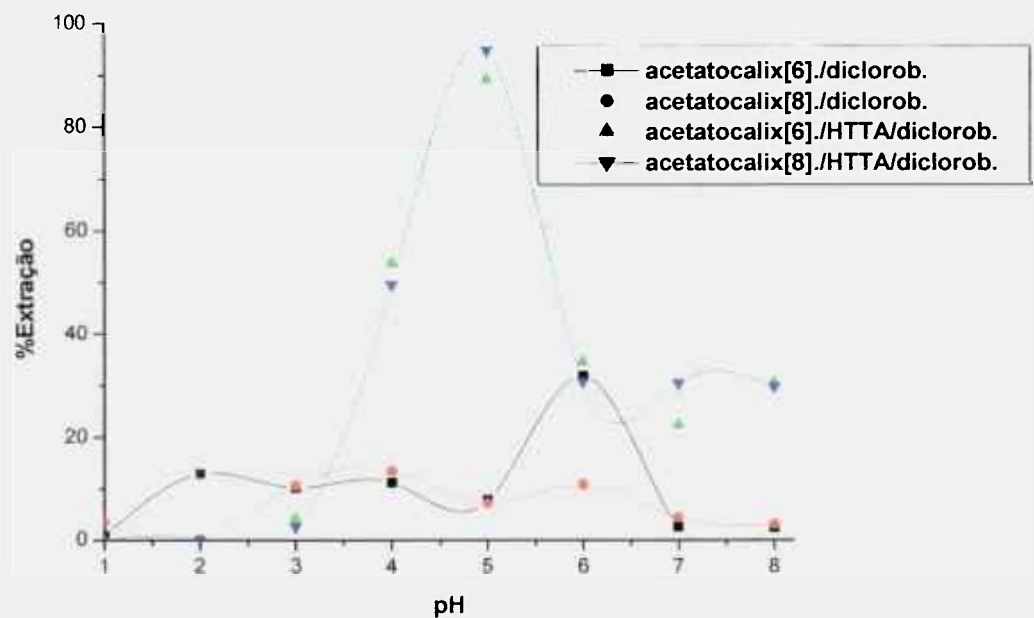
\* Fase aquosa: solução de acetato de urânio  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 5\*\*Fase orgânica: hexaacetatocalix[6]areno/HTTA/diluyente com acetatocalix[n]areno e HTTA igual a  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  - relação F.O./F.A. = 2:1

#### 6.6.4.2 – Estudo de extração com diclorobenzeno variando o pH

Na FIG. 6.29 apresentam-se os resultados da extração dos sistemas *n*-acetatocalix[n]arenos/1,2-diclorobenzeno e *n*-acetatocalix[n]areno/HTTA/1,2-diclorobenzeno ( $n=6$  e  $8$ ) em função da acidez da fase aquosa. Observou-se que para o sistemas *n*-acetatocalix[n]areno ( $n=6$ ) a extração máxima ocorreu em pH 6. O sistema *n*-acetatocalix[n]areno ( $n=8$ ) em 1,2-diclorobenzeno manteve uma extração em torno de 10% no intervalo de pH 3 a 6. Para os sistemas *n*-acetatocalix[n]arenos/HTTA/1,2-diclorobenzeno ( $n=6$  e  $8$ ) o máximo de extração foi observado em pH 5.

Comparando-se os resultados obtidos com os resultados dos sistemas que utilizam o tolueno como diluyente observou-se que:

- ➔ Houve um deslocamento de pH 1 para pH 5 dos máximos de extração dos sistemas que utilizam tolueno (FIG. 6.26) para os que utilizam 1,2-diclorobenzeno como diluyente.
- ➔ Observou-se um acréscimo significativo na eficiência de extração dos sistemas acetatocalix[n]areno/HTTA/1,2-diclorobenzeno ( $n=6$  e  $8$ ) em pH 5, quando comparado com os sistemas *n*-acetatocalix[n]areno/HTTA/tolueno em pH 5 (TAB. 6.12). Este aumento foi de 25% e 12% para  $n=6$  e  $8$ , respectivamente.



**Figura 6.29 - Percentagem de extração do  $\text{UO}_2^{2+}$  nos sistemas  $n$ -acetatocalix[ $n$ ]areno/1,2-diclorobenzeno ( $n=6$  e  $8$ ) e  $n$ -acetatocalix[ $n$ ]areno/HTTA/1,2-diclorobenzeno ( $n=6$  e  $8$ ) em função do pH - Fase aquosa: solução de acetato de uranilo c. a.  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , em pH 5 – fase orgânica: soluções de calix[ $n$ ]arenos e HTTA  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; Relação de fases O/A = 1:2**

No estudo de extração com 1,2 dicloro-benzeno como diluente, não se utilizou o sistema acetatocalix[4]areno devido a sua insolubilidade neste diluente.

### 6.6.5 - A influência da concentração do urânio na extração

Estudou-se a influência da concentração do acetato de urânio na extração do urânio utilizando-se os sistemas de extração de calix[n]arenos/HTTA/tolueno e os resultados estão na FIG. 6.30.

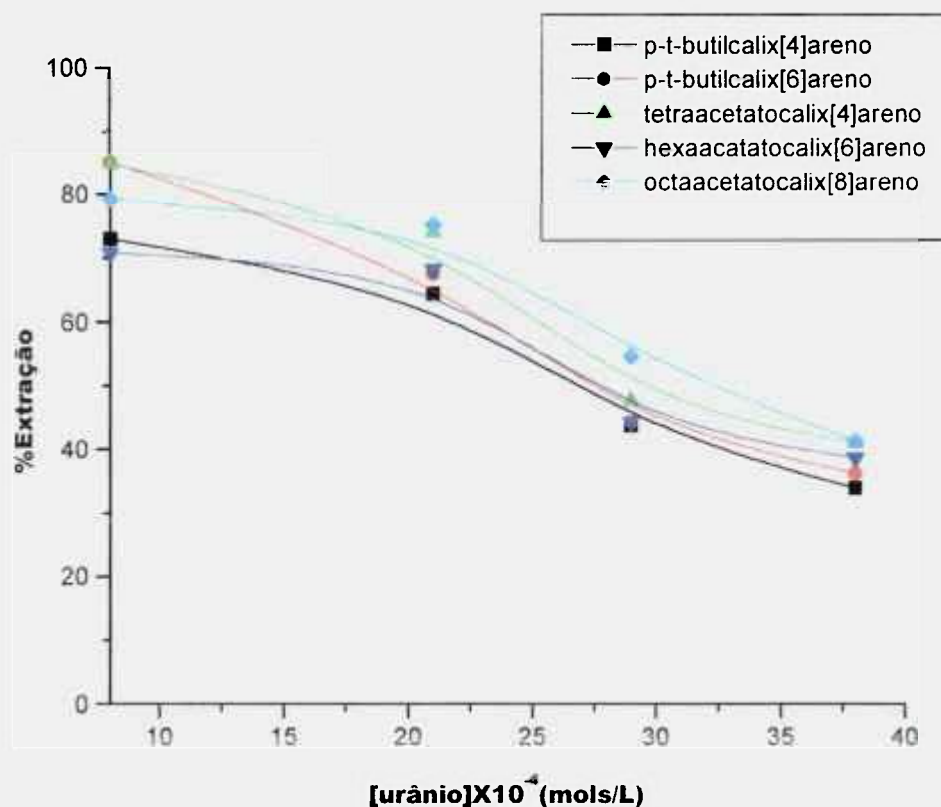


Figura 6.30 - Percentagem de extração versus concentração do urânio na extração do urânio nos sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno

Fase orgânica: calix[n]arenos  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>/HTTA  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> /tolueno

Fase aquosa: acetato de urânio em pH 5;

Relação de fases A/O = 2:1

Neste estudo variou-se a concentração do íon urânio no intervalo de  $8,0 \times 10^{-4}$  a  $38,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Como era esperado a eficiência da extração diminuiu com o aumento da concentração do urânio para os sistemas estudados em concentração do agente extrator constante. Observou-se que para o hexaacetatocalix[6]areno e octaacetatocalix[8]areno os valores de %Extração apresentaram-se na forma de patamar até a concentração de  $21 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , seguindo-se uma queda nas %extração a partir de então para concentrações de urânio mais elevadas. Também pode-se observar que para todos os sistemas de extração em questão, quando se atinge a concentração de urânio c.a.  $38,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  a eficiência dos sistemas é reduzida a pelo menos metade da sua eficiência(50%).

#### **6.6.6 - Influência da concentração dos calix[n]arenos na extração de urânio**

O coeficiente de distribuição de um metal depende da concentração do agente extrator, isto pode ser visto pela equação 4.17. A medida que a concentração do agente extrator na fase orgânica aumenta observa-se um acréscimo no valor do coeficiente de distribuição do metal, isto se não ocorrer nenhuma dissociação do agente extrator e se a concentração total do metal for desprezível em comparação com a concentração do agente extrator[116 e 117].

No estudo da variação da concentração dos calix[n]arenos observa-se uma proporcionalidade no crescimento da %extração com o aumento da concentração dos calix[n]arenos, no entanto isto ocorre, de um modo geral, até aproximadamente a concentração de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Após este valor tem-se um ligeiro desvio, o que indica que para valores mais elevados de concentração de calix[n]arenos acontece um decréscimo na extração do urânio (FIG. 6.31).

### 6.6.5 - A influência da concentração do urânio na extração

Estudou-se a influência da concentração do acetato de urânio na extração do urânio utilizando-se os sistemas de extração de calix[n]arenos/HTTA/tolueno e os resultados estão na FIG. 6.30.

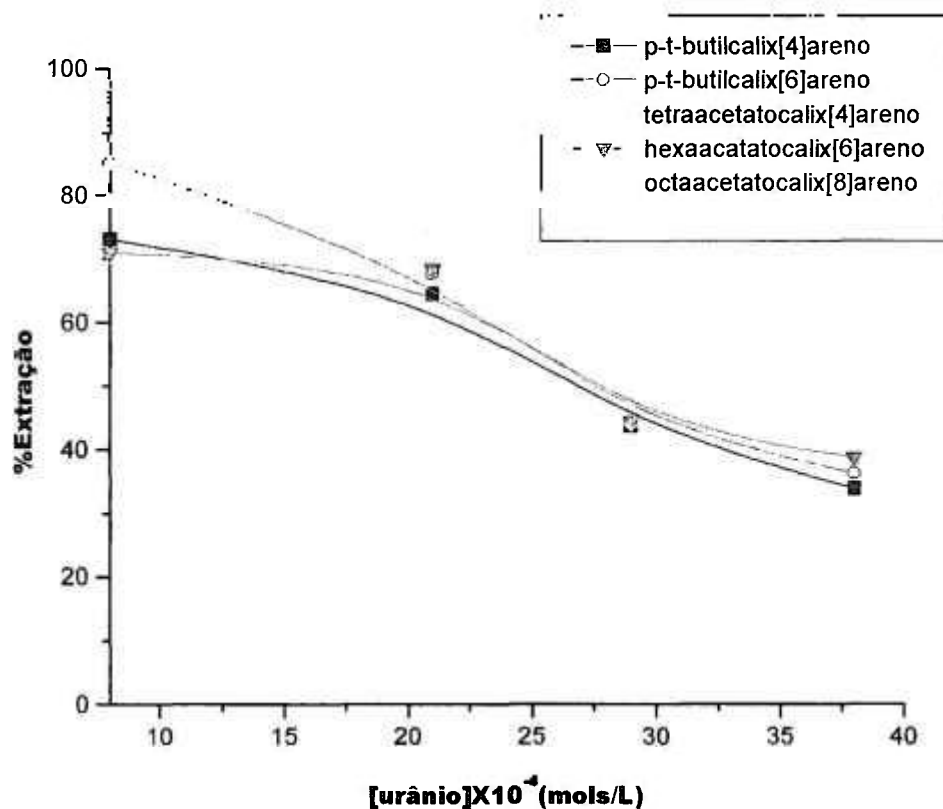


Figura 6.30 - Percentagem de extração versus concentração do urânio na extração do urânio nos sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno

Fase orgânica: calix[n]arenos  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>/HTTA  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> /tolueno

Fase aquosa: acetato de urânio em pH 5;

Relação de fases A/O = 2:1

Neste estudo variou-se a concentração do íon urânio no intervalo de  $8,0 \times 10^{-4}$  a  $38,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Como era esperado a eficiência da extração diminuiu com o aumento da concentração do urânio para os sistemas estudados em concentração do agente extrator constante. Observou-se que para o hexaacetatocalix[6]areno e octaacetatocalix[8]areno os valores de %Extração apresentaram-se na forma de patamar até a concentração de  $21 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , seguindo-se uma queda nas %extração a partir de então para concentrações de urânio mais elevadas. Também pode-se observar que para todos os sistemas de extração em questão, quando se atinge a concentração de urânio c.a.  $38,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  a eficiência dos sistemas é reduzida a pelo menos metade da sua eficiência(50%).

### **6.6.6 - Influência da concentração dos calix[n]arenos na extração de urânio**

O coeficiente de distribuição de um metal depende da concentração do agente extrator, isto pode ser visto pela equação 4.17. A medida que a concentração do agente extrator na fase orgânica aumenta observa-se um acréscimo no valor do coeficiente de distribuição do metal, isto se não ocorrer nenhuma dissociação do agente extrator e se a concentração total do metal for desprezível em comparação com a concentração do agente extrator[116 e 117].

No estudo da variação da concentração dos calix[n]arenos observa-se uma proporcionalidade no crescimento da %extração com o aumento da concentração dos calix[n]arenos, no entanto isto ocorre, de um modo geral, até aproximadamente a concentração de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Após este valor tem-se um ligeiro desvio, o que indica que para valores mais elevados de concentração de calix[n]arenos acontece um decréscimo na extração do urânio (FIG. 6.31).

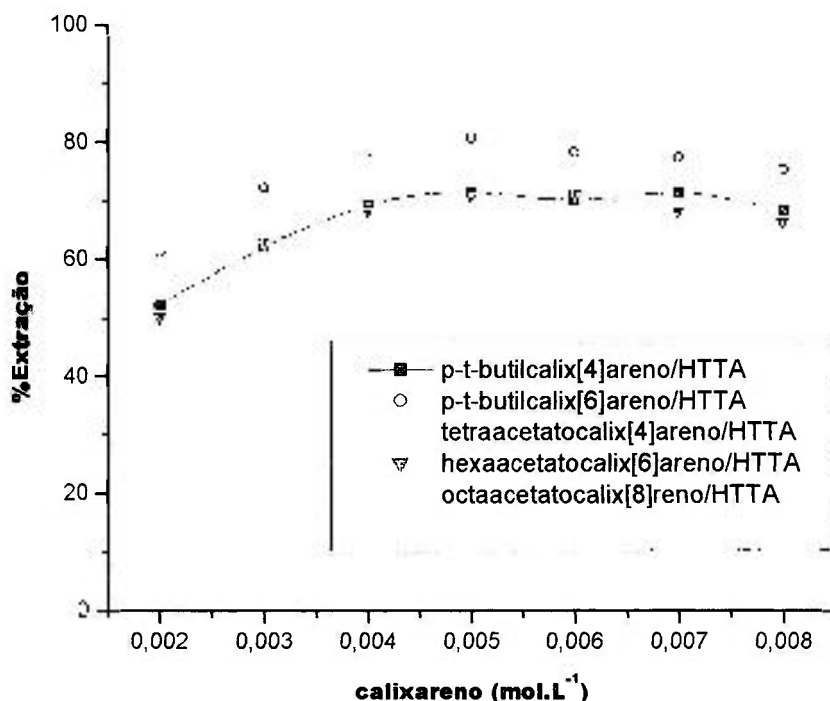


Figura 6.31 - Percentagem de extração versus variação da concentração dos calix[n]arenos na extração do urânio.

Fase orgânica: calix[n]arenos /HTTA c.a.  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> /tolueno

Fase aquosa: acetato de urânio  $8,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, pH 5;

Relação A/O = 2:1

### 6.6.6.1 – Determinação da estequiometria dos complexos formados na extração

A estequiometria de extração pode ser determinada mantendo-se constante todas as condições do sistema, em particular o pH, e variando-se a concentração do agente extrator na fase orgânica para um determinado metal. A representação gráfica da variação do logaritmo de D em função da variação do logaritmo da concentração do agente extrator, dá

origem a uma reta cujo coeficiente angular representa o número de moléculas do agente extrator que reage com o íon metálico [116 e 117].

Fazendo-se a regressão linear dos dados obtidos neste trabalho, os valores dos coeficientes angulares encontrados, mostram que a relação entre o íon urânio e os calix[n]arenos é de 1:1 na extração (FIG. 6.32 – 6.36). Estes dados corroboram com os resultados apresentados por Du e colaboradores[48] que também obtiveram a mesma relação estequiométrica na extração de urânio.

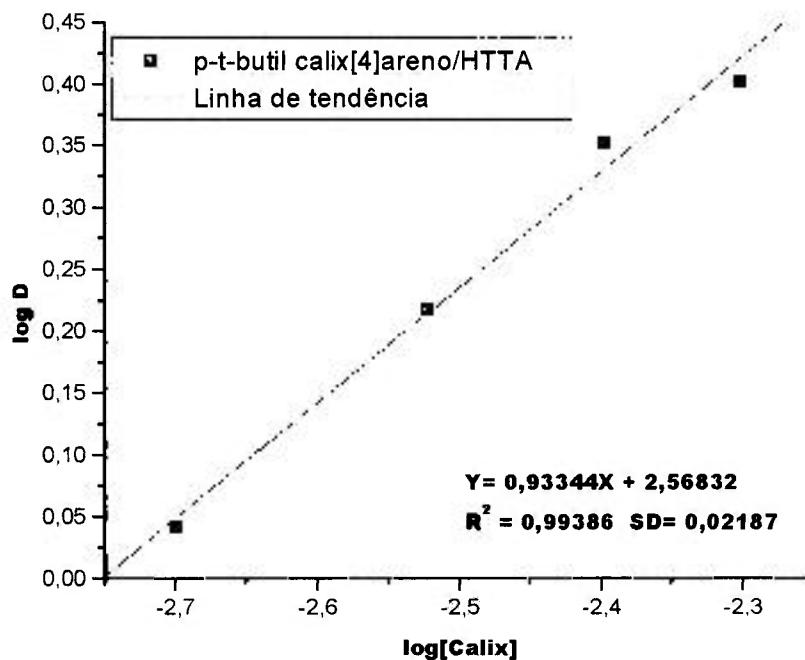


Figura 6.32 - Logaritmo da variação do coeficiente de distribuição do  $\text{UO}_2^{2+}$  versus logaritmo da variação da concentração do p-t-butil calix[4]areno no sistema p-t-butil calix[4]areno/HTTA/tolueno

Fase orgânica: p-t-butilcalix[4]areno /HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  /tolueno

Fase aquosa: acetato de urânio  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5;

Relação de fases A/O = 2:1

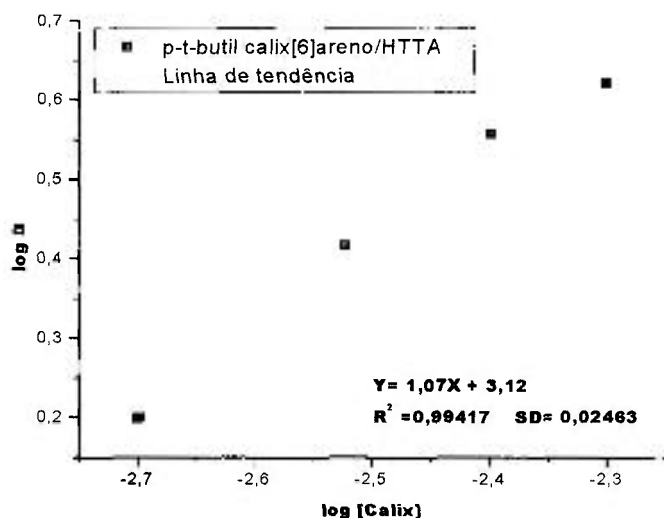


Figura 6.33 - Logaritmo de coeficiente de distribuição do  $UO_2^{2+}$  versus logaritmo da variação da concentração do p-t-butil calix[6]areno no sistema p-t-butilcalix[6]areno/HTTA/tolueno. Fase orgânica: p-t-butilcalix[6]areno/HTTA  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>/tolueno. Fase aquosa: acetato de urânio  $8,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pH 5. Relação de fases FA/FO = 2:1

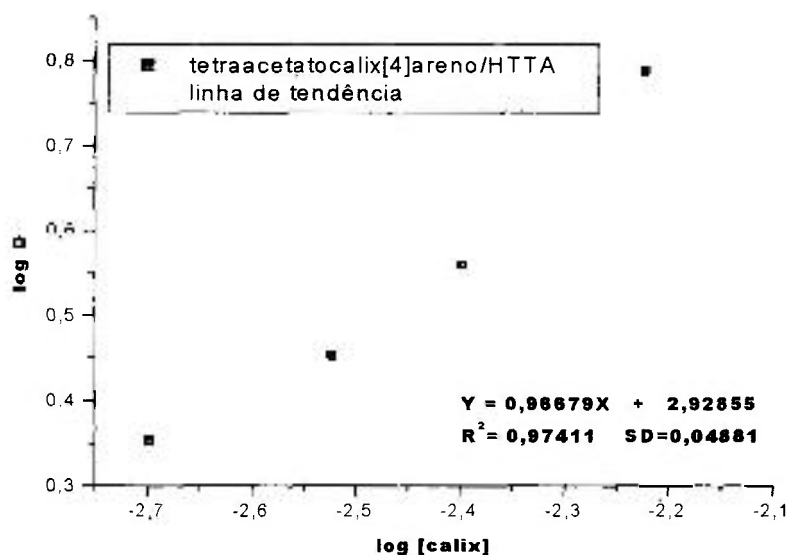


Figura 6.34 - Logaritmo do coeficiente de distribuição do  $UO_2^{2+}$  versus logaritmo da variação da concentração do tetraacetatocalix[4]areno no sistema tetraacetatocalix[4]areno /HTTA/ tolueno  
 Fase orgânica: tetraacetatocalix[4]areno /HTTA  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> /tolueno  
 Fase aquosa: acetato de urânio  $8,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pH 5;  
 Relação de fases A/O = 2:1

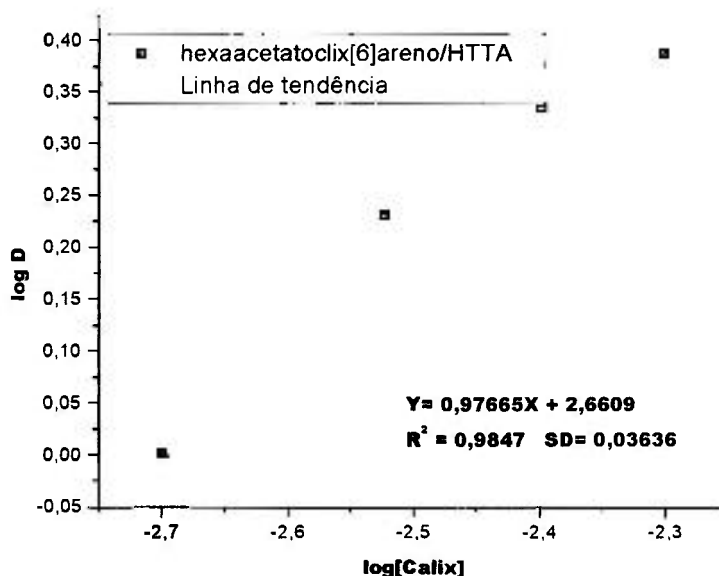


Figura 6.35 - Logarítmo do coeficiente de distribuição do  $UO_2^{2+}$  versus logarítmo da variação da concentração do hexaacetato[6]areno no sistema hexaacetato[6]areno /HTTA/ tolueno  
 Fase orgânica: hexaacetato[6]areno /HTTA  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> /tolueno  
 Fase aquosa: acetato de urânio  $8,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pH 5;  
 Relação de fases A/O = 2:1

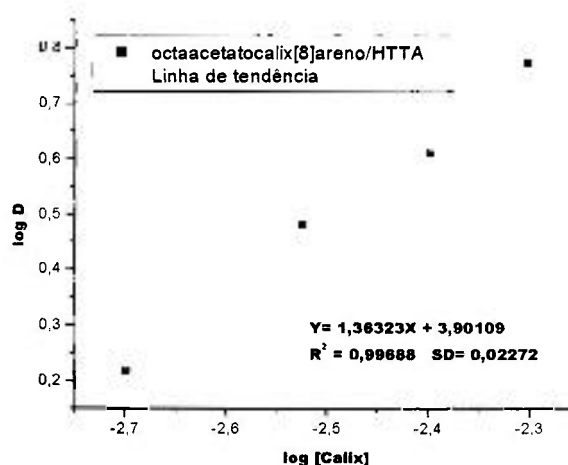


Figura 6.36 - Logarítmo do coeficiente de distribuição do  $UO_2^{2+}$  versus logarítmo da variação da concentração do octaacetato[8]areno no sistema octaacetato[8]areno /HTTA/ tolueno  
 Fase orgânica: octaacetato[8]areno /HTTA  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> /tolueno  
 Fase aquosa: acetato de urânio  $8,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pH 5;  
 Relação de fases A/O = 2:1

### 6.6.7 – Influência de íons alcalinos na extração do urânio

Nos sistemas de extração, a presença de certos íons metálicos na fase aquosa podem competir com os íons a serem extraídos para a fase orgânica[111, 117 e 118]. Em outros casos agem como agentes salinos, isto é, criando condições tais que favoreça a formação de complexos solúveis do elemento que se quer extrair para a fase orgânica, aumentando consideravelmente a extração, uma vez que estes íons metálicos possuem uma maior afinidade pela fase aquosa, por possuírem maior poder de solvatar as moléculas de água da esfera de coordenação liberando o metal a ser extraído.

No caso em que os íons metálicos competem com os íons a serem extraídos, a presença desses íons metálicos interfere de duas maneiras:

1. Complexa com os calix[n]arenos diminuindo a concentração de calix[n]arenos livres no equilíbrio;
2. Pode ocorrer uma reação química adicional no sistema envolvendo os íons metálicos e formando espécies iônicas de urânio não extraíveis.

#### 6.6.7.1 – Influência da concentração de íons $\text{Na}^+$ na extração do urânio

Estudou-se a influência de íons de sódio na fase aquosa, variando-se a concentração de cloreto de sódio de 0,04 a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Os perfis de extração do urânio em pH 5 estão representados na FIG. 6.37, para os sistemas de extração de calix[n]areno/HTTA e *n*-acetatocalix[n]arenos/HTTA em tolueno.

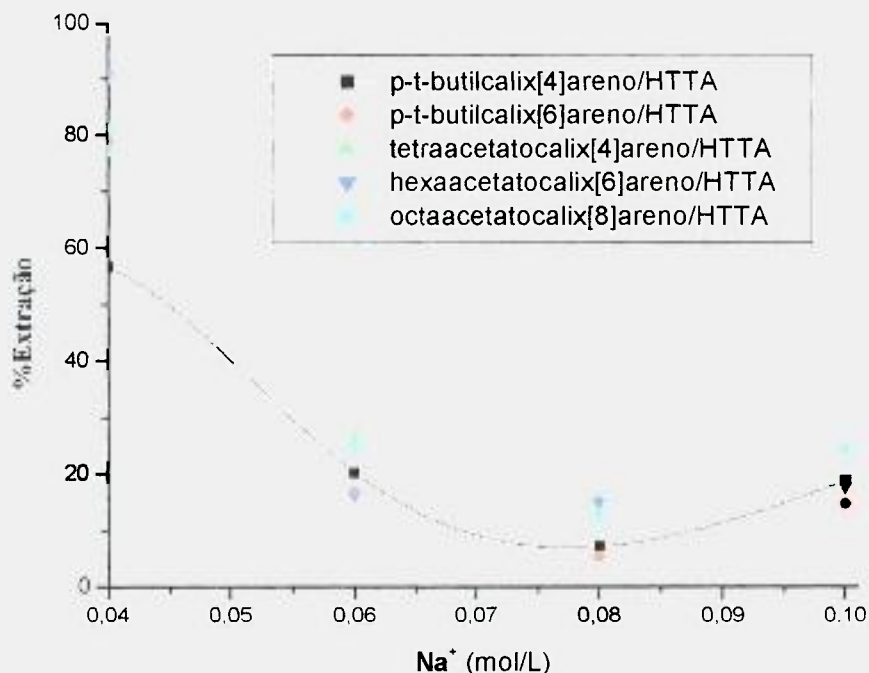


Figura 6.37 - Variação da %E do  $\text{UO}_2^{2+}$  em função da concentração de  $\text{Na}^+$  para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno

Fase orgânica: calix[n]areno /HTTA e acetocalix[n]areno/HTTA  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
 Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 5; Relação de fases A/O = 2:1

A medida em que se tem um aumento do teor de sódio, observa-se uma diminuição acentuada na extração do urânio, isto porque o sódio além de funcionar como íon interferente, a acidez do meio abaixa. A presença de um máximo de extração pode ser observado somente na concentração de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Na TAB. 6.14 pode-se ver a comparação nas taxas de %extração para os sistemas na presença e na ausência de sódio, na concentração de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 5,0. Nota-se que apesar de se verificar máximos de extração na concentração de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  de sódio esses ainda são menores, de um modo geral, do que os mesmos sistemas sem os íons de sódio (pH 5,0). O único sistema que apresenta comportamento diferenciado é o hexaacetatocalix[6]areno/HTTA/tolueno que aumenta as percentagens de extração nesse pH.

Tabela 6.14 - Efeito do agente salino na extração do urânio para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno

calix[n]arenos/HTTA/tolueno	%Extração com Na <sup>+</sup> (0,04 mol.L <sup>-1</sup> )	%Extração sem Na <sup>+</sup>
calix[4]areno	56,651	73,063
calix[6]areno	78,830	85,283
acetatocalix[4]areno	80,760	84,913
acetatocalix[6]areno	90,789	70,896
acetatocalix[8]areno	77,701	79,266

\*Solução de acetato de urânio  $8.0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> e pH 5,0

\*Relação de fases O/A =1:2

Estudou-se também a influência do sódio (0,04 mol.L<sup>-1</sup>) na extração do UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> variando-se o pH da fase aquosa de 1 a 8 para os sistemas calix[n]areno/tolueno. Na TAB. 6.15 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 6.15 – Sistemas de extração com os calixarenos e acetatocalixarenos em tolueno na presença de sódio, 0,04 mol.L<sup>-1</sup>

pH	calix[4]areno	calix[6]areno	acetatocalix[4]	acetatocalix[6]	acetatocalix[8]
1	1,9	0	13	8,3	2,5
2	0	1	2,5	1,8	0
3	2,5	1,2	2,2	4,1	2,0
4	1,6	1,8	2,6	4,3	8,8
5	7,9	0	3,9	3,25	4,6
6	79,1	77,2	36,4	34,26	32,2
7	8,6	7,4	5,5	3,1	7,5
8	8	3,5	5,4	8	1,6

\*Solução de acetato de urânio  $8.0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>

\*Relação de fases O/A=1:2

Observa-se um aumento significativo de extração em pH 6, principalmente para os sistemas calix[4]areno e calix[6]areno, que apresentam extrações de 79,1% e 77,2% respectivamente, valores superiores aos mesmos sistemas sem os íons de sódio na fase aquosa (valor de 5,8% para o calix[4]areno e de 11,5% para o calix[6]areno (FIG. 6.26). Isto deve ocorrer pois neste pH o íon sódio forma complexos mais estáveis com as moléculas de água, permitindo a liberação do íon urânio para a fase orgânica.

Os sistemas com o agente quelante HTTA, na presença de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  de sódio, são apresentados na TAB. 6.16.

Tabela 6.16 – Sistemas de extração com os calixarenos e acetatocalixarenos na presença de HTTA

pH	calix[4]areno	calix[6]areno	acetatocalix[4]	acetatocalix[6]	acetatocalix[8]
1	0	2,0	4,5	5,0	0
2	0	1,9	5,3	4,7	0
3	2,6	1,6	6,5	6,3	7,6
4	33,3	31,4	41,4	58,3	40,9
5	56,7	78,8	80,8	90,8	77,7
6	90,4	90,0	83,3	77,0	44,0
7	30,1	36,5	34,1	27,0	19,5
8	31,7	27,4	40,8	29,7	25,4

\* Solução de acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

\* Relação de fases O/A=1:2 - Concentração de sódio de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

Na TAB. 6.17 tem-se a comparação entre os sistemas na presença e ausência de sódio, na faixa de pH que apresentou maior extração na presença do sódio.

Tabela 6.17 – Comparação dos sistemas de extração calixarenos/HTTA e acetatocalixarenos/HTTA em pH 6 e 7 na presença e ausência de  $\text{Na}^+$

	pH 6		pH 7	
	sem $\text{Na}^+$	com $\text{Na}^+$	sem $\text{Na}^+$	com $\text{Na}^+$
calix[4]areno/HTTA	41,9	90,4	2,0	30,1
calix[6]aren/HTTA	52,1	90,0	3,4	36,5
acetatocalix[4]areno/HTTA	49,3	83,3	11,6	34,1
acetatocalix[6]areno/HTTA	53,9	77,0	10,7	27,0
acetatocalix[8]areno/HTTA	50,0	44,0	0,7	19,5

\* Solução de acetato de uranilo c.a  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

\* Relação de fases O/A=1:2 - Concentração de sódio de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

Nota-se que em pH 6 os sistemas na presença de  $\text{Na}^+$  apresentam de um modo geral, maiores eficiências na extração do que os sistemas sem o ion sódio como agente

salificador, com exceção do sistema acetatocalix[8]areno/HTTA/tolueno que apresentou valores mais abaixo. Já em pH 7, verificou – se um aumento da eficiência de extração pela presença do íon sódio para todos os sistemas.

Este aumento na eficiência de extração é atribuído a formação de um complexo bimetálica com comportamento de migração para a fase orgânica mais acentuado.

#### **6.6.7.2 - Influência da concentração de íons $K^+$ na extração do urânio**

O estudo de extração de urânio frente ao íon potássio, foi realizado nas concentrações de 0,04 a 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em cloreto de potássio, com os sistemas de calix[n]arenos/tolueno (FIG. 6.38) e calix[n]arenos/HTTA/tolueno (FIG. 6.39). O objetivo era verificar a influência do raio iônico do agente salificador, na extração de urânio, nos sistemas.

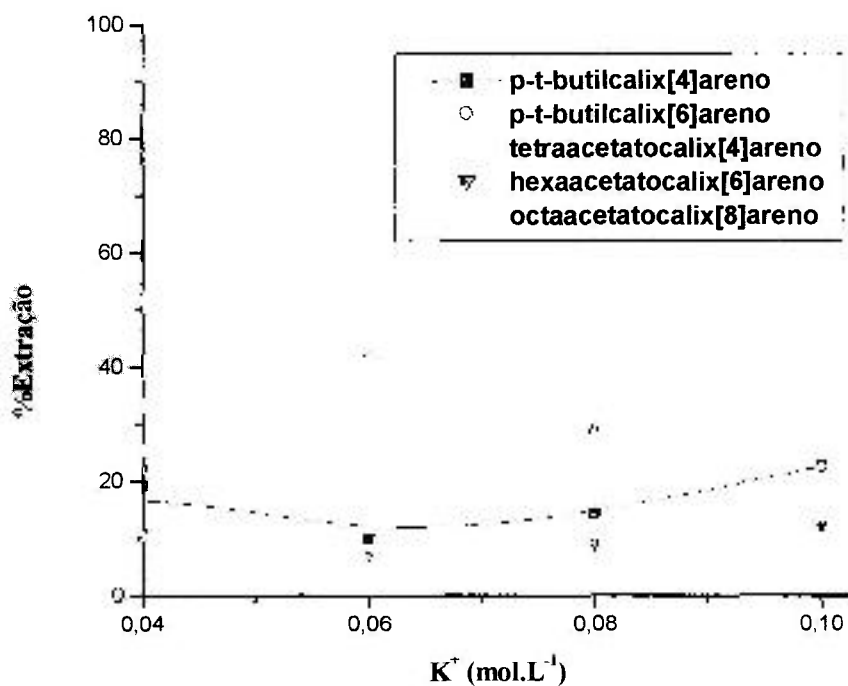


Figura 6.38 - Variação da %E do  $\text{UO}_2^{2+}$  em função da concentração do  $\text{K}^+$  para os sistemas calix[n]arenos/tolueno  
 Fase orgânica: calix[n]areno  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  /tolueno  
 Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pH 5 na presença de  $\text{K}^+$   
 Relação de fases A/O = 2:1

Nos sistemas calix[n]areno/tolueno as extrações em pH 5 foram maiores para os sistemas na presença dos íons potássio do que nos sistemas sem os íons potássio (FIG.6.26), porém todas as extrações ficaram abaixo de 40%.

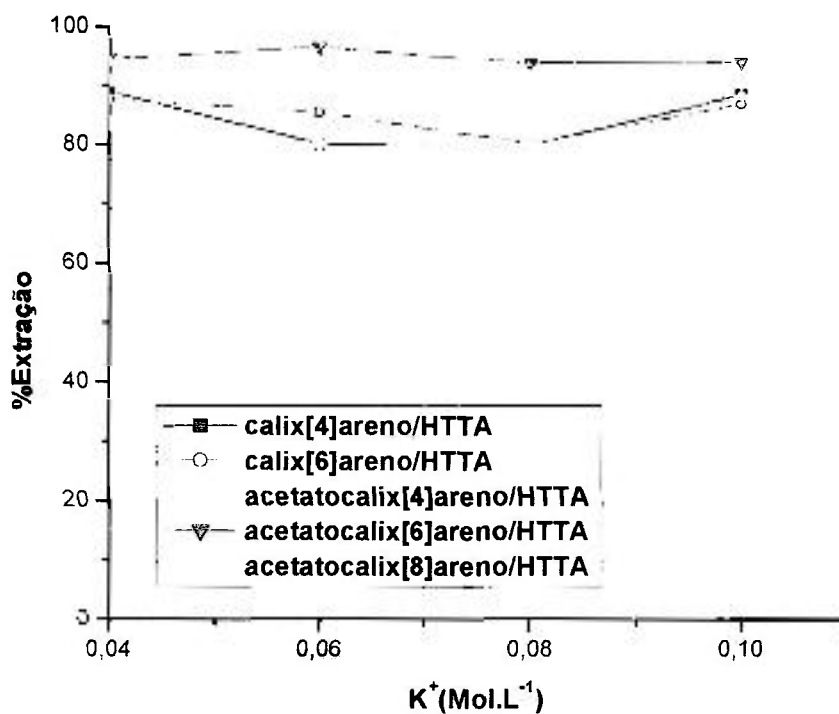


Figura 6.39 - Percentagem de extração versus variação da concentração do potássio nos sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno

Fase orgânica: calix[n]areno /HTTA  $5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> /tolueno

Fase aquosa: acetato de uranilo  $8,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pH 5;

Relação de fases A/O = 2:1

Para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/Tolueno observou-se um aumento significativo na eficiência de extração para os sistemas tetraacetatoalix[4]areno e hexaacetatocalix[6]areno, no qual obteve-se eficiência de extração maiores do que 90%.

## 6.7 Determinação do Fator de sinergismo para os sistemas na presença do agente quelante HTTA.

A presença de um agente quelante em conjunto com os calix[n]arenos na fase orgânica, pode ou não contribuir na melhoria de extração do íon metálico, em muitos casos encontra-se um efeito positivo com a somatória dos  $D_M$  de cada extrator individualmente. O antagonismo é encontrado para os sistemas nos quais a união dos dois extratores, não contribui para um aumento na extração do íon metálico.

### 6.7.1 – Fator de sinergismo para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno

Um outro aspecto em que se pode analisar a extração do urânio no ponto de maior extração, pH 5, é pelo cálculo do fator de sinergismo para todos os sistemas (TAB. 6.18 ).

tabela 6.18 – Fator de sinergismo para os sistemas calix[n]arenos/HTTA/tolueno

<b>p-t-butil-calix[n]areno</b>	<b><math>D_{(sem\ HTTA)}</math></b>	<b><math>D_{(com\ HTTA)}</math></b>	<b>F.S.</b>
<b>p-t-butil-calix[4]areno</b>	2,520	2,712	0,303
<b>p-t-butil-calix[6]areno</b>	4,166	5,795	0,547
<b>tetraacetatocalix[4]areno</b>	0,050	5,628	0,868
<b>hexaacetatocalix[6]areno</b>	1,906	2,436	0,292
<b>octaacetatocalix[8]areno</b>	1,924	5,752	0,688

\* Solução de acetato de urânio c.a  $8.0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>

\* Relação de fases O/A=1:2

Todos apresentaram fator de sinergismo positivo, o que indica sinergismo para os sistemas estudados.

### 6.7.2 – Fator de sinergismo para os sistemas calix[n]areno/HTTA/1,2-diclorobenzeno

Pode-se ter idéia da extração do urânio em 1,2-diclorobenzeno também pelo cálculo do fator de sinergismo, que é representado na TAB. 6.19. Para os dois sistemas acetatocalix[6]areno/HTTA e acetatocalix[8]areno/HTTA temos valores de sinergismos positivos, acima de 1, isto indica que em pH 5 a presença do agente quelante HTTA foi fundamental para o aumento da extração.

Tabela – 6.19: fator de sinergismo para os sistemas calix[n]areno/HTTA/1,2-diclorobenzeno

calix[n]areno	D(sem HTTA)	D(com HTTA)	F.S.
hexaacetatocalix[6]areno	0,085	18,186	2,792
octaacetatocalix[8]areno	0,077	8,267	1,271

\* Solução de acetato de urânio c.a  $8.0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>

\* Relação de fases O/A=1:2

### 6.8 - Estudo de reversão do urânio

A reversão do metal extraído, que se encontra na fase orgânica para a fase aquosa, ocorre com a agitação da fase orgânica com a aquosa na presença, geralmente, de um ácido sob condições em que o complexo extraível seja destruído. Desta forma os íons metálicos são então quantitativamente revertidos para a fase aquosa. As condições que se emprega para promover a reversão são opostas aquelas em que o soluto passa para a fase orgânica na extração[111-118].

Os resultados de reversão do urânio para a fase aquosa são mostrados nas tabelas 6.20 a 6.24. Os dados de reversão nas tabelas abaixo foram obtidos em uma única etapa de contato fase aquosa /fase orgânica.

Tabela 6.20 – Estudo de reversão com o sistema p-t-butilcalix[4]areno/HTTA/tolueno

Ácido	1 mol.L <sup>-1</sup>	1,5 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>
HCl	56,321	68,650	79,885
HNO <sub>3</sub>	53,448	69,330	94,899

\* Solução de acetato de uranilo c.a 8.0x10<sup>-4</sup> Mol.L<sup>-1</sup>

\* Relação O./A.=1:2 - Concentração de sódio de 0,04 M

\* tempo de contactação de 20 min

Tabela 6.21 – Estudo de reversão com o sistema p-t-butilcalix[6]areno/HTTA/tolueno

Ácido	1M	1,5M	2M
HCl	73,487	75,986	88,587
HNO <sub>3</sub>	64,522	72,987	89,810

\* Solução de acetato de uranilo c.a 8.0x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>\* Relação de fases O/A=1:2 - Concentração de sódio de 0,04 mol.L<sup>-1</sup>

\* tempo de contactação de 20 min

Tabela 6.22 – Estudo de reversão com o sistema tetraacetatocalix[4]areno/HTTA/tolueno

Ácido	1 mol.L <sup>-1</sup>	1,5 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>
HCl	75,836	77,578	85,647
HNO <sub>3</sub>	71,420	76,435	73,271

\* Solução de acetato de uranilo c.a 8.0x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>\* Relação de fases O/A=1:2 - Concentração de sódio de 0,04 mol.L<sup>-1</sup>

\* tempo de contactação de 20 min

Tabela 6.23 – Estudo de reversão com o sistema hexaacetatocalix[6]areno/HTTA/tolueno

Ácido	1 mol.L <sup>-1</sup>	1,5 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>
HCl	78,789	82,369	90,985
HNO <sub>3</sub>	85,298	83,528	89,587
CH <sub>3</sub> COOH	89,365	92,852	96,256

\* Solução de acetato de uranilo c.a 8.0x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>\* Relação de fases O/A=1:2 - Concentração de sódio de 0,04 mol.L<sup>-1</sup>

\* tempo de contactação de 20 min

Tabela 6.24 – Estudo de reversão com o sistema octaacetatocalix[8]areno/HTTA/tolueno

Ácido	1 mol.L <sup>-1</sup>	1,5 mol.L <sup>-1</sup>	2 mol.L <sup>-1</sup>
HCl	81,765	80,654	87,435
HNO <sub>3</sub>	68,362	71,544	85,472

\* Solução de acetato de urânio c.a  $8.0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>

\* Relação de fases O/A=1:2 - Concentração de sódio de 0,04 mol.L<sup>-1</sup>

\* tempo de contactação de 20 min

De uma maneira geral os resultados de reversão foram satisfatórios, e embora não se tenha testado, provavelmente após mais de uma etapa de reversão da fase orgânica seja possível recuperar todo o urânio anteriormente extraído.

Da análise dos dados observou-se que o sistema hexaacetatocalix[6]areno/HTTA/tolueno apresentou maiores taxas de reversão, na maioria dos ácidos estudados, principalmente em ácido acético na concentração de 2 mol.L<sup>-1</sup>, no entanto somente para este sistema foi testado a reversão com este ácido, isto devido ser o sistema de maior interesse estudado (agente extrator uranofílico).

Nota-se também que, de um modo geral, para os sistemas nos quais utilizaram-se os ácidos clorídrico e nítrico na concentração de 2 mol.L<sup>-1</sup> as reversões foram maiores, com exceção do sistema tetraacetatocalix[4]areno/HTTA/tolueno com ácido nítrico.

## *CAPÍTULO 7*

## *CONCLUSÕES*

## 7 – CONCLUSÕES

A purificação dos cristais de acetatocalix[n]arenos fazendo a recristalização com solução clorofórmio/metanol 50%, tiveram melhores resultados de pureza do que com a recristalização com o anidrido acético, principalmente para o tetraacetatocalix[4]areno, embora os rendimentos da síntese tenham ficado abaixo de 90%.

As análises elementares de carbono e hidrogênio mostrou que os teores de carbono e hidrogênio nos acetatocalix[n]arenos sintetizados, estão bem próximos dos valores da literatura. Os dados de infravermelho, UV-VIS e RMN confirmaram a formação dos complexos.

Os espectros de absorção na região do UV-VIS mostram a inclusão do HTTA pelos calix[n]arenos, e um deslocamento da banda do visível (100nm) são a comprovação deste fato.

Os testes de solubilidade apresentaram os resultados esperados; todos os calix[n]arenos estudados apresentam-se insolúveis em água e em muitos tipos de solventes.

Quanto aos sistemas calix[n]arenos/tolueno e calix[n]arenos/HTTA/tolueno do ponto de vista de extração conclui-se de forma geral:

- ➔ Os calix[n]arenos (n=4 e 6) são bons agentes extratores para o urânio em pH1 (FIG. 6.26 e TAB. 6.11).
- ➔ Os sistemas que utilizam o HTTA como agente quelante são os que apresentam melhor eficiência de extração em pH5 (FIG. 6.27 E TAB. 6.11).

Para os sistemas de extração estudados dos calix[n]areno/HTTA/tolueno observou-se a influência do tamanho da cavidade do calix[n]areno na extração do urânio: hexaacetatocalix[6]areno ( $D= 6,428$ ) > p-t-butil-calix[6]areno ( $D= 5,795$ ) > octaacetatocalix[8]areno ( $D= 5,752$ ) > tetraacetatocalix[4]areno ( $D= 5,628$ ) > p-t-butil-calix[4]areno ( $D= 2,712$ ).

Observou-se que o tamanho do anel influencia a extração do  $UO_2^{2+}$ , sendo que a cavidade com 6 unidades fenólicas de repetição, concordando com os dados da literatura, apresentam seu comportamento monofilico.

Para todos os sistemas estudados o equilíbrio das fases se dá após 20min de contato.

Os sistemas de extração na presença do agente quelante HTTA, mostraram-se muito mais eficientes na extração do urânio na concentração de  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em urânio, principalmente em pH 5, com valores de sinergismo positivo para todos os sistemas.

O tolueno foi o diluente utilizado em todo trabalho parte por não apresentar alta volatilidade e pelos calixarenos, a grande maioria, serem solúveis nele. Os testes realizados com o 1,2-diclorobenzeno, nos permitem concluir que também mostrou-se um bom diluente.

Para concentrações de acetato de urânio acima de  $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  tem-se uma diminuição acentuada na extração do urânio, o que indica um excesso de urânio para a capacidade de calixarenos disponíveis (FIG.6.30).

O estudo da variação da concentração do agente extrator pela porcentagem de extração nos mostra que a estequiometria de extração é de 1:1, ou seja cada calixareno retém um único íon urânio.

O íon interferente sódio mostra-se competitivo com o urânio pelo calixareno, principalmente em concentrações elevadas de sódio, para os sistemas nos quais se manteve

fixo o pH em 5. Já nos sistemas nos quais fez-se os estudos na presença de sódio variando o pH, tem-se um significativo aumento nas extrações em pH 6 e 7 para os sistemas na presença do HTTA. Nestes pHs o sódio funciona como agente salino facilitando a saída do urânio para a fase orgânica.

A presença do íon potássio na fase aquosa, íon de raio iônico maior, não apresentou grandes melhoras nas extrações, isto foi observado com melhor propriedade para o sistema hexaacetatocalix[6]areno/HTTA/tolueno.

A reversão do urânio da fase orgânica para a fase aquosa mostrou melhores resultados na concentração  $2\text{mol.L}^{-1}$ , para todos os ácidos utilizados. Temos de maneira geral melhores valores de reversão para a fase aquosa, na presença de ácido clorídrico. Em meio ácido acético, apesar dos bons resultados de reversão observados para o sistema acetatocalix[6]areno, não podemos ter outras conclusões, pois não testamos outros sistemas.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] NASH, K. L.; CHOPPIN, G. R. **Separations of f elements**, New York, N.Y.: Plenum Press, 1995.
- [2] CECILLE, L.; CASARCI, M.; PIETRELLI, L. **New separation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications**, New York, N.Y.: Elsevier Applied Science, 1991.
- [3] GOKEL, G. W.; DURST, H. D. Principles and synthetic applications in crown ether chemistry. *Synthesis*, p. 168-184, 1976.
- [4] ALEXANDER, V. Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 273-342, 1995.
- [5] THAKUR, P.; CHAKRAVARTTY, V.; DASH, K. C. Synergistic extraction of uranium(VI) by mixtures of  $\beta$ -diketones and structurally related crown ethers. *Radiochim. Acta*, p. 155-161, 1998.
- [6] LUDWIG, R. Calixarenes in analytical and separation chemistry *Fresenius'J. Anal. Chem.* v. 367, p. 103-128, 2000.
- [7] KALTSOYANINIS, N.; SCOTT, P. **The f elements**, Oxford: Oxford University Press, , 1999.
- [8] GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**, Great Britain Pergamon Press, 1984.
- [9] COTTON, S. **Lanthanides and actinides**. New York, N.Y: Oxford University Press, 1991.

- [10] KATZ, J. J.; SEABOARG, G. T.; MORSS, L. R. The Chemistry of the Actinide Elements 2<sup>a</sup> Edição Vol 1 e 2, New York, N.Y.: Chapman and Hall, 1986.
- [11] HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. **Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity**. New York, N.Y: HapperCollins College Publishers, 1993.
- [12] WEAVER, B. **Solvent Extraction in the separation of Rare earth and Trivalent Actinides in Ion Exchange and Solvent Extraction**, Marcel Decker ,N.Y., v. 6, 1974 (j. A. Marinsky and Y. Marcus Eds)
- [13] SHOUN, R. R.; MCDOWELL, W.J. In: Actinide Separations ACS Symposium Series v. 117 (J. D. Navratil and W. W. Schulz, eds) American Chemical Society, Washington, D. C. (1980) p. 71.
- [14] NAVRATIL, J. D.; SCHULZ, W. W. (eds) Transplutonium elements- Production and recovery, ACS Symposium Series vol 117, American Chemical Society, Washington, D. C. (1981).
- [15] CHOPPIN, G. R.; NAVRATIL, J.D.; SCHULZ, W. W(eds) Actinides/ Lanthanides separation, Word Scientific, Singapore (1985).
- [16] SIDDALL, T. H. Bidentate organophosphorus compounds as extractants.1. Extraction of cerium, promethium and americium nitrates. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.25, n.7, p. 883- 892, 1963.
- [17] SIDDALL, T. H. Bidentate organophosphorus compounds as extractants.2. Extraction of cerium(III) nitrate . **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 26, n. 11, p. 1991-2003, 1964.
- [18] HORWITZ, E. P.; MUSCATELLO, A. T.; KALINA, D. G.; KAPLAN, L. The extraction of Th(IV) and U(VI) by dihexyl-N, N-diethylcarbamoylmethylphosphanate from aqueous nitrate media. **Sep. Science Tech.**, v.16, p.403-416, 1981.

- [19] KHOPKAR, KAND, P.; NARAYANANKUTTY, P. Extraction of Americium (III) and europium (III) by dinonylnaphtalene sulphonil acid and its salts. **J. Inorg. Nucl. Chem.** v. 30, n.7, p. 1957, 1968.
- [20] FREISER, H. Solvent Extraction of trivalent lanthanides as Chelates. A systematic Investigation of Extraction Equilibria. **Solvent Extr. Ion. Exch.**, v. 6, p. 1093-1108, 1988.
- [21] MATHUR, J. N.; KHOPKAR, P. K. Use of crown ethers as synergists in the solvent extraction of trivalent actinides and lanthanides by 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-pyrazolone-5. **Solvent Extr. Ion. Exch.** n. 6 v.1, p. 111-124, 1988..
- [22] MATHUR, J. N.; KHOPKAR, P. K. Liquid-liquid extraction of trivalent actinides and lanthanides with n-benzoyl-n-phenyl hydroxylamine. **Radiochim. Acta**, v. 39, n.2, p.77, 1986
- [23] MATHUR, J. N.; KHOPKAR, P. K. Liquid-liquid extraction of trivalent actinides and lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetylpyrazolone-5. **Polyhedron**, v. 6, n. 12 p.2099-2102, 1987.
- [24] SATO, T. Liquid-Liquid Extraction of Rare-Earth Elements from Aqueous Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds **Hydrometallurgy**, n. 22, v. 121, 1989.
- [25] KHOPKAR, P. K.; MATHUR, J. N. Synergistic extraction of some actinides and lanthanides by thenoyltrifluoroacetone and aliquat chloride. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.39 n.11, p. 2063, 1977.
- [26] SAMY TM, IMURA H, SUZUKI N J Solvent-extraction of lanthanoid [III] with 18-crown-6 from aqueous trichloroacetate solutions to 1,2-dichloroethane journal of radioanal. Nucl. Chem. Lett. n. 126, v.2, p. 153-163, 1988.

- [27] NASH, K. L. Separation Chemistry for lanthanides and trivalent actinides. In: GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, J. R.; CHOPPIN, G.R.; LANDER, G. H. (Eds.). Handbook on the physicals and chemistry of rare earths. Elsevier, 1994. V. 18 - lanthanides, actinides: chemistry
- [28] TANG, J.; WAI, C. M. Solvent-extraction of lanthanides with a crown-ether carboxylic-acid. **Anal. Chem.**, v. 58, n.14, p. 3233-3235, 1986.
- [29] LWDWING, R., IROUE, K. YAMATO. T, Solvent extraction of calixarene-type cyclophanes towards trivalent La, Nd, Eu, Er and Tb. **Solvent Extr. Ion. Exch.**, v.11, n. 2, 311-330, 1993
- [30] GUTSCHE, C. D. **Calixarenes**, Royal Society of Chemistry, St. Louis, USA, 1989.
- [31] HARROWFIELD, J. Calixarenes as potencial Uranophes, what are the consequences of ring size variation? *Gazzetta Chem.*, v. 127, p. 663-671, 1997.
- [32] LAZZAROTO, M.; NACHTIGALL, F. F.; NOME F. Calix[n]arenos: Receptores para reconhecimento molecular. **Química Nova**, v.18, n. 5, 1995.
- [33] GUTSCHE, C. D. Calixarenes-paradoxes and paradigms in molecular baskets. **Pure Appl. Chem.**, v. 62, n.3, p. 485-491, 1990.
- [34] GUTSCHE, C. D.; DHAWAN, B.; CHEN, S Calixarenes.20. the interaction of calix[n]arenes via condensation of para-alkylphenols and formaldehyde. **Makromol Chem.**, v.188, n.5, p. 221-250, 1987.
- [35] PEACHEY, B. J. **The synthesis and characterization of new calix[n]arenos and their use as solvent extraction agents for the lanthanides and actinides.** Tese de Doutorado, University of Western Austrália, 1995.
- [36] MLLDOWIE, M. **Syntesis of chiral Calix[4]arenes: Potencial Chiral Chromatographic Stationary Phases.** Curtin University of Technology 1997.

- [37] GUSTCHE, C.D.; NAM, K.C. Calixarenes. 22. Synthesis, Properties, and Metal Complexation of Aminocalixarenes. **J. Chem Soc., Perkin Trans.**, p. 1997-2003, 1997.
- [38] SHINKAI, S.; TSUBAKI, T.; SONE, T.; MANABE, O. New water-soluble host molecules derived from calix[6]arene. **Tetrahedron Lett.**, v.25, n.46, p. 5315-5318, 1984.
- [39] GUTSCHE, C. D.; DHAWAN, B.; NO K. H.; MUTHUKRISHNAN, R. Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol. **J. Am. Chem. Soc.** , v.103, p.3782-3792, 1981.
- [40] HAPPEL , G.; MATHIASCH, B.; KAMMERER, H. Preparation of some cyclo (oligo[(2-hydroxy-1,3-henylene)methylene])s - spectroscopic analysis of their pseudorotation. **Makromol. Chem.** v. 176, n. 11, p.3317-3334, 1975.
- [41] KAMMERER, H.; HAPPEL, G.; BOHMER, V.; RATHAY, D. Stepwise synthesis of 4,11,18,25-tetra-t-butyl-[1111]metacyclophane-7,14,21,28-tetraol and 4,11-dimethyl-[1111]metacyclophane-7,14,21,28-tetraol. **Monatsh Chem.**, v. 109, n.4, p. 767-773 1978.
- [42] BOHMER, V. MERKEL, L. KUNS, U. Asymmetrically-substituted calix[4]arenes. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, v.12, p. 896-897, 1987.
- [43] GANSEY, M.; H. B. G.; VERBOOM, W.; REINHOUOT, D. N. A systematic study to neutral, water-soluble calix[4]arenes. **Tetrahedron Lett.**, v. 35, p. 7127, 1994.
- [44] SHINKAI, S. Calixarenes as new functionalized host molecules. **Pure Appl. Chem.**, v. 58, n. 11, p. 1523-1528, ,1986.
- [45] ARDUINI, A.; POCHINI, A.; REVERBERI, S.; UNGARO, R. Para-tert-butyl-calix[4]arene tetracarboxylic acid - a water-soluble calixarene in a cone structure. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 15, p. 981-982, 1984.

- [46] MCCARRICK M., WU B., HARRIS S.J. Chromogenic ligands for lithium based on calix[4]arene tetraesters bearing nitrophenol residues **J. Chem. Soc. Perk Trans.** v. 2, n.10, p. 1963-1968, 1993.
- [47] ARNAUD-NEU F.; BARRETT G.; HARRIS S. J. Cation complexation by chemically-modified calixarenes .5. Protonation constants for calixarene carboxylates and stability-constants of their alkali and alkaline-earth complexes **Inorg Chem.** v.32:, n.12, p. 2644-2650, 1993.
- [48] DU, H.-F.; ZHANG, N-Y; YANG, Z.-X.; ZHOU, Z.-M. Solvent extraction of uranium (VI) by p-tert-butylcalix[n]arene acetate. **J. Rad. Nucl. Chem.**, v. 241, nº 1, p. 241-243, 1999.
- [49] GUPTA, A.; KHOPKAR, S. M. Solvent extraction separation of cobalt(II) with hexaacetatocalix(6)arene, **Talanta**, v.42, p. 1493-1496, 1995
- [50] GUTSCHE, C.D.; DHAWAN, B. L.; BAUER, L.J. Conformational isomers of the ethers of calix[4]arene, **Tetrahedron**, v. 39, n.3, p. 409-426, 1989.
- [51] GUTSCHE, C. D.; IQBAL, M. p-tert-butylcalix[4]arene. **Organic Synthesis**, v. 68, p.234-237, 1990.
- [52] ANDRETTI, G. D.; CALESTANI, G., UGGOZOLI, F.; ARDUINI, A. GHIDINI, E. POCHINI, G. A.; UNGARO, R. J. Solid-state studies on para-tert-butyl-calix[6]arene derivatives. **Inclusion Phenom.**, v.5, p. 123-126, 1987.
- [53] GUTSCHE, C. D, GUTSCHE, A. E., KARAULOV, A. I. Calixarenes .11. Crystal and molecular-structure of p-tert-butylcalix[8]arene. **J. Inclusion Phenom**, v.3, p. 447-451, 1985.
- [54] LUDWIG, R. **Review on calixarene-type macrocycles and metal extraction data.** JAERI-Review 95-022 ,December 1995, Japan Atomic Energy Research Institute.

- [55] ARDUINI, A.; POCHINI, A., REVERBORI, S.; UNGARO, R. J. Para-tert-butyl-calix[4]arene tetracarboxylic acid - a water-soluble calixarene in a cone structure. **Chem. Soc. Chem. Commun.**, v. 15, p. 981-982, 1984.
- [56] GUTSCHE, C. D; BAUER, L.J. Calixarenes .13. The conformational properties of calix[4]arenes, calix[6]arenes, calix[8]arenes, and oxacalixarenes. **J. Am. Chem. Soc.**, v.107, n. 21, p. 6052-6059, 1985.
- [57] ALMI, M. ARDUINI, A., CANATI A.; POCHINI A.; UNGARO, R. Chloromethylation of calixarenes and synthesis of new water-soluble macrocyclic hosts. **Tetrahedron**, v. 45, n. 7, p. 2177-2182, 1989.
- [58] SHINKAI, S.; MORI, S.; TSUBAKI, T.; SONE T.; MANABE, O. A new synthesis of para-nitrocalix[6]arene. **Tetrahedron Lett.**, v.26, p. 3343-3344, 1985.
- [59] NO, K.; NOH, Y. The synthesis of para-nitrocalix[4]arene. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v.7, n. 4, p.314-316, 1986.
- [60] SHINKAI, S.; ARAKI, K.; TSUBAKI, T.; ARIMURA, T.; MANABE, O. New syntheses of calixarene-para-sulfonates and para-nitrocalixarenes. **J. Chem. Soc. Perkin Trans**, v. 1, n.11, p. 2297-2299, 1987
- [61] GUTSCHE, C. D; LIN, L. G. Calixarenes .12. The synthesis of functionalized calixarenes. **Tetrahedron**, v. 42, n. 6, p. 1633-1640, 1986.
- [62] ATWOOD, J. L.; DAVIS, J. E.; MACNICOL, D.D. **Inclusion Compounds**, v. 4 Key Organic Host Systems – Oxford University Press, New York, Oxford Science Publications, 1995.
- [63] MOSHFEGH A. A.; BADRI, R.; HOJJATIE, M. The synthesis of 4,11,18,25-tetrachloro[14]metacyclophane-7,14,21,28-tetrol - structural analogues of phloroglucides. **Helv. Chim. Acta.**, v. 65, n. 4, p. 1221-1228, 1982.

- [64] IKEDA, A.; SHINKAI, S. Unusually high ionophobicity of 1,3-alternate calix[4]arenes:  $\pi$ - Donor participation in the complexation of cations?. **Tetr. Lett.**, v. 33, n. 48, p. 7385-7388, 1992.
- [65] IKEDA, A.; SHINKAI, S. On the origin of high ionophoricity of 1,3-alternate calix[4]arenes:  $\pi$ -Donor participation in the complexation of cations and evidence for metal-tunneling through the calix[4]arene cavity. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 116, n.7, p.3102-3110, 1994.
- [66] YOSHIDA, I.; FUJI, S.; UENO, K.; SHINKAI, S.; MATSUDA, T. Solvent extraction of Cu(II) with p-tert-butylcalix[6]arene from ammonia alkaline solution". **Chem. Letters**, v. 9, p. 1535-1538, 1989.
- [67] CHANG, S. K.; CHO, I. New metal cation-selective ionophores derived from calixarenes. **Chem. Letters**, v. 4, p. 477-478, 1984.
- [68] CHANG, S. K.; KWON, S.-K.; CHO, I. Calixarene-based amide ionophores for group IIA metal cations. **Chem. Letters**, v. 5, p. 947-948, 1987.
- [69] NORIURA, E.; TANIGUEBI, H.; KAWAGUCHI, K.; OTSUJI, Y. Catalytic ability of flexible octopus-type calix[6]arene in ester-forming reactions and its structural properties. **J. Org. Chem.**, v. 58, n.17, p. 4709-4715, 1993.
- [70] SCHWING, M.-J.; ARNAUD-NEU, F.; MARQUES, E. Cation binding properties of alkyl calixaryl derivatives. A new family of molecular receptors. **Pure & Appl. Chem.**, v. 61, n.9, p. 1597- 1603, 1989.
- [71] ARNAUD-NEU, F.; COLLINS, E. M.; DEASY, M.; FERGUSON, G.; HARRIS, S. J.; KAITNER, B.; LOUGH, A. J.; MCKERVEY, M. A.; MARQUES, E.; RUBL, B. L.; SCHWING-WEILL, M.; SEWARD, E. M. Synthesis, X-ray crystal structure, and cation binding properties of alkyl calixaryl esters and ketones, a new family of macrocyclic molecular receptors. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 111, n.23, p. 8681-8691, 1989.

- [72] FERGUSON, G.; KAITNER, B.; MC-KERVEY, M. A.; SEWARD, E. M. Synthesis, x-ray crystal structure, and cation transfer properties of a calix[4]arene tetraketone, a new versatile molecular receptor. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 584-585, 1987.
- [73] CHANG, S.-K.; CHO, I.: New metal cation-selective ionophores derived from calixarenes: their synthesis and ion-binding properties. **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, v. 1, n.2, p. 211-214, 1986.
- [74] ARNAUD-NEU, F.; SCHWING-WEILL, M.-J.; ZIAT, K.; CREMIN, S.; HARRIS, S. J.; MCKERVEY, M. A. Selective alkali and alkaline earth cation complexation by calixarene amides. **New J. Chem.**, v. 15, n.1, p. 33-37, 1991.
- [75] DIAMOND, D.; SVEHLA, G.; SEWARD, E. M.; MCKERVEY, M. A. A sodium ion-selective electrode based on methyl-p-t-butylcalix[4]arylacetate as the ionophore. **Analyt. Chim. Acta**, v. 204, p. 223-231, 1988.
- [76] MCKERVEY, M. A.; SEWARD, E. M.; FERGUSON, G.; RUBL, B., HARRIS, S. J. Synthesis, x-ray crystal structure, and cation transfer properties of alkyl calixaryl acetates, a new series of molecular receptors. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** v.7, p. 388-390, 1985.
- [77] IWAMOTO, K.; SHINKAI, S.: Synthesis and ion selectivity of all conformational isomers of tetrakis((ethoxycarbonyl)methoxy)calix[4]arene. **J. Org. Chem.**, v. 57, n. 26, p. 7066-7073, 1992.
- [78] SHINKAI, S.; SHIRAMAMA, Y.; SATOH, H.; MANABE, O.; ARIMURA, T.; FUJIMOTO, K.; MATSUDA, T. Selective extraction and transport of uranyl with calixarene-based uranophiles. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II**, n. 8, p. 1167-1171, 1989.

- [79] OHTO, K.; YAMAMOTO, T.; GOTO, M.; NAGASHIO, F.; NAGASAKI, T.; FUJIMOTO, K.; MATSUDA, T. Extraction of rare earth metals with new extractants of calixarene derivatives. SYMPOSIUM ON SOLVENT EXTRACTION, 1991, Osaka, Japan, p. 61-66.
- [80] OHTO, K.; INOUE, K.; GOTO, M.; NAKASHIO, F.; NAGASAKI, T.; SHINKAI, S. Extraction of rare earth metal with new extractants of calixarene derivatives ISEC'93, 1 pp.364- 369, York (UK), 1991.
- [81] OHTO, K.; YANO, M.; INOUE, K.: "Solvent extraction of rare earths with derivatives of phenolic oligomers" SYMPOSIUM ON SOLVENT EXTRACTION, Tokyo, 1992, p.187-190.
- [82] OHTO, K.; YANO, M.; INOUE, K.; GOTO, M.; NAKASHIO, F.; NAGASAKI, T.; SHINKAI, S. The effect of alkali cations on the extraction of rare earths with calixarene derivatives. *Anal. Sci.*, p.75-76, 1995.
- [83] OHTO, K.; INOUE, K.; MURAKAMI, E.; TERADA, H.; LWASAKI, H. The extraction of silver and palladium with p-tert-octylcalixarene ketone derivatives. AUTUMN CONF. CHEM. ENG., 1995, Hokkaido University, Japan, p. 435.
- [84] UNGARO, R.; POCHINI, A.; ANDRETTI, G. D. New ionizable ligands from p-tert-Butylcalix[4]arene. *J. Inclusion Phen.*, v. 2, p. 199-205, 1984.
- [85] SOEDARSONO, J.; ASFARI, Z.; Le CORNEC, F.; BURGARD, M.; VICENS, J. Selectivities in the liquid-liquid extraction of rare earths by systems containing 25,27-dicarboxylic 26,28- dimethoxy 5,11,17,23-tetra-tert-butyl calix[4]arene. WORKSHOP ON CALIXARENES AND RELATED COMPOUNDS, 1991, Mainz, Germany, p. 18.
- [86] ARDUINI, A.; GHIDINI, E.; POCHINI, A.; UNGARO, R.; ANDRETTI, G. D.; CALESTANI, G.; UGOZZOLI, F. p-t-Butylcalix[4]arene tetra-acetamide: a new strong receptor for alkali cations. *J. Inclusion Phen.*, v. 6, p. 119-134, 1988.

- [87] CALESTANI, G.; UGOZZOLI, F.; ARDUINI, A.; GHIDINI, E.; UNGARO, R.  
Encapsulated potassium cation in a new calix[4]arene neutral ligand: synthesis and x-ray crystal structure. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 5, p. 344-346, 1987.
- [88] NAGASAKI, T.; SHINKAI, S. Solvent extraction of transition metal cations by calixarene-based cyclic ligands. **Bull. Chem. Soc. Japan**, v. 65, n.2, p. 471-475, 1992.
- [89] LADHAMS, M. Preorganized Ligands for Metal Extraction; Curtin University, Monography, November, 1998
- [90] MALONE, J. F.; MARRS, D. J.; MCKERVEY, M. A.; O'HAGAN, P.; THOMPSON, N.; WALKER, A; ARNAUD-NEU, F.; MAUPRIVEZ, O.; SCHWING-WEILL, MARIE-JOSE; DOZOL., J-F; ROUQUETTE, H.; SIMON, N. Calix[n]arene phosphine oxides- A new series of cation receptors for extraction of europium, thorium, plutonium and americium in nuclear waste treatment. **J. Chem. Soc. Commun.**, p. 2151-2153, 1995.
- [91] ARNOUD-NEU, F.; BOHMER, V.; DOZOL, J. F.; GÜTTNER C., JKOBI, R.; KRAFT, D; MAUPRIVEZ, O.; ROUQUETTE, H.; SCHWING-Weill M. J.; SIMON, N.; VOGT, W. Calixarenes with diphenylphosphoryl acetamide functions at the upper rim. A new class of highly efficient extractants for lanthanides and actinides. **J. Chem. Perkin Trns. II**, v.6, p 1175-1182, 1996.
- [92] GRÜTTNER, C.; BÖHMER, V.; JACOBI, R.A.; KRAFT, D., VOGT, W.:  
Calixarenes with phosphine-oxide-acetamide structures at the upper rim. INT. CONF. ON CALIXARENES, 1995, Texas, USA, p. 30.
- [93] DOZOL, J.F.; SIMON, N.; DELMAU, L.H.; AMAUD, F.; SCHWING, M.-J.; MAUPRIVEZ, O.; BÖHMER, V.; JACOBI, R.A.; GRÜTTNER, C. Extraction and transport of actinides and lanthanides with CMPO-like calixarenes. INT. CONF. ON CALIXARENES, 1995, Texas, USA, , p. 76.

- [94] MCKERVEY, M.A. Synthetic and photochemical aspects of cation complexation using chemically modified calixarenes. INT. CONF. ON CALIXARENES 5, 1995, Texas, USA, p. 21.
- [95] SCHWING-WEILL, M. J. MAUPRIVEZ, O., AMAUD-NEU, F. New calixarene derivatives for separation of actinides. INT. CONF. ON CALIXARENES, 1995, Texas, USA, p.38.
- [96] HAMADA, F., FUKUGAKI, T., MURAI, K., ORR, G. W. ATWOOD, J. L. L. Liquid-Liquid extraction of transition and alkali metal cations by a new calixarene: Diphenylphosphino calix[4]arene methyl ether. **J. Inclusion Phen. Molec. Recognition in Chemistry**, nº 10, p. 57-61, 1991.
- [97] ASFARI, Z.; ABIDI, R.; AMAUD, F.; VICENS, J. Synthesis and complexing properties of a double-calix[4]arene crown ether. **J. Inclusion Phen. and Molec. Recognition in Chem.**, v. 13, p. 163-169, 1992.
- [98] VIALLESOUBRANNE, C., MASSON, M., DOZOL, J.-F.: Extraction and transport of cesium from a PUREX raffinate by crown calixarenes". 2nd CEA/JAERI MEETING ON PARTITIONING OF ACTINIDES AND LONG-LIVED FISSION PRODUCTS, France, September 18-20, 1995.
- [99] UNGARO, R. Selective recognition of ions and polar organic molecules using calixarene receptors. INT. CONF. ON CALIXARENES, 1995, Texas, USA, p. 11.
- [100] ASFARI, Z.; WENGER, S.; VICENS, J. Calixcrowns and related molecules, **Pure Appl. Chem.**, v.67, n. 7, p. 1037-1043, 1995.
- [101] EGBERINK, R.J.M.; CASNATI, A.; JONG, F.; UNGARO, R.; REINHOUDT, D.N. Membrane transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene crown-6 conformers.- A new class of Cs<sup>+</sup> selective ionophores. INT. CONF. ON CALIXARENES, Texas, USA, 1995, p. 70.

- [102] CASNATI, A., POCHINI, A., UNGARO, R., UGOZZOLI, F., ARNAUD, F., FANNI, S., SCHWING, M.-J., EGBERINK, R.J.M., DE JONG, F., REINHOUDT, D.N..- Synthesis, complexation, and membrane transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: A new class of Cesium selective ionophores. **J. Am. Chem. Soc.** v. 117, n.10, p. 2767-2777, 1995.
- [103] HILL, C Application des calixarenes fonctionnalisés au traitement des effluents radioactifs par membranes liquides supportées. Tese Doutorado, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1997.
- [104] MALKHEDE, D.D.; DHADKE, P.M.; KHOPKAR, S. M. Liquid-liquid extraction of thorium (IV) with hexaacetato calix[6]arene. **J. Radioanal. and Nucl. Chem.** v.241, n. 1, p. 179-182, 1999.
- [105] MATHEW, V.J.; KHOPKAR, S.M. Hexaacetato calix(6)arene as the novel extractante for palladium. **Talanta**, v. 44, p.1699-1703, 1997.
- [106] MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 8ª ed., Boston, Massachusetts, Fundação Calouste Gulbenkian, 1983
- [107] ALLINGER, N. L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; C. R. JOHSON; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2ª edição, Guanabara Koogan, 1976
- [108] MCKERVEY, A.; BOHMER, V. **Calixarenes – Supramolecular pursuits**. Chem. Britain, p. 724-727, 1992.
- [109] PERRIN, R.; LAMARTINE, R.; PERRIN, M. The potential industrial applications of calixarenes. **Pure Appl. Chem.**, v. 65, n.7, p. 1549-1559, 1993
- [110] RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN G.R. **Principles and practices of Solvent Extraction** New York, N. Y.: MarcelDekker, 1992.
- [111] SEKINE, T.; HASEGAWA, Y. **Solvent extraction chemistry fundamental and applications** New York, N. Y.: MarcelDecker, 1977.

- [112] ALEGRET, S.; MASSON, M. R. **Developments in solvent extraction** Ellis Horwood. Limited, 1988.
- [113] CLARK, R. J. **Topics in inorganic and general chemistry** Monography, 23, Elsevier Science Publishing. Co INC, 1990.
- [114] GIODDINGS, J. C. **Unified separation science** New York, N.Y.: John Wiley & Sons, INC. 1991
- [115] PETERS, D.G.; HAYES, J. M.; HIEFTJE, G.M.; **Chemical separations and measurements. Theory and practice of analytical chemistry**, W.B. Saunders Co. Philadelphia, PA, 1989.
- [116] NASTASI, M. J. C. **Estudo da extração com solvente dos elementos lantanídeos, escândios**. Tese de doutoramento, IPEN-CENEN/SP, 1974.
- [117] IRVING, H.; Rossotti F.J.C. The Extraction of Indium at Tracer Concentration from Acid-Bromide Solutions into iso-Butyl Metyl ketone. **J. Chem. Soc.** p. 1927, 1955.
- [118] MARCUS, Y.; KERTES, A. S. **Ion exchange and solvent extraction of metal**, Chichester, Wiley-Interscience, 1969.
- [119] RAMAKRISHNA, V. V.; PATIL, S. K. **Synergic extraction of actinides**. Structure and Bonding, n. 50, p. 35-90, 1984.
- [120] - NOBRE, J. S. M. **Separação e concentração de urânio por cromatografia de extração: sistema U(VI) – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**. São Paulo: 1981. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- [121] SILVERSTAIN R. M.; BASSLER G. C.; MORRIL T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Rio de Janeiro, R.J., editora Guanabara, 1979.

- [122] GIL, VMS; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, métodos e aplicação**, Lisboa, Portugal, Calouste Gulbenkian, 1987.
- [123] GÜNTER, N. **NMR Spectroscopy**, New York, NY, 1987.
- [124] PALEI, P. N.; NEMODRUCK, A. A. **Fast extraction photometric determination of U with arsenazo III reagent**. Radiokhimiya, n. 2, v. 3, p. 181-182, 1961.
- [125] THAKUR, P.; CHAKRAVORTTY, V.; Dash, K. C.; RAMAMOKAN, T. R.; RADDY, M. L. P. **Raddiochim. Acta**, p. 155-161, 1998
- [126] MEGURO, Y.; KITATSUJI, Y.; KIMURO, T.; YOSHIDA, Z. **J. Alloy and Coimpond**, p. 271-273, 1998.
- [127] MONTAVON, G.; DUPLÂTRE, G.; ASFARI, Z. VICENS, J. **Effect of alkali ions (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) on the solvent extraction of uranium(VI) with a di-carboxylated calix[4]arene**. J. Radio. Nuclear Chem., n 1, v. 210, p. 87-103, 1996.