AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**RECUPERAÇÃO DE ÍONS Eu(III) E DE U(VI) DE EFLUENTES
AQUOSOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDO
SUPORTADAS (MLS) E MACROCÍCLICOS COMO AGENTES
EXTRATORES**

JACINETE LIMA DOS SANTOS

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:

Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

São Paulo

2007

Dedico esta tese
à minha mãe Anolita (*in memoriam*)
pelo amor, incentivo e apoio incondicional.
Uma singela homenagem a quem tanto amei e
que gostaria de ver este trabalho concluído.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela direção, luz, encaminhamento e perseverança para concluir este trabalho.

À minha orientadora Prof^a Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto pelo grande auxílio, incentivo, dedicação e por não ter desistido de mim quando o tempo se tornou um problema. Pela ajuda imensurável, comprometimento e, principalmente, pelo seu positivismo. Uma pessoa boa.

À Dra. Ruth Luqueze Camilo pela ajuda e suporte na montagem da cela e principalmente pelo seu apoio e incentivo nos momentos difíceis.

Ao Edson Takeshi Osaki pela confecção das celas e por todo o suporte durante o desenvolvimento do trabalho experimental.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito do IQ-USP pelos espectros de luminescência, infravermelho, análises de carbono e hidrogênio e de ressonância magnética nuclear de ^1H .

Ao Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho do Laboratório de Sistemas Integráveis da Engenharia Elétrica da Escola Politécnica-USP pelas análises de microscopia de força atômica (AFM).

Ao Laboratório de Polímeros (CQMA) do IPEN pelas análises termogravimétricas.

Ao Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Dra. Fátima Maria Siqueira de Carvalho pelo apoio, incentivo e por sua generosidade.

À bolsista de iniciação científica Yara Leny Diniz pelo suporte na parte experimental e na impressão da tese.

À Amanda P. G. Yamamura pela amizade, pelos conselhos e pelo incentivo nos momentos difíceis.

Ao Levi Sávio Rodrigues pela sua amizade e companheirismo durante esses anos no IPEN.

Aos técnicos João, Pedro e Ricardinho pela sua prestatividade quando solicitados.

À Li pelo incentivo e pelas boas conversas.

Às secretárias Cidinha e Dona Luíza pela sua prestatividade quando solicitadas.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Fernando, Ana, Ilze, Verinha e Daniela da CPG por todo apoio e compreensão.

À Capes pela bolsa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento de todos os equipamentos utilizados no desenvolvimento da parte experimental (projeto auxílio à pesquisa 02/08818-8).

A todos que diretamente ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

RECUPERAÇÃO DE Eu(III) E U(VI) DE EFLUENTES AQUOSOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDO SUPORTADAS (MLS) E MACROCÍCLICOS COMO AGENTES EXTRATORES

Jacinete Lima dos Santos

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a síntese e caracterização de novos agentes extratores da família dos calixarenos, utilizados com a técnica de membranas líquido suportadas para recuperar íons Eu(III) e U(VI) de efluentes aquosos. Os novos agentes extratores, os *n*-acetatocalix[n]arenos (*n*= 4, 6 e 8), foram obtidos a partir da reação de acetilação dos *p*-*terc*-butilcalix[n]arenos (*n* = 4, 6 e 8) com anidrido acético e caracterizados por: análise elementar de CHN, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, ressonância magnética nuclear RMN ¹H, análise termogravimétrica e testes de solubilidade. Os compostos obtidos foram usados em estudos de distribuição líquido-líquido e também na técnica de membranas líquido suportadas (MLS), utilizando suportes poliméricos de 0,45, 1,2 e 5 µm. A partir dos resultados da análise de caracterização verificou-se a funcionalização dos calixarenos. Tanto os calixarenos não funcionalizados quanto os funcionalizados mostraram-se bastante efetivos para extração de íons Eu(III) e U(VI). Da análise dos resultados concluiu-se que: a eficiência de extração é dependente do pH. Para íons Eu(III) a máxima eficiência de extração foi alcançada em pH 4 e 5 e para o U(VI) em pH 7. Os solventes utilizados, tolueno e clorofórmio, mostraram-se bastante eficazes no processo de extração já que os dois tiveram eficiência de extração bastante próxima. Nos estudos de extração utilizando a técnica de membranas líquido suportadas (MLS) os resultados mostraram que a permeação dos íons Eu(III) e U(VI) é dependente do pH, da concentração dos metais e da concentração de NaNO₃ na solução de alimentação, da porosidade da membrana e da concentração do HNO₃ na solução de reversão.

**RECOVERY IONS Eu(III) AND U(VI) FROM AQUEOUS EFFLUENTS USING
THE SUPPORTED LIQUID MEMBRANES (SLM) TECHNIQUE AND
MACROCYCLICS AS EXTRACTOR AGENTS**

Jacinete Lima dos Santos

ABSTRACT

This work presents a study about the synthesis and characterization of new extractor agents of the calixarenes family, used with the supported liquid membranes technique to recovery Eu(III) and U(VI) ions from aqueous effluents. The new extractor agents, *n*-acetatecalix[*n*]arenes (*n* = 4, 6 e 8), were obtained through acetylating reaction of the *p*-*tert*-butylcalix[*n*]arenes (*n* = 4, 6 e 8) with acetic anhydride and characterized for: elementary analysis of CHN, infrared vibrational spectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, NMR ¹H nuclear magnetic resonance, thermal analysis and tests of solubility. The compounds obtained were used in liquid-liquid distribution studies and also supported liquid membranes technique (SLM), using PTFE polymeric supports with porous size equal to 0,45 μm, 1,2 μm and 5,00 μm. Based on the results of characterization the functionalization of calixarenes were verified. So much the calixarenes “*fathers*” as the functionalized were shown effectiveness in the extraction of Eu(III) and U(VI) ions. Of the analysis of the results it was ended that: the extraction efficiency is dependent of the pH. The maximum extraction efficiency for Eu(III) ion was reached in pH 4 and 5 and in pH 7 for U(VI) ion. The solvents used toluene and chloroform, demonstrate to be quite effective in the extraction process since the two had efficiency of quite close in the results of extraction. In the studies using the supported liquid membrane technique (SLM) the results showed that the permeation of Eu(III) and U(VI) ions depends on: the pH, concentration of the metals and of the concentration of NaNO₃ in the feeding solution, of the porosity of the membrane and concentration of HNO₃ in the reversion solution.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	6
2 OBJETIVOS	8
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 Química dos lantanídeos e actinídeos	9
3.1.1 Química dos lantanídeos	9
3.1.1.1 Propriedades físico-químicas dos lantanídeos	10
3.1.1.2 Aplicações	13
3.1.2 Química dos actinídeos	15
3.1.2.1 Propriedades físico-químicas dos actinídeos	15
3.1.2.1.1 Íons actinídeos AnO_2^{m+}	21
3.2 Distribuição líquido-líquido	22
3.2.1 A lei da distribuição	23
3.2.2 Definições das grandezas utilizadas em sistemas de distribuição líquido-líquido	25
3.2.2.1 Razão de distribuição (D_M^{n+})	26
3.2.2.2 Percentagem de extração (%E)	26
3.2.2.3 Constante de extração (K_{ex})	27
3.2.2.4 Seletividade	28
3.2.3 Fatores que influenciam a extração	28
3.2.3.1 Influência da acidez na extração	28
3.2.3.2 Influência da concentração dos agentes extratores sobre a extração de metais	30

3.2.4 Processo de extração	31
3.2.4.1 Extração por agente quelantes	31
3.2.4.1.1 Extração com a β -dicetona HTTA	32
3.2.4.1.2 Extração com o éter-coroa dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)	36
3.2.4.1.3 Extração por sinergismo	37
3.2.4.1.4 Os Calixarenos	39
3.2.4.1.4.1 Síntese de calixarenos	42
3.2.4.1.4.2 Propriedades físico-químicas dos calixarenos	43
3.2.4.1.4.2.1 Solubilidade	43
3.2.4.1.4.2.2 Ponto de fusão	44
3.2.4.1.4.2.3 Características espectrais	45
3.2.4.1.4.2.4 Mobilidade conformacional dos calixarenos	46
3.2.4.1.4.2.5 Funcionalização dos calixarenos	49
3.2.4.1.4.2.6 Calixarenos para a extração de lantanídeos e actinídeos	50
3.2.4.1.4.2.7 Aplicações dos calix[n]arenos	51
3.3 Processos de separação com membranas	51
3.3.1 Aspectos gerais	51
3.3.2 Algumas vantagens dos processos de separação com membranas	54
3.3.3 Tipos de membranas e suas morfologias	55
3.3.4 Preparação de membranas	57
3.3.5 Força motriz	60
3.3.5.1 Modelos de transporte	64
3.3.5.1.1 Transporte não mediado ou difusão simples	64
3.3.5.1.2 Transporte mediado passivo ou difusão facilitada	64
3.3.5.1.3 Transporte mediado ativo	65
3.3.6 Membranas líquidas	68
3.3.6.1 Membranas líquidas suportadas (MLS)	71
3.3.7 Equações que descrevem o transporte	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
4 PARTE EXPERIMENTAL	90
4.1 Reagentes e solventes	90
4.2 Síntese e caracterização dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos (<i>n</i> = 4, 6 e 8)	91

4.2.1 Síntese dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos (n = 4, 6 e 8)	91
4.2.1.1 Purificação dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos (n = 4, 6 e 8)	94
4.2.2 Caracterização dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos (n = 4, 6 e 8)	96
4.2.2.1 Análise elementar de carbono e hidrogênio	96
4.2.2.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho	96
4.2.2.3 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Visível	96
4.2.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons	96
4.2.2.5 Análise termogravimétrica	96
4.2.2.6 Testes de solubilidade	97
4.3 Estudo de distribuição líquido-líquido do Eu(III) e U(VI)	97
4.3.1 Soluções	97
4.3.1.1 Solução estoque padrão de Eu(III)	97
4.3.1.2 Solução estoque de U(VI)	98
4.3.1.3 Soluções orgânicas contendo os agentes extratores	98
4.3.2 Sistemas de extração utilizados para Eu(III) e U(VI)	98
4.3.3 Método vermelho de alizarina S para determinação de Eu(III)	100
4.3.3.1 Soluções	101
4.3.3.1.1 Solução vermelho de alizarina S	101
4.3.3.1.2 Solução de fenolftaleína	102
4.3.3.1.3 Solução de hidróxido de sódio	102
4.3.3.1.4 Solução de ácido nítrico	102
4.3.3.1.5 Solução tampão ácido acético/ acetato de sódio	102
4.3.3.2 Procedimento analítico	102
4.3.4 Determinação do U(VI) pelo método do arsenazo(III)	103
4.3.4.1 Soluções	104
4.3.4.1.1 Solução de arsenazo(III)	104
4.3.4.1.2 Solução de ácido nítrico	104
4.3.4.2 Procedimento analítico	104
4.4 Estudo de transporte utilizando as membranas líquidas suportadas (MLS)	105
4.4.1 A membrana	105
4.4.1.1 Preparação das membranas líquidas suportadas para o transporte dos metais Eu(III) e U(VI)	105
4.4.2 A cela	106

4.4.3 O módulo de transporte	108
4.4.4 Caracterização das membranas de PTFE das membranas líquidas suportadas (MLS)	110
4.4.3.1 Espessura e porosidade das membranas	110
4.4.3.2 Análise termogravimétrica	110
4.4.3.3 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho	110
4.4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	111
4.4.3.5 Microscopia de força atômica (AFM)	111
4.4.3.6 Espectroscopia de luminescência	111
4.5 Experimentos utilizando as membranas líquidas suportadas	112
4.5.1 Soluções de alimentação contendo íons Eu(III) e U(VI)	112
4.5.2 Soluções dos agentes extratores para compor as membranas líquidas	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
5.1 Síntese e purificação dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	115
5.2 Caracterização dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	116
5.2.1 Análise de carbono e hidrogênio	116
5.2.2 Propriedades espectrais dos calix[n]arenos	118
5.2.2.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho	118
5.2.2.1.1 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos calix[n]arenos	120
5.2.2.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-VIS	127
5.2.2.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível dos calix[n]arenos	128
5.2.2.3 Ressonância magnética nuclear de prótons ¹ H-RMN	133
5.2.2.3.1 Espectros de ressonância magnética nuclear de prótons ¹ H-RMN dos calix[n]arenos	135
5.2.2.4 Análise térmica	136
5.2.2.4.1 Curvas termogravimétricas dos calix[n]arenos	138
5.2.2.5 Testes de solubilidade calix[n]arenos e <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	143
5.3 Métodos analíticos para a determinação do Eu(III) e U(VI)	144
5.3.1 Determinação espectrofotométrica do Eu(III) com vermelho de alizarina S	144
5.3.2 Determinação espectrofotométrica de U(VI) com arsenazo(III)	146
5.4 Estudos de distribuição líquido-líquido do Eu(III) e U(VI)	147
5.4.1 Influência do pH na distribuição líquido-líquido do Eu(III)	147

5.4.2 A influencia do pH na extração do Eu(III) utilizando clorofórmio como diluente	151
5.4.4 Estudo sinérgico dos sistemas de extração calix[n]arenos e acetatocalix[n]arenos com HTTA para o íon Eu(III)	153
5.4.5 Variação da percentagem de isoparafina nos sistemas calixareno/tolueno e éter coroa/tolueno	155
5.4.6 Influência do tempo de contato na extração	157
5.4.7 Influência do pH na distribuição líquido-líquido do U(VI) nos sistemas de extração contendo clorofórmio	158
5.5 Caracterização das membranas líquidas suportadas utilizadas para o transporte	160
5.5.1 Espessura e porosidade das membranas	160
5.5.2 Análise termogravimétrica	161
5.5.3 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho	163
5.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	165
5.5.5 Microscopia de força atômica (AFM)	168
5.5.6 Espectros de luminescência das membranas de PTFE impregnadas com calix[n]arenos e acetatocalix[n]arenos e nitrato de európio para a certificação e retenção do európio nas membranas	174
5.5.6.1 O íon európio como sonda estrutural	174
5.5.6.2 Fotoluminescência das membranas de PTFE - β -dicetonatos de európio com ligantes calixarenos	176
5.5.6.2.1 Espectros de excitação	176
5.5.6.2.2 Espectros de emissão	178
5.5.7 Estudos dos parâmetros de transporte de Eu(III) e de U(VI) usando membranas líquidas suportadas	180
5.5.7.1 Influência do pH da solução de alimentação	185
5.5.7.2 Influência da concentração de Eu(III) e de U(VI) na solução de alimentação	188
5.5.7.3 Influência da concentração de NaNO_3 na solução de alimentação contendo o Eu(III) no transporte do mesmo	190
5.5.7.4 Influência do tamanho de poros das membranas de PTFE no transporte do U(VI) utilizando como agente extrator o <i>tri-butil</i> -fosfato (TBP)	191
5.5.7.5 Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão no transporte do Eu(III) e U(VI)	193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	198
6 CONCLUSÕES	203

LISTA DE TABELAS

		página
Tabela 3.1	Configurações eletrônicas e principais estados de oxidação dos lantanídeos	11
Tabela 3.2	Configurações eletrônicas e íons actinídeos no estado fundamental	18
Tabela 3.3	Estados de oxidação para os elementos An	19
Tabela 3.4	Principais processos de separação com membranas (PSM)	61
Tabela 4.1	Solventes e reagentes usados nos experimentos	90
Tabela 4.2	Características físico-químicas dos diluentes orgânicos	97
Tabela 5.1	Percentagem de C e H calculadas e experimentais dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	117
Tabela 5.2	Frequências de deformação axial em ligações de hidrogênio	123
Tabela 5.3	Frequências de estiramento dos <i>p</i> - <i>terc</i> -butilcalix[n]arenos e <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	126
Tabela 5.4	Bandas de absorção máxima na região do UV-Vis dos <i>p</i> - <i>t</i> -butilcalix[n]areno nos sistemas de extração estudados	129
Tabela 5.5	Deslocamento químico (δ) de $^1\text{HMRN}$ em CDCl_3 dos <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	136
Tabela 5.6	Dados termoanalíticos dos calix[n]arenos	139
Tabela 5.7	Solubilidade dos calix[n]arenos e <i>n</i> -acetatocalix[n]arenos	143
Tabela 5.8	Coefficientes de sinergismo calculados à partir da equação 3.25 para o sistema $\text{Eu(III)}/\text{calixareno}/\text{HTTA}$ em clorofórmio	155
Tabela 5.9	Caracterizações dos suportes poliméricos	160
Tabela 5.10	Parâmetros de transporte dos íons Eu(III)	182
Tabela 5.11	Transporte de U(V) em relação ao tamanho de poros da membrana de PTFE	193

LISTA DE FIGURAS

página

Figura 1.1	Novas aplicações dos calixarenos	3
Figura 1.2	Esquema de separação de metais usando calixareno como plataforma	4
Figura 3.1	Série de decaimento radioativo	16
Figura 3.2	Gráfico da variação do $\log D_m^{n+}$ pelo pH para determinação estequiométrica da reação	29
Figura 3.3	Gráfico da variação do $\log D_m^{n+}$ pelo $\log [HA]$ para determinação estequiométrica da reação	30
Figura 3.4	Formas tautômeras do HTTA	33
Figura 3.5	Ionização do HTTA e quelação do íon M^{n+}	34
Figura 3.6	Éter de coroa dibenzo-18-crown-6	36
Figura 3.7	<i>p</i> - <i>t</i> -butilcalix[4]areno não funcionalizado	39
Figura 3.8	Modelo molecular tridimensional para o tetrâmero cíclico (à esquerda) e um vaso grego (à direita)	40
Figura 3.9	Diagrama das representações do <i>p</i> - <i>t</i> -butilcalix[4]areno	41
Figura 3.10	Seqüência de numeração para nomenclatura do <i>p</i> - <i>t</i> -butilcalix[4]areno	42
Figura 3.11	Borda superior e borda inferior dos calixarenos não funcionalizados	47
Figura 3.12	As diferentes conformações dos calix[4]arenos	48
Figura 3.13	Representação esquemática de PSM	52
Figura 3.14	Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas	56
Figura 3.15	Processo de difusão simples	64
Figura 3.16	Representação esquemática do processo de difusão facilitada	65
Figura 3.17	Descrição esquemática do fenômeno de contra-transporte de um cátion monovalente M^+ através de uma MLS. HX representa o carregador impregnado nos poros da membrana	67
Figura 3.18	Descrição esquemática do fenômeno de co-transporte de um cátion monovalente M^+ através de uma MLS. E representa o carregador impregnado nos poros da membrana e X^- um contra-íon.	68

Figura 3.19	Tipos de membrana líquida sintética.	70
Figura 4.1	Mecanismo da reação de acetilação	92
Figura 4.2	Montagem do sistema para funcionalização dos <i>para-terc</i> -butilcalix[n]arenos (n = 4, 6 e 8)	93
Figura 4.3	Fluxograma de síntese e purificação dos n-acetatocalix[n]arenos	95
Figura 4.4	Estrutura química da molécula vermelho de alizarina S	101
Figura 4.5	Estrutura química da molécula de arsenazo(III)	104
Figura 4.6	Impregnação das membranas líquidas nos suportes poliméricos	106
Figura 4.7a	Esquema da montagem da cela para os experimentos de transporte	107
Figura 4.7b	Esquema da cela montada	107
Figura 4.8	Representação esquemática do sistema de transporte	108
Figura 4.9	Fotografia do módulo utilizado nos experimentos utilizando as MLS	109
Figura 5.1	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno e tetraacetatocalix[4]areno	125
Figura 5.2	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno e hexaacetatocalix[6]areno	125
Figura 5.3	Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos <i>p-terc</i> -butilcalix[8]areno e octaacetatocalix[8]areno	126
Figura 5.4	Espectro de absorção na região do UV-Vis do <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno e do <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno-HTTA em CHCl ₃ (5,0x10 ⁻³ mol/L)	129
Figura 5.5	Espectro de absorção na região do UV-Vis do <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno e do <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno-HTTA em CHCl ₃ (5,0x10 ⁻³ mol/L)	130
Figura 5.6	Espectro de absorção na região do UV-Vis do <i>p-t</i> -butilcalix[8]areno e do <i>p-t</i> -butilcalix[8]areno-HTTA em CHCl ₃ (5,0x10 ⁻³ mol/L)	130
Figura 5.7	Espectro de absorção na região do UV-Vis do HTTA em CHCl ₃ (5,0x10 ⁻³ mol/L)	131
Figura 5.8	Espectro de absorção na região do UV-Vis do acetatocalix[4]areno e do acetatocalix[4]areno-HTTA em CHCl ₃ (5,0x10 ⁻³ mol/L)	131
Figura 5.9	Espectro de absorção na região do UV-Vis do acetatocalix[6]areno e do acetatocalix[6]areno-HTTA em CHCl ₃ (5,0x10 ⁻³ mol/L)	132

Figura 5.10	Espectro de absorção na região do UV-Vis do acetatocalix[8]areno e do acetatocalix[8]areno-HTTA em CHCl_3 ($5,0 \times 10^{-3}$ mol/L)	132
Figura 5.11	Espectro de absorção na região do UV-Vis do DB18C6 e do DB18C6-HTTA em CHCl_3 ($5,0 \times 10^{-3}$ mol/L)	133
Figura 5.12	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) do <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	140
Figura 5.13	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) do <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno	140
Figura 5.14	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) do <i>p-t</i> -butilcalix[8]areno	141
Figura 5.15	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) do acetatobutilcalix[4]areno	141
Figura 5.16	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) do acetatobutilcalix[6]areno	142
Figura 5.17	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica derivada (DTG) do acetatobutilcalix[8]areno	142
Figura 5.18	Espectro de absorção molecular do vermelho de alizarina S-Eu(III)	145
Figura 5.19	Curva de calibração do Eu(III)	145
Figura 5.20	Espectro de absorção molecular do complexo U (VI)-arsenazo(III)	146
Figura 5.21	Curva de calibração do U(VI)	146
Figura 5.22	Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina	148
Figura 5.23	Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina	149
Figura 5.24	Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando acetatocalix[4]areno em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina	149
Figura 5.25	Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando acetatocalix[6]areno em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina	149
Figura 5.26	Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando éter coroa DB18C6 em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina	150
Figura 5.27	Influência da acidez na extração do Eu(III) utilizando (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno e (B) acetatocalix[6]areno em tolueno	150
Figura 5.28	Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno e (B) acetatocalix[4]areno em clorofórmio	152

Figura 5.29	Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno e (B) acetatocalix[6]areno em clorofórmio	152
Figura 5.30	Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[8]areno e (B) acetatocalix[8]areno em clorofórmio	152
Figura 5.31	Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[8]areno e (B) acetatocalix[8]areno em clorofórmio/isoparafina	153
Figura 5.32	Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando HTTA em clorofórmio	153
Figura 5.33	Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando DB18C6 em clorofórmio	153
Figura 5.34	Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno/HTTA e (B) acetatocalix[4]areno/HTTA em clorofórmio	154
Figura 5.35	Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno/HTTA e (B) acetatocalix[6]areno/HTTA em clorofórmio	154
Figura 5.36	Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[8]areno/HTTA e (B) acetatocalix[8]areno/HTTA em clorofórmio	155
Figura 5.37	Variação da percentagem de isoparafina no sistema <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno	156
Figura 5.38	Variação da percentagem de isoparafina no sistema DB18C6	156
Figura 5.39	Comportamento cinético de extração do Eu(III) em função do tempo no sistema acetatocalix[4]areno em clorofórmio	157
Figura 5.40	Influência do pH na extração do U(VI) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno e (B) acetatocalix[4]areno em clorofórmio	159
Figura 5.41	Influência do pH na extração do U(VI) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno e (B) acetatocalix[6]areno em clorofórmio	159
Figura 5.42	Influência do pH na extração do U(VI) nos sistemas (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[8]areno e (B) acetatocalix[8]areno em clorofórmio	159
Figura 5.43	Curvas termogravimétricas das membranas de PTFE com diferentes tamanhos de poros (A) TGA e (B) DTGA	161
Figura 5.44	Curvas termogravimétricas das membranas de PTFE (1,2 μm) impregnadas com <i>p-terc</i> -butilcalix[n]arenos; (A) TGA e (B) DTGA	162

Figura 5.45	Curvas termogravimétricas das membranas de PTFE (1,2 μm) impregnadas com acetatocalix[n]arenos; (A) TGA e (B) DTGA	163
Figura 5.46	Espectros no infravermelho das membranas 1,2 μm impregnadas com (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno e (B) acetatocalix[4]areno	164
Figura 5.47	Espectros no infravermelho das membranas 1,2 μm impregnadas com (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno e (B) acetatocalix[6]areno	164
Figura 5.48	Espectros no infravermelho das membranas 1,2 μm impregnadas com (A) <i>p-terc</i> -butilcalix[8]areno e (B) acetatocalix[8]areno	164
Figura 5.49	Micrografias obtidas por MEV da membrana 0,45 μm com aumento de 5000x; (A) sem impregnação e (B) com impregnação do <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	167
Figura 5.50	Micrografias obtidas por MEV da membrana 1,2 μm com aumento de 5000x; (A) sem impregnação e (B) com impregnação do <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	167
Figura 5.51	Micrografias obtidas por MEV da membrana 5,0 μm com aumento de 5000x; (A) sem impregnação e (B) com impregnação do <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	167
Figura 5.52	Representação esquemática de um microscópio de força atômica	169
Figura 5.53	Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 0,45 μm ; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	171
Figura 5.54	Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 1,2 μm ; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	171
Figura 5.55	Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 5,0 μm ; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	172
Figura 5.56	56: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 0,45 μm impregnada com <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	172
Figura 5.57	Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 1,2 μm impregnada com <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	172
Figura 5.58	Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 5,0 μm impregnada com <i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	173

Figura 5.59	Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 0,45 μm impregnada com acetatocalix[6]areno; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	173
Figura 5.60	Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 1,2 μm impregnada com acetatocalix[6]areno; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	173
Figura 5.61	Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 5,0 μm impregnada com acetatocalix[6]areno; (A) imagem tridimensional e (B) imagem topográfica	174
Figura 5.62	Espectros de excitação das membranas de PTFE impregnadas com (a) calix[n]arenos e (b) acetatocalix[n]areno contendo nitrato de európio e reveladas com uma solução alcoólica de HTTA.	177
Figura 5.63	Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ no estado sólido a 298K	178
Figura 5.64	Espectros de emissão das membranas de PTFE impregnadas com (a) calix[n]arenos e (b) acetatocalix[n]areno contendo nitrato de európio e reveladas com uma solução alcoólica de HTTA. $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$	179
Figura 5.65	Espectros de emissão do complexo hidratado de $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$	179
Figura 5.66	Variação da concentração de $\text{Eu}(\text{III})$ com o tempo com (a) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno e (b) 1 mM de acetatocalix[4]areno em CHCl_3	183
Figura 5.67	Variação da concentração de $\text{Eu}(\text{III})$ com o tempo com (a) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno e (b) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3	183
Figura 5.68	Variação da concentração de $\text{Eu}(\text{III})$ com o tempo com (a) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[8]areno e (b) 1 mM de acetatocalix[8]areno em CHCl_3	183
Figura 5.69	Variação da concentração de $\text{Eu}(\text{III})$ com o tempo com 1 mM de HTTA em CHCl_3	184
Figura 5.70	Variação da concentração de $\text{U}(\text{VI})$ com o tempo com (a) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno e (b) 1 mM de acetatocalix[4]areno em CHCl_3	184
Figura 5.71	Variação da concentração de $\text{U}(\text{VI})$ com o tempo com (a) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno e (b) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3	184
Figura 5.72	Variação da concentração de $\text{Eu}(\text{III})$ com o tempo com (a) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[8]areno e (b) 1 mM de acetatocalix[8]areno em CHCl_3	185
Figura 5.73	Influência do pH da solução de alimentação no transporte de $\text{Eu}(\text{III})$ com 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno e acetatocalix[4]areno em CHCl_3	186

Figura 5.74	Influência do pH da solução de alimentação no transporte de Eu(III) em <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno e acetatocalix[6]areno em CHCl ₃	186
Figura 5.75	Influência do pH da solução de alimentação no transporte de Eu(III) em <i>p-t</i> -butilcalix[8]areno e acetatocalix[8]areno em CHCl ₃	186
Figura 5.76	Influência do pH da solução de alimentação no transporte de Eu(III) em HTTA em CHCl ₃	187
Figura 5.77	Influência do pH da solução de alimentação no transporte de U(VI) <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno e acetatocalix[4]areno em CHCl ₃	187
Figura 5.78	Influência do pH da solução de alimentação no transporte de U(VI) em <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno e acetatocalix[6]areno em CHCl ₃	187
Figura 5.79	Influência do pH da solução de alimentação no transporte de U(VI) <i>p-t</i> -butilcalix[8]areno e acetatocalix[8]areno em CHCl ₃	188
Figura 5.80	Influência da concentração inicial de Eu(III) no fluxo do sistema com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno e (B) 1 mM acetatobutilcalix[4]areno em CHCl ₃ ;	189
Figura 5.81	Influência da concentração inicial de U(VI) no fluxo do sistema com 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[4] em CHCl ₃	189
Figura 5.82	Influência do NaNO ₃ no fluxo do sistema para o íon Eu(III) com 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[4]areno em CHCl ₃	190
Figura 5.83	Influência (A) do pH da solução de U(VI) e (B) da concentração de HNO ₃ na extração do U(VI) utilizando TBP como agente extrator	191
Figura 5.84	Influência da variação do tamanho de poros das membranas de PTFE no transporte de U(VI)	193
Figura 5.85	Influência da concentração de HNO ₃ na solução de reversão 2 M HNO ₃ com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl ₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl ₃ no transporte de Eu(III)	194
Figura 5.86	Influência da concentração de HNO ₃ na solução de reversão 1 M HNO ₃ com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl ₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl ₃ no transporte de Eu(III)	194
Figura 5.87	Influência da concentração de HNO ₃ na solução de reversão 0,1 M HNO ₃ com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl ₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl ₃ no transporte de Eu(III)	194
Figura 5.88	Influência da concentração de HNO ₃ na solução de reversão 0,01 M HNO ₃ com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl ₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl ₃ no transporte de Eu(III)	195

Figura 5.89	Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão 0,001 M HNO_3 com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 no transporte do Eu(III)	195
Figura 5.90	Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão 2 M HNO_3 com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 no transporte do U(VI)	195
Figura 5.91	Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão 1 M HNO_3 e solução de alimentação U(VI) com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 no transporte do U(VI)	196
Figura 5.92	Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão 0,1 M HNO_3 e solução de alimentação U(VI) com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 no transporte do U(VI)	196
Figura 5.93	Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão 0,01 M HNO_3 e solução de alimentação U(VI) com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 no transporte de U(VI)	196
Figura 5.94	Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão 0,001 M HNO_3 e solução de alimentação U(VI) com (A) 1 mM de <i>p-t</i> -butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 no transporte de U(VI)	197

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da tecnologia de separação o interesse por elementos lantanídeos e actínídeos (nf^n) tem crescido muito nas últimas décadas, visto que, a obtenção desses elementos com alto teor de pureza é de grande interesse em áreas como: fabricação de supercondutores, materiais cerâmicos, lasers, vidros especiais, fibras ópticas, catalisadores, ligas especiais, magnetos, biotecnologia, dispositivos moleculares conversores de luz, dentre outros [1-3].

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, tendo ultimamente assumido papel fundamental na estratégia de descontaminação de instalações nucleares descomissionadas e potencialmente na disposição de rejeitos líquidos radioativos [4-6].

A indústria nuclear gera grande quantidade de rejeitos líquidos radioativos e esses rejeitos são produzidos continuamente, variando consideravelmente em volume, radioatividade e composição química. No tratamento destes rejeitos diferentes técnicas têm sido utilizadas como o tratamento químico, a adsorção, a filtração, a troca iônica e a evaporação. Essas técnicas são limitadas para remover todos os contaminantes, e no caso da evaporação acabam gerando rejeitos sólidos secundários.

O número de contribuições científicas em conferências internacionais ou encontros, bem como publicações relativas a técnicas de separação química tem crescido muito nos últimos anos levando a um impulso no desenvolvimento de novas técnicas.

Esse avanço não está ligado somente às necessidades de tecnologias limpas para proteção do meio ambiente, geração de energia e otimização de processos industriais, mas também no desenvolvimento do campo da química fundamental que envolve 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, surgindo assim como um campo de pesquisa promissor na área de separação e nanociência.

Dentre os novos agentes extratores podem-se citar os calixarenos como seletivos para a extração de lantanídeos e urânio. O interesse nos calixarenos aumentou quase exponencialmente nos últimos quinze anos, já que eles têm representado um importante papel na Química Supramolecular, principalmente como hospedeiros para íons e moléculas neutras. Também têm sido aplicados como catalisadores, sensores, em separações iônicas e moleculares e mais recentemente utilizados como plataformas para a síntese de ligantes multivalentes já que possuem a capacidade de serem funcionalizados tanto na borda superior como na borda inferior dos anéis aromáticos.

Essa capacidade gera boas perspectivas na área bionanotecnológica onde o objetivo é o desenvolvimento de novos biomateriais com diferentes funções.

O conceito de multivalência é a habilidade de uma partícula (ou molécula) se ligar a outra através de múltiplas interações não covalentes, de forma simultânea. Essas interações multivalentes geralmente resultam em alta especificidade e, em estabilidade cinética e termodinâmica maior do que nas interações monovalentes. Elas controlam processos biológicos muito importantes como: o transporte de fármacos que permite a liberação controlada em sítios específicos, visando diminuir efeitos tóxicos; o encapsulamento de moléculas; a adesão de células; a inibição de agentes patogênicos, a transferência de células e como plataformas para a formação de monocamadas auto-organizadas, como por exemplo, a imobilização/adsorção de poliglicosídeos, já que são substratos fundamentais para receptores específicos na maioria dos processos biológicos (FIG. 1.1) [7,8].

Figura 1.1: Novas aplicações dos calixarenos em bionanotecnologia [7]

A relativa facilidade com que os compostos de partida podem ser sintetizados e posteriormente modificados (bordas superior e inferior), juntamente com a grande variedade de tamanhos da cavidade do macrocíclico, torna-os muito atrativos para aplicações industriais. Mais de 300 patentes descrevendo aplicações de moléculas baseadas em calixarenos já foram publicadas, e muitas destas relacionam-se com as suas propriedades seqüestradoras de íons metálicos.

Pesquisas recentes têm mostrado a vasta capacidade dos calixarenos como agentes complexantes e transportadores seletivos, e também o seu uso como “blocos de construção” na obtenção de moléculas hospedeiras altamente complexas [7-9]. Muitos estudos têm focado a capacidade complexante dos calixarenos, contendo o grupo carbonila na borda inferior, especialmente com íons metálicos, como os de metais alcalinos e de alcalino-terrosos. Recentemente, estes estudos têm sido estendidos a calixarenos contendo átomos

doadores menos duros do que o oxigênio, tais como o nitrogênio, o enxofre e o fósforo, de modo a favorecer a complexação com metais de transição, metais pesados e elementos do bloco *f*. Outro tipo de derivados, os calix-coroas (moléculas onde uma cadeia poli(oxietilênica) se liga a dois oxigênios fenólicos do esqueleto calixarênico) têm também sido muito investigados. Estes compostos possuem uma capacidade ionófora altamente seletiva, sobretudo para cátions alcalinos. Devido à excepcional seletividade apresentada por derivados calix[4]-coroa-6 com relação ao cátion Cs^+ , estes compostos têm sido utilizados no tratamento de rejeitos radioativos [10]. Deste modo, o desafio é encontrar agentes complexantes que extraiam seletivamente e liberem os vários cátions metálicos das misturas onde se encontram. Na FIG. 1.2 tem-se uma ilustração do processo de extração usando calixarenos como plataforma de separação. Nesta plataforma há uma preorganização de grupos ligantes nas bordas dos calixarenos criando ligantes multicoordenados, melhorando assim os fatores de separação entre metais.

Figura 1.2: Esquema de separação de metais usando calixareno como plataforma [10]

A técnica de distribuição líquido-líquido, ou extração por solventes, é bem conhecida para separar e concentrar metais de terras raras em escala industrial. Todavia, o processo requer um grande número de estágios para se obter pureza em um grau aceitável, gerando assim, volume relativamente grande de amostras e de solventes, a maioria deles tóxicos, ocasionando no final do processo problemas de descarte.

Conseqüentemente, a utilização da técnica de membranas líquido suportadas (MLS) para separação de espécies iônicas e não iônicas encontra-se em ampla expansão, pois apresenta características únicas em relação aos processos convencionais industriais de separação. Alguns exemplos dessas particularidades são os fatos de não necessitarem de mudança de fase para efetuar a separação contribuindo, assim, para a economia de energia; não necessitarem de adição de produtos químicos durante a separação; possibilitarem o processamento de substâncias termolábeis, pois podem operar à temperatura ambiente; apresentarem maior seletividade; apresentarem facilidade de *scale-up*, pois são modulares e não extensivos em mão de obra (podem operar durante anos com um mínimo de manutenção), entre outros. Devido a essas características as membranas líquido suportadas são consideradas uma tecnologia limpa que está cada vez mais se mostrando uma tecnologia bastante promissora nos mais diferentes setores industriais, para as operações de separação, purificação e/ou concentração [11, 12].

O avanço da técnica de membranas líquido suportadas está sendo ocasionado pelo desenvolvimento de novas membranas e de modificações nas membranas comerciais disponíveis, com a finalidade de melhorar suas propriedades de transporte [11].

Quanto à apresentação, a presente tese está estruturada em 6 capítulos iniciando com este que localiza o trabalho e está denominado como introdução, seguida dos objetivos do trabalho. A seguir é apresentada a revisão bibliográfica sobre os temas abordados no trabalho: química dos lantanídeos e dos actinídeos, distribuição líquido-líquido, calixarenos e membranas líquido suportadas. Na parte experimental são discutidos os materiais e métodos utilizados, bem como o procedimento experimental adotado durante os experimentos. A seguir são discutidos os resultados obtidos das análises e dos experimentos e finalmente as conclusões obtidas neste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- [1] SAEZ, R.; CARO, P. A. (Ed.). **Rare earths**. Madrid: Editorial Complutense, 1998.
- [2] ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Cetem/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
- [3] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- [4] CECILLE, L.; CASARCI, M.; PIETRELLI, L. **New separations chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications**. New York, N. Y.: Elsevier, 1991.
- [5] PAIVA, A. P.; MALIK, P. Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 261, n. 2, p. 485-496, 2004.
- [6] ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, G. Membrane processes for environmental protection: applications in nuclear technology. **Nukleonika**, v. 51, p. 101-111, 2006. Supplement.
- [7] BALDINI, L.; CASNATI, A.; SANSONE, F.; UNGARO, R. Calixarene-based multivalent ligands. **Chem. Soc. Rev.**, v. 36, p. 254-266, 2007.
- [8] PETRELLA, A. J.; RASTON, C. L. Calixarenes as platforms for the construction of multimetallic complexes. **J. Organomet. Chem.**, v. 689, p. 4125-4136, 2004.
- [9] IQBAL, K. S. J.; CRAGG, P. J. Transmembrane ion transport by calixarenes and their derivatives. **Dalton Trans.**, n. 1, p. 26-32, 2007.

-
- [10] HENK, H.; REINHOUDT, D. N.; VERBOOM, W. Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations. **Chem. Soc. Rev.**, v. 36, p. 367-377, 2007.
- [11] KOCHERGINSKY, N. M.; YANG, Q.; SEELAM, L. Recent advances in supported liquid membrane technology. **Sep. Purif. Technol.**, v. 53, p. 171-177, 2007.
- [12] KENTISH, S. E.; STEVENS, G. W. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. **Chem. Eng. J.**, v. 84, p. 149-159, 2001.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo o estudo da separação de lantanídeos e actinídeos utilizando-se a técnica de membranas líquido suportadas (MLS).

Como objetivos específicos podem-se citar:

- ➔ A síntese e caracterização dos agentes extratores da família dos macrocíclicos, os calixarenos, que foram utilizados como membranas líquidas suportadas em filmes poliméricos de politetrafluoretileno (PTFE) para recuperar íons Eu(III) e U(VI) de efluentes aquosos.
- ➔ Os estudos de extração com estes macrocíclicos para separação de lantanídeos e actinídeos aqui representados pelos íons Eu(III) e U(VI) de efluentes aquosos.
- ➔ O dimensionamento e a construção da cela para o processo de separação por membranas.
- ➔ A caracterização das membranas líquidas suportadas em filmes poliméricos de politetrafluoretileno (PTFE) para confirmação da formação das plataformas de troca.
- ➔ O estudo da separação de íons Eu(III) e U(VI) de efluentes aquosos usando o processo de extração por membranas líquidas suportadas.
- ➔ Utilização do modelo de Danesi para descrever o comportamento do processo de separação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 QUÍMICA DOS LANTANÍDEOS E ACTINÍDEOS

Os lantanídeos e os actinídeos são duas séries dos elementos de transição interna que têm um número variado de elétrons em seus orbitais **f** (**4f** para os lantanídeos e **5f** para os actinídeos).

3.1.1 QUÍMICA DOS LANTANÍDEOS

Os elementos da série dos lantanídeos (Ln) também são conhecidos como terras-raras. Embora chamados terras-raras, os lantanídeos, na verdade, não são escassos na natureza. Calcula-se que a crosta terrestre seja formada por 0,02% de lantanídeos e 0,00002% de prata, que tem, portanto, ocorrência mil vezes menor que os lantanídeos. O termo “terras raras” foi usado, inicialmente, para descrever qualquer óxido de ocorrência pouco conhecida e até, aproximadamente, 1920, ThO₂ e ZrO₂ eram incluídos como terras-raras. [1].

De acordo com a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a denominação terras raras passou a ser empregada para os elementos e não mais para os seus óxidos. Esta classificação passou a ser mais restrita, sendo dada para elementos que dificilmente se separam. O termo “terras raras” utiliza o símbolo TR que corresponde aos elementos do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71) e

também inclui os elementos ítrio (Y, Z = 39) e escândio (Sc, Z = 21) [1-4].

Os elementos terras raras são constituintes de mais de cem minerais. No entanto, 95% das reservas mundiais estão localizadas na China, EUA, Austrália, Índia, Brasil, países africanos e do Leste Asiático, sendo formadas principalmente por monazita [(TR, Th)PO₄], bastnaesita (CeFCO₃) e xenotima (YPO₄) [1, 2].

3.1.1.1 Propriedades físico-químicas dos lantanídeos

Os metais lantanídeos são eletropositivos e reativos. Reagem com água quente e perdem o brilho quando expostos ao ar, formando assim um filme de óxido. Também reagem facilmente com ácido clorídrico [5-7].

O tamanho dos íons decresce regularmente ao longo da série, que varia de 112 pm no lantânio a 85 pm no lutécio, pois a carga adicional do núcleo é ineficientemente blindada pelos elétrons *f*, ou seja, com o aumento do número atômico e da carga nuclear, a carga efetiva do núcleo sobre os elétrons *f* aumenta, provocando essa diminuição dos raios atômicos e iônicos. Este efeito é denominado contração lantanídica. Como consequência dessa contração, a basicidade decresce ao longo da série e esta diferença é responsável pela separação dos mesmos através de métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos [7].

Entretanto, estudos sobre estruturas eletrônicas e números atômicos possibilitaram a verificação que os elétrons mais externos destes elementos ocupavam o nível 6 e o orbital 4f era preenchido por elétrons. Isso colocou os elementos dispostos em uma série isolada do bloco principal da tabela. Essa série foi colocada na horizontal, pois a homogeneidade dos elementos aparece com o aumento do número atômico [7].

Na TAB. 3.1 são apresentadas as configurações eletrônicas e os principais estados de oxidação dos lantanídeos.

Tabela 3.1: Configurações eletrônicas e principais estados de oxidação dos lantanídeos

ELEMENTO	SÍMBOLO	Z	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DO ÁTOMO	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DO ÍON Ln^{3+}	PRINCIPAIS ESTADOS DE OXIDAÇÃO
Lantânio	La	57	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$	3+
Cério	Ce	58	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	3+ 4+
Praseodímio	Pr	59	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	3+
Neodímio	Nd	60	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	3+
Promécio	Pm	61	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$	3+
Samário	Sm	62	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$	3+
Európio	Eu	63	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	2+ 3+
Gadolínio	Gd	64	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	3+
Térbio	Tb	65	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	3+
Disprósio	Dy	66	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	3+
Hólmio	Ho	67	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	3+
Érbio	Er	68	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	3+
Túlio	Tm	69	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	3+
Ítérbio	Yb	70	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	2+ 3+
Lutécio	Lu	71	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	3+

*Os estados de oxidação mais importantes (geralmente os mais abundantes e mais estáveis) são mostrados em **negrito e itálico**. Outros estados bem caracterizados, mas menos importantes, vêm representados em tipo normal.

A química dos lantanídeos é definida pelos íons Ln^{3+} . Esse estado de oxidação não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso das soluções. Os íons Ln^{2+} (Eu e Yb) e Ln^{4+} (Ce) também ocorrem, mas são sempre menos estáveis que o Ln^{3+} , e são encontrados apenas em solução [1, 2, 6].

O preenchimento eletrônico dos orbitais 4f, com o aumento do número atômico, não é regular, surgindo assim, dois tipos de configurações eletrônicas ($4f^{n-1} 5d^1 6s^1$) e ($4f^n 6s^2$), associadas, principalmente, à estabilidade adicional conferida pelas subcamadas semi-preenchidas ($4f^7$) e preenchida ($4f^{14}$) [5-7].

Nos lantanídeos os orbitais 4f não participam da formação das ligações, pois estão localizados na parte mais interna do átomo e são totalmente blindados pelos elétrons das camadas mais externas, ao contrário dos elementos do bloco *d*, os metais de transição, nos quais os orbitais *d* da penúltima camada têm importante papel no comportamento químico e na formação das ligações. Por isso, os lantanídeos formam poucos compostos de coordenação de alto caráter covalente [5-7].

As transições f-f são responsáveis pelo comportamento magnético e espectral dos íons lantanídeos. Estas transições são proibidas pela regra de Laporte, pois a variação no número quântico secundário é igual a zero. Porém, estas transições podem ser permitidas pela relaxação dessa regra [5-7].

Os efeitos campo ligante/cristalino são insignificantes. Os orbitais 4f são orbitais internos e se situam numa região mais interna do átomo. Assim, estão bem protegidos das influências da vizinhança, tais como a natureza e o número de ligantes que formam os complexos e as vibrações dos ligantes. Portanto, a posição da banda de absorção não varia em função do tipo de ligantes coordenados. As vibrações dos ligantes modificam bastante a energia do campo cristalino. Contudo, o efeito sobre os níveis f é pequeno, provocando o desdobramento dos diferentes estados espectroscópicos em apenas cerca de 100 cm^{-1} . Por isso, as bandas de absorção são geralmente muito finas [5-7].

Transições do nível 4f para o nível 5d também são possíveis. Tais transições dão origem a bandas largas, cujas posições são influenciadas pela natureza dos ligantes. Estas transições são permitidas e são mais intensas que as

transições f–f proibidas. Essas bandas são exibidas na região do ultravioleta [5-7].

Também são possíveis transições de transferência de carga, devido à transferência de um elétron do ligante para o metal. Essa transição é mais provável quando o íon metálico estiver em um estado de oxidação elevado, ou quando o ligante tiver propriedades redutoras. As transições de transferência de carga, geralmente, são responsáveis por cores muito intensas. As bandas são largas e intensas e são encontradas na região do ultravioleta, mas algumas vezes se estendem à região do visível [5-8].

3.1.1.2 Aplicações

As primeiras aplicações industriais das terras raras, em 1800, foram as camisas de lampiões a gás, que melhorou a iluminação artificial. Carl Auer von Welsbach [5, 8] sabendo que muitos óxidos brilhavam fortemente sob aquecimento, tentou encontrar alguns óxidos adequados os quais incandesceriam em contato com a chama. Após examinar várias misturas de óxidos verificou que o melhor resultado era dado pela mistura de 99% de óxido de tório e 1% de óxido de cério [5-8].

Com a fabricação das camisas de lampiões a gás surgiu uma nova indústria química do aproveitamento da monazita, e com a recuperação do tório originou-se um subproduto de material de terras raras: o mischmetal, com composição de 25% de lantânio, 50% de cério, 6% de praseodímio, 15% de neodímio, aproximadamente 3% de ferro e impurezas como silício e chumbo. O mischmetal é uma liga obtida fazendo-se a eletrólise do cloreto da mistura de terras raras a aproximadamente 850 °C [9].

A primeira aplicação do mischmetal foi na produção de pedras para isqueiro, devido à alta quantidade de cério pirofórico. Este material metálico queima rapidamente onde fragmentos removidos da superfície são aquecidos para incendiar o gás inflamável [9].

As propriedades pirofóricas do mischmetal também são exploradas na produção de ligas especiais na indústria metalúrgica onde é adicionado às ligas de magnésio para obter propriedades mecânicas muito melhores, como alto poder de tensão e boa resistência a altas pressões. Essas ligas são utilizadas em

componentes aeronáuticos, em motores de aviões a jato e em componentes de cápsulas espaciais e satélites, operando em temperaturas superiores a 200 °C. Também pequenas quantidades de mischmetal adicionadas ao ferro fundido melhoram a qualidade da liga obtendo-se um ferro de melhor resistência ao choque, maior força e ductibilidade para ser usada na fabricação de tubos de pressão e componentes automobilísticos. No entanto, a maior aplicação do mischmetal é como aditivo para tratamento do aço já que sua adição elimina impurezas de enxofre e oxigênio, por causa da alta afinidade dos lantanídeos por esses elementos. Esse aço é utilizado na fabricação de chapas e em encanamentos para gases e óleos [8, 9].

Na catálise, até os anos 80, uma das maiores aplicações das terras raras era como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo nos processos de craqueamento de frações do petróleo [1,11], no controle da poluição de emissões gasosas automotivas [1, 11, 12].

Na indústria de vidro, o cério é um dos elementos mais utilizados, nos materiais de polimentos de vidro e também na descoloração do mesmo. O lantânio é usado na fabricação de lentes de precisão, devido ao seu elevado índice de refração. Já o neodímio e o praseodímio têm aplicação como filtros especiais para calibração de instrumentos ópticos, fabricação de óculos de proteção para uso em trabalhos de fusão e soldagem, pois absorvem a luz amarela do sódio. E também, o óxido de neodímio adicionado ao vidro é usado em telas de TV com a finalidade de absorver luz perto de 580 nm, bloqueando assim a luz amarela do ambiente que incide de frente no tubo da TV refletindo de volta [1, 2, 8].

Outras aplicações das terras raras que vem crescendo bastante nos últimos anos são:

Na fabricação de ímãs permanentes que são utilizados em motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios-X, imagem de ressonância magnética, separação magnética [1, 2, 13].

Como materiais luminescentes para uso em tubos de televisores coloridos, onde produzem as três cores primárias e também em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas

de computadores, detecção de radiação e LED (diodo emissor de luz), sendo uma das aplicações que mais cresceram nos últimos anos. As aplicações baseadas na luminescência de terras raras têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna [1, 14].

Na produção de lasers de alta potência [9, 10], em sistemas biológicos como sondas espectroscópicas, agentes de contraste em ressonância magnética nuclear [11, 12], em fluoroimunoensaios para diagnóstico clínico já que é um método de baixo custo e apresenta maior especificidade [13, 14].

3.1.2 QUÍMICA DOS ACTINÍDEOS

O grupo de elementos actinídeos (An) é constituído por quatorze elementos (Th – Lr) seguintes ao Ac. O elemento actínio não é considerado um actinídeo, mas em diversos estudos, com propósitos comparativos, este elemento é incluído na série actinídica.

3.1.2.1 Propriedades físico-químicas dos actinídeos

Os metais actinídeos são radioativos e destes somente o actínio (Ac), tório (Th), protactínio (Pa) e o urânio (U) apresentam isótopos naturais. O tório e o urânio apresentam meias-vidas suficientemente longas e são encontrados na natureza. Esses elementos não são raros na crosta terrestre: Th (8,1 ppm) e U (2,3 ppm) são mais abundantes do que a prata (0,07 ppm) e o mercúrio (0,05 ppm) [5, 15].

Os elementos posteriores ao urânio, chamados transurânicos, possuem meias-vidas mais curtas, não sendo encontrados naturalmente. São obtidos por meio de reações nucleares envolvendo o bombardeamento de núcleos atômicos pesados e como produtos residuais em centrais atômicas e explosões nucleares FIG. 3.1 [5, 15].

Figura 3.1: Séries de decaimento radioativo [5, 15]

O urânio é encontrado como minério pechblenda (UO_2) e o tório nas areias monazíticas em até 10%, misturado com os lantanídeos na forma de fosfatos e também no minério torita (ThSiO_4). Associados ao urânio e ao tório encontram-se seus produtos de decaimento que são isótopos radioativos dos elementos actínio (Ac), protactínio (Pa), radônio (Rn), bismuto (Bi), tálio (Tl), chumbo (Pb) e rádio (Ra) [5, 6].

Os metais actinídeos 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: $5f^{n-1} 6d^1 7s^1$ e $5f^n 7s^2$, que estão associadas, principalmente, à estabilidade adicional conferida pelas subcamadas semi-preenchidas ($5f^7$) e preenchida ($5f^{14}$) [5-7].

A distinção entre os elementos actinídeos incluindo-se o actínio, dos outros elementos metálicos, está baseada nas suas configurações eletrônicas, atômica e iônica, no estado fundamental (TAB. 3.2), 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 [5-7, 15].

A série actinídica 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. 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 subcamadas semi-preenchidas e preenchida, respectivamente [5-7].

Tabela 3.2: Configurações eletrônicas e íons actínídeos no estado fundamental

ELEMENTO	SÍMBOLO	Z	An ⁰	An ⁺	An ²⁺	An ³⁺	An ⁴⁺
Actínio	Ac	89	[Rn] 6d 7s ²	[Rn] 7s ²	[Rn] 7s ¹	[Rn] 5f ¹	–
Tório	Th	90	[Rn] 6d ² 7s ²	[Rn] 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ¹	[Rn] 5f ¹	[Rn] 5f ⁰
Protactínio	Pa	91	[Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ² 7s ²	[Rn] 5f ² 6d ¹	[Rn] 5f ²	[Rn] 5f ¹
Urânio	U	92	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ³ 7s ²	[Rn] 5f ³ 6d ¹	[Rn] 5f ³	[Rn] 5f ²
Neptúnio	Np	93	[Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ⁵ 7s ²	[Rn] 5f ⁵	[Rn] 5f ⁴	[Rn] 5f ³
Plutônio	Pu	94	[Rn] 5f ⁶ 7s ²	[Rn] 5f ⁶ 7s ¹	[Rn] 5f ⁶	[Rn] 5f ⁵	[Rn] 5f ⁴
Amerício	Am	95	[Rn] 5f ⁷ 7s ²	[Rn] 5f ⁷ 7s ¹	[Rn] 5f ⁷	[Rn] 5f ⁶	[Rn] 5f ⁵
Cúrio	Cm	96	[Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ⁷ 7s ²	[Rn] 5f ⁸	[Rn] 5f ⁷	[Rn] 5f ⁶
Berquélio	Bk	97	[Rn] 5f ⁹ 7s ²	[Rn] 5f ⁹ 7s ¹	[Rn] 5f ⁹	[Rn] 5f ⁸	[Rn] 5f ⁷
Califórnio	Cf	98	[Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	[Rn] 5f ¹⁰ 7s ¹	[Rn] 5f ¹⁰	[Rn] 5f ⁹	[Rn] 5f ⁸
Einstênio	Es	99	[Rn] 5f ¹¹ 7s ²	[Rn] 5f ¹¹ 7s	[Rn] 5f ¹¹	[Rn] 5f ¹⁰	[Rn] 5f ⁹
Férmio	Fm	100	[Rn] 5f ¹² 7s ²	[Rn] 5f ¹² 7s ²	[Rn] 5f ¹²	[Rn] 5f ¹¹	[Rn] 5f ¹⁰
Mendelévio	Md	101	[Rn] 5f ¹³ 7s ²	[Rn] 5f ¹³ 7s ¹	[Rn] 5f ¹³	[Rn] 5f ¹²	[Rn] 5f ¹¹
Nobélio	No	102	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ¹	[Rn] 5f ¹⁴	[Rn] 5f ¹³	[Rn] 5f ¹²
Laurêncio	Lr	103	[Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ¹	[Rn] 5f ¹⁴	[Rn] 5f ¹³

Os elementos actínídeos apresentam uma faixa grande de estados de oxidação, diferindo dos íons lantanídeos (TAB. 3.3). Os estados de oxidação vão desde o 2+ até o 7+, especialmente para os actínídeos mais leves, conferindo-lhes características de metais de transição e sendo os actínídeos do final da série mais iônicos como os lantanídeos [5-7].

Tabela 3.3: Estados de oxidação para os elementos An

ELEMENTO	ESTADOS DE OXIDAÇÃO					
	2+	3+	4+	5+	6+	7+
Tório		▲	•			
Protactínio		▲	▲	•		
Urânio		▲	▲	▲	•	
Neptúnio		▲	▲	•	▲	▲
Plutônio		▲	•	▲	▲	▲
Amerício	▲	•	▲	▲	▲	
Cúrio		•	▲			
Berquélio		•	▲			
Califórnio	▲	•	▲			
Einstênio	▲	•				
Férmio	▲	•				
Mendelévio	▲	•				
Nobélio	•	▲				
Laurêncio		•				

- estado mais estável
- ▲ outros estados de oxidação

Todos os actínídeos formam o íon no estado de oxidação 3+, como acontece com os lantanídeos. Porém, nem sempre este estado de oxidação é o mais estável. Por exemplo, esse não é o estado de oxidação mais estável dos

quatro primeiros elementos Th, Pa, U e Np, que possuem como estado de oxidação mais estável 4+, 5+, 6+ e 5+, respectivamente. Contudo, o estado de oxidação 3+ é o mais estável no caso dos actínídeos posteriores (Am até Lr com exceção do No, que tem como estado de oxidação mais estável o 2+). E suas propriedades são muito semelhantes às dos lantanídeos [5-7].

Os estados de oxidação elevados para os quatro primeiros actínídeos implicam na participação de todos os elétrons mais externos (incluindo os elétrons f) nas ligações, por isso, estes elementos tendem a ter um caráter mais covalente. No entanto, os elementos nos estados de oxidação inferiores tendem a ter um caráter mais iônico, assim como acontece com os lantanídeos, que devido ao caráter pouco eletronegativo dos íons Ln^{3+} , que associado à natureza contraída dos orbitais 4f leva a uma sobreposição pobre com os orbitais do ligante, tendo como consequência a formação de complexos com alto caráter iônico [5-7].

Este grande número de estados de oxidação confere aos actínídeos 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, é observada ao longo da série uma diminuição no tamanho atômico e iônico e é denominada contração actínídica [6, 15].

Uma previsão sobre os efeitos de contração actínídica da série 6d é difícil, visto que, os elementos trans-actínídeos são sintetizados em quantidades muito pequenas e com meia-vida muito curta.

Nas propriedades magnéticas dos actínídeos não é possível usar o acoplamento LS (acoplamento de Russel-Saunders) porque o efeito campo ligante é influenciado pelos orbitais 5f que estão envolvidos nas ligações. Assim, o efeito campo-ligante é bem maior nos actínídeos do que nos lantanídeos, devido ao envolvimento dos orbitais 5f nas ligações [5, 6, 15].

As transições f-f são responsáveis pelo comportamento magnético e espectral dos actínídeos. Estas transições 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 observados nos espectros dos complexos de actínídeos.

Transições do nível 5f para o nível 6d também são possíveis. Tais transições dão origem a bandas largas, cujas posições são influenciadas pela natureza dos ligantes. Estas transições são permitidas e são mais intensas que as transições f–f proibidas. Essas bandas aparecem na região do ultravioleta. As transições transferência de carga ligante-metal também são possíveis devido à transferência de um elétron do ligante para o metal. Essa transição é mais provável quando o metal estiver em um estado de oxidação elevado, ou quando o ligante tiver propriedades redutoras. Geralmente, essa transição é responsável por cores muito intensas. As bandas largas e intensas são encontradas na região do ultravioleta, porém 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 bromo e o iodo [5, 6, 15].

3.1.2.1.1 Íons actinilos AnO_2^{m+}

A maioria dos complexos dos elementos actinídeos em estados de oxidação maior do que 4+ (isto é, aqueles contendo U, Np, Pu e Am) contém os íons actinilos. As propriedades físico-químicas destes íons têm sido estudadas detalhadamente não só devido a sua importância tecnológica e ambiental no reprocessamento do combustível nuclear e gerenciamento de rejeitos, mas para outras aplicações tecnológicas [5, 6, 15].

Uma das características da estrutura dos complexos de coordenação dos íons actinilos 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 com os nitratos, carbonatos e sulfatos. A geometria de coordenação favorecida pelo íon uranilo tem facilitado o desenvolvimento de uranófilos, que são ligantes específicos para coordenação com este íon [5, 6, 15].

3.2 DISTRIBUIÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A distribuição líquido-líquido é um processo físico-químico onde se obtém a separação de diversos constituintes de uma mistura. Esta separação se dá por transferência de um ou mais solutos 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 imiscíveis. A extração é feita durante a mistura de duas fases por agitação mecânica ou hidrodinâmica [16-19].

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 miscíveis, 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 geralmente expresso pela razão de distribuição (D), isto é, relação entre as atividades, do ponto de vista 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.

Para que um soluto iônico em meio aquoso se torne extraível é necessário neutralizar a sua carga. Isto pode ser feito pela formação de um complexo quelato metálico neutro ou por associação iônica.

Os sistemas de associação iônica envolvem a associação de íons para formar espécies neutras simples ou complexas, as quais podem então ser extraídas. Estes agregados iônicos são de natureza essencialmente eletrostática, em contraste com os compostos formados por ligações covalentes ou covalentes coordenada. Dois tipos básicos podem ser distinguidos. Os metais podem se associar a grupos inorgânicos volumosos de tal modo a formar cátions ou ânions que podem, por sua vez, associarem-se a outros grupos, produzindo espécies neutras extraíveis. Ainda mais, cátions metálicos podem se coordenar com moléculas do solvente e serem extraídos. Este sistema é caracterizado pelo deslocamento da água coordenada das espécies metálicas, por solventes contendo oxigênio na molécula, tais como éteres, cetonas e ésteres [16-19].

A extração de quelatos constitui o sistema mais importante e mais aplicado, devido à disponibilidade de grande número de agentes quelantes possuindo propriedades as mais diversas e úteis, tais como seletividade, especificidade e solubilidade.

Os íons metálicos reagem com os agentes quelantes para formar compostos de coordenação neutros, essencialmente covalentes, que são solúveis em solventes orgânicos e podem ser extraídos da fase aquosa. Uma propriedade das mais importantes dos agentes quelantes é o caráter ácido-base fraco. Pelo ajuste do pH da fase aquosa, é possível controlar a reação de quelação com diferentes íons metálicos, dando origem à uma extração seletiva [16-17].

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 mais amplamente utilizada, e consiste em provocar a distribuição do soluto entre as duas fases imiscíveis, simplesmente agitando estas duas fases até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido. As duas fases são, em seguida, separadas seja por ação da gravidade quando as densidades permitirem, seja por centrifugação, quando as densidades forem próximas entre si. A extração por batelada pode ser usada com bons resultados, quando a razão de distribuição (D) é grande, já que poucas extrações levarão a uma extração quantitativa e pode ser executada em um funil de separação simples. Quando a razão de distribuição (D) é baixa, utilizam-se métodos contínuos de extração, que empregam um fluxo contínuo do solvente imiscível através da solução [16-19].

3.2.1 A lei da distribuição

O tratamento teórico do processo de extração envolve a aplicação da regra das fases de Gibbs e da lei da distribuição de Nernst [16].

A distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis, como qualquer outro equilíbrio heterogêneo, é governada pela regra das fases de Gibbs:

$$F = C - p + 2 \quad (3.1)$$

onde: F é o grau de liberdade; C é o número de componentes e p é o número de fases.

Se considerarmos um único soluto distribuído entre duas fases imiscíveis, p vale 2 e C vale 1. Em uma determinada pressão e temperatura, o número de grau de liberdade vale 1. Assim, se a concentração do soluto em uma fase for fixada, então a concentração do soluto na outra fase também estará fixada.

A constante dada pela razão das concentrações do soluto A entre ambas as fases em equilíbrio é chamada de coeficiente de distribuição, K_d .

$$K_d = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}} \quad (3.2)$$

onde:

$[M]_{\text{org}}$ expressa a concentração molar na fase orgânica e $[M]_{\text{aq}}$ expressa a concentração molar na fase aquosa.

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

$$\mu^0 + RT \ln[M] + RT \ln \gamma = \mu_{\text{org}}^0 + RT \ln[M]_{\text{org}} + RT \ln \gamma_{\text{org}} \quad (3.3)$$

no qual:

μ^0 é o potencial químico de M em uma solução ideal 1 mol/L hipotética;

$[M]$ é a concentração em mol por litro;

γ é o coeficiente de atividade molar.

A partir da equação (3.2), a relação de concentração nas duas fases é dada por:

$$K_d = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]} = \frac{\gamma}{\gamma_{\text{org}}} \times e^{-(\mu_{\text{org}}^0 - \mu^0)/RT} \quad (3.4)$$

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

A constante termodinâmica do equilíbrio da equação 3.2 é expressa utilizando-se a atividade do soluto:

$$K_d^T = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]} \quad (3.5)$$

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

$$K_d^T = \frac{\gamma_{\text{org}}}{\gamma} \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]} = \frac{\gamma_{\text{org}}}{\gamma} \times K_d \quad (3.6)$$

O coeficiente de distribuição será constante se:

- a temperatura for mantida constante;
- os valores de μ^0 forem constantes e,
- a razão dos coeficientes de atividade for constante.

Os coeficientes de atividade podem ser mantidos constantes usando soluções extremamente diluídas ou mediante adição de um eletrólito inerte para manter a força iônica constante.

O coeficiente de distribuição de um composto é aproximadamente igual à razão de suas solubilidades nas fases orgânica e aquosa [16].

3.2.2 Definições das grandezas utilizadas em sistemas de distribuição líquido-líquido

As grandezas razão 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 aduto que se distribui entre as fases).

3.2.2.1 Razão de distribuição ($D_{M^{n+}}$)

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

Define-se, no equilíbrio, razão de distribuição adimensional, $D_{M^{n+}}$ como sendo igual à razão das concentrações analíticas do cátion metálico, sob todas as formas químicas na fase orgânica e na fase aquosa. $D_{M^{n+}}$ depende, por consequência, das condições operatórias da extração e das condições de análise [15-19].

$$D_{M^{n+}} = \frac{\sum [M]_{\text{org,total}}}{\sum [M]_{\text{aq,total}}} \quad (3.7)$$

onde:

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

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

3.2.2.2 Percentagem de extração (%E)

Embora o uso da razão de distribuição ($D_{M^{n+}}$) seja mais aplicada do ponto de vista termodinâmico do equilíbrio, é muito comum expressar a extração em termos de percentagem de extração (%E). Essa quantidade é definida por:

$$\%E = \frac{V_{\text{org}} \times [M]_{\text{org}}}{V_{\text{org}} \times [M]_{\text{org}} + V_{\text{aq}} \times [M]_{\text{aq}}} \times 100 \quad (3.8)$$

na qual:

V_{aq} e V_{org} são os volumes das fases aquosa e orgânica 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:

$$\%E = \frac{V_{org} \times [M]_{org}}{V_{org} \times [M]_{org} + V_{aq} \times [M]_{aq}} \times 100 = \frac{D \times 100}{D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right)} \quad (3.9)$$

3.2.2.3 Constante de extração (K_{ex})

Um íon metálico (M^{n+}) reage com o agente extrator orgânico (HA), dando um quelato neutro $(MA_n)_{org}$, que se distribui entre as duas fases, de acordo com a equação abaixo:

A constante de equilíbrio da reação acima chamada de constante de extração (K_{ex}) é definida pela equação:

$$K = \frac{[MA_n]_{org} \times [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} \times [HA]_{org}^n} \quad (3.11)$$

na qual:

$[MA_n]_{org}$ é a concentração do complexo metálico formado na fase orgânica

$[H^+]_{aq}^n$ é a concentração hidrogeniônica na fase aquosa

$[M^{n+}]_{aq}$ é a concentração do íon metálico na fase aquosa

$[HA]_{org}^n$ é a concentração do agente extrator na fase orgânica

Substituindo a equação 3.6 na equação 3.10 temos:

$$K = D_{M^{n+}} \times \frac{[H^+]_{aq}^n}{[HA]_{org}^n} \quad (3.12)$$

3.2.2.4 Seletividade

O poder de um agente extrator separar dois cátions metálicos, em uma mesma solução, se exprime através da relação de suas respectivas razões de distribuição, D_{M1} e D_{M2} e é definida como seletividade.

$$\alpha_{12} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (3.13)$$

3.2.3 Fatores que influenciam a extração

São vários os parâmetros que influenciam os processos de extração e dentre eles podem-se citar como fundamentais:

3.2.3.1 Influência da acidez na extração

A extração de metais por agentes extratores presentes em concentrações constantes na fase orgânica, em distribuição 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 3.12) sob a forma logarítmica:

$$\log K = \log \left(\frac{D_{M^{n+}} \times [H^+]_{aq}^n}{[HA]_{org}^n} \right) \quad (3.14)$$

onde teremos:

$$\log K = \log D_{M^{n+}} + \left(\frac{[H^+]_{aq}^n}{[HA]_{org}^n} \right) \quad (3.15)$$

A equação também pode ser escrita como:

$$\log K = \log D_{M^{n+}} + n \log [H^+]_{aq} - n \log [HA]_{org} \quad (3.16)$$

isolando $\log D_{M^{n+}}$, a equação fica:

$$\log D_{M^{n+}} = \log K + npH + n \log [HA]_{org} \quad (3.17)$$

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

$$\log D_{M^{n+}} = \log K_1 + npH \quad (3.18)$$

Em decorrência disso tem-se que com a variação do pH, representação gráfica de $\log D_{M^{n+}}$ em função do pH (FIG. 3.2), resultará em uma reta cujo coeficiente angular terá o valor n , que equivale à carga do cátion metálico e também representa o número de H^+ que são liberados relativamente a cada íon metálico que é complexado [16, 17].

Figura 3.2: Gráfico da variação do $\log D_{M^{n+}}$ com pH para determinação estequiométrica da reação

Existe, no entanto, um limite máximo para o valor do pH até o qual é obedecida esta condição de linearidade. Para valores elevados de pH pode

ocorrer a hidrólise do metal que está sendo extraído, levando à formação de hidroxocomplexos. Em consequência deste fato, nesta região onde ocorre o fenômeno de hidrólise, encontra-se um encurvamento da reta.

3.2.3.2 Influência da concentração dos agentes extratores sobre a extração de metais

Pode-se verificar pela equação 3.17 que a razão de distribuição de um metal depende da concentração dos agentes extratores. Quanto mais elevada for a concentração do agente extrator na fase orgânica, tanto maior será o valor da razão de distribuição.

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

$$\log D_M^{n+} = \log K + n \log [HA]_{org} \quad (3.19)$$

Também neste caso, a representação gráfica da variação de $\log D_M^{n+}$ em função da variação do logaritmo da concentração do agente extrator será uma reta (FIG. 3.3), 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 [16, 17].

Figura 3.3: Gráfico da variação do $\log D_M^{n+}$ pelo $\log [HA]$ para determinação estequiométrica da reação

3.2.4 Processo de extração

Neste trabalho foram discutidos apenas os tópicos aqui utilizados como: extração por agentes quelantes, dando ênfase a β -dicetona, 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA), extração por moléculas macrocíclicas como o éter-coroa dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) e os calixarenos e também a extração sinérgica, classificação utilizada neste trabalho de sistemas mistos com β -dicetonas, éteres de coroa e calixarenos.

3.2.4.1 Extração por agentes quelantes

Os agentes quelantes podem ser neutros, básico, ácido e pode conter zero, um ou vários íons hidrogênio dissociáveis, formando ligações de coordenação fortes com os íons metálicos. Embora haja semelhança na reação de extração, ocorrem importantes diferenças entre os vários reagentes orgânicos em sua interação com metais [17, 20].

As extrações de íons metálicos por agentes quelantes podem ocorrer por formação de complexos extraíveis como, por exemplo, as β -dicetonas que atuam como bases de Lewis, isto é, são doadores de elétrons. Estes compostos possuem em sua estrutura átomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, os quais podem coordenar com íons metálicos. Nestes compostos um ou mais prótons são trocados pelo metal a ser extraído.

O mecanismo de extração é representado por:

no qual:

LH é o agente quelante na fase orgânica

$(ML_n)_{org}$ é o complexo formado pelo íon metálico e o agente quelante

3.2.4.1.1 Extração com a β -dicetona HTTA

As β -dicetonas e seus derivados constituem a mais versátil classe de agentes extratores utilizada em distribuição líquido-líquido. Estes reagentes formam complexos de número de coordenação elevado com íons metálicos, por meio de seus dois átomos de oxigênio [20].

A 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA), também conhecida como 1, 1, 1-(trifluoro)-3-(2 tenoil) acetona, foi sintetizada e introduzida como reagente analítico por REID e CALVIN [21], nos anos cinqüenta, para a separação de íons terras raras do rejeito do combustível nuclear. Ela é quimicamente mais estável do que os outros agentes extratores quelantes, apresentando elevadas taxas de extração. Vários grupos de pesquisa estudaram suas propriedades de extração tanto sozinha [22, 23] quanto em combinações com vários agentes sinérgicos [24-31].

A HTTA apresenta-se como um composto cristalino amarelado, de massa molar 222,19 g/mol e ponto de fusão 42,5–43,2 °C. É pouco solúvel em água e largamente solúvel em solventes orgânicos como benzeno, xileno, cicloexano, hexano [17].

O HTTA pode se apresentar nas três formas tautoméricas mostradas na FIG. 3.4, sendo que a abundância de cada espécie é uma função do pH e da natureza do meio. Em soluções aquosas é predominante a forma de hidrato, enquanto que em benzeno, 85% do reagente encontra-se na forma enólica [16]. Em baixas concentrações, apresenta um coeficiente de partição próximo de 40, entre benzeno e solução aquosa ácida [32]. Acima de pH 8, o reagente é completamente convertido à forma enólica [33], porém acima de pH 9 as suas soluções aquosas decompõem-se com formação de ácido trifluoroacético e acetiltiofeno.

Figura 3.4: Formas tautômeras do HTTA

De modo geral, a presença do grupo trifluorometil aumenta a acidez da forma enólica estabilizando-a [21] e, por sua vez permitindo a realização de extrações de muitos metais em baixos valores de pH, fator de grande importância para a viabilização de sistemas de extração com íons metálicos que apresentam tendência à hidrólise. Por exemplo, a constante de dissociação (pKa) da acetilacetona é igual a 8,82, enquanto que o valor de pKa da 2-tenoil-trifluoroacetona (HTTA) é 6,23. Na sua forma enólica, esta β -dicetona forma quelatos metálicos, (FIG. 3.5), facilmente extraíveis em solventes orgânicos [33]. A 2-tenoil-trifluoroacetona é um ligante muito usado para a extração de íons terras raras sendo estes íons mais extraídos pelo HTTA do que pela acetilacetona (HACAC) de soluções aquosas em pH baixo [33].

Figura 3.5: Ionização do HTTA e quelação do íon M^{n+}

A acetilacetona (HACAC) e a benzoiacetona (HBAC) não são bons agentes extratores para íons lantanídeos trivalentes na ausência de agentes sinérgicos [34, 35]. Isto provavelmente se deve ao fato de que β -dicetonatos formam complexos hidratados com íons terras raras, que são muito hidrofílicos para permitir extração em uma fase orgânica apolar. Devido à possibilidade de formar complexos desidratados com os íons terras raras o dipivaloilmetano (HTHD) é um agente extrator melhor que a acetilacetona e a benzoiacetona [36]. O sinérgismo na extração de íons trivalentes de terras raras foi estudado por vários grupos de pesquisa [37-44].

Em 1978, DESREUX *et al.* [45] investigaram a extração sinérgica do Eu^{3+} pelo HTTA usando ^1H -RMN. Outras β -dicetonas também utilizadas para a extração de íons terras raras trivalentes são a hexafluoroacetilacetona, a benzoiotrifluoroacetona e a pivaloiotrifluoroacetona [46-48]. Le *et al.* [47] compararam a extração de íons terras raras pela benzoiotrifluoroacetona e β -dicetona α substituída, 4, 4, 4-trifluoro-3-metil-1-fenil butano-1,3-diona. Os autores encontraram que as terras raras foram extraídas em pH mais baixo com a benzoiotrifluoroacetona do que com a 4, 4, 4-trifluoro-3-metil-1-fenil butano-1,3-diona, devido à alta acidez da anterior. Entretanto, a separação de terras raras

obteve melhores resultados com a 4, 4, 4-trifluoro-3-metil-1-fenil butano-1,3-diona devido o ângulo de ligação desse ligante ser menor.

Outras pesquisas mostraram que a separabilidade dos íons terras raras aumenta pela curta distância entre O—O nos complexos metálicos, isto é, menor ângulo de ligação. [49]. Se a β -dicetona for modificada pela introdução de substituintes em posição aceitável para criar um efeito estérico, as distâncias O—O podem ser controladas e a separação pode ser aumentada. NAKAMURA *et al.* [50] investigou a extração sinérgica das terras raras com a 1-fenil-3-isoheptil-1,3-propanodiona com a 2,2-bipiridina-1,10-fenantrolina e 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina.

As acil-pirazolonas podem ser consideradas como β -dicetonas α substituídas. A 1-fenil-3-metil-4-acil-5-pirazolona (Hpmbp) são versáteis agentes extratores para íons terras raras [51-56].

Os valores de pKa das 4-acil-5-pirazolonas estão entre 2,5 e 4,0 o que tornam estes reagentes mais ácidos do que a 2-tenoil-trifluoroacetona. Muitos autores têm investigado a extração por solventes dos íons terras raras com misturas de acil-pirazolonas e sais de amônio quaternário [57, 58]. UMETANI *et al.* [59] investigou a extração de íons terras raras com diversas 4-acil-3-metil-1-fenil-5-pirazolonas e os resultados obtidos da separabilidade das terras raras foram em termos da distância O—O. Os derivados da bis(4-acil-pirazol-5-ona) são formadas pela junção de duas unidades da 4-acil-pirazol-5-ona por espaçadores de polimetileno de vários tamanhos. A extração por solventes do escândio(III) e do ítrio(III) com esses agentes extratores foi investigada [60].

A 3-fenil-4-benzoil-5-isoxalozona é um agente extrator altamente ácido (pKa = 1,23) e pode ser usada para a extração de íons terras raras [61-65].

Segundo NORO e SEKINE [66] a extração por solventes do Eu^{3+} com benzoiltrifluoroacetona (btfac) em tetracloreto de carbono aumentou com a adição de cátions como, íons tetra-butilamônio. Isso foi atribuído ao fato que o composto tetraquis $[\text{Eu}(\text{btfac})_4]^-$ é extraído como par iônico e que esse par iônico é mais facilmente extraído do que o complexo tris- $[\text{Eu}(\text{btfac})_3]$. Resultados similares foram obtidos para a extração do Pr^{3+} e Nd^{3+} com 2-tenoil-trifluoroacetona [67, 68].

Devido ao caráter lipofílico e também por formarem adutos com ânions, os complexos $[R(\text{fod})_3]$ ($R = \text{Pr}$ e Eu) são usados como transportadores de ânions em membranas líquidas [69] onde as propriedades de transporte mais eficiente encontradas foram para os íons cloretos. RAMKUMAR *et al.* [70] estudaram o transporte de íons cloretos e brometos através de uma membrana de Nafion 117 (membrana de troca catiônica) por complexos $[R(\text{TTA})_3]$ onde $R = \text{Pr}$ e Eu . Os complexos de β -dicetonas foram imobilizadas por precipitação na membrana polimérica.

3.2.4.1.2 Extração com o éter-coroa dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)

Éteres-coroa (FIG. 3.6) são hospedeiros macrocíclicos descobertos por Pedersen em 1967 [71]. Algumas características importantes dos éteres-coroa são o número e o tipo de átomo doador, a dimensão da cavidade do macrocíclico e a pré-organização da molécula hospedeira para coordenação mais efetiva. O chamado “efeito do macrocíclico” é relacionado às duas últimas características.

Figura 3.6: éter de coroa dibenzo-18-crown-6

Éteres-coroa são bem conhecidos e utilizados em separações analíticas pela força e seletividade que se ligam a cátions de metais lantanídeos e actinídeos em processos de distribuição líquido-líquido [72-75] e sistemas utilizando membranas líquidas [26, 76].

O diâmetro da cavidade de éteres-coroas é estimado pelo modelo de Corey-Pauling-Kolton (CPK). Segundo este modelo, um cátion forma um complexo mais estável com um agente extrator cuja cavidade tenha um tamanho próximo ao seu raio iônico. Para o DB18C6 o diâmetro da cavidade está entre 2,6 e 3,2 Å [77].

3.2.4.1.3 Extração por sinergismo

Certas combinações de dois agentes extratores provocam um grande aumento na extração de metais, o que não aconteceria caso fossem utilizados separadamente. Este fenômeno é conhecido por sinergismo, e foi primeiramente descoberto por CUMMINGHAM *et al.* [78], para a extração de praseodímio e neodímio em solução de ácido nítrico, utilizando para isso HTTA e o tri-butilfosfato (TBP), em conjunto.

O sistema de sinergismo tem mostrado bons resultados para a extração de terras raras [24-27, 47-50, 55, 56] e de actínídeos [26, 28, 63, 64].

Os diversos sistemas onde o sinergismo tem sido observado indicam que o mecanismo desse fenômeno não pode ser idêntico em todos os casos, pois o sinergismo é essencialmente uma reação na fase orgânica, devido a isso, encontramos dois fatores fundamentais; o poder do agente extrator muda quando na presença de um outro, ou em termos termodinâmicos, a acidez dos agentes extratores são alteradas e a forma do metal na fase orgânica não é a mesma como no caso do sistema com apenas um agente extrator.

O aumento do sinergismo, entretanto, depende da natureza e das propriedades 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 diluente, 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 e é dada por:

na qual:

M^{n+} é o íon metálico na fase aquosa

$(HTTA)_{org}$ são as moléculas de HTTA na fase orgânica

$(S)_{org}$ são as moléculas do agente extrator que está em conjunto com o HTTA na fase orgânica

$(M(TTA)_n S_x)_{org}$ é o complexo formado entre os agentes extratores e o íon metálico na fase orgânica

$(H^+)_{aq}$ é a concentração hidrogeniônica na fase aquosa

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

$$K_1 = \frac{[M(TTA)_n S_x]_{org} \cdot [H^+]_{aq}^m}{[M^{n+}]_{aq} [HTTA]_{org}^m \cdot [S]_{org}^x} \quad (3.22)$$

A equação 3.23 mostra o equilíbrio para a formação do quelato metálico na qual se tem a constante de equilíbrio:

$$K_2 = \frac{[M(TTA)_m] \times [H^+]^m}{[M^{m+}] \times [HTTA]^m} \quad (3.23)$$

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 3.23):

O sinergismo pode ser medido quantitativamente pela equação do coeficiente de sinergismo (CS) que é dada:

$$CS = \log \frac{D_{(A+B)}}{D_A + D_B} \quad (3.25)$$

na qual:

D_A e D_B são as razões de distribuição do metal nos agentes extratores A e B, respectivamente;

$D_{(A+B)}$ são as razões de distribuição do metal com a mistura dos agentes extratores A e B.

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

3.2.4.1.4 OS CALIXARENOS

Calixarenos (FIG. 3.7) são moléculas macrocíclicas formadas por repetitivas unidades fenólicas (cavidade hidrofóbica) ligadas entre si por pontes metilênicas nas posições *orto* à hidroxila. O termo "*n*" descreve a quantidade de unidades fenólicas que estão no anel e que pode variar de 3 a 20 [79-81].

Figura 3.7: *p*-*t*-butilcalix[4]areno não funcionalizado

A descoberta dos calixarenos data de 1872, quando Adolf von Bayer pesquisava a obtenção de corantes reagindo vários fenóis com uma série de aldeídos. Ao reagir fenol com formaldeído na presença de ácido forte, obteve uma resina escura que ele se recusou a tratar, visto que a análise desse produto requereria técnicas instrumentais que não eram disponíveis naquela época [82].

Já no século vinte, Leo Baekeland repetindo os estudos de Adolf von Bayer descobriu que, usando uma pequena quantidade de base na condensação de fenol e formaldeído poderia ser obtido um material com possibilidades aplicativas, que ele denominou baquelite, onde no processo de cura a massa viscosa é aquecida para produzir um sólido denso e quebradiço [83]. Essa patente, publicada em 1908, estabeleceu a primeira produção em grande escala

do plástico, porém os detalhes estruturais dessa resina ainda não eram conhecidos. Em 1944, para compreender o processo de cura, Zinke e Ziegler estabeleceram que em *p*-alquilfenóis o cruzamento de ligações deveria ser menor, facilitando a investigação. Ao misturar *p*-*tert*-butilfenol, formaldeído e hidróxido de sódio, aquecendo a temperaturas superiores a 200 °C obteve um produto de alto ponto de fusão, insolúvel em solventes orgânicos, cuja estrutura proposta foi a de um tetrâmero cíclico [84].

Entre as décadas de quarenta e cinquenta, ZINKE *et al.* [85] descreveram diversas reações de condensação similares, em meio básico e propuseram estruturas cíclicas para os produtos obtidos. CORNFORTH *et al.* [86] repetiram os experimentos de Zinke e Ziegler e definiram a mistura de produtos da reação como sendo diferentes isômeros de conformação. No entanto, na década de setenta, coube a KAMMERER *et al.* [87] demonstrar, graças à técnica de RMN, que o composto tetrâmero possuía conformação móvel, invalidando por consequência a hipótese de Cornforth *et al.*

O trabalho pioneiro de GUTSCHE *et al.* [88], publicado no início dos anos oitenta, levou a um novo interesse na química dos produtos fenol-formaldeído, na qual ele os chamou de calixarenos.

A denominação calixareno, proposta por ele, provém de sua forma de cone truncado e semelhança estrutural com um vaso grego denominado *calix crater* (FIG. 3.8). O termo *calix* significa em grego cálice ou vaso e *areno* indica a presença de grupos aromáticos.

Figura 3.8: Modelo molecular tridimensional para o tetrâmero cíclico (à esquerda) e um vaso grego (à direita) [79]

Durante anos foram propostas diversas formas para representação dos calixarenos, no entanto, poucas foram aceitas como padrão. As representações mais comuns dos calixarenos conhecidos como calixarenos não funcionalizados podem ser vistas na FIG. 3.9.

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

Figura 3.9: Diagrama das representações do *p-t*-butilcalix[4]areno

A nomenclatura proposta pela IUPAC para os calixarenos resulta em nomes grandes os quais tornam a sua utilização rotineira impraticável, como se pode verificar na molécula de calix[4]areno (tetrâmero cíclico) representado pela FIG. 3.10, cuja nomenclatura IUPAC é 5,11,17,23-tetakis(1,1-dimetil)pentaciclo[19.3.1.1.^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacosa-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26)21,23-dodecano-25,26,27,28-tetraol [89].

Um método menos complicado que facilita a nomenclatura dos calixarenos, mostra a estrutura básica destes ciclo tetrâmeros e simplifica seus

nomes, é o caso do exemplo citado que se torna 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno. Os números são designados para indicar as quatro unidades que se repetem ao longo da molécula [79].

Outro método menos formal para descrever a nomenclatura desta estrutura, é considerar esta unidade básica e chamá-lo de *para-tert*-butilcalix[4]areno ou simplesmente de calix[4]areno. O número entre colchetes posicionado entre *calix* e *areno* indica o número de unidades fenólicas ligados entre si por grupos metilênicos formando a cavidade da molécula. As substituições nos anéis aromáticos são especificadas por prefixos apropriados.

Figura 3.10: Seqüência de numeração para a nomenclatura do *p-t*-butilcalix[4]areno [79]

Outros calixarenos, 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.

3.2.4.1.4.1 Síntese de calixarenos

Por vários anos, têm sido encontrados diversos problemas na preparação dos *p-tert*-butilcalixarenos, principalmente devido ao baixo rendimento da reação de síntese e a difícil reprodutibilidade da mesma. Isto se devia principalmente à

influência da concentração da base utilizada como catalisador e do controle da temperatura de síntese.

Os trabalhos de GUTSCHE [90-92] referentes às sínteses dos *tert*-butilcalix[n]arenos ($n = 4, 6, 8$) levaram a um aumento nas publicações de novas sínteses de derivados de calixarenos.

Os principais métodos de obtenção dos calixarenos são:

1) condensação de fenóis *para*-substituídos com formaldeído, em meio básico, chamado de síntese seqüencial, onde as unidades fenólicas são acrescentadas e ciclizadas [79, 93-95].

2) condensação de fragmentos, em que se sintetiza um produto linear de duas ou três unidades, que é ciclizado com fenóis adequadamente substituído [79, 96, 97].

O método de síntese de calixareno mais utilizado é o da condensação de fenóis *para*-substituídos com formaldeído em meio básico, pois em uma única etapa, se obtém calixarenos com bons rendimentos.

3.2.4.1.4.2 Propriedades físico-químicas dos calixarenos

A estrutura e a síntese dos calixarenos assumem muitos aspectos da química dos fenóis. Os fenóis sofrem reações de substituição aromática eletrofílica rapidamente, sendo esta a chave para a síntese dos calixarenos. O grupo hidroxila dos fenóis e dos calixarenos é também um local para as interações intermoleculares, a propriedade mais importante dos calixarenos. O grupo hidroxila fenólico pode ser utilizado para formar outros grupos funcionais, tais como os éteres, ésteres, otimizando os calixarenos para ligação com íons de metal específico e outros tipos de hóspedes-hospedeiros [98].

3.2.4.1.4.2.1 Solubilidade

Os calixarenos não funcionalizados são insolúveis em água, mesmo em solução básica, e pouco solúveis em solventes orgânicos. Esse é um dos fatores pelos quais alguns calixarenos são tão difíceis de isolar, purificar e mesmo caracterizar.

O recurso que se emprega para melhorar a solubilidade dos calixarenos é a funcionalização destes, isto é, realizar substituições na posição *para* ou do radical *terc*-butil fazendo com que se tenha uma maior diversidade de solventes orgânicos empregado para solubilizá-los; principalmente nos trabalhos de extração com solventes [79].

Essas funcionalizações possibilitam até mesmo a dissolução desses em água, já que os calixarenos não funcionalizados são insolúveis na mesma. O primeiro trabalho de calixarenos funcionalizados, solúveis em água, foi publicado em 1984 por UNGARO *et al.* [99]. Eles funcionalizaram calixarenos contendo quatro grupos carboxílicos na borda inferior do anel, sendo que suas propriedades puderam ser estudadas em solução aquosa. No mesmo ano, SHINKAI *et al.* publicaram a síntese de *p*-sulfonato-calix[6]arenos [94] seguindo a preparação de *p*-sulfonato-calix[4]areno e *p*-sulfonato-calix[8]arenos [100].

Outros derivados de calixarenos aniônicos solúveis em água são os nitro-calixarenos [101, 102], ácido fosfônico-calixarenos [103, 104] e os carboxil-calix[n]arenos [105, 106].

SHINKAI *et al.* [107] também publicaram o primeiro trabalho de calixarenos catiônicos solúveis em água que se ligam fortemente a moléculas hóspedes aniônicas e apresentam atividade mimético-enzimática. Outros calixarenos catiônicos contendo grupos tetra-alquilamônio e aminas primárias foram sintetizados [104, 108, 109]. Também tem sido sintetizados calixarenos neutros solúveis em água com a finalidade de evitar ligação não específica [110] ou repulsão de grupos iônicos em experimentos de complexação como as sulfonamida-calixarenos [111, 112], grupo hidroxila contendo amidas [113], açúcares [114], polioxietileno [115] e resíduos de poliálcoois [116].

3.2.4.1.4.2.2 Ponto de fusão

Os calixarenos diferenciam-se dos seus correspondentes oligômeros lineares, 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 calixarenos, uma vez que as outras propriedades são muito similares entre os calixarenos. Por exemplo, o *p-terc*-butilcalix[4]areno possui ponto de fusão 342-344°C, o *p-terc*-butilcalix[6]areno

380-381°C e o *p-terc*-butilcalix[8]areno a 411-412°C, apesar de seus espectros de RMN serem muito similares [79].

A mudança por substituintes na posição *para* dos calixarenos geralmente, diminui o seu ponto de fusão. Isso tem sido verificado em vários *p-n*-alquilcalix[6]arenos que apresentam ponto de fusão próximos a 110 °C [99]. O mesmo acontece com as substituições no oxigênio dos grupos fenólicos com éteres, ésteres, ácidos ou outras funcionalizações.

3.2.4.1.4.2.3 Características espectrais

Apesar de sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, as propriedades espectrais dos calixarenos tem sido estudadas usando técnicas espectroscópicas como absorção no infravermelho, absorção no UV-Visível e fluorescência, ressonância magnética nuclear, difração de raios-X e espectrometria de massas.

As ligações de hidrogênio nos calixarenos fazem com que o estiramento O–H absorva próximo a 3150 cm⁻¹ para o tetrâmero e 3300 cm⁻¹ para o pentâmero, ficando os outros com valores nesse intervalo enquanto que, em fenóis acíclicos essa absorção é próxima a 3300 cm⁻¹. TOBIASON *et al.* [117] usaram medidas de infravermelho para afirmar que o caráter intramolecular das ligações de hidrogênio é mais forte nos tetrâmeros (3164 cm⁻¹) e mais fraca nos pentâmeros (3303 cm⁻¹).

Nos espectros de absorção UV observa-se um par de absorção máxima próximo a 280 e 288 nm. A relação da intensidade nestes dois comprimentos de onda é função do tamanho do calixareno, sendo 1,30, 0,90 e 0,75 para os *terc*-butil derivados de calix[4]arenos, calix[6]arenos e calix[8]arenos, respectivamente. As absorvidades molares variam de 9,8 a 23,1 L mol⁻¹ cm⁻¹ em 280 nm e 7,7 a 32,0 L mol⁻¹ cm⁻¹ em 288 nm, aumentando à medida que o tamanho do calixareno aumenta.

Os espectros de ressonância magnética nuclear dos calixarenos são relativamente simples devido à simetria de suas moléculas. A região entre 3,5 e 5,0 ppm fornece um padrão muito claro para análise conformacional, devido os hidrogênios dos grupos metilênicos que são afetados na maioria das vezes por variações conformacionais. Na conformação cone (todos os grupos fenólicos

estão voltados para baixo), nenhum hidrogênio se posiciona dentro da cavidade. Isso resulta em um padrão intenso no espectro do calix[4]areno, um par de dubletes, um em aproximadamente 3,2 ppm e outro em 4,9 ppm. Os padrões para outros confômeros são: cone parcial (dois pares de dubletes ou um par de dubletes e um singleto; 1,2-alternado (um singleto e dois dubletes); e 1,3-alternado (um singleto). Um singleto proveniente do hidrogênio ligado ao oxigênio (grupos OH) varia em posição com o tamanho do calixareno, e encontra a seguinte ordem para a desblindagem dos hidrogênios: seus valores, porém não têm correlação com a força da ligação de hidrogênio: *p-terc-butilcalix[6]areno* ($\delta = 10,5$) > *p-terc-butilcalix[4]areno* ($\delta = 10,2$) > *p-terc-butilcalix[8]areno* ($\delta = 9,6$). O menor valor para o *p-terc-butilcalix[8]areno* se deve à flexibilidade do macrocíclico, que desestabiliza o cinturão das ligações de hidrogênio [79, 80, 101].

A técnica de difração de raios-X forneceu resultados conclusivos em relação à estrutura do calixareno. ANDRETI *et al.* [118] publicaram trabalhos referente à cristalografia do calix[6]areno. A espectrometria de massas tem sido utilizada com sucesso para determinar as massas molares dos calixarenos e a espectrometria de fluorescência também tem sido uma ferramenta útil para esclarecer o comportamento de complexação dos calixarenos dentro do microambiente desses complexos [119].

3.2.4.1.4.2.4 Mobilidade conformacional dos calixarenos

Os calixarenos não funcionalizados possuem duas cavidades em forma de cesto: uma de preferência hidrofílica delimitada pelos grupos hidroxilas (borda inferior do anel), também chamada de “lower-rim” e outra de preferência lipofílica delimitada pelos grupamentos *terc*-butílicos em relação à posição *para* dos hidróxidos (borda superior do anel) também conhecida como “upper-rim” (FIG. 3.11).

Figura 3.11: Borda superior e borda inferior dos calixarenos não funcionalizados

A orientação espacial de cada unidade fenólica fornece uma conformação que é uma função das condições de reação, o número de fenóis ligados entre si, seu grau de substituição, e algumas vezes a distância entre os grupos fenólicos [120].

Os confômeros (moléculas que diferem entre si apenas pela rotação em torno das ligações simples), isômeros rotacionais dos calixarenos foram propostos por MEGSON [121] e confirmados por CORNFORTH [86] e provém da possibilidade de rotação dos grupos substituintes por dentro da cavidade. Em solventes orgânicos [122] e no estado sólido [123] a conformação preferida é a “cone” devido às fortes ligações de hidrogênio intramoleculares, que propiciam certa rigidez estrutural. Em solventes onde há a possibilidade de ligações de hidrogênio intermoleculares como acetona, acetonitrila, piridina, etc. observa-se um aumento na mobilidade molecular atribuída ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio intramoleculares.

Nos *p-terc*-butilcalix[4]arenos podem existir quatro confômeros, os quais foram nomeados por GUTSCHE [79] como cone, cone parcial, 1,2-alternado e 1,3-alternado (FIG. 3.12). 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 alternada estão em faces opostas da molécula do calix[4]areno.

Medidas de RMN ^1H dos *p-t*-butil-calix[4]arenos mostram que em solução eles existem preferencialmente na conformação cone, mas formações de outras conformações também são possíveis [104, 105]. 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-alternada ocorre a participação de apenas dois hidrogênios e na conformação 1,3-alternada não há participação dos mesmos.

Figura 3.12: As diferentes conformações dos *p-t*-butil-calix[4]arenos

Para os *para-terc*-butilcalix[6]arenos encontram-se oito combinações possíveis de confôrmeros [103] e para o *para-terc*-butilcalix[8]areno, em solução, são possíveis dezesseis conformações [105].

Medidas de ^1H RMN indicam que o *para-terc*-butilcalix[6]areno é mais flexível do que os *para-terc*-butilcalix[4]areno e *para-terc*-butilcalix[8]areno [104].

3.2.4.1.4.2.5 Funcionalização dos calixarenos

O que torna os calixarenos uma classe de compostos bastante versáteis, é justamente a possibilidade de adicionar grupos funcionais em sua estrutura. Essas modificações permitem o emprego destes principalmente na extração de diversos íons metálicos.

A funcionalização destes compostos apresenta algumas reações típicas de fenóis como eterificação, esterificação, sulfonação, acilação, nitração e acetilação [106, 107]. As funcionalizações são realizadas principalmente nas duas posições estratégicas da estrutura dos calixarenos que são conhecidas como borda superior (upper rim) e borda inferior (lower rim) do anel.

Na borda inferior, os grupamentos hidroxilas constituem centros de ataques de grupos funcionais. Existem inúmeras rotas para a substituição do próton do grupo hidroxila [79, 108]. Uma reação simples de funcionalização dos calix[n]arenos é a alquilação onde se converte o *para-terc*-butilcalix[4]areno em metil, etil, alquil e benzil éteres [98, 109] e também o *para-terc*-butilcalix[6]areno e o *para-terc*-butilcalix[8]areno em metil e benzil éteres [110].

Neste trabalho utilizou-se a funcionalização que forma os aril acetatos, sendo o grupo acetato fixado pelo tratamento do fenol, no calixareno não funcionalizado, com anidrido acético na presença de ácido sulfúrico concentrado [125-128].

Na borda superior (upper rim) o primeiro passo é a remoção do grupo *para-terc*-butil. A reação envolve catálise com um ácido de Lewis como, por exemplo, o AlCl_3 , resultando em altos rendimentos [109].

Uma das rotas mais utilizadas é a rota que leva à *p*-clorometilação, isto é, o tratamento do calix[n]areno não funcionalizado com octilclorometil éter e cloreto de estanho(II) dando o *p*-clorometil calix[n]areno, com alto rendimento [113].

Outros métodos de funcionalização na borda superior são as substituições eletrofílicas diretas [93-95], a acilação de Fridel-Crafts de metil éteres [114], reação de Mannich para a produção de p-alquilaminometilcalix[n]arenos com formaldeído e aminas secundárias [115].

Outra possibilidade de funcionalização dos calix[n]arenos é a funcionalização parcial tanto na borda de baixo como na borda de cima, isto é, a substituição incompleta dos sítios de substituição. Isso se torna possível por meio de reações específicas [79].

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

Há também a possibilidade de funcionalizações junto às pontes metilênicas, transformando-as em grupos acetatos [124].

3.2.4.1.4.2.6 Calixarenos para a extração de lantanídeos e actinídeos

Na mesma linha de agentes extratores para elementos do bloco *f* tem-se os *para-terc*-butilcalix[n]arenos funcionalizados na borda de baixo com grupos acetato, os chamados acetatocalix[n]arenos que se mostram bastante eficientes na extração desses elementos.

Os acetatocalix[n]arenos são comumente utilizados na extração de actinídeos, como o U(VI) [127] e o Th(IV) [128], e também na extração de Co(II) [125] e Pd(II) [126]. As sínteses dos acetatocalix[n]arenos utilizadas neste trabalho foram feitas com base nas reações de acilação de Fridel-Crafts modificada [98].

As reações de acilação de Fridel-Crafts 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 empregadas para a produção destas cetonas.

Na síntese dos acetatocalix[n]arenos a reação dos *para-terc*-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.

Poucos trabalhos relacionados à calixarenos funcionalizados com grupos acetatos para estudos de extração com metais lantanídeos e actinídeos têm sido publicados, embora os calixarenos formem complexos estáveis com elementos *f*.

3.2.4.1.4.2.7 - 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 [129].

Na década de 80 os calix[n]arenos passaram a ter uma importância para a química supramolecular devido à multiplicidade de suas formas, a diversidade de tamanhos de suas cavidades e a sua seletividade na complexação de íons e moléculas neutras. GUTSCHE [79] foi o primeiro a dar atenção ao potencial desses compostos como receptores moleculares. Dentre as várias aplicações dos calixarenos temos: como sensores eletroquímicos, sensores óticos, fase estacionária para cromatografia líquida, eletrodos seletivos de íons, recuperação de urânio, cério e lantanídeos, estabilizadores para polímeros orgânicos, separação de moléculas neutras, controle ambiental, membranas e na medicina para diagnóstico em terapias [130].

3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

3.3.1 Aspectos Gerais

Os processos de separação com membranas (PSM) são considerados uma tecnologia limpa que está cada vez mais sendo utilizada em aplicações industriais, mostrando-se um método alternativo para os processos de separação sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-gás e gás-gás. Todos eles são caracterizados pelo uso de uma membrana para se efetuar a separação.

De maneira geral, uma membrana é uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (FIG. 3.13) [131, 132].

Figura 3.13: Representação esquemática de um PSM

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século. Na realidade, o primeiro registro que se tem notícia, sobre um estudo relativo a fenômenos que ocorrem com membranas, data de 1748 e se deve a um abade francês de nome Nollet. Em sua experiência, Nollet imerge, em água pura, um copo cheio de um destilado de vinho (considerado uma simples mistura de água e etanol), vedado com uma membrana (bexiga) de origem animal. Após certo tempo ele observou que a bexiga se estufou, chegando mesmo a romper, em alguns casos [131].

Esta experiência evidenciou, pela primeira vez, as características de permeabilidade e seletividade de uma membrana. A interpretação deste fenômeno, hoje, é relativamente simples: a diferença de potencial químico da água entre os dois lados da membrana (bexiga animal) determina um fluxo preferencial da água para dentro do copo. Como a bexiga é elástica, no início ela se expande, mantendo a pressão dentro do copo constante e, aproximadamente igual à pressão atmosférica. Numa etapa posterior sua elasticidade já é menor e a pressão no interior do copo começa a aumentar, fazendo com que o potencial químico da água aumente. Caso a membrana resista a esta pressão sem se

romper, o potencial químico da água, no interior do copo, pode se igualar ao potencial químico da água do recipiente externo ao copo, atingindo-se, assim, o equilíbrio termodinâmico. A fundamentação teórica para esta explicação, no entanto, é bem mais recente [131].

Embora os processos de separação com membranas (**PSM**), como diálise e microfiltração, já fossem conhecidos e utilizados, em pequena escala, desde 1930, eles não evoluíram para uma escala industrial mais sólida devido, principalmente, aos baixos fluxos permeados resultantes das elevadas espessuras das membranas disponíveis [131].

Os processos de separação com membranas começaram, realmente, a deixar de ser uma curiosidade científica e de laboratório no final da década de 50. Nesta época os Estados Unidos decidiram investir em projetos de pesquisa que tinham por objetivo principal a dessalinização de águas. Este projeto resultou em pelo menos duas descobertas importantes [131]:

- 1) Em 1953, Reid e Breton relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas nas condições de osmose inversa (**OI**), podiam apresentar retenção salina elevada;

- 2) No início dos anos sessenta, Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram uma técnica para preparo da membrana, mais tarde chamada técnica de inversão de fase por imersão-precipitação, que podia aumentar muito o fluxo permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais. A partir destes fatos, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, pois a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies permeantes representavam alterações que poderiam tornar os processos de separação com membranas, em geral, e não somente a dessalinização de águas, mais competitivos do que os processos de separação tradicionais.

Um grande número de investigações tem ocorrido para entender, controlar e caracterizar a estrutura dessas membranas [131]. Em relação à estrutura da membrana, dois enfoques têm sido adotados. No primeiro, a ênfase principal é alterar as condições de preparo para obter as propriedades adequadas para a pele e substrato, enquanto que no segundo enfoque a pele e o substrato poroso são obtidos em etapas distintas. O procedimento de preparar as membranas em duas etapas foi sugerido nos trabalhos de Cadotte e Francis, em 1966, como uma técnica alternativa ao uso exclusivo da técnica de inversão de fase. Neste

procedimento um filme homogêneo ultrafino ($< 1 \mu\text{m}$) é depositado sobre uma membrana microporosa. Essas membranas, que consistem de dois ou mais filmes laminados, são chamadas compostas. Foi o desenvolvimento dessas membranas compostas que permitiu a exploração comercial de processos com membranas para a separação de misturas gasosas (permeação de gases) e de misturas líquidas (pervaporação) [132].

3.3.2 Algumas vantagens dos processos de separação com membranas

Os processos de separação com membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade como na indústria química, na separação de azeótropos de misturas de solventes orgânicos, na área médica, com a hemodiálise e a dosagem controlada de remédios, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamento de águas industriais e de abastecimento.

Os PSM atingiram o *status* de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia. Algumas dessas vantagens são:

- **Economia de energia:** os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis. Esta é uma das razões pela qual seu desenvolvimento coincide com a crise energética dos anos setenta, devido ao grande aumento do preço do petróleo.

- **Seletividade:** a seletividade é outra característica importante dos PSM. Em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa em processos de separação. No entanto, na maioria dos casos, processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, tem se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa de separação.

- **Separação de compostos termolábeis:** como via de regra, os PSM são operados à temperatura ambiente, podendo ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis. Por este motivo eles têm sido amplamente empregados na indústria farmacêutica e de alimentos e, mais recentemente, como uma alternativa na purificação de produtos ou recuperação de células em biotecnologia.

– **Simplicidade de operação e escalonamento:** ao contrário da maioria dos processos de separação, os PSM apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento ("*scale up*"). Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra.

3.3.3 Tipos de membranas e suas morfologias

A maior parte das membranas comercializadas são produzidas na forma de folhas planas (*flat sheets*) ou cilíndricas (tubulares ou fibra oca). As tubulares apresentam diâmetro maior que 3 mm, enquanto as de fibras ocas, o diâmetro é menor que 3 mm.

Vários são os materiais empregados na fabricação das membranas, tais como: polímeros, cerâmicas, carbono, metais, óxidos metálicos, vidros e soluções líquidas. Além disso, podem ser naturais, sintéticas, neutras ou carregadas. As membranas cerâmicas são de grande importância, pois possuem alta resistência química e térmica, vida útil maior e facilidade de limpeza, porém são bem mais caras que as membranas poliméricas. As membranas líquidas são muito estudadas, porém sua aplicação industrial ainda é muito restrita. Já as membranas poliméricas dominam o mercado, pois possuem uma grande versatilidade, podendo compor uma grande variedade de módulos, além de apresentarem um campo de aplicação muito amplo [131].

Em função das aplicações a que se destinam as membranas podem apresentar diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: **densas** e **porosas**. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. A FIG. 3.14 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

Figura 3.14: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas [131]

As membranas porosas possuem poros de tamanhos variados, dependendo do processo ao qual se destinam. Esses poros, segundo HO e SARKAR [131], podem conter um fluido (líquido ou gás) no seu interior. Quando a membrana é porosa o transporte através da mesma ocorre devido à diferença de tamanhos entre as substâncias e os poros da membrana. O suporte polimérico utilizado neste trabalho foi de politetrafluoretileno (PTFE) com tamanhos de poros variando de 0,45 μm a 5,0 μm .

A membrana densa não possui poros e o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. Além disso, a membrana pode ser líquida, com ou sem uma segunda fase ou até mesmo um gel.

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1 \mu\text{m}$), mais fechada, com poros ou não, chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa, mais aberta, a qual oferece menos resistência à passagem do permeado, mas confere à membrana resistência mecânica. Quando ambas as regiões são

constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta [131].

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas as características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos [131].

3.3.4 Preparação de membranas

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos (polímeros) e os inorgânicos, como metais e cerâmicos. Normalmente as membranas de natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas. No entanto, estas últimas apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes.

O principal objetivo de se produzir membranas é obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros, no caso das membranas porosas. E, solubilizar as espécies a serem transportadas por difusão através de sua espessura, no caso das membranas densas.

As principais técnicas de preparação de membranas porosas poliméricas são:

–**Técnica de inversão de fase:** nesta técnica um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução espalhada formando um filme de espessura uniforme, entre 20 e 200 μm . A grande maioria das membranas

porosas, disponíveis comercialmente, é preparada pela técnica da inversão de fase [131].

–**Precipitação térmica:** uma solução polimérica é preparada a alta temperatura e então resfriada. Durante a redução de temperatura, a solução pode tornar-se instável, iniciando o processo de separação de fases líquido-líquido. Além da transferência de massa entre as fases líquidas, a taxa de resfriamento influencia na morfologia da membrana resultante [131].

–**Precipitação por evaporação de solvente:** nesta técnica se utiliza uma solução polimérica contendo um não-solvente e um solvente volátil. Sendo o solvente mais volátil que o não-solvente, à medida que o solvente for evaporando, a concentração de polímero na solução irá aumentar até que a precipitação ocorra, devido à presença do não-solvente [131].

–**Precipitação pela presença de vapores de não-solvente:** neste caso, um filme de solução polimérica é exposto a vapores de um não-solvente ao polímero. O vapor irá se difundir pela solução, até que a precipitação ocorra, podendo dar origem a uma membrana microporosa isotrópica [131].

–**Precipitação por imersão:** nesta técnica um filme da solução polimérica é imerso em um banho de precipitação contendo o não-solvente. A solução precipitará devido à difusão do solvente para o banho e do não-solvente para a solução. Esta técnica permite uma grande flexibilidade, e, portanto, variação na morfologia das membranas, dependendo da escolha do solvente e do não-solvente para o polímero [131].

–**Sinterização:** consiste na fusão incipiente de materiais na forma de pó, com granulometria controlada, em um molde sob pressão. A porosidade final da membrana e o tamanho médio de poros dependem, entre outros fatores, do material, da granulometria do particulado, da temperatura e tempo de residência nesta temperatura e da pressão aplicada no molde. Essa técnica pode ser utilizada tanto para polímeros, como para metais e cerâmicas. Uma vantagem é a utilização de materiais sem que haja a necessidade de sua solubilização, possibilitando empregar materiais com elevada resistência química e térmica, o que resulta em membranas com propriedades equivalentes [131].

–**Estiramento:** consiste no estiramento de filmes isotrópicos densos de polímeros semicristalinos. Normalmente são empregados filmes extrusados de poli(etileno) ou poli(tetra flúor etileno), sendo o estiramento efetuado

perpendicularmente a direção de extrusão. Este procedimento provoca pequenas fraturas no filme polimérico o que dá origem a poros com tamanho entre 1 e 10 μm [131].

–**Gravação (“*track-etching*”)**: esta técnica consiste em submeter um filme polimérico denso a um bombardeamento de partículas nucleares carregadas, proveniente de um reator nuclear, e posterior tratamento com uma solução cáustica. Na primeira etapa as partículas nucleares atravessam a espessura da filme provocando a quebra nas ligações químicas das cadeias poliméricas (*track*). Quando submetido ao tratamento químico, as regiões do polímero danificadas pela passagem das partículas nucleares são atacadas, preferencialmente, e a erosão provocada dá origem a poros perfeitamente cilíndricos (*etching*) [131].

As membranas densas isotrópicas não apresentam nenhum interesse do ponto de vista comercial, já que são filmes poliméricos de espessura relativamente elevada e, por este motivo, apresentam um fluxo muito baixo. São muito utilizadas em escala laboratorial, na etapa de seleção de polímeros para serem utilizados como pele densa em membranas compostas. A principal técnica de preparo dessas membranas é a evaporação do solvente que consiste na dissolução do polímero em solvente adequado, espalhamento da solução em uma superfície plana e posterior evaporação do solvente, mantendo o sistema em uma atmosfera inerte com relação à solução. Neste caso, o sistema polímero/solvente deve ser miscível em toda faixa de composição para que não ocorra separação de fase durante a evaporação do solvente, o que poderia dar origem a uma membrana porosa. Outras técnicas de preparo também são conhecidas, porém serão somente citadas neste trabalho como: extrusão, laminação e sopro [131].

As membranas densas isotrópicas foram desenvolvidas com o objetivo de contornar o grande inconveniente apresentado pelas membranas densas isotrópicas, que é o baixo fluxo. A principal técnica de preparo dessas membranas é a deposição de um filme denso sobre um suporte microporoso utilizando a técnica “*casting*” que consiste no espalhamento de uma solução diluída, do polímero de interesse, na superfície de uma membrana microporosa, seguida de uma etapa de evaporação controlada do solvente [131].

3.3.5 Força motriz

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais de separação com membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão (ou pressão parcial) e de concentração. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção como pelo mecanismo de difusão.

Em membranas porosas, quando a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Porém, quando a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana o fluxo permeado é de natureza difusiva.

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico e o fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos à superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada.

Os processos de separação com membranas podem ser classificados da seguinte maneira de acordo com a força eletromotriz:

Gradiente de pressão (P) como força motriz:

- Osmose reversa;
- Nanofiltração;
- Ultrafiltração;
- Microfiltração.

Gradiente de potencial elétrico (E) como força motriz:

- Eletrodialise;
- Eletrosorção;

- Eletrofiltração;
- Troca iônica eletroquímica;
- Eletrólise com membrana.

Gradiente de concentração (C) como força motriz:

- Diálise;
- Extração com membrana;
- Membrana líquida suportada (MLS)
- Membrana líquida emulsionada (MLE)
- Pervaporação.

Gradiente de temperatura (T) como força motriz:

- Destilação com membrana;
- Termo-osmose.

–Processos com forças motrizes combinadas:

- Eletro-osmofiltração (**P + E**);
- Concentração eletro-osmótica (**E+ C**);
- Separação gasosa (**P + C**).

A TAB. 3.4 mostra os processos de separação com membranas comerciais e suas principais características.

Tabela 3.4: Principais processos de separação com membranas (PSM)

PROCESSO	TIPO DE MEMBRANA	FORÇA MOTRIZ	MECANISMO DE TRANSPORTE	MATERIAL RETIDO	MATERIAL QUE PERMEIA	APLICAÇÕES
MICROFILTRAÇÃO	Porosa	ΔP (0,5 - 2 atm)	Convectivo	Material em suspensão, bactérias Massa molar > 500.000 (0,01 μm)	Água e sólidos dissolvidos	Tratamento de águas em geral Pré-tratamento para ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa Esterilização de meios (gasosos ou líquidos) Clarificação e desalcoolização de vinhos e cervejas Concentração de células Oxigenação de sangue
ULTRAFILTRAÇÃO	Porosa	ΔP (1 - 7 atm)	Convectivo	Colóides, macromoléculas Massa molar > 5.000	Água (Solvente) Sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento e concentração de proteínas Recuperação de pigmentos Recuperação de óleos
NANOFILTRAÇÃO	Porosa/densa	ΔP (5 - 25 atm)	Convectivo/difusivo	Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2.000	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas Biorreatores a membrana
OSMOSE INVERSA	Densa	ΔP (15 - 80 atm)	Difusivo	Material solúvel ou em suspensão	Água (Solvente)	Dessalinização de águas Concentração de suco de frutas Desmineralização de águas Produção de água ultra pura Concentração de antibióticos

<i>DIÁLISE</i>	Porosa	ΔC	Difusivo	Moléculas de Massa molar > 5.000	Íons e orgânicos de baixo peso molecular	Hemodiálise - Rim Artificial Recuperação de NaOH
<i>ELETRODIÁLISE</i>	Íon seletiva densa	ΔE	Exclusão de Donnan	Macromoléculas e Compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas Purificação de águas
<i>PERMEAÇÃO DE GASES</i>	Porosa e densa	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Difusão de Knudsen (membranas porosas) e solução-difusão (membranas densas)	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio Separação CO ₂ /CH ₄ Fracionamento do Ar
<i>PERVAPORAÇÃO</i>	Densa	ΔP	Solução-difusão	Líquido menos Permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois Eliminação de compostos orgânicos voláteis da água
<i>MEMBRANAS LÍQUIDAS</i>	Líquida imobilizada (em suporte poroso) e líquida em emulsão	ΔC	Diferenças de solubilidade e difusividade Transporte facilitado	Gradiente de potencial químico expresso em termos de diferença de concentração	Material que não possui afinidade pela membrana e/ou pelo agente extrator	Remoção de metais pesados de águas residuárias (Cd, Cu, Zn, Hg) Remoção de fenol de águas de rejeito Recuperação de amônia

3.3.5.1 Modelos de transporte

Os solutos apresentam um movimento efetivo ou fluxo através da membrana, seja por processos “mediados” por carregadores (transporte passivo e ativo) ou processos “não mediados” (difusão simples) [132, 133].

Esses processos podem ser distinguidos por medidas da velocidade do transporte e de que modo ela é influenciada por determinadas condições.

3.3.5.1.1 Transporte não mediado ou difusão simples

É o movimento de moléculas ou íons de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração. O movimento cinético das partículas ocorre através dos poros da membrana. A FIG. 3.15 representa o processo de difusão simples [132].

Figura 3.15: Processo de difusão simples

3.3.5.1.2 Transporte mediado passivo ou difusão facilitada

A difusão de moléculas ou íons ocorre de uma fase de maior concentração para outra de menor, a fim de equilibrar seu gradiente de

concentração graças à ajuda proporcionada pela molécula carregadora específica. Isto é, o carregador facilita a difusão para o outro lado. O processo é espontâneo já que a energia do movimento resulta do gradiente de concentração [133].

Em alguns casos, as moléculas ou íons passam através dos poros das membranas dentro de um carregador (FIG. 3.16a).

Figura 3.16: Representação esquemática do processo de difusão facilitada

Em outros casos, o carregador altera sua forma, permitindo que moléculas e íons passem através dele (FIG. 3.16b). Na FIG. 3.16c o carregador altera sua forma e libera a molécula ou íon para o outro lado da membrana que tem baixa concentração.

3.3.5.1.3 Transporte mediado ativo

No transporte ativo o fluxo de moléculas específicas se dá contra seu gradiente de concentração. O processo só ocorre com uma quantidade de energia adicional obtida por outros processos.

O carregador dissolvido na membrana líquida hidrofóbica facilita o transporte do cátion ou do ânion da fase aquosa chamada de fase fonte ou

solução de alimentação para a fase aquosa chamada de fase receptora ou solução de reversão [134].

Para esses cátions ou ânions a seletividade é controlada pelo conceito do tamanho da cavidade do carregador e raio iônico do cátion ou do ânion a ser transportado.

Em um processo de transporte mediado ativo as seguintes etapas são identificadas:

- 1ª) Reconhecimento do soluto (ligação do soluto ao carregador);
- 2ª) Permeação através da membrana;
- 3ª) Consumo de energia e,
- 4ª) Dissociação do complexo soluto-carregador.

Quando o transporte simultâneo de duas moléculas diferentes ocorre mas, em sentidos opostos, chamamos de contra-transporte. Porém, quando o transporte simultâneo de duas moléculas diferentes ocorre, no mesmo sentido, chamamos de co-transporte [134].

A permeação de espécies metálicas através de uma membrana líquida suportada pode ser descrita como uma combinação simultânea, em um único estágio, de uma operação de extração e sua subsequente operação de reversão, ocorrida em condições de desequilíbrio [134].

O mecanismo de transporte de espécies metálicas através da MLS pode ser descrito da seguinte maneira [134]:

– as espécies metálicas $[M^+]$, após difusão para a interface solução de alimentação/MLS, reagem com o agente extrator. Simultaneamente íons H^+ são liberados para a solução de alimentação (contra-transporte) ou íons X^- acompanham os íons metálicos para o interior da membrana (co-transporte). A razão de distribuição, D_M , entre a fase orgânica absorvida nos poros da membrana e a solução de alimentação das espécies metálicas que permeam a MLS é alta o bastante para favorecer a extração do metal para o interior da membrana.

– Na interface MLS/solução de reversão o complexo metal-agente extrator libera os íons metálicos para a fase aquosa. Íons H^+ substituem os íons metálicos na membrana (contra-transporte) ou os íons X^- são simultaneamente substituídos junto com íons metálicos para a solução de reversão (co-transporte). Neste caso,

a razão de distribuição, D_M , é a mais baixa possível para favorecer a completa retro-extração das espécies metálicas da membrana líquida para a solução de reversão.

Se a espécie química que carrega o metal for um agente extrator ácido, HX, a diferença na razão de distribuição, entre os lados da alimentação e reversão da MLS, é geralmente quantificado por um gradiente de pH. Esse processo é um fenômeno de contra-transporte (FIG. 3.17) e a reação química responsável pelo transporte pode ser representada como:

Figura 3.17: Descrição esquemática do fenômeno de contra-transporte de um cátion monovalente M^+ através de uma MLS. HX representa o carregador impregnado nos poros da membrana.

Se a espécie química que carrega o metal é um agente extrator básico ou neutro, E, a diferença na razão de distribuição entre a alimentação e a reversão é geralmente obtida por um gradiente de concentração de um contra íon (de carga

oposta ao do metal), X^- , que acompanha o cátion metálico na membrana. Neste caso, ocorre o fenômeno de co-transporte (FIG. 3.18) e a reação química responsável pelo transporte pode ser representada como:

onde os gradientes de pH e concentração do contra íon são as grandezas mais utilizadas para monitorar o processo.

Figura 3.18: Descrição esquemática do fenômeno de co-transporte de um cátion monovalente M^+ através de uma MLS. E representa o carregador impregnado nos poros da membrana e X^- um contra-íon.

3.4.6 Membranas Líquidas

Uma membrana líquida é uma fase líquida que separa outras duas em que a membrana é imiscível. Espécies químicas podem permear através da

membrana se possuírem alguma solubilidade nela. Isto pode ocorrer por simples difusão ou por transporte mediado [132-133].

As membranas líquidas começaram a ser desenvolvidas na década de sessenta quando Li *et al.* [135] patenteou o uso de sistemas utilizando membranas líquidas emulsionadas para dessalinização e separação de hidrocarbonetos em escala industrial.

A primeira aplicação de um sistema utilizando membrana líquida suportada em separação analítica foi na década de cinquenta na cromatografia de partição gás-líquido em que um líquido não volátil foi impregnado em um suporte poroso como fase estacionária [136]. Porém, o primeiro trabalho usando membrana líquida suportada foi publicado somente em 1967 por Ward e Robb [137].

As membranas líquidas geralmente são mais seletivas às espécies a serem transportadas. Para aplicações em larga escala, a maioria das pesquisas tem se concentrado no desenvolvimento de membranas líquidas que são seletivas à espécie transportada e mecanicamente estável. Elas podem ser aplicadas para uma variedade de processos, como separação gasosa, remoção de compostos orgânicos, remoção de resíduos tóxicos, reações enzimáticas, recuperação de produtos de fermentação e principalmente na recuperação de íons metálicos. Nos últimos anos, a importância das membranas líquidas tem aumentado devido ao desenvolvimento sucessivo de receptores artificiais.

As membranas líquidas são montadas em várias configurações juntamente com seus suportes e acessórios e o conjunto resultante desta montagem é denominado módulo.

Cinco tipos de membrana líquida e seus módulos têm sido estudados com maior frequência e a FIG. 3.19 mostra estes módulos de forma esquematizada [131, 132]:

- Membrana líquida bulk
- Membrana líquida suportada
- Membrana líquida suportada de fibra oca
- Membrana líquida emulsionada
- Membrana líquida suportada de fibra oca de módulo duplo

a) Membrana líquida de volume

b) Membrana líquida suportada

c) Membrana líquida suportada de fibra oca

d) Membrana líquida emulsionada

e) Membrana líquida suportada de fibra oca de módulo duplo

Figura 3.19: Tipos de membrana líquida sintética

O tamanho reduzido desses sistemas permitem a utilização em diversos campos de pesquisa. Eles são particularmente utilizados para medidas quantitativas da concentração iônica de espécies na área biológica e principalmente na remoção e recuperação de espécies metálicas na área ambiental.

3.4.5.1 Membranas líquidas suportadas (MLS)

A membrana líquida suportada consiste de uma solução orgânica contendo o carregador ou agente extrator dissolvido que é impregnado nos poros de um suporte polimérico hidrofóbico por forças de van der Waals [132-134]. Devido à sua simplicidade e utilização de pouca quantidade de solvente e carregador esse sistema é adequado para estudos mecanísticos.

As membranas líquidas suportadas são de grande interesse na separação e remoção de íons metálicos. Porém, o tempo de vida dessas membranas está limitado devido à lenta dissolução do carregador impregnado na membranas. Esse mecanismo de degradação ainda está sendo investigado por vários pesquisadores sem uma conclusão ainda aceita. Dentre esses mecanismos estão a absorção de água do suporte polimérico pelas fases aquosas, solubilização do carregador nas interfaces das soluções [133].

Vários trabalhos têm sido publicados utilizando a técnica de membranas líquidas suportadas para recuperar e remover íons metálicos de soluções aquosas [138-163].

Na literatura, encontra-se poucos trabalhos de membranas líquidas suportadas utilizando calixarenos como membranas líquidas. KUBOTA *et al.* [164] estudaram o comportamento de permeação de terras raras com ácido carboxílico-calix[4]areno funcionalizado na borda inferior do anel. O fator de separação entre os metais estudados (Ho, Er, Y) são relativamente altos. O novo agente extrator impregnado na membrana líquida foi bastante efetivo na separação do ítrio das terras raras.

3.4.6 Equações que descrevem o transporte

O modelo de transporte em membranas desenvolvido por DANESI [134] descreve quantitativamente o processo quantitativo de permeação seletiva de espécies metálicas através de uma membrana líquida suportada. As várias etapas que caracterizam o transporte de espécies metálicas através da MLS podem ser descritas como:

- as espécies metálicas $[M^+]$, após difusão para a interface solução de alimentação/MLS, reagem com o agente extrator. Simultaneamente íons H^+ são liberados para a solução de alimentação (contra-transporte, carregador ácido) ou íons X^- acompanham os íons metálicos para o interior da membrana (co-transporte, carregador neutro ou básico);
- O complexo metal-carregador difunde-se através da membrana através do seu gradiente de concentração que é negativo;
- Na interface solução de reversão/MLS o complexo metal-carregador libera os íons metálicos para a solução de reversão. Íons H^+ substituem os íons metálicos na membrana (contra-transporte) ou os íons X^- são simultaneamente substituídos junto com íons metálicos para a solução de reversão (co-transporte);
- O carregador regenerado difunde-se para o interior da membrana.

A equação que relaciona o fluxo na membrana, a concentração da solução de alimentação e a área da membrana de acordo com o modelo de DANESI [134] é:

$$J = \frac{dC}{dt} \times \frac{V}{A \cdot \varepsilon} \quad (3.27)$$

Integrando a equação tem-se:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -\frac{A \cdot \varepsilon}{V} \times P \cdot t \quad (3.28)$$

onde:

C_t é a concentração do metal no tempo t

C_0 é a concentração inicial do metal

A é a área da membrana

ε é a porosidade da membrana

V é o volume da solução

P é a permeabilidade da membrana

O fluxo pode ser expresso através da equação:

$$P = \frac{J}{C} \quad (3.29)$$

onde:

P é a permeabilidade da membrana calculada através da equação 3.28;

J é o fluxo na membrana;

C é a concentração inicial da solução

A permeabilidade (P) é um processo que ocorre na interface solução/MLS. Através da magnitude da permeabilidade podemos explicar a velocidade de difusão. Já o fluxo relaciona a difusão de partículas através da MLS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAEZ, R.; CARO, P. A. (Ed.). **Rare earths**. Madrid: Editorial Complutense, 1998.
- [2] ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Cetem/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
- [3] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- [4] LEIGH, G. J. Em **IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations, 1990**; Leigh, G. J. (Ed.); Blackwell Scientific: Oxford, 1990, p. 43.
- [5] COTTON, S. **Lanthanides and actinides**, New York, N.Y.: Oxford, 1991.
- [6] KALTSOYANNIS, N.; SCOTT, P. **The f elements**, Oxford: Oxford, 1999 (Zeneca series sponsor, 76).
- [7] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [8] VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; CARVALHO, L. R. F.; **Folheto – Produção e aplicações das terras-raras**, São Paulo, 1980.
- [9] KILBOURN, B. T. **A lanthanide lanthology**, Molycorp. Inc., New York, White Plains, 1994.
- [10] LANNOU, M. I.; HÉLION, F.; NAMY, J. L. Some uses of mischmetall in organic synthesis, **Tetrahedron**, v. 59, n. 52, p. 10551-10565, 2003.
- [11] TROVARELLI, A.; DE LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catal. Today**, v. 50, n. 2, p. 353-367, 1999.
- [12] BAUGIS, G. L.; BRITO, H. F.; OLIVEIRA, W.; CASTRO, F. R.; FALABELLA S-A, E. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 49, n. 1-3, p. 179-187, 2001.
- [13] ZEZULKA, V.; STRAKA, P.; MUCHA, P. A magnetic filter with permanent magnets on the basis of rare earths. **J. Magn. Mater.**, v. 268, n. 1-2, p. 219-226, 2004.

-
- [14] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 1994.
- [15] KATZ, J. J.; SEABOARG, G. T.; MORSS, L. R. **The chemistry of the actinide elements**. 2. ed., Vol. 1 e 2. New York, N. Y.; Chapman and Hall, 1986.
- [16] RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN G.R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York, N. Y.: Marcel Dekker, 1992.
- [17] SEKINE, T.; HASEGAWA, Y. **Solvent Extraction Chemistry: Fundamental and Applications**. New York, N.Y.: Marcel Dekker, 1977.
- [18] ALEGRET, S.; MASSON, M. R. **Developments in solvent extraction**. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry. England, 1988.
- [19] GIDDINGS, J. C. **Unified separation science**. John Wiley & Sons, 1991.
- [20] MUSIKAS, C.; SCHULZ, W.W. S. Principles and practices of solvent extraction. In: RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. (Ed). **Solvent extraction in nuclear science and technology**. New York, N. Y.; Marcel Dekker, 1992.
- [21] REID, J.C.; CALVIN, M. Some new beta-diketones containing the trifluoromethyl group. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 72, n. 7, p. 2948-2952, 1950.
- [22] POSKANZER, A.M.; FOREMAN, B. M. A summary of TTA extraction coefficients. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 16, n. 3-4, p. 323-336, 1961.
- [23] ALSTAD, J.; AUGUSTSON, L. H.; FARBU, L.; Solvent-extraction of rare-earth metal-ions with thenoyltrifluoroacetone in carbon-tetrachloride. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 36, n. 4, p. 899-903, 1974.
- [24] MEGURO, Y.; ISO, S.; OUGIYANAGI, J.; YOSHIDA, Z. Extraction of uranium(VI) and lanthanide(III) ions into supercritical carbon dioxide fluid containing β -diketone and tributylphosphate. **Anal. Sci.**, v. 17, p. i721-i724, 2001. Supplement
- [25] ATANASSOVA, M.; DUKOV, I. L. Crown ethers as synergistic agents in the solvent extraction of trivalent lanthanoids with thenoyltrifluoroacetone. **Sep. Sci. Technol.**, v. 40, p. 1103-1113, 2005.

- [26] MEGURO, Y.; KITATSUJI, Y.; KIMURA, T.; YOSHIDA, Z. Steric effect of β -diketone in synergistic extraction of actinide(III) and lanthanide(III) with β -diketone + 18-crown-6 ether/1,2-dichloroethane. **J. Alloys Comp.**, v. 271-273, p. 790-793, 1998.
- [27] KITATSUJI, Y.; MEGURO, Y.; YOSHIDA, Z.; YAMAMOTO, T.; NISHIZAWA, K. Synergistic ion-pair extraction of lanthanide(III) with thenoyltrifluoroacetone and crown ether into 1,2-dichloroethane. **Solvent Extr. Ion Exch.**, v. 13, n. 2, p. 289-300, 1995.
- [28] MEGURO, Y.; YOSHIDA, Z. Synergistic ion-pair extraction of Am(III) and Cm(III) by thenoyltrifluoroacetone and crown ether. **Radiochim. Acta**, v. 65, p. 19-22, 1994.
- [29] DUKOV, I. L. Synergic solvent-extraction of some lanthanides with mixtures of thenoyltrifluoroacetone and benzo-15-crown-5. **Monatsh. Chem.**, v. 124, n. 6-7, p. 689-693, 1993.
- [30] DUKOV, I. L.; JORDANOV, V. M. Influence of the ammonium salt anion on the synergistic solvent extraction of lanthanides with mixtures of thenoyltrifluoroacetone and tridecylamine. **Solv. Extr. Ion Exch.**, v. 16, n. 5, p. 1151-1160, 1998.
- [31] DUKOV, I. L.; JORDANOV, V. M. High molecular weight amines as synergistic agents in the solvent extraction of lanthanides with thenoyltrifluoroacetone. **Monatsh. Chem.**, v. 130, n. 7, p. 865-871, 1999.
- [32] MURATA, K.; YOKOYAMA, Y.; IKEDA, S. Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of iron (III) thenoyltrifluoroacetone by propylene carbonate. *Anl. Chem.*, v. 44, n. 4, p. 805-810, 1972.
- [33] DE, A. K.; KHOPKAR, S. M.; CHALMERS, R. A. Solvent extraction of metals. London: Van Nostrand Reinhold, 1970, cap. 2, p. 47-75.
- [34] BROWN, W. B.; STEINBACH, J. F.; WAGNER, W. F. Extraction of the lanthanides with acetylacetone. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 13, n. 1-2, p. 119-124, 1960.
- [35] MOELLER, T.; MARTIN, D.F.; THOMPSON, L.C.; FERRUS, R.; FEISTEL, G.; RANDALL, W. J. Coordination chemistry of yttrium and rare earth metal ions. **Chem. Ver.**, v. 65, n. 1, p. 1-50, 1965.
- [36] SWEET, T.R.; PARLETT, H. W. Solvent extraction of some lanthanides with 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione. **Anal. Chem.**, v. 40, n. 12, p. 1885-1888, 1968.

-
- [37] HEALY, T. V. Synergism in the solvent extraction of di-valent, tri-valent and tetra-valent metal ions .1. synergic effects of different phosphate esters. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 19, n. 3-4, p. 314-327, 1961.
- [38] HEALY, T. V. Synergism in the solvent extraction of di-valent, tri valent and tetra-valent metal ions - synergic effects in so-called inert diluents. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 19, n. 3-4, p. 328-339, 1961.
- [39] YOSHIDA, H. Solvent extraction of metal ions in presence of 2 different chelating agents. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v 39, n. 8, p. 1810-1811, 1966.
- [40] SCRIBNER, W.G.; KOTECKI, A. M. Solvent extraction of metal ions with trifluoroacetylacetone-isobutylamine. **Anal. Chem.**, v. 37, n. 11 p. 1304-1306, 1965.
- [41] SHIGEMATSU, T.; TABUSHI, M.; MATSUI, M.; HONJYO, T. Solvent extraction of europium ions with benzoyltrifluoroacetone synergistic effect of oxygen- and nitrogen-containing solvents. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 39, n. 1, p. 165-169, 1966.
- [42] SHIGEMATSU, T.; TABUSHI, M.; MATSUI, M.; HONJYO, T. Synergistic effect in solvent extraction - correlation of ionic radius of rare earth elements with stability constants of rare earth benzoyltrifluoroacetate adducts with n-hexyl alcohol tbp and topo. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 40, n. 12, p. 2807-2812, 1967.
- [43] SHIGEMATSU, T.; TABUSHI, M.; MATSUI, M.; HONJYO, T. Synergistic effect in solvent extraction. Effect of carboxylic acid on solvent extraction of europium(3) with benzoyltrifluoroacetone. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 42, n. 4, p. 976-980, 1969.
- [44] SHIGEMATSU, T.; HONJYO, T.; TABUSHI, M.; MATSUI, M. Synergistic effect in solvent extraction-effect of oxygen and nitrogen containing organic bases on stability of zinc(ii) and cobalt(ii) beta-diketonate adducts. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 43, n. 3, p. 793-796, 1970.
- [45] DESREUX, J.F.; MASSAUX, J.; DUYCKAERTS, G. Proton nuclear magnetic-resonance study of synergic extraction of paramagnetic rare-earths. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 40, n. 6, p. 1159-1165, 1978.
- [46] NAKAMURA, S.; SUZUKI, N. A new trend in the synergistic extraction of rare-earth(III) complexes with various beta-diketones and 1,10-phenanthroline. **Polyhedron**, v. 5, n. 11, p. 1805-1813, 1986.

- [47] LE, Q. T .H.; UMETANI, S.; SUZUKI, M.; MATSUI, M. alpha-substituted beta-diketones: Effect of the alpha substituent on the complexation and selectivity for lanthanides. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 4, p. 643-647, 1997.
- [48] MATSUBAYASHI, I.; HASEGAWA, Y. Thermodynamic consideration for solvent effects in the synergistic extraction of europium(III) with pivaloyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline. **Anal. Sci.**, v. 17, n. 1, p. 221-223, 2001.
- [49] UMETANI, S.; KAWASE, Y.; LE, Q. T .H.; MATSUI, M. Acylpyrazolone derivatives of high selectivity for lanthanide metal ions: effect of the distance between the two donating oxygens. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 16, p. 2787-2791, 2000.
- [50] NAKAMURA, S.; TAKEI, S.; AKIBA, K. Synergic extraction of lanthanoids by mixtures of LIX 54 (high molecular weight beta-diketone) and bidentate neutral amines. **Anal. Sci.**, v. 18, n. 3, p. 319-323, 2002.
- [51] ROY, A.; NAG, K. Solvent-extraction behavior of rare-earth ions with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone . 2. examination of gadolinium break, tetrad effect, double-double effect and relevance of inclined-w plot. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 40, n. 2, p. 331-334, 1978.
- [52] UMETANI, S.; MATSUI, M.; TOEI, J.; TSUNENOBU, T. Solvent-extraction of europium and barium with 1-aryl-3-methyl-4-aroil-5-pyrazolones. **Anal. Chim. Acta.**, v. 113, n. 2, p. 315-321, 1980.
- [53] SASAYAMA, K.; UMETANI, S.; MATSUI, M. The substituent effect on the synergic extraction of europium and scandium with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-one and tri-n-octylphosphine oxide. **Anal. Chim. Acta.**, v. 149, p. 253-258, 1983.
- [54] UMETANI, S.; FREISER, H. Mixed-ligand chelate extraction of lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4-(trifluoroacetyl)-5-pyrazolone and some phosphine oxide compounds. **Inorg. Chem.**, v. 26, n. 19, p. 3179-3181, 1987.
- [55] MUKAI, H.; UMETANI, S.; MATSUI, M. The synergic extraction of rare earth metals with ortho-substituted 1-phenyl-3-methyl-4-aroil-5-pyrazolones and trioctylphosphine oxide. **Anal. Sci.**, v. 13, p. 145-148, 1997.
- [56] MUKAI, H.; UMETANI, S.; MATSUI, M. Steric effect of ortho substituents of 1-phenyl-3-methyl-4-aroilpyrazol-5-ones on the synergic extraction of

- scandium and lanthanum with tri-n-octylphosphine oxide. **Solvent Extr. Ion Exch.**, v. 21, n. 1, p. 73-90, 2003.
- [57] SASAKI, Y.; FREISER, H., Mixed-ligand chelate extraction of lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolones. **Inorg. Chem.**, v. 22, p. 2289-2292, 1983.
- [58] DUKOV, I. L.; GENOV, L. Synergistic solvent-extraction of lanthanides with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-5-one and aliquat-336, GENOV, L. **Solv. Extr. Ion Exch.** v. 4, n. 5, p. 999-1008, 1986.
- [59] UMETANI, S.; KAWASE, Y.; LE, Q. T. H.; MATSUI, M. Acylpyrazolone derivatives of high selectivity for lanthanide metal ions: effect of the distance between the two donating oxygens. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 16, p. 2787-2791, 2000.
- [60] MIYAZAKI, S.; MUKAI, H.; UMETANI, S.; KIHARA, S.; MATSUI, M. Steric effects of polymethylene chain length on the liquid-liquid extraction of Be(II), Sc(III) and Y(III) with bis(4-acylpyrazol-5-one) derivatives. **Anal. Chim. Acta.** v. 259, n. 1, p. 25-32, 1992.
- [61] JYOTHI, A.; RAO, G. N. Solvent-extraction of metals with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone (Hpbj). **Chem. Src.**, v. 27, n. 3, p. 367-369, 1987.
- [62] JYOTHI, A.; RAO, G. N. Studies in the extraction of metals with 3-phenyl-4-acetyl-5-isoxazolone. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** v. 61, n.12, p. 4497-4499, 1988.
- [63] JYOTHI, A.; RAO, G. N. Studies on extraction of lanthanum(iii), cerium(III), europium(iii), thorium(IV) and uranium(VI) with 3-phenyl-4-acetyl-5-isoxazolone (hpai). **Polyhedron**, v. 8, n. 8, p. 1111-1116, 1989.
- [64] JYOTHI, A.; RAO, G. N. Solvent-extraction behavior of lanthanum(III), cerium(III), europium(III), thorium(IV) and uranium(VI) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone. **Talanta**, v. 37, n. 4, p. 431-433, 1990.
- [65] LE, Q. T. H.; UMETANI, S.; TAKAHARA, H.; MATSUI, M. Liquid-liquid extraction of lanthanides with a highly acidic extractant, 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone, in the presence and absence of tri-n-octylphosphine oxide. **Anal. Chim. Acta.** v. 272, n. 2, p. 293-299, 1993.
- [66] NORO, J.; SEKINE, T. Solvent-extraction of europium(III) with benzoylacetone and benzoyltrifluoroacetone into carbon-tetrachloride in the absence and presence of tetrabutylammonium ions. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** v. 65, n. 7, p. 1910-1914, 1992.

-
- [67] NORO, J.; SEKINE, T. Effect of several quarternary ammoniums on the solvent-extraction of europium(III) 2-thenoyltrifluoroacetate anionic complex into chloroform. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 66, n. 3, p. 804-809, 1993.
- [68] NORO, J. J.; SEKINE, T. Separation factor of lanthanoids by solvent-extraction of their ternary complexes. **J. Alloys Comp.**, v. 192, n. 1-2, p. 132-134, 1993.
- [69] TSUKUBE, H.; UENISHI, J.; SHIBA, H.; YONEMITSU, O. Unique carrier properties of neutral lanthanide complex for inorganic anions. **J. Membr. Sci.**, v. 114, p. 187-191, 1996.
- [70] RAMKUMAR, J.; UNNIKRISHNAN, E. K.; MAITI, B.; MATHUR, P.K. Facilitated transport of halides through Nafion ionomer membrane modified with lanthanide complexes. **J. Membr. Sci.**, v. 141, p. 283-288, 1998.
- [71] PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89, n. 26, p. 7017-7036, 1967.
- [72] AGRAWAL, Y. K.; SHRIVASTAV, P.; MENON, S. K. Solvent extraction, separation of uranium (VI) with crown ether. **Sep. Purif. Technol.**, v. 200, p. 177-183, 2000.
- [73] MOHAPATRA, P. K.; MANCHANDA, V. K. Ion-pair extraction of uranyl ion from aqueous medium using crown ethers. **Talanta**, v. 47, p. 1271-1278, 1998.
- [74] ALY, H. F.; KHALIFA, S. M. Extraction of some lanthanides and actinides by 15-crown-5 and thenoyltrifluoroacetone mixture in chloroform. **Solvent Extr. Ion Exch.**, v. 3, n. 5, p. 623-636, 1985.
- [75] ZAMANI, A-A.; YAFTIAN, M. R. Solvent extraction of thorium, lanthanum and europium ions by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid using 2-nitrobenzo-18-crown-6 as ion size selective masking agent. **Sep. Purif. Technol.**, v. 40, p. 115-121, 2004.
- [76] MOHAPATRA, P. K.; LAKSHMI, D. S.; MOHAN, D.; MANCHANDA, V. K. Selective transport of cesium using a supported liquid membrane containing di-*t*-butyl benzo 18 crown 6 as the carrier. **J. Membr. Sci.**, v. 232, p. 33-139, 2004.

-
- [77] GOKEL, G. W.; LEEVY, W. M.; WEBER, M. E. Crown ethers: Sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models, **Chem. Rev.**, v. 104, p. 2723-2750, 2004.
- [78] CUMMINGHAM *et al.* apud RAMAKRISHNA, V. V.; PATIL, S. K. **Sinergic extraction of actinides structure and bonding**, v. 50, p. 35-90, 1984.
- [79] GUTSCHE, C. D. In **Calixarenes. Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 1989.
- [80] STEWART, D. R.; GUTSCHE, C. D. Isolation, characterization, and conformational characteristics of *p-tert*-butylcalix[9-20]arenes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 121, p.4136-4146, 1999.
- [81] LAZZAROTTO, M.; NACHTIGALL, F. F.; NOME, F. Calix[n]arenes – receptores para reconhecimento molecular. **Quím. Nova**, v. 18, n. 5, p. 444-451, 1995.
- [82] BAYER, A. von, apud GUTSCHE, C. D. In Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [83] BAEKELAND, L. apud GUTSCHE, C. D. In Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [84] ZINKE, A.; ZIEGLER, E. apud GUTSCHE, C. D. In Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [85] ZINKE, A. *et. al.* apud GUTSCHE, C. D. In Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [86] CORNFORTH, J.; HART, P.; NICHOLLS, G.; REES, R.; STOCH, B. apud GUTSCHE, C. D. In Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [87] KAMMERER, H.; HAPPEL, G.; BOHMER, V.; RATHAY, D. apud GUTSCHE, C. D. In Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [88] GUSTCHE, 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, n. 13 p. 3782-3792, 1981.

-
- [89] IUPAC apud GUTSCHE, C. D. In Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [90] GUTSCHE, C. D.; IQBAL, M. *para-tert*-butilcalix[4]arene. **Org. Syn.**, v. 68, p. 234-237, 1990.
- [91] GUTSCHE, C.D.; DHAWAN, B.; LEONIS, M.; STEWART, D. *para-tert*-butilcalix[6]arene. **Org. Syn.**, v. 68, p. 238-242, 1990.
- [92] MUNCH, J. H.; GUSTCHE, C. D. *para-tert*-butilcalix[8]arene. **Org. Syn.**, v. 68, p. 243-246, 1990.
- [93] 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. 921-950, 1987.
- [94] 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.
- [95] GUSTCHE, C. D.; DHAWAN, B.; NO, K. H.; MUTHUKRISHNAN, R. The synthesis, characterization and properties of the calixarenes from *p-tert*-butylphenol. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, p. 3782-3792, 1981.
- [96] HAPPEL, G.; MATHIASCH, B.; KAMMERER, H. Preparation of some cyclo (oligo[(2-hydroxi-1,3-henylene)methylene]-spectroscopic analysis of their pseudorotation. **Makromol. Chem.**, v. 176, n. 11, p. 3317-3334, 1975.
- [97] 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.
- [98] SOLOMONS, T.W. G.; FRYHLE, CRAIG B. **Química Orgânica**, Vol 2, LTC: RJ, 2005.
- [99] 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.
- [100] SHINKAI, S.; ARAKI, K.; TSUBAKI, T.; ARIMURA, T.; MANABE, O. New synthesis of calixarene *para*-sulfonates and *para*-nitrocalixarenes. **J. Chem. Soc., Perkin Trans I**, v. 1, n. 11, p. 2297-2299, 1987.

-
- [101] NO, K.; NOH, Y. The synthesis of *para*-nitrocalix[4]arene. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 7, n. 4, p. 314-316, 1986.
- [102] SHINKAI, S.; MORI, S.; TSUBAKI, T.; SONE, T.; MANABE, O. A new synthesis of *para*-nitrocalix[6]arene. **Tetrahedron**, v. 26, p. 3343-3344, 1985.
- [103] ALMI, M.; ARDUINI, A.S.; 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.
- [104] ARIMURA, T.; NAGASAKI, T.; SHINKAI, S.; MATSUDA, T. Host guest properties of new water-soluble calixarenes derived from *para*-(chloromethyl)calixarenes. **J. Org. Chem.**, v. 54, n. 16, p. 3766-3768, 1989.
- [105] ARDUINI, A.; POCHINI, A.; REVERBERI, S.; HÚNGARO, 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.
- [106] GUTSCHE, C. D.; ALAM, I. Calixarenes .23. The complexation and catalytic properties of water-soluble calixarenes. **Tetrahedron**, v. 44, p. 4689-4694, 1988.
- [107] SHINKAI, S.; SHIRAHAMA, Y.; TSUBAKI, T.; MANABE, O. Cationic water-soluble calixarenes - new host molecules which catalyze basic hydrolysis of a phosphate ester. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. I**, v. 1, n. 10, p. 1859-1860, 1989.
- [108] NIIKURA, K.; ANSLYN, E. Azacalixarene: synthesis, conformational analysis, and recognition behavior toward anions. **J. Chem. Soc., Perkin Trans 2**, v. 2, n. 12, p. 2769-2775, 1999.
- [109] SHINKAI, S. Calixarenes as new functionalized host molecules. **Pure Appl. Chem.**, v. 58, n. 11, p. 1523-1528, 1986.
- [110] STEED, J. W.; JOHNSON, C. P.; BARNES, C. L.; JUNEJA, R. K.; ATWOOD, J. L.; REILLY, S.; HOLLIS, R. L.; SMITH, P. H.; CLARK, D. L. Supramolecular chemistry of *p*-sulfonatocalix[5] arene - a water-soluble, bowl-shaped host with a large molecular cavity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, n. 46, p. 11426-11433, 1995.
- [111] GANSEY, M. H. B. G.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D. N. A systematic study to neutral, water-soluble calix[4]arenes. **Tetrahedron Lett.**, v. 35, n. 38, p. 7127-7130, 1994.

- [112] SHINKAI, S.; KAWABATA, H.; MATSUDA, T.; KAWAGUCHI, H.; MANAGE, O. Synthesis and inclusion properties of neutral water-soluble calixarenes. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** v. 63, n. 4, p. 1272-1274, 1990.
- [113] NEWKOME, G. R.; HU, Y.; SAUNDERS, M. J.; FRONCZEK, F. R. Silvanols - water-soluble calixarenes. **Tetrahedron Lett.**, v. 32, n. 9, p. 1133-1136, 1991.
- [114] MARRA, A.; SCHERRMANN, M. -C.; DONDONI, A.; CASNATI, A.; MINARI, P.; UNGARO, R. Synthesis and receptor properties of calix [4] arene-bisphenol-A copolymers. **Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.**, v. 33, n. 23-24, p. 2479-2481, 1994.
- [115] SHI, Y.; ZHANG, Z. Host-guest interactions in aqueous media with *p*-tert-butylcalix[4]arene bearing polyoxyethylene chains. **J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.**, v. 18, n. 2, p. 137-147, 1994.
- [116] GANSEY, M. H. B. G.; STEEMERS, F. J.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D. N. Synthesis of neutral, water-soluble calix[4]arenes **Synthesis**, n. 6, p. 643-648, 1997.
- [117] KELLER, S. W.; SCHUSTER, G. M.; TOBIASON, F. L. Conformational-analysis of phenolic oligomers using fourier-transform infrared-spectroscopy - the *para*-trans-butyl-calixarenes, **Polym. Mat. Sci. Eng.**, v. 57, p. 906-910, 1987.
- [118] 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. **J. Inclusion Phenom.** v. 5, p. 123-126, 1987.
- [119] CRAM, D. J.; KARBACH, S.; KIM, Y. H.; BACZYNSKYJ, L.; MARTI, K.; SAMPSON, R. M.; KALLEYMEYN, G. W. Host guest complexation .47. carcerands and carcaplexes, the 1st closed molecular container compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 110, n. 8, p. 2554-2560, 1988.
- [120] YAMATO, T.; KUMAMARU, K.; TSUZUKI, H. The metal template effect on O-alkylation of tetrahydroxy[3.1.3.1]metacyclophane with 4-(chloromethyl)pyridine to afford tetrakis-[(4-pyridylmethyl)oxy][3.1.3.1]metacyclophanes and their conformational studies. **Can J. Chem.**, v. 79, n. 10, p. 1422-1430, 2001.
- [121] MEGSON, N. apud GUTSCHE, C. D. In Calixarenes. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.

-
- [122] 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.
- [123] ANDRETTI, G. D.; POCHINI, A.; UNGARO, R. Molecular inclusion in functionalized macrocycles. 6-The crystal and molecular-structures of the calix[4]arene from para-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol and its 1-1 complex with toluene. **J. Chem. Soc., Perkin Trans 2**, v.2, n. 11, p.1733-1779, 1983.
- [124] 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 phyloroglucides. **Helv. Chim. Acta**, v. 65; n. 4, 1221-1228, 1982.
- [125] GUPTA, A.; KHOPKAR, S. M. Solvent extraction separation of cobalt(II) with hexaacetatocalix[6]arene. **Talanta**, v. 42, p. 1493-1496, 1995.
- [126] MATHEW, V. J.; KHOPKAR, S. M. Hexaacetatocalix[6]arene as the novel extractant for palladium. **Talanta**, v. 44, p. 1699-1703, 1997.
- [127] DU, H-F.; ZHANG, A-Y, YANG, Z-X.; ZHOU, Z-M. Solvent extraction of uranium (VI) by p-terc-butylcalix[n]arene acetate. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 241, n. 1, p. 241-243, 1999.
- [128] MALKHEDE, D. D.; DHADKE, P. M.; KHOPKAR, S. M. Liquid-liquid extraction of thorium (IV) with hexaacetato calix[6]arene. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 241, n. 1, p. 179-182, 1999.
- [129] McKERVEY, A.; BOHMEMR, V. **Calixarenes – supramolecular pursuits**. Chem. Britain, p. 724-727, 1992.
- [130] PERRIN, R.; LAMARTINE, R.; PERRIN, M. The potential industrial applications of calixarenes. **Pure Appl. Chem.**, v. 65, n. 7, p. 1549-1559, 1993.
- [131] HO, W. S. W; SIRKAR, K. K. **Membrane Handbook**, New York: N. Y.: Van Nostrand Reinhold, 2000.
- [132] NOBLE, R. D.; WAY, J. D., Ed. **Liquid membranes: theory and applications**. American Chem. Soc., 1987.

-
- [133] ARAKI, T.; TSUKUBE, H. **Liquid membranes: chemical applications**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990.
- [134] DANESI, P. R. Separation of metal species by supported liquid membranes. **Separation Science and Technology**, v. 19, n. 11/12, p. 857-894, 1984-85.
- [135] Li, N. N.; SOMERSET, N. J. apud ARAKI, T.; TSUKUBE, H. **Liquid membranes: chemical applications**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990.
- [136] JAMES, A. T.; MARTIN, A. J. P. apud ARAKI, T.; TSUKUBE, H. **Liquid membranes: chemical applications**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990.
- [137] WARD, W. J.; ROBB, W. L. Carbon dioxide-oxygen separation: facilitated transport of carbon dioxide across a liquid film. *Science*, v. 156, n. 3781, p. 1481-1484, 1967.
- [138] GAIKWAD, A. G. Synergetic transport of europium through a contained supported liquid membrane using trioctylamine and tributyl phosphate as carriers. **Talanta**, v. 63, p. 917-926, 2004.
- [139] JUANG, R-S.; LEE, S-H. Analysis of the transport rates of europium (III) across an organosphosphinic acid supported liquid membrane. **J. Membr. Sci.**, v. 110, p. 13-23, 1996.
- [140] BOERRIGTER, H.; TOMASBERGER, T.; BOOIJ, A. S.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D. N.; JONG, F. de. Mechanistic study of trivalent europium transport through supported liquid membranes (SLMs) and a novel immobilized phase solvent extraction (IPSE) system. **J. Membr. Sci.**, v. 165, p. 273-291, 2000.
- [141] MA, M.; HE, D.; WANG, Q.; XIE, Q. Kinetics of europium(III) transport through a liquid membrane containing HEH(EHP) in kerosene. **Talanta**, v. 55, p. 1109-1117, 2001.
- [142] LEE, C-J.; YANG, B-R. Extraction of trivalent europium via a supported liquid membrana containing PC-88a as a mobile carrier. **Chem. Eng. J.**, v. 57, p. 253-260, 1995.
- [143] GARCIA-VALLS, R.; MUÑOZ, M.; VALIENTE, M. Selective separation of lanthanides by supported liquid membranas containing Cyanex 925 as a carrier. **Anal. Chim. Acta**, v. 387, p. 77-84, 1999.

- [144] BHATTACHARYYA, A.; MOHAPATRA, P. K.; MANCHANDA, V. K. Separation of trivalent actinides and lanthanides using a flat sheet supported liquid membrane containing Cyanex-301 as the carrier. **Sep. Purif. Technol.**, v. 50, n. 2, p. 278-281, 2006.
- [145] AMBE, S.; ABE, D.; OZAKI, T.; AMBE, F. Multitracer studies on the permeation of rare earth elements through a supported liquid membrane containing 2-ethylhexyl phosphonic acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA). **Radiochim. Acta**, v. 91, p. 217-221, 2003.
- [146] CHITRA, K. R.; GAIKWAD, A. G.; SURENDER, G. D.; DAMODARAN, A. D. Studies on ion transport of some rare earth elements through solvating extractants immobilized on supported liquid membrane. **J. Membr. Sci.**, v. 125, p. 257-268, 1997.
- [147] ZHU, C. Y.; IZATT, R. M. Macrocyclic-mediated separation of Eu^{2+} from trivalent lanthanide cations in a modified thin-sheet-supported liquid membrane system. **J. Membr. Sci.**, v. 50, p. 319-324, 1990.
- [148] ANSARI, S. A.; MOHAPATRA, P. K.; PRABHU, D. R.; MANCHANDA, V. K. Transport of americium(III) through a supported liquid membrane containing N, N, N', N'-tetraoctyl-3-oxapentane diamide (TODGA) in *n*-dodecane as the carrier. **J. Membr. Sci.**, v. 282, n. 1-2, p. 133-141, 2006.
- [149] KULKARNI, P. S.; MUKHOPADHYAY, S.; BELLARY, M. P.; GHOSH, S. K. Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using liquid emulsion membrane process. **Hydrometallurgy**, v. 64, p. 49-58, 2002.
- [150] SPORTSMAN, K. S.; BLUHM, E. A.; ABNEY, K. D. Removal of actinides from acidic solution via carrier-mediated facilitated transport across mesoporous substrates with nanoengineered surfaces: thiol self-assembled monolayers with D(tBu)Phid(iBu) CMPO ligands. **Sep. Sci. Technol.**, v. 40, p. 709-723, 2005.
- [151] SHAILESH, S.; PATHAK, P. N.; MOHAPATRA, P. K.; MANCHANDA, V. K. Transport studies of uranium across a supported liquid membrane containing N, N-di(2-ethylhexyl) isobutyramide (D2EHIBA) as the carrier. **J. Membr. Sci.**, v. 272, p. 143-151, 2006.
- [152] VEERARAGHAVAN, R.; MOHAPATRA, P. K.; MANCHANDA, V. K. Extraction of americium from nitric acid medium using 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and tri-*n*-octylphosphine oxide. **Sep. Sci. Technol.**, v. 34, n. 1, p. 123-137, 1999.

- [153] KULKARNI, P. S. Recovery of uranium (VI) from acidic wastes using tri-n-octylphosphine oxide and sodium carbonate based liquid membranes. **Chem. Eng. J.**, v. 92, p. 209-214, 2003.
- [154] MOHAPATRA, P. K.; LAKSHMI, D. S.; MOHAN, D.; MANCHANDA, V. K. Selective transport of cesium using a supported liquid membrane containing di-*t*-butyl benzo 18 crown 6 as the carrier. **J. Membr. Sci.**, v. 232, p. 33-139, 2004.
- [155] HUANG, T-C.; HUANG, C-T. The mechanism of transport of uranyl nitrate across a solid supported liquid membrane using tributyl phosphate as mobile carrier. **J. Membr. Sci.**, v. 29, p. 295-308, 1986.
- [156] MOHAPATRA, P. K.; LAKSHMI, D. S.; MOHAN, D.; MANCHANDA, V. K. Uranium pertraction across a PTFE flatsheet membrana containing Aliquat 336 as the carrier. **Sep. Purif. Technol.**, v. 51, n. 1, p. 24-30, 2006.
- [157] URA, P.; PRAKORN, R.; WEERAWAT, P.; MILAN, H. Feasibility study on the separation of uranium and thorium by a hollow fiber supported liquid membrane and mass transfer modeling. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 12, n. 5, p. 673-681, 2006.
- [158] KEDARI, C. S.; PANDIT, S. S.; MISRA, S. K.; RAMANUJAM, A. Mass transfer mechanism of the carrier-facilitated transport of uranium(VI) across 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester immobilized liquid membranes. **Hidrometallurgy**, v. 62, p. 47-56, 2001.
- [159] YANG, L.; ZHANG, Z.; GUO, Y.; GAO, X.; TAKEUCHI, H. Uranium(VI) extraction by liquid surfactant membrane with N-alkylcaprolactams as a carrier. **Sep. Purif. Technol.**, v. 47, p. 88-94, 2005.
- [160] GUPTA, S. K.; RATHORE, N. S.; SONAWANE, J. V.; PABBY, A. K.; VENUGOPALAN, A. K.; CHANGRANI, R. D.; DEY, P. K. Application of hollow fiber contactor in nondispersive solvent extraction of Pu (IV) by TBP. **Sep. Sci. Technol.**, v. 40, p. 1911-1926, 2005.
- [161] CHAUDRY, M. A.; -ISLAM, N-UL.; -REHMAN, N-UR. Transport of U(VI) ions in high concentrations across coupled transport TBP-kerosene oil supported liquid membranes. **J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.**, v. 185, n. 2, p. 387-399, 1994.
- [162] CHAUDRY, M. A.; -ISLAM, N-UL.; -REHMAN, N-UR.; YASIN, Z. Nitrate ion transport across TBP-kerosene oil supported liquid membranes coupled with uranyl ions. **J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.**, v. 189, n. 2, p. 207-218, 1995.

-
- [163] CHAUDRY, M. A.; -ISLAM, N-UL.; MOHAMMAD D. Uranium(VI) transport through tri-*n*-butylphosphate kerosene oil liquid membrane supported in polypropylene film. **J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.**, v. 109, n. 1, p. 11-22, 1987.
- [164] KUBOTA, F.; KAKOI, T.; GOTO, M.; FURUSAKI, S.; NAKASHIO, F.; HANO, T. Permeation behavior of rare earth metals with a claix[4]arene carboxyl derivative in a hollow-fiber membrane. **J. Membr. Sci.**, v. 165, p. 149-158, 2000.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Solventes

As substâncias utilizadas neste trabalho foram empregadas sem purificação prévia. Na TAB. 4.1 encontra-se a relação dos reagentes e solventes usados nos experimentos.

Tabela 4.1: Solventes e reagentes usados nos experimentos

REAGENTES E SOLVENTES	PROCEDÊNCIA
– <i>p</i> - <i>terc</i> -butilcalix[n]arenos (n = 4, 6 e 8), > 95%	Aldrich
–anidrido acético, p. a.	Merck
–ácido sulfúrico, p. a.	Merck
–metanol, p. a.	Merck
–clorofórmio, p.a.	Merck
–clorofórmio, grau espectroscópico	Tedia
–tolueno, p.a.	Merck
–hidróxido de sódio, p.a.	Merck
–ácido nítrico 70%, p.a.	Merck
–ácido acético, p.a.	Merck
–acetato de sódio, p.a.	Merck
–vermelho de alizarina S, p.a.	Aldrich
–arsenazo(III), p.a.	Merck
–fenolftaleína, p.a.	Merck
–etanol, p.a.	Aldrich
–óxido de európio (III), 99,99%	Merck
–nitrato de uranilo hexa-hidratado, 99%	Merck

A parte experimental deste trabalho está dividida em três etapas. A primeira etapa descreve a síntese e caracterização dos agentes extratores estudados. Na segunda etapa desenvolveu-se um estudo das propriedades de extração de Eu(III) e U(VI) com estes materiais e na terceira parte o estudo do transporte de Eu(III) e de U(VI) utilizando a técnica de membranas líquido suportadas (MLS).

4.2 Síntese e Caracterização dos *n*-acetatocalix[n]arenos ($n = 4, 6$ e 8)

4.2.1 Síntese dos *n*-acetatocalix[n]arenos ($n = 4, 6$ e 8)

Os *n*-acetatocalix[n]arenos foram obtidos via reação de acetilação de acordo com o método descrito na literatura [1, 2] e esquematizado na (FIG. 4.1).

Figura 4.1: Mecanismo da reação de acetilação

Foram pesados cerca de 2 g dos *para-terc*-butilcalix[n]arenos ($n = 4, 6$ e 8) e colocados em um balão de 3 bocas com 50 mL de anidrido acético.

Adicionou-se à mistura 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado, que teve como função doar prótons, para que a reação se processasse mais rapidamente. O sistema foi montado sendo que na boca central do balão foi encaixado um condensador de 4 bolas, na segunda boca um termômetro e na outra uma tampa. A mistura foi agitada e aquecida em banho de óleo de silicone, sob refluxo, à temperatura de 140 °C durante 2 horas (FIG. 4.2). Após o refluxo a solução resultante foi evaporada e seguiu-se para etapas posteriores de purificação (FIG. 4.3).

Figura 4.2: Montagem do sistema para funcionalização dos *para-terc*-butilcalix[n]arenos ($n = 4, 6$ e 8)

4.2.1.1 Purificação dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos (*n* = 4, 6 e 8)

A purificação dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos (*n* = 4, 6 e 8) foi obtida dissolvendo-se o produto bruto em 10 mL de uma mistura de solventes clorofórmio/metanol 1:1 (v/v), seguindo-se uma filtração da solução obtida. Evaporou-se então, o filtrado até a cristalização dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos. Estes foram posteriormente lavados com água bidestilada e secos ao ar seguindo-se o seu armazenamento em dessecador, a fim de manter o material obtido com baixo teor de umidade (FIG. 4.3).

Figura 4.3: Fluxograma de síntese e purificação dos *n*-acetatocalix[n]arenos

4.2.2 Caracterização dos *n*-acetatocalix[n]arenos (n = 4, 6 e 8)

4.2.2.1 Análise elementar de carbono e hidrogênio

As análises de CHN permitiram determinar as percentagens de carbono e hidrogênio nos compostos e foram feitas no laboratório de microanálise do Instituto de Química da USP em um microanalisador CHN da PERKIN ELMER, modelo 2400.

4.2.2.2 Espectroscopia vibracional de absorção molecular na região do infravermelho

Os espectros foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , em dispersão de nujol utilizando-se janelas de CsI em um espectrofotômetro da marca BOMEN, modelo MB-102.

4.2.2.3 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Visível

Os espectros na região do UV-Visível foram obtidos em clorofórmio (5×10^{-3} mol/L) e monitorados na região de comprimento de onda entre 200-800 nm utilizando o espectrofotômetro da SHIMADZU, modelo Multispec 1501.

4.2.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons

Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons, ^1H RMN, foram obtidos utilizando-se soluções dos *n*-acetatocalix[n]arenos em clorofórmio deuterado no aparelho de Ressonância Magnética Nuclear BRUKER, modelo AC200.

4.2.2.5 Análise Termogravimétrica

As curvas TG foram obtidas utilizando uma termobalança da METTLER-TOLEDO, modelo 851 na faixa de 30 a 700 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera

dinâmica de oxigênio com vazão de 50 mL/min, massas das amostras de 2 a 13 mg em cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.2.6 Testes de solubilidade

Os testes de solubilidade foram feitos, à temperatura ambiente, com os *p-terc*-butilcalix[n]arenos e os *n*-acetatocalix[n]arenos ($n = 4, 6$ e 8) em água bidestilada, dimetilformamida, tolueno, clorofórmio e 1,2-diclorobenzeno cujas características físico-químicas encontram-se na TAB. 4.2.

Tabela 4.2: Características físico-químicas dos solventes utilizados nos testes de solubilidade [3]

SOLVENTES	DENSIDADE (G/CM ³) (20 °C)	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (%)	CONSTANTE DIELÉTRICA (DEBYE)	VISCOSIDADE (25 °C)
Tolueno (M = 92,1 g/mol)	0,867	insolúvel	2,38	0,587 cP
Clorofórmio (M = 119,4 g/mol)	1,489	insolúvel	4,90	0,563 cP
1,2-diclorobenzeno (M = 147 g/mol)	1,306	insolúvel	9,90	1,305 cP
Dimetilformamida (M = 73,09 g/mol)	0,950	solúvel	36,7	0,82 cP
Água bidestilada (M = 18 g/mol)	1,000	100%	78,4	1 cP

4.3 Estudos de distribuição líquido-líquido do Eu(III) e U(VI)

4.3.1 Soluções

4.3.1.1 Solução estoque de Eu(III)

A solução de Eu(III) foi preparada a partir da dissolução de 1,1780 g de óxido de európio(III) em quantidade adequada de ácido nítrico 6 mol/L, a fim de

que se obtivesse uma solução final com pH 3. A essa solução foi adicionada pequena quantidade de água bidestilada e levada a aquecimento até a solução tornar-se límpida. Após atingir temperatura ambiente a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e completou-se o seu volume para 1 L. A concentração final da solução foi de $6,7 \times 10^{-3}$ mol/L.

As soluções (fase aquosa) de trabalho nas concentrações e pH desejados foram obtidas pela diluição da solução estoque ajustando-se o pH com ácido nítrico concentrado ou 0,1 mol/L e hidróxido de sódio 2 mol/L ou 0,1 mol/L, dependendo do pH desejado.

4.3.1.2 Solução estoque de U(VI)

A solução de U(VI) foi preparada a partir da dissolução de 2,1323 g de nitrato de uranilo hexa-hidratado em pequena quantidade de água bidestilada e quantidade adequada de ácido nítrico 6 mol/L, a fim de que se obtivesse uma solução final com pH 3. Essa solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e completou-se o seu volume com água destilada para 1 L. A concentração final da solução foi de $4,2 \times 10^{-3}$ mol/L.

As soluções (fase aquosa) de trabalho nas concentrações e pH desejados foram obtidas pela diluição da solução estoque ajustando-se o pH com ácido nítrico concentrado ou 0,1 mol/L, e hidróxido de sódio 2 mol/L ou 0,1 mol/L, dependendo do pH desejado.

4.3.1.3 Soluções orgânicas contendo os agentes extratores

As fases orgânicas estudadas foram preparadas por dissolução dos agentes extratores, nas concentrações desejadas, em tolueno, clorofórmio, tolueno/isoparafina e clorofórmio/isoparafina. Os agentes extratores utilizados na fase orgânica foram os *p-terc*-butilcalix[n]arenos, *n*-acetatocalix[n]arenos ($n = 4, 6$ e 8), 2-tenoil-trifluoroacetona (HTTA) e o dibenzo-18-crown-6 (DB18C6).

4.3.2 Sistemas de extração utilizados para Eu(III) e U(VI)

Foram empregados os seguintes sistemas de extração:

- 5mM *p-terc*-butilcalix[4]areno em tolueno
- 5mM *p-terc*-butilcalix[4]areno em tolueno /isoparafina
- 5mM *p-terc*-butiltetraacetatocalix[4]areno em tolueno
- 5mM *p-terc*-butiltetraacetatocalix[4]areno em tolueno /isoparafina
- 5mM *p-terc*-butilcalix[6]areno em tolueno
- 5mM *p-terc*-butilcalix[6]areno em tolueno /isoparafina
- 5mM *p-terc*-butilhexaacetatocalix[6]areno em tolueno
- 5mM *p-terc*-butilhexaacetatocalix[6]areno em tolueno /isoparafina
- 5mM de éter coroa dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) em tolueno
- 5mM de éter coroa dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) em tolueno/isoparafina
- 5mM *p-terc*-butilcalix[4]areno em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butiltetraacetatocalix[4]areno em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butilcalix[6]areno em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butilhexaacetatocalix[6]areno em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butilcalix[8]areno em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butiloctaacetatocalix[8]areno em clorofórmio
- 5mM 2-tenoil-trifluoroacetona (HTTA) em clorofórmio
- 5mM de éter coroa dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butilcalix[4]areno/HTTA em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butiltetraacetatocalix[4]areno/HTTA em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butilcalix[6]areno/HTTA em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butilhexaacetatocalix[6]areno/HTTA em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butilcalix[8]areno/HTTA em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butiloctaacetatocalix[8]areno/HTTA em clorofórmio
- 5mM *p-terc*-butilcalix[4]areno/DB18C6 em clorofórmio

Os experimentos de extração utilizando os sistemas acima mencionados foram feitos em batelada utilizando frascos de vidro de 15 mL com relação de volume das fases aquosa e orgânica na proporção 2:1 (a/o).

A fase orgânica foi colocada em contato com as soluções de Eu(III) e de U(VI) (fases aquosas) na proporção acima mencionada em agitador mecânico (550 rpm) durante cinco minutos. Após o contato os sistemas foram deixados em repouso até que houvesse separação das fases e, em seguida, retiraram-se

alíquotas, em triplicata, da fase aquosa para análise da concentração de Eu(III) e de U(VI), por espectrofotometria UV-Vis utilizando os métodos vermelho de alizarina S [4] e arsenazo(III) [5], respectivamente. As concentrações de Eu(III) e U(VI) na fase orgânica foram calculadas por diferença de concentração da solução de alimentação e da fase aquosa após atingir equilíbrio.

Nos estudos de extração do Eu(III) e U(VI) foram avaliados os seguintes parâmetros:

- A influência do pH na extração do Eu(III) e do U(VI);
- A influência do tempo de contato para obtenção do equilíbrio;
- A influência dos diluentes tolueno e clorofórmio e tolueno/isoparafina e clorofórmio/isoparafina;
- A influência da concentração dos íons Eu(III) e U(VI) na fase aquosa;
- Estudos sinérgicos dos calixarenos com a β -dicetona (HTTA)

4.3.3 Método vermelho de alizarina S para determinação de Eu(III)

O 1,2-diidroxiantraquinona-3-sulfonato de sódio, também denominado de vermelho de alizarina S, carmina alizarina ou alizarina S, pertence ao grupo dos corantes hidroxiantraquinonas e é comercialmente disponível sob a forma de pó cristalino monossódico de coloração amarelo-alaranjado facilmente solúvel em água e etanol resultando em uma solução de cor alaranjada, mas insolúvel em alguns solventes orgânicos, principalmente éter. Apresenta pK_{a2} (β -OH) = 5,39 e pK_{a3} (α -OH) = 10,72 a 25 °C. A solução aquosa mostra uma absorção máxima a 420 nm (pH < 3,5) ou a 515 nm (pH > 3,5) [6].

As alizarinas, corantes caracterizados pela presença de substituintes ligados à estrutura central de uma antraquinona (FIG. 4.4) constituem uma classe de compostos orgânicos que tem despertado um crescente interesse da comunidade científica. Dentre os inúmeros trabalhos existentes na literatura utilizando as alizarinas, destacam-se as pesquisas nas áreas da química ambiental [7-11] e analítica [12, 13]. As propriedades complexantes têm sido as responsáveis pela larga aplicabilidade destas espécies na determinação de metais, associadas às diversas técnicas analíticas, tais como, espectrofotometria [7-11], polarografia [14], voltametria [15] e fluorimetria [16].

Os corantes hidroxiantraquinônicos possuem um grupo hidroxila nas posições 1 e 2, têm grupamento atômico similar ao encontrado na forma enólica de 1,3 dicetonas e, conseqüentemente, são capazes de formar quelatos com metais e ácidos. O grupamento sulfônico não funciona como parte da estrutura reativa da molécula, mas somente serve para aumentar a solubilidade do composto. O oxigênio é o responsável pela atividade complexante, conforme mostra a fórmula estrutural do composto.

Ele é utilizado na determinação de lantanídeos, com os quais desenvolve um complexo avermelhado. É empregado em solução aquosa a 0,1%, abrangendo um intervalo de concentração de 10 a 120 μg de Ln^{3+} /10 mL, restringindo-se para o ítrio de 8 a 80 μg Y/10 mL. Os demais reagentes necessários para o desenvolvimento do método são: fenolftaleína (225 mg/L), ácido nítrico 0,01 mol/L, hidróxido de sódio 0,2 mol/L e solução tampão ácido acético/acetato de sódio 2 mol/L (pH $\approx$ 4,7).

Figura 4.4: Estrutura química da molécula vermelho de alizarina S

O método de determinação de terras raras utilizando vermelho de alizarina foi desenvolvido, em 1954, por RINEHART [4].

4.3.3.1 Soluções

4.3.3.1.1 Solução vermelho de alizarina S

A solução de vermelho de alizarina S a 0,1% foi preparada dissolvendo-se 0,1 g do reagente cromóforo em 100 mL de água bidestilada.

4.3.3.1.2 Solução de fenolftaleína

A solução de fenolftaleína 0,02% foi preparada dissolvendo-se 0,0225 g da fenolftaleína em 100 mL de água bidestilada.

4.3.3.1.3 Solução de hidróxido de sódio

A solução de hidróxido de sódio 0,2 mol/L foi preparada dissolvendo-se 0,8 g da base em 100 mL de água bidestilada.

4.3.3.1.4 Solução de ácido nítrico

A solução de ácido nítrico 0,01 mol/L foi preparada diluindo-se 0,3 mL do ácido nítrico a 70% em 500 mL de água bidestilada.

4.3.3.1.5 Solução tampão ácido acético/acetato de sódio

A solução de ácido acético 2 mol/L foi preparada diluindo-se 11,43 mL ($d = 1,05 \text{ g/cm}^3$) do ácido em 100 mL de água bidestilada.

A solução de acetato de sódio 2 mol/L foi preparada dissolvendo-se 27,216 g do sal em 100 mL de água bidestilada.

As duas soluções foram misturadas em proporções iguais obtendo-se uma solução tampão de pH 4,7.

4.3.3.2 Procedimento analítico

A solução preparada para a curva de calibração do európio foi obtida pela diluição da solução padrão estoque (item 4.4.1.1) obtendo-se uma solução de concentração final $7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ em pH 3.

Pipetaram-se, em triplicata, diferentes alíquotas da solução anteriormente preparada, dentro do intervalo de concentração de 10 a 120 μg de Eu(III) em balões volumétricos de 10 mL.

Adicionou-se 1 gota de fenolftaleína, em seguida gotejou-se hidróxido de sódio 0,2 mol/L até que a solução apresentasse coloração rosa. Posteriormente adicionou-se ácido nítrico 0,01 mol/L até a solução ficar incolor.

Em seguida adicionou-se 0,5 mL de solução tampão ácido acético/acetato de sódio com pH 4,7.

Após solução tamponada adicionou-se 2 mL de vermelho de alizarina S a 0,1% e completou-se o volume do balão volumétrico com água bidestilada.

As leituras das amostras foram efetuadas em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico em comprimento de onda de 530 nm, selecionado anteriormente pelo espectro de absorção da solução com concentração intermediária da curva de calibração.

4.3.4 Determinação de U(VI) pelo método do arsenazo(III)

O urânio apresenta grande sensibilidade com reagentes orgânicos intensamente coloridos, cuja coloração observada é devido às modificações intramoleculares provocadas pelos reagentes orgânicos tais como os azocorantes contendo o radical arsênico [17].

O ácido 1,8 diidroxinaftaleno-3,6 dissulfônico-2,7 bis(azo-2)-fenilarsênico), mais conhecido como arsenazo (III) (FIG. 4.5) é um pó cristalino de coloração vermelho escuro, 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 trivalente como Sr^{2+} , UO_2^{2+} , ZrO^{2+} e La^{3+} . No entanto, com cátions tetravalentes como, por exemplo, Th(IV), Zr(IV), Hf(IV) e U(IV), a relação pode ser de 1:1 ou 1:2 dependendo das condições do meio, como pH e concentração [5, 17].

A reação do arsenazo(III) ocorre tanto com o U(VI) quanto com o U(IV). A principal vantagem da reação arsenazo (III)-U(IV) está no aumento considerável 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.

Figura 4.5: Estrutura química da molécula de arsenazo(III)

4.3.4.1 Soluções

4.3.4.1.1 Solução de arsenazo(III)

A solução de arsenazo(III) a 0,06% foi preparada pela dissolução de 0,12 g de arsenazo dissolvido em 200 mL de água bidestilada.

4.3.4.1.2 Solução de ácido nítrico

A solução de ácido nítrico 0,56 mol/L foi preparada diluindo-se 3,58 mL do ácido nítrico a 70% em 100 mL de água bidestilada.

4.3.4.2 Procedimento analítico

A curva de calibração do U(VI) foi feita utilizando uma solução 6×10^{-4} mol/L, em pH aproximadamente 3, obtida pela diluição da solução padrão estoque (item 4.4.1.2).

Pipetaram-se, em triplicata, diferentes alíquotas da solução padrão, dentro do intervalo de concentração de 1 a 60 μg de U(VI), em balões volumétricos de 10 mL.

Adicionou-se ácido nítrico 0,56 mol/L suficiente para se obter um pH final na faixa de 1 a 1,5.

Em seguida, adicionou-se 3 mL da solução de arsenazo(III) 0,06% homogeneizando o sistema e completando-se o volume do balão com água bidestilada.

As leituras das amostras foram feitas em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico em comprimento de onda de 652 nm, selecionado

anteriormente pelo espectro de absorção da solução com concentração intermediária da curva de calibração.

4.4 Estudos de transporte utilizando as membranas líquidas suportadas (MLS)

4.4.1 A membrana

Os suportes utilizados para as membranas líquidas (fases orgânicas) nos experimentos, foram membranas comerciais de politetrafluoretileno (PTFE) microporosas fabricadas pela SARTORIUS, Alemanha. O PTFE oferece uma boa combinação de propriedades químicas, térmicas e de antiaderência. O PTFE é quimicamente inerte. Somente metais alcalinos fundidos e o flúor (trifluoreto de cloro ou difluoreto de oxigênio) podem alterar sua estrutura físico-química. Tem alta resistência à temperatura, resiste a 260 °C em trabalho contínuo, e por períodos limitados suporta até 360 °C com conseqüentes perdas de propriedades mecânicas. Isso significa que as membranas de PTFE não liberam fragmentos ou produtos da degradação no meio circunvizinho.

Esse suporte tem alta porosidade, espessura fina e é hidrofóbico. Foram utilizados suportes com 47 mm de diâmetro e três tamanhos de poros diferentes (0,45, 1,2 e 5 μm). A espessura e a porosidade das membranas foram determinadas conforme item 4.5.3.1.

4.4.1.1 Preparação das membranas líquido suportadas para o transporte dos íons Eu(III) e U(VI)

O suporte para a fase orgânica foram as membranas microporosas de PTFE com tamanhos de poros 0,45, 1,2 e 5 μm . A membrana líquida (fase orgânica contendo o agente extrator) foi preparada dissolvendo-se o agente extrator, na concentração desejada, nos solventes estudados (tolueno, clorofórmio e tolueno/isoparafina). Os suportes poliméricos foram colocados em placas de petri contendo a membrana líquida, ficando imersos por 24 horas. Após esse período o suporte polimérico foi retirado da solução com uma pinça e aguardaram-se alguns minutos para que o excesso de solvente evaporasse, e

estes então foram colocados na cela para os estudos de transporte conforme item 4.4.2 (FIG. 4.6).

Figura 4.6: Impregnação das membranas líquidas nos suportes poliméricos

4.4.2 A cela

Os experimentos foram feitos em uma cela de acrílico transparente contendo dois compartimentos que são separados pelo suporte polimérico contendo a membrana líquida e fechados por rosqueamento e pressão com anéis de vedação de borracha e politetrafluoretileno (teflon). No compartimento da solução de reversão (parte inferior) é encaixado o anel de teflon, depois o suporte polimérico impregnado com a membrana líquida (MLS), logo após vem um anel de borracha para vedação (O-ring) encaixado sobre o suporte polimérico, e por último um anel de teflon para que não danifique o anel de borracha ao rosquear o compartimento da solução de alimentação (parte superior) (FIG. 4.7a).

Figura 4.7a: Esquema da montagem da cela para os experimentos de transporte

Na FIG. 4.7b tem-se o esquema da cela montada para os estudos de transporte.

Figura 4.7b: Esquema da cela montada

4.4.3 O módulo de transporte

A FIG. 4.8 representa esquematicamente o módulo utilizado. O módulo é constituído basicamente pelos seguintes equipamentos: (1) uma cela de acrílico; (2) e (3) bombas dosadoras peristálticas com dois canais com faixa de vazão de 0,5 mL/min a 100 mL/min; (4) tanque para a solução de alimentação; (5) tanque para a solução de reversão e, (6) e (7) placas agitadoras. As mangueiras utilizadas no módulo foram de silicone com 300 mm de comprimento e diâmetro interno de 1,2 mm.

Para os tanques de alimentação e reversão foram utilizados béqueres de capacidade para 150 mL.

Figura 4.8: Representação esquemática do sistema de transporte

O módulo é operado da seguinte maneira:

A solução de alimentação (4) contendo 100 mL do íon Eu(III) ou U(VI) é bombeada continuamente através de uma bomba peristáltica (2) para a cela de acrílico contendo a MLS (1), lado direito, e recirculando novamente para a solução de alimentação. Simultaneamente 100 mL da solução de reversão (5) também é bombeada continuamente através da bomba peristáltica (3) para a cela de acrílico contendo a MLS (1), lado esquerdo, e recirculando novamente para a solução de reversão. As vazões de ambas as soluções foram variadas de acordo com cada experimento e todos eles foram conduzidos por um período de 24 horas.

A FIG. 4.9 apresenta uma fotografia do sistema de transporte utilizado quando em operação.

Cela montada

Figura 4.9: Fotografia do módulo utilizado nos experimentos utilizando as MLS

4.4.4 Caracterização das membranas de PTFE e das membranas líquidas suportadas (MLS)

4.4.4.1 Espessura e porosidade das membranas

As espessuras das membranas foram medidas com um micropaquímetro. Essas medidas foram feitas em cinco regiões diferentes da membrana obtendo-se um valor médio para elas.

As porosidades das membranas foram determinadas medindo-se o volume de dodecano que as membranas absorveram em seus poros, de acordo com a metodologia descrita por ZHANG *et al.* [18].

4.4.4.2 Análise Termogravimétrica

Foram feitas análises termogravimétricas (TG) das membranas de PTFE e das membranas líquidas suportadas para se obter o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar no suporte polimérico a fim de poder estabelecer a faixa de temperatura na qual o material adquire composição química definida ou a temperatura onde se inicia o processo de decomposição. As curvas TG foram obtidas utilizando uma termobalança da METTLER-TOLEDO, modelo 851 na faixa de 30 a 700 °C, sob atmosfera dinâmica de oxigênio com vazão de 50 mL/min, massas das amostras de 2 a 13 mg em cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10 °C/min.

4.4.4.3 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

Os espectros absorção molecular na região do infravermelho das membranas impregnadas com os calixarenos foram registrados na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1} em um espectrofotômetro com transformada de Fourier NICOLET 520 FT-IR, equipado com ATR de germânio. Entre uma amostra e outra o cristal foi limpo e seco com papel absorvente. Os sinais obtidos foram expressos como absorbância.

4.4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise de microscopia eletrônica de varredura as membranas foram fixadas sobre um suporte metálico adequado e recobertas com grafite pela técnica de *sputtering*. Esta técnica consiste em recobrir uma amostra, carregada positivamente em uma câmara de alto vácuo, através de elétrons ejetados. Por uma diferença de potencial aplicada, os elétrons aceleram para o eletrodo positivo, colidindo com uma molécula de gás, liberando íons e elétrons livres. Os íons positivos são então acelerados para o alvo, negativamente carregado, recobrando assim a amostra. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS XL-30 do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP.

4.4.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para as análises de microscopia de força atômica uma pequena área das membranas (0,8 cm x 0,8 cm) foi fixada sobre um suporte metálico. As membranas com e sem impregnação dos agentes extratores foram analisadas, no modo contato, em um microscópio NANOSCOPE E da Veeco (digital) do Laboratório de Sistemas Integráveis da Engenharia Elétrica da Escola Politécnica-USP.

4.4.4.6 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) das membranas impregnadas com os calixarenos foram registrados à temperatura ambiente (~298 K) no intervalo espectral de 250 a 720 nm utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal). As análises foram feitas no laboratório de elementos *f* do Instituto de Química da USP.

4.5 Experimentos utilizando as membranas líquido suportadas

Os experimentos de transporte utilizando as membranas líquido suportadas foram feitos no módulo apresentado na FIG.4.9 do item 4.4.3 utilizando soluções de Eu(III) e U(VI) como soluções de alimentação e, como solução de reversão utilizou-se solução de ácido nítrico.

As soluções contendo os agentes extratores para serem utilizados como membranas líquidas nos suportes poliméricos e as membranas líquido suportadas foram preparadas conforme item 4.3.1.3 e 4.4.1.1, respectivamente.

A concentração de Eu(III) e U(VI) nas soluções de alimentação e reversão foram quantificadas a cada 60 minutos por análise espectrofotométrica, utilizando os métodos vermelho de alizarina S e do arsenazo(III), respectivamente, já descritos anteriormente nos procedimentos analíticos 4.3.3.2 e 4.3.4.2.

4.5.1 Soluções de alimentação contendo íons Eu(III) e U(VI)

As soluções de alimentação contendo Eu(III) e U(VI) nas concentrações e pH desejados foram obtidas pela diluição das soluções estoque ajustando-se o pH com ácido nítrico concentrado ou 0,1 mol/L, e hidróxido de sódio 2 mol/L ou 0,1 mol/L, dependendo do pH desejado.

4.5.2 Soluções dos agentes extratores para compor as membranas líquidas

As soluções contendo os agentes extratores para composição das membranas líquidas foram preparadas por diluição das soluções preparadas no item 4.3.1.3 nas concentrações desejadas, em tolueno, clorofórmio e tolueno/isoparafina e clorofórmio/isoparafina e utilizadas para impregnação dos suportes poliméricos conforme item 4.4.1.1. O volume utilizado para compor as membranas líquidas foram 5 mL.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GUPTA, A.; KHOPKAR, S. M. Solvent extraction separation of cobalt(II) with hexaacetatocalix[6]arene. **Talanta**, v. 42, p. 1493-1496, 1995.
- [2] MATHEW, V. J.; KHOPKAR, S. M. Hexaacetatocalix[6]arene as the novel extractant for palladium. **Talanta**, v. 44, p. 1699-1703, 1997.
- [3] MARCUS, Y. Principles of solubility and solutions. In: RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN G. R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York, N. Y.: Marcel Dekker, 1992. p. 21-69.
- [4] RINEHART, R. W. Spectrophotometric determination of some rare earths and yttrium with alizarin red S. **Anal. Chem.**, v. 26, p. 1820, 1954.
- [5] YAMAURA, M.; WADA, L.Y.; RIBEIRO, F.C. Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III, em meio nítrico. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, 6th, Aug. 11-16, 2002, Rio de Janeiro, RJ. **Proceedings...** Rio de Janeiro: ABEN, 2002.
- [6] UENO, K.; IMAMURA, T.; CHENG, K. L. **Handbook of organic analytical reagents**. 2 Ed. Boca Raton: Flórida: CRC Press, 1992.
- [7] KUMAGAI, H.; TAJIMA, I.; SAKAI, T.; INOUE, Y.; Evaluation of a complexation solid-phase extraction method for eliminating interferences caused by metal ions in the determination of fluoride ion in water. **Anal. Sci.**, v. 11, n. 6, p. 995-997, 1995.
- [8] QUENTEL, F.; ELLEOUET, C.; MADEC, C.; Electrochemical determination of low levels of residual chlorine dioxide in tap water, **Anal. Chim. Acta**, v. 295, n. 1-2, p. 85-91, 1994.
- [9] BASAVAIAH, K.; SRILATHA, SWAMY, J. M.. Spectrophotometric determination of ceterizine hydrochloride with Alizarin Red S. **Talanta**, v. 50, n. 4, p. 887-892, 1999.
- [10] AKHTAR, P.; DEVEREAUX, H. A.; DOWNARD, A. J.; O'SULLIVAN, B.; POWELL, K. J. Portable fractionation device and screen-printed electrode for measurement of reactive aluminium in environmental samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 381, n. 1, v. 49-59, 1999.

-
- [11] ALKAN, M.; KHARUN, M.; CHMILENKO, F. Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly(sulfonylpiperidinylmethylene hydroxide. **Talanta**, v. 59, n. 3, p. 605-611, 2003.
- [12] Kakade, S. M.; Shinde, V. M.; Extractive separation of group IVB elements: Analysis of alloy samples. **Talanta**, v. 42, n. 4, p. 635-639, 1995.
- [13] Campana, A. M. G.; Barrero, F.A.; Ceba, M. R. Sensitive spectrofluorimetric method for the determination of ethylenediaminetetraacetic acid and its salts in foods with zirconium ions and Alizarin Red S in a micellar medium, **Anal. Chim. Acta**, v. 329, n. 3, p. 319-325, 1996.
- [14] NAWAR, N.; EL ASKALANY, A. M.; EL DEFRAWY, M. M. Atomic-absorption spectrometry and polarographic-determination of the copper(I)/copper(II) ratio in borate glass. **Analyst**, v. 120, n. 10, p. 2505-2507, 1995.
- [15] ZHANG, J.; LI, J-N.; DENG, P-H. Adsorption voltammetry of the scandium-alizarin red S complex onto a carbon paste electrode. **Talanta**, v. 54, n. 4, p. 561-566, 2001.
- [16] RAMA, M. J. R.; MEDINA, A. R.; DÍAZ, A. M. A flow-injection renewable surface sensor for the fluorimetric determination of vanadium(V) with Alizarin Red S. **Talanta**, v. 66, n. 5, p. 1333-1339, 2005.
- [17] MARCZENKO, Z. **Separation and spectrophotometric determination of elements**. Chichester: New York, Halsted, 1986.
- [18] ZHANG, B.; GOZZELINO, G.; BALDI, G. Membrane liquid loss of supported liquid membrane based on *n*-decanol. **Colloids and Surfaces, A: physicochemical and engineering aspects**, v. 193, p. 61-70, 2001.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e purificação dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos

Os *n*-acetatocalix[*n*]arenos (*n* = 4, 6 e 8) foram sintetizados através da reação de acetilação refluxando os *para-terc*-butilcalix[*n*]arenos em anidrido acético na presença de ácido sulfúrico concentrado à temperatura de ebulição do anidrido acético, aproximadamente 140°C. A presença do ácido sulfúrico deve-se ao fato dele ser um dirigente do grupo acetato para a posição *para* do anel aromático, fixando-se junto ao grupo hidroxila [1].

As soluções em refluxo apresentaram coloração marrom claro durante o intervalo de aquecimento, permanecendo assim até as etapas de purificação dos cristais de *n*-acetatocalix[*n*]arenos formados.

Após o refluxo iniciou-se o processo de evaporação da solução até a completa formação dos cristais de *n*-acetatocalix[*n*]arenos.

Os cristais obtidos após a evaporação foram dissolvidos em 15 mL de uma mistura de solventes clorofórmio/metanol 1:1 (v/v) e, em seguida filtrou-se a solução em papel de filtro qualitativo. O filtrado foi levado a aquecimento para evaporação da mistura de solventes até a recristalização dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos. Essa etapa da purificação foi efetuada até que se obtivesse cristais de coloração branca, sendo esta repetida por quatros vezes e, após isto lavaram-se os cristais com água bidestilada deixando-os ao ar para secagem, por aproximadamente 8 horas, quando então foram colocados em dessecador para que o material obtido tivesse baixo teor de umidade. Entre os

n-acetatocalix[*n*]arenos obtidos o acetatocalix[4]areno apresentou uma coloração levemente mais escura (coloração âmbar) do que os demais *n*-acetatocalix[*n*]arenos, os quais apresentaram coloração branca.

Na literatura são encontradas dois métodos de purificação dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos: uma utilizando o próprio anidrido acético para dissolver os cristais formados e a outra utilizando uma mistura de solventes clorofórmio/metanol 1:1 (v/v) [2, 3]. Nos trabalhos de GUPTA e KHOPKAR [4] e DU *et al.* [5] que sintetizaram os *n*-acetatocalix[*n*]arenos para extração de Co(II) e U(VI), respectivamente, foram utilizadas a mistura de solventes clorofórmio/metanol na proporção 1:1 (v/v) na etapa de purificação. Neste trabalho deu-se a preferência à mistura de clorofórmio/metanol já que durante a etapa de purificação conseguiu-se obter cristais mais brancos em menos etapas de recristalização, e também por se obter cristais de acetatocalix[4]areno mais brancos do que na purificação com anidrido acético.

Os rendimentos da reação de síntese para o acetatocalix[4]areno, acetatocalix[6]areno e acetatocalix[8]areno foram de 75%, 82%, e 88%, respectivamente. Não se encontra na literatura valores exatos de rendimentos da síntese destes *n*-acetatocalix[*n*]arenos, de um modo geral, são citados rendimentos qualitativos [3, 5-7]. Um dos poucos trabalhos em que se encontram valor de rendimento é o realizado por GUPTA e KHOPKAR [4] que obtiveram rendimento de 84% na síntese do acetatocalix[6]areno para a extração de Co(II).

Os valores de rendimentos obtidos neste trabalho deve-se principalmente às perdas ocorridas durante as etapas de purificação dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos.

5.2 Caracterização dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos

5.2.1 Análise de Carbono e Hidrogênio

A análise elementar é uma técnica instrumental utilizada na determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio em um material. A técnica consiste em colocar a amostra numa cápsula de estanho que é introduzida num tubo de combustão, na temperatura de 925°C, sob atmosfera de oxigênio. Durante a combustão são formados voláteis constituídos por CO₂, H₂O e óxidos de

nitrogênio (NO_x), que são arrastados por uma vazão contínua de gás hélio para um tubo de quartzo preenchido com cobre, cuja função é reduzir os óxidos de nitrogênio a N_2 . O tubo de combustão contém sais de prata, vanádio e tungstênio, que tem a finalidade de reter outras substâncias formadas durante a decomposição térmica [8].

Os voláteis passam por uma coluna cromatográfica empacotada com sílica e os constituintes são separados por ordem de polaridade: $\text{N}_2 < \text{CO}_2 < \text{H}_2\text{O}$, os quais são detectados por um condutivímetro térmico [8].

Os compostos sintetizados e purificados foram analisados para obtenção das percentagens de carbono e hidrogênio e apresentaram valores experimentais concordantes com os valores teóricos para os *n*-acetatocalix[*n*]arenos (TAB. 5.1). O erro experimental ficou entre 0,10% e 0,50% para o teor de carbono e 0,03 e 0,55% para o teor de hidrogênio. Essa diferença deveu-se principalmente aos *p*-*terc*-calix[*n*]arenos que possuem grau de pureza > 95%, ou seja, abaixo de 99,9% e foi utilizado na síntese sem prévia purificação dos compostos de partida.

Tabela 5.1: Percentagem de C e H calculadas e experimentais dos *n*-acetatocalix[*n*]arenos

COMPOSTOS	% CARBONO		% HIDROGÊNIO	
	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
$\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{O}_8$ M = 817,06 tetraacetatocalix[4]areno	76,4	75,9	7,83	7,34
$\text{C}_{78}\text{H}_{96}\text{O}_{12}$ M = 1225,60 hexaacetatocalix[6]areno	76,4	76,3	7,83	7,64
$\text{C}_{104}\text{H}_{128}\text{O}_{16}$ M = 1634,10 octaacetatocalix[8]areno	76,4	76,1	7,83	7,80

5.2.2 Propriedades espectrais dos calixarenos

5.2.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho é uma técnica instrumental que possibilita a caracterização da identidade de uma determinada substância a partir do espectro de absorção. As bandas do espectro são conseqüências dos diferentes modos de vibrações de uma molécula, gerados pela incidência de uma onda eletromagnética na região do infravermelho [9].

A região do infravermelho está situada entre as regiões do visível e das microondas. A maioria das aplicações da espectroscopia na região do infravermelho compreende a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} que é a faixa de maior interesse para o químico orgânico. As regiões de menores e maiores comprimentos de ondas são chamadas respectivamente, regiões do infravermelho próximo (14290 a 4000 cm^{-1}) e distante (700 a 200 cm^{-1}). Os dados de absorção na região do infravermelho, geralmente são lançados em um gráfico, no qual o eixo da ordenada é representado pelas porcentagens de transmitância e o da abscissa pelos números de onda (cm^{-1}) ou comprimento de onda, λ , (μm). O número de ondas tem a vantagem de ser diretamente proporcional à frequência ou à energia da radiação, e a frequência, pode ser diretamente relacionada às frequências vibracionais [9].

As transições dentro das moléculas são estudadas pela absorção seletiva da radiação que as atravessa. A absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação do momento dipolar da molécula, ou seja, quase todas as moléculas contendo ligações covalentes mostrarão algum grau de absorção seletiva na região do infravermelho, sendo que há exceções, como os elementos diatômicos (H_2 , N_2 , O_2 , etc.) que não possuem nenhum modo de vibração que produza um momento dipolar. O movimento constante dos átomos e das ligações químicas é composto de 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 no plano, 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 [9].

Os níveis de energias vibracionais de uma molécula são quantizados, por isso somente o feixe de infravermelho com uma frequência correspondente àquela necessária para elevar o nível de energia de uma vibração será absorvida. Por essa razão, quando a frequência do feixe de infravermelho é alterada continuamente e a amostra é irradiada, somente certas regiões que correspondem às energias da radiação consumidas para esticar ou deformar as respectivas ligações serão absorvidas pela molécula. As frequências da radiação não transmitidas correspondem às frequências de absorção do composto que, naturalmente, estão ausentes. Então um registro da intensidade do feixe transmitido contra o número de ondas ou comprimento de ondas, denominado espectro de absorção na região do infravermelho dará um espectro evidenciando as bandas de absorção [9].

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 a tabelas específicas, informações estruturais úteis, e é neste fato que se fundamenta a identificação de estruturas.

5.2.2.1.1 Espectros vibracionais na região do infravermelho dos calix[n]arenos

Uma das propriedades características dos calix[n]arenos, 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 3150 cm^{-1} para o tetrâmero cíclico e demais calix[n]arenos.

Sabe-se que as bandas de absorções devido às vibrações de estiramento do O–H, quando livre, aparecem próximas a 3600 cm^{-1} , e que ligações de hidrogênio deslocam essas bandas para frequências mais baixas [10]. A maioria das mudanças nas vibrações de estiramento do O–H é ocasionada principalmente pela capacidade do hidrogênio do grupo hidroxila formar ligações de hidrogênio com átomos ricos em elétrons.

Isso indica que existem fortes ligações de hidrogênio intramoleculares nos calix[n]arenos, características já discutidas por GUTSCHE [2] e confirmadas no trabalho de TOBISON *et al.* [11], onde utilizaram a técnica de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), confirmando as características intramoleculares das ligações e mostrando que essas interações são fortes para o tetrâmero cíclico e fracas para o pentâmero.

As ligações de hidrogênio são casos particulares de interações dipolo-dipolo nas quais o átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo (ou grupo receptor de elétrons), é atraído por um dipolo de uma molécula adjacente ou grupo funcional [10]. Os grupos doadores de prótons mais comuns nas moléculas orgânicas são os grupos carboxila, hidroxila, amina e amida e os grupos receptores de prótons mais comuns são oxigênio, nitrogênio e halogênios. Grupos insaturados como a ligação C=C, por exemplo, podem atuar como receptores de prótons.

O tamanho do átomo de hidrogênio (pequeno) é o fator que diferencia as interações por ligações de hidrogênio das interações dipolo-dipolo normais. As distâncias intermoleculares de interações por ligações de hidrogênio são cerca de 2 a 3 ângstrons, ao passo que nas interações dipolo-dipolo normais esta distância gira em torno de 3,5 a 4,5 ângstrons [10]. A ligação de 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 das ligações de 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 da intensidade e alargamento da banda. A frequência de deformação axial do grupo receptor 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 [9].

As ligações 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 mono-hidroxílicos. Formam-se ligações de hidrogênio intermoleculares toda vez que o doador e o receptor 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 da ligação de hidrogênio depende da temperatura em ambos os casos porém, o efeito da concentração sobre as ligações intermoleculares e intramoleculares é muito diferente. As bandas que resultam da formação da ligação de hidrogênio intermolecular desaparecem, geralmente, em concentrações baixas (aproximadamente 0,01 mol/L em solventes não polares), já as ligações de hidrogênio intramoleculares, como são um efeito interno, persistem mesmo a baixas concentrações [9].

A força da ligação de hidrogênio é afetada pela tensão do anel, pela geometria molecular e pela acidez e basicidade dos grupos doadores e receptores. A ligação 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 ligações formadas são mais fracas. As ligações de hidrogênio também são mais fortes quando a estrutura formada é estabilizada por ressonância [10].

A TAB. 5.2 resume os efeitos da formação da ligação de hidrogênio nas frequências de deformação axial dos grupamentos hidroxila e carbonila.

TABELA 5.2: Frequências de deformação axial em ligações de hidrogênio

FORÇA DE H-X X	LIGAÇÕES INTERMOLECULARES			LIGAÇÕES INTRAMOLECULARES		
	Redução de frequência (cm ⁻¹)		Classe de compostos	Redução de frequência (cm ⁻¹)		Classe de compostos
	ν_{O-H}	$\nu_{C=O}$		ν_{O-H}	$\nu_{C=O}$	
Fraca	300	15	Álcoois, fenóis, ligações intermoleculares e hidroxilas	< 100	10	1,2 dióis; α e β -hidroxi-cetonas, o-cloro, e o-alcoxi-fenóis
Média	–	–	–	100-300	50	1,3 dióis, algumas β -hidroxi-cetonas, o-cloro e o-alcoxi-fenóis
Forte	–	–	Dímeros de RCOOH	> 300	100	o -hidroxi-aril-cetonas, o-hidroxi-aril-ésteres β -dicetonas e Tropolonas

Na região de "impressão digital" dos calix[n]arenos as absorções que parecem ser características de cada calix[n]areno individualmente, encontram-se na região de $693 - 571 \text{ cm}^{-1}$ para o pentâmero cíclico, 762 cm^{-1} para o hexâmero cíclico e 796 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 cm^{-1} é para diferenciar o tetrâmero cíclico do hexâmero e octâmero cíclicos [2].

O desaparecimento das bandas de estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ e o surgimento de bandas de estiramento $\nu_{\text{C=O}}$ evidenciaram a funcionalização destes compostos (FIG. 5.1 a 5.3). Na região de impressão digital dos calix[n]arenos algumas bandas também foram atribuídas e estão relacionadas abaixo:

- deformação axial assimétrica do CH_3 ($\delta_{\text{assim}} = 1376 \text{ cm}^{-1}$);
- deformação axial simétrica do CH_3 ($\delta_{\text{sim}} = 1299 \text{ cm}^{-1}$);
- vibração do grupo *terc*-butil C-CH_3 ($\nu = \sim 817 \text{ cm}^{-1}$)
- deformação angular fora do plano do H do anel ($\delta = 720 \text{ cm}^{-1}$).

Para todos os espectros as bandas estão acopladas com as bandas de *nujol*.

Na TAB. 5.3 estão relacionadas as frequências características observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos sintetizados neste trabalho e comparados com os mesmos citados na literatura.

Figura 5.1: Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos *p*-tert-butylcalix[4]areno e tetraacetatocalix[4]areno

Figura 5.2: Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos *p*-tert-butylcalix[6]areno e hexaacetatocalix[6]areno

Figura 5.3: Espectros de absorção molecular na região do infravermelho dos compostos *p-terc*-butilcalix[8]areno e octaacetatocalix[8]areno

Tabela 5.3: Frequências de estiramento dos *p-terc*-butilcalix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos

CALIX[N]ARENOS	ESTE TRABALHO		LITERATURA		
	$\nu_{C=O}$	ν_{O-H}	$\nu_{C=O}$	ν_{O-H}	REF.
<i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	—	3122	—	3138 (CCl ₄) 3164 (KBr) 3160 (KBr)	12, 13
tetraacetatocalix[4]areno	1751	—	1760 (KBr) 1755 (KBr)	—	
<i>p-t</i> -butilcalix[6]areno	—	3145	—	3152 (CCl ₄) 3127 (KBr) 3150 (KBr)	12, 13
hexaacetatocalix[6]areno	1755	—	1765 (KBr) 1760 (KBr)	—	
<i>p-t</i> -butilcalix[8]areno	—	3241	—	3190 (CCl ₄) 3258 (KBr) 3200 (KBr)	12, 13
octaacetatocalix[8]areno	1761	—	1765 (KBr)	—	

5.2.2.2 Espectroscopia de absorção molecular 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 de menor energia (estado fundamental) para orbitais de maior energia (estado excitado). Para muitas das estruturas eletrônicas esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta [9].

Através da seletividade da absorção no ultravioleta é que se pode reconhecer grupos característicos (cromóforos) 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 uma representação 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 o fato de que todos os valores de intensidade são referidos a um mesmo número de espécies que absorvem [9].

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

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = h\bar{\nu}c \quad (5.1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e ΔE é a energia absorvida por uma molécula em uma transição eletrônica a partir de um estado de menor energia para um estado de maior energia.

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.

5.2.2.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível dos calix[n]arenos

Os oligômeros lineares, bem como os cíclicos têm um par de máximo de absorção em 280 e 288 nm 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.

Para caracterização dos espectros de absorção dos sistemas estudados neste trabalho utilizou-se como diluente o clorofórmio, já que todos eles são solúveis neste solvente.

De um modo geral, os espectros de absorção das β -dicetonas são caracterizados pela presença de duas bandas largas e intensas na região de 250 – 370 nm que têm sido associadas às transições $S_0 \rightarrow S_n$ (onde $n = 1$ e 2) apresentando forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ [14]. Já os éteres coroa apresentam espectros de absorção no UV na região de 240 – 300 nm [15].

Os espectros obtidos (FIG. 5.4 a FIG. 5.11), nos sistemas acoplados, mostraram um deslocamento dos comprimentos de onda máximos dos calixarenos, éter coroa e HTTA para a região do visível (efeito batocrômico) evidenciando a interação das macromoléculas com o HTTA e o solvente.

Na TAB 5.4 tem-se os comprimentos de ondas de absorção máxima dos calix[n]arenos estudados, do éter coroa DB18C6 e dos sistemas calix[n]arenos/HTTA, bem como suas respectivas absortividades molares.

Tabela 5.4: Bandas de absorção máxima na região do UV-Vis dos *p-t*-butil-calix[n]arenos, acetatocalix[n]arenos, HTTA e DB18C6 em clorofórmio nos sistemas de extração estudados

SISTEMA	COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (nm)	ABSORTIVIDADE MOLAR ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
<i>p-t</i> -butil-calix[4]areno	245 e 275	$5,52 \times 10^3$
<i>p-t</i> -butil-calix[6]areno	245 e 270	$6,19 \times 10^3$
<i>p-t</i> -butil-calix[8]areno	247 e 270	$7,32 \times 10^3$
HTTA	263 e 290	$2,12 \times 10^3$
DB18C6	245 e 272	$5,06 \times 10^3$
<i>p-t</i> -butil-calix[4]areno/HTTA	254 – 360	$7,79 \times 10^3$
<i>p-t</i> -butil-calix[6]areno/HTTA	252 – 357	$8,20 \times 10^3$
<i>p-t</i> -butil-calix[8]areno/HTTA	252 – 362	$8,37 \times 10^3$
Acetatocalix[4]areno/HTTA	243 – 366	$8,83 \times 10^3$
Acetatocalix[6]areno/HTTA	258 – 371	$4,07 \times 10^3$
Acetatocalix[8]areno/HTTA	244 – 370	$8,27 \times 10^3$
DB18C6/HTTA	252 – 365	$8,79 \times 10^3$

Figura 5.4: Espectro de absorção na região do UV-Vis do *p-t*-butilcalix[4]areno e do *p-t*-butilcalix[4]areno–HTTA em CHCl_3 ($5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Figura 5.5: Espectro de absorção na região do UV-Vis do *p-t*-butilcalix[6]areno e do *p-t*-butilcalix[6]areno-HTTA em CHCl_3 ($5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Figura 5.6: Espectro de absorção na região do UV-Vis do *p-t*-butilcalix[8]areno e do *p-t*-butilcalix[8]areno-HTTA em CHCl_3 ($5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Figura 5.7: Espectro de absorção na região do UV-Vis do HTTA em CHCl_3 (5×10^{-3} mol/L)

Figura 5.8: Espectro de absorção na região do UV-Vis do acetatocalix[4]areno e do acetatocalix[4]areno-HTTA em CHCl_3 (5×10^{-3} mol/L)

Figura 5.9: Espectro de absorção na região do UV-Vis do acetatocalix[6]areno e do acetatocalix[6]areno-HTTA em CHCl_3 (5×10^{-3} mol/L)

Figura 5.10: Espectro de absorção na região do UV-Vis do acetatocalix[8]areno e do acetatocalix[8]areno-HTTA em CHCl_3 (5×10^{-3} mol/L)

Figura 5.11: Espectro de absorção na região do UV-Vis do DB18C6 e do DB18C6-HTTA em clorofórmio (5×10^{-3} mol/L)

5.2.2.3 Ressonância magnética nuclear de prótons ^1H -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 [9].

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 μ [9].

Na Química Orgânica utiliza-se principalmente a RMN de ^1H e de ^{13}C para determinar a estrutura dos compostos. A análise por RMN ^1H é mais facilmente obtida que a RMN ^{13}C , pois os núcleos de hidrogênio-próton são abundantes. Os núcleos de ^{13}C estão presentes nas moléculas com apenas 1,11% da abundância natural do carbono contra 99,98% do ^{12}C . Sua sensibilidade total é apenas 1,6% da sensibilidade do ^1H , daí a necessidade de maior quantidade de amostra ou tempo de análise para obtenção de um espectro de RMN ^{13}C . O ^{12}C , mais abundante, não apresenta o fenômeno da ressonância.

Os prótons e os nêutrons apresentam spin, e a resultante desses spins no núcleo 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 [9].

- Se a soma dos prótons e nêutrons for par, $I = 0, 1, 2$, etc.
- Se a soma dos prótons e nêutrons for ímpar $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$, etc.
- 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}C e ^1H são não nulos e apresentam atividade no RMN [9].

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 [9].

Para o ^1H o número de orientações possíveis é 2: o núcleo se coloca paralelamente ao campo aplicado (menor energia – mais estável) ou antiparalelo ao campo (maior energia – menos estável) [9].

Estas duas orientações são também chamadas estados de spin α e β , ou níveis de energia mais baixo e mais elevado. 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 μ e da força do campo externo aplicado H_0 [9].

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 [9]:

$$\Delta E = h\nu \quad (5.5)$$

onde h = constante de Planck e ν = frequência.

$$\text{Como } \Delta E \propto H_0 \Rightarrow \nu \propto H_0$$

A equação fundamental do RMN é:

$$\nu = \gamma H_0 / 2\pi \quad (5.6)$$

onde

$$\gamma = 2\pi\mu/hI \quad (5.7)$$

γ é a razão giro-magnética e é uma constante nuclear fundamental; é a constante de proporcionalidade entre o momento magnético μ e o número de spin I ; é uma propriedade intrínseca do núcleo.

As seguintes informações são obtidas num espectro de RMN ^1H :

1) **o número de sinais:** indica o número de hidrogênios com ambientes químicos diferentes;

2) **a área de cada sinal:** é proporcional ao número de hidrogênios de cada tipo de ambiente;

3) **A posição dos sinais (deslocamento químico):** diz o ambiente químico de cada hidrogênio;

4) **a forma do sinal (singlete, dublete, triplete, etc.):** indica o número de hidrogênios vizinhos ao núcleo considerado;

5) **a distância entre as linhas do sinal (constante de acoplamento):** informa a intensidade da interação do spin do núcleo considerado em relação aos seus vizinhos.

Com estas informações, é possível saber se o hidrogênio está ligado a carbono do tipo sp^3 , sp^2 ou sp , se existem proximidade com grupo hidroxila, carbonila, ligação dupla e etc.

5.2.2.3.1 Espectros de ressonância magnética nuclear de prótons ^1H -RMN dos calix[n]arenos

O estudo de complexos de calixarenos por RMN foi iniciado por GUTSCHE *et al.* [16, 17], que observaram variações nos deslocamentos químicos dos hidrogênios do grupo aril do calixareno quando os mesmos foram colocados em contato com sais de amônio. A partir deste trabalho pioneiro, a espectroscopia de RMN tornou-se uma ferramenta útil para o estudo de complexos de inclusão

de uma variedade de moléculas hóspedes como o calixarenos, com o objetivo principal de avaliar a topologia destes complexos e as forças que os governam.

Os espectros de ^1H RMN dos calix[n]arenos simetricamente substituídos são similares e fáceis de interpretar. A ressonância de prótons das hidroxilas são singletes, e aqueles do CH_2 são um par de dubletes que, geralmente, são os aspectos mais comuns do espectro. Na TAB. 5.5 e tem-se os resultados de RMN ^1H obtidos para o tetraacetatocalix[4]areno, hexaacetatocalix[6]areno e octaacetatocalix[8]areno e sua comparação com dados da literatura.

Tabela 5.5: Deslocamento químico (δ) de ^1H RMN em CDCl_3 dos n -acetatocalix[n]arenos

COMPOSTOS	Na Literatura [17] (ESPECTROS EM CDCl_3) (δ)	Este Trabalho (ESPECTROS EM CDCl_3) (δ)
Tetraacetato calix[4]areno	6,8 (s, 8, ArH)	6,8
	3,6 (br, s, 8, CH_2)	3,61
	2,3; 2,1; 1,9 (s, 15, COCH_3 e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)	2,31; 2,11; 1,92
	1,4; 1,35; 1,1 (s, 36, $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$)	1,42; 1,36; 1,21
		(s, 36, $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$)
Hexaacetato calix[6]areno	7,2 – 6,7 (br, s, 2, ArH)	7,2642
	3,8 – 3,4 (br, s, 2, CH_2)	3,7479 – 3,5017
	2,3 – 1,5 (br, s, OCOCH_3)	2,3112 – 1,5837
	1,2 (s, 9, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	1,3118 – 0,8819
Octaacetato calix[8]areno	6,94 (s, 2, ArH)	7,3635 – 7,2606 – 6,9519
	3,62 (br, s, 2, CH_2)	3,6229 – 3,4980 – 3,4613
	1,93 (s, 3, OCOCH_3)	2,3553 – 2,3185
	1,28 (s, 9, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)	1,2530 – 1,2089 – 1,1685

5.2.3 Análise Térmica

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [18]. Essa técnica permite conhecer, com

detalhes, as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias e estabelecer a faixa de temperatura em que essas adquirem composição química definida ou quando começam a se decompor, além de acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação (combustão), decomposição, etc.

A TG pode ser classificada em: isotérmica, quase-isotérmica e dinâmica. Na TG isotérmica a variação de massa da amostra é determinada como uma função do tempo à temperatura constante, na TG quase-isotérmica a amostra é aquecida até variação de massa constante para cada série de aumento de temperatura e, finalmente na TG dinâmica a amostra é aquecida em um meio no qual a temperatura varia em condições pré-determinadas, de preferência à razão linear [18].

Os experimentos para se avaliarem as variações na massa de um material em função da temperatura são executados com uma termobalança, que é a combinação de uma microbalança eletrônica com um forno, associados a um programador de temperatura, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas obtidas possibilitam obter informações quanto à estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade dos compostos intermediários e produto final.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico são registradas as curvas de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Nessas curvas, os patamares obtidos em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

A termogravimetria derivada (DTG) é uma técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. Os patamares observados na curva TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Através da curva DTG pode-se obter informações com maior reprodutibilidade, esta técnica permite determinar em qual temperatura a variação de massa ocorre mais rapidamente ($T_{\text{máx}}$), obter a variação de massa através da área abaixo da curva, pois essa área é diretamente proporcional a essa variação, permite com base na altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão da variação de massa àquela temperatura [18].

Como qualquer técnica instrumental, existe na termogravimetria um grande número de fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais devido à variação de temperatura da amostra. Os fatores que podem influenciar as curvas TG estão classificados em duas categorias: os fatores instrumentais como razão de aquecimento, sensibilidade do mecanismo de registro, natureza do gás que atua sobre a amostra e tipo e composição do cadinho e os fatores relacionados às características da amostra como quantidade de amostra, tamanho das partículas e amostras heterogêneas [18].

5.2.3.1. Curvas termogravimétricas dos calix[n]arenos

As curvas TG/DTG dos *p-terc*-butilcalix[n]arenos e dos acetatocalix[n]arenos são apresentadas nas FIG. 5.12 a 5.17 onde observam-se que os compostos estudados possuem perfis de decomposição similares.

A literatura sobre calixarenos apresenta poucos resultados sobre o comportamento térmico destes compostos. A análise térmica é uma importante ferramenta para se estudar a estrutura e a estabilidade de alguns calixarenos, já que a resistência a altas temperaturas é uma das principais características que tecnologias de ponta como, por exemplo, os lasers necessitam em suas aplicações.

A maioria dos calix[n]arenos inicia sua decomposição térmica em aproximadamente 180 °C, enquanto que os acetatocalix[n]arenos começam a se decompor em 116°C [2]. Isso indica uma estabilidade maior para os *p-terc*-butilcalix[n]arenos.

As curvas TG/DTG dos *p-terc*-butilcalix[n]arenos (FIG. 5.12 a 5.14) dos dos *n*-acetatocalix[n]arenos (FIG. 5.15 a 5.17) mostram que as reações de termodecomposição ocorrem de forma consecutiva. Os compostos estudados apresentam três eventos no intervalo de 37 a 686 °C.

As perdas de massas em função da temperatura são apresentadas na TAB. 5.6.

A partir das curvas TG/DTG o primeiro evento de perda de massa inicia-se a aproximadamente 200 °C para os *p-terc*-butilcalix[n]arenos e aproximadamente 150 °C para os *n*-acetatocalix[n]arenos, evidenciando assim

uma estabilidade maior dos *p-terc*-butilcalix[n]arenos, já que os mesmos não possuem grupos substituintes nas bordas superiores e inferiores. De acordo com os resultados de DELIGÖZ *et al.* [19] o primeiro evento de perda de massa em *p-terc*-butilcalix[4]arenos corresponde à perda de metanol na estrutura.

A segunda perda de massa ocorreu entre 245 e 401 °C com perdas entre 24,13 e 30,31%. Essa perda corresponde aos grupos *terc*-butílicos da estrutura dos compostos.

As curvas DTG dos compostos apresentam picos que estão relacionados com os processos apresentados pelas curvas TG.

Os valores percentuais de perdas de massa das etapas de termodecomposição, assim como seus intervalos e o pico de fusão dos compostos em questão estão apresentados na TAB 5.6.

Tabela 5.6: Dados termoanalíticos dos calix[n]arenos

COMPOSTO	(DTG) T _f (°C)	ΔT (°C)	Δm (%)
<i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno	278	38 – 345	10,1
	372	345 – 405	25,2
	569	405 – 686	64,7
<i>p-terc</i> -butilcalix[6]areno	223	38 – 245	9,70
	393	245 – 405	33,3
	489	405 – 686	59,2
<i>p-terc</i> -butilcalix[8]areno	358	38 – 401	24,1
	496	401 – 686	72,8
tetraacetatocalix[4]areno	138	39 – 167	1,86
	389	167 – 384	27,8
	554	384 – 686	66,7
hexaacetatocalix[6]areno	336	37 – 386	5,35
	403	386 – 451	25,0
	567	451 – 686	67,7
octaacetatocalix[8]areno	217	38 – 243	4,02
	415	243 – 480	41,3
	555	480 – 686	54,7

Figura 5.12: Curva termogravimétrica (TG) e curvas termogravimétricas derivada (DTG) do *p-t*-butilcalix[4]areno

Figura 5.13: Curva termogravimétrica (TG) e curvas termogravimétricas derivada (DTG) do *p-t*-butilcalix[6]areno

Figura 5.14: Curva termogravimétrica (TG) e curvas termogravimétricas derivada (DTG) do *p-t*-butilcalix[8]areno

Figura 5.15: Curva termogravimétrica (TG) e curvas termogravimétricas derivada (DTG) do acetatocalix[4]areno

Figura 5.16: Curva termogravimétrica (TG) e curvas termogravimétricas derivada (DTG) do acetatocalix[6]areno

Figura 5.17: Curva termogravimétrica (TG) e curvas termogravimétricas derivada (DTG) do acetatocalix[8]areno

5.2.4 Testes de solubilidade calix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos

Os calixarenos são sólidos à temperatura ambiente, e sua dissolução em solventes orgânicos faz-se necessária neste trabalho para se efetuar os estudos de distribuição líquido-líquido. Porém, em muitos solventes orgânicos eles apresentam baixa solubilidade, mesmo sofrendo funcionalizações [2].

Na TAB. 5.7 apresentam-se os resultados de solubilidade dos *p-t*-butilcalix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos, em tolueno, clorofórmio, 1,2-diclorobenzeno e dimetilformamida na concentração de $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L e também foram realizados para os sistemas com HTTA.

Tabela 5.7: Solubilidade dos calix[n]arenos e *n*-acetatocalixarenos

COMPOSTOS	SOLVENTES			
	Tolueno	Clorofórmio	1,2-diclorobenzeno	Dimetilformamida
<i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	Solúvel	Solúvel	–	Solúvel
<i>p-t</i> -butilcalix [6]areno	Solúvel	Solúvel	–	Solúvel
<i>p-t</i> -butilcalix [8]areno	Insolúvel	Solúvel	–	Solúvel
acetatocalix[4]areno	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Solúvel
acetatocalix[6]areno	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
acetatocalix[8]areno	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel

Verificou-se a completa solubilidade de todos os calix[n]arenos e acetatocalix[n]arenos em clorofórmio e dimetilformamida. As soluções preparadas com dimetilformamida mostraram-se altamente miscíveis em água na concentração e volume utilizados, impossibilitando o uso nos nossos experimentos.

Em 1,2-diclorobenzeno testou-se apenas os acetatocalix[n]arenos, sendo solúveis os hexaacetatocalix[6]areno e octaacetatocalix[8]areno.

Os solventes utilizados para os experimentos de distribuição líquido-líquido foram tolueno e clorofórmio. A escolha deve-se ao fato de que a maior parte dos calix[n]arenos é solúvel em tolueno e clorofórmio. Para os sistemas contendo HTTA foram obtidos os mesmos resultados.

Nos trabalhos realizados por GUPTA e KHOPKAR [4], MALKHEDE *et al.* [6] e MATHEW e KHOPKAR [7] encontram-se resultados de extração bastante satisfatórios, acima de 99%, para a extração de Co(II), Pd(II) e Th(IV), respectivamente, utilizando tolueno como diluente.

5.3 Métodos analíticos para determinação do Eu(III) e do U(VI)

Neste trabalho a quantificação dos metais foi feita por determinação espectrofotométrica utilizando os métodos vermelho de alizarina S e do arsenazo(III) para determinar a concentração do Eu(III) e do U(VI), respectivamente.

5.3.1 Determinação espectrofotométrica de Eu(III) com o vermelho de alizarina S

O espectro de absorção molecular do sistema Eu(III)-vermelho de alizarina S é apresentado na FIG. 5.18 o qual apresenta absorbância máxima em $\lambda = 530$ nm. De acordo com RINEHART [20] o tempo de cinco minutos foi escolhido como intervalo entre o desenvolvimento da cor do complexo e as leituras das soluções, a fim de que diminua a possibilidade de desvios da Lei de Beer-Lambert causados pelo desconhecimento do tempo da reação de decomposição do complexo, assim como o tempo de reação da formação do complexo.

Figura 5.18: Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo vermelho de alizarina S-Eu(III)
($C_{\text{Eu(III)}}$ = 0,05 mmol/L e $C_{\text{vermelho de alizarina S}}$ = 0,1% (m/v))

O intervalo de concentração para a análise espectrofotométrica do Eu(III) foi determinado construindo-se a curva de calibração (FIG. 5.19) nas condições experimentais já citadas no item 4.3.3 do capítulo 4. A concentração de Eu(III) pode ser determinada através da equação da reta $A = -0,0081 + 8,1204 \cdot C$.

Figura 5.19: Curva de calibração do Eu(III)
($C_{\text{Eu(III)}}$ = 0,003 a 0,08 mmol/L e $C_{\text{vermelho de alizarina S}}$ = 0,1% (m/v))

5.3.2 Determinação espectrofotométrica de U(VI) com o arsenazo(III)

O espectro de absorção molecular do arsenazo(III)-U(VI) está representado na FIG. 5.20 o qual apresenta absorção máxima em 652 nm.

Figura 5.20: Espectro de absorção molecular do complexo U(VI)-arsenazo (III)
($C_{U(VI)} = 0,15 \mu\text{mmol/L}$ e $C_{\text{arsenazo(III)}} = 0,06\%(m/v)$)

O intervalo de concentração para a análise espectrofotométrica do U(VI) foi determinado construindo-se a curva de calibração (FIG. 5.21) nas condições experimentais já citadas no item 4.3.4 do capítulo 4. A concentração de U(VI) pode ser determinada pela equação da reta $A = -0,0382 + 5,1346 \cdot C$. De acordo com YAMAURA *et al.* [21] o complexo U(VI)-arsenazo(III) fica estável pelo período de uma hora.

Figura 5.21: Curva de calibração do U(VI)
($C_{U(VI)} = 0,01$ a $0,3 \mu\text{mmol/L}$ e $C_{\text{arsenazo(III)}} = 0,06\%(m/v)$)

5.4 Estudos de distribuição líquido-líquido do Eu(III) e U(VI)

Nesta etapa do trabalho foram feitos estudos de distribuição líquido-líquido utilizando os *p-terc*-butilcalix[n]arenos, *n*-acetatocalix[n]arenos, a β -dicetona HTTA e o éter coroa DB18C6 para avaliar o potencial de extração desses agentes extratores na recuperação de íons Eu(III) e U(VI) de soluções aquosas. Os sistemas de extração já foram mencionados no item 4.3.2 do capítulo 4.

5.4.1 Influência do pH na distribuição líquido-líquido do Eu(III)

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 ou deve ser realizada, isto porque a extração de um determinado metal para a fase orgânica está intimamente relacionada com o pH [22].

Na literatura encontram-se poucos resultados sobre o estudo de extração do Eu(III) com *p-terc*-butilcalixarenos e *n*-acetatocalix[n]arenos. A influência do pH na extração do Eu(III) foi estudada variando-se o pH de 1 a 6 em sistemas que utilizaram como diluentes o tolueno, tolueno/isoparafina e o clorofórmio.

Neste trabalho os resultados mostraram que a extração do Eu(III) é bastante significativa, apresentando percentagens de extração acima de 80% para todos os sistemas estudados.

De acordo com as FIG. 5.22 a 5.26, a extração do Eu(III) é bastante significativa, tendo percentuais de extração superiores a 85% em todos os sistemas avaliados.

Nos sistemas utilizando o *p-t*-butilcalix[8]areno em tolueno e tolueno/isoparafina não foram feitos estudos de extração já que o mesmo não é solúvel nesse diluente.

As FIG. 5.22a e 5.23a mostram o comportamento dos *p-terc*-butilcalix[n]arenos ($n = 4$ e 6) em tolueno onde os perfis das curvas de extração são similares com valores máximos de coeficiente de distribuição em pH 4, onde ocorre a primeira protonação dos *p-terc*-butilcalix[n]arenos. Essa tendência, isto é, o aumento da extração com o aumento do pH está de acordo

com o comportamento esperado para um sistema de extração que utiliza um composto ácido como agente extrator.

Nos mesmos sistemas, usando isoparafina na composição do diluente, (FIG. 5.22b e 5.23b) observou-se que a isoparafina não altera significativamente os perfis de extração, em toda a faixa de pH estudada. As curvas de extração apresentam percentagens máximas em pH 4, embora também sejam observados coeficientes de extração altos para pH 2 na extração do Eu(III).

Os sistemas utilizando os acetatocalix[n]arenos ($n = 4, 6$) em tolueno (FIG 5.24a e 5.25a) apresentam o mesmo perfil de extração que os *p-t*-butilcalix[n]arenos, embora os coeficientes de distribuição sejam um pouco mais elevados. O sistema acetatocalix[4]areno/tolueno é o que apresenta maior valor de coeficiente de distribuição ($D = 34$). Já os sistemas utilizando acetatocalix[n]arenos/tolueno/isoparafina (FIG 5.24b e 5.25b) apresentam o mesmo perfil dos sistemas utilizando os *p-t*-butilcalix[n]arenos, dois máximos de retenção de Eu(III) em pH 4 e pH 2 para o acetatocalix[4]areno e pH 4 e 1 para o acetatocalix[6]areno.

Nas FIG. 5.26a e 5.26b são mostrados os perfis de extração em função do pH do DB18C6 como agente extrator. Pode-se observar que os coeficientes de distribuição máximos para o Eu(III) são encontrados em pH 4 e 5 para ambos os sistemas.

Figura 5.22: Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando *p-t*-butilcalix[4]areno em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina

Figura 5.23: Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando *p*-*t*-butilcalix[6]areno em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina

Figura 5.24: Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando acetatocalix[4]areno em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina

Figura 5.25: Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando acetatocalix[6]areno em (A) tolueno E (B) tolueno/isoparafina

Figura 5.26: Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando éter coroa DB18C6 em (A) tolueno e (B) tolueno/isoparafina

Também foram feitos estudos de extração variando-se a concentração de ácido nítrico entre 0,01 e 7 mol/L nas soluções de Eu(III) 0,8 mmol/L nos sistemas utilizando o *p-terc*-butilcalix[6]areno e o acetatocalix[6]areno em tolueno (FIG. 5.27).

Observa-se uma diminuição significativa na extração do Eu(III) à medida que a acidez da solução aumenta. Essa diminuição é atribuída à competição entre o HNO_3 e o Eu(III) pelo agente extrator, levando a uma diminuição na razão de distribuição do Eu(III) [23].

Estes resultados também foram observados para o *p-terc*-butilcalix[4]areno e o acetatocalix[4]areno.

Figura 5.27: Influência da acidez na extração do Eu(III) nos sistemas em tolueno contendo (A) *p-terc*-butilcalix[6]areno e (B) acetatocalix[6]areno

5.4.2 A influência do pH na extração do Eu (III) utilizando clorofórmio como diluente

Devido à baixa solubilidade quanto do *p-terc*-butilcalix[8]areno em sistemas contendo tolueno como diluente, os mesmos sistemas foram também estudados utilizando o clorofórmio ao invés de tolueno para se obter um parâmetro de comparação. Neste caso a faixa de variação do pH foi entre pH 1 e 7. Para os sistemas utilizando os *p-terc*-calix[n]arenos ($n = 4, 6$ e 8) as curvas de extração mostraram percentagens de extrações altas (91%), e de maneira geral o pH ótimo de extração foi pH 5, exceto para os sistemas *p-t*-butilcalix[n]arenos ($n = 4$ e 8), cujo pH de melhor extração foi pH 7 (FIG. 5.28a e 5.30a).

Quando se utiliza a isoparafina associada ao clorofórmio como diluente nos sistemas *p-t*-butilcalix[8]areno e acetatocalix[8]areno, observa-se que os perfis das curvas de extração são semelhantes para os dois sistemas, sendo que se comparados aos sistemas sem isoparafina o valor de D em pH 4 e 5 aumenta consideravelmente (FIG. 5.31), por um fator de três para os sistemas com isoparafina.

As FIG. 5.32 e 5.33 mostram os perfis de extração do íon Eu(III) com HTTA e DB18C6 em clorofórmio, respectivamente. Em ambos os sistemas os coeficientes de distribuição máximos ficaram em torno de 10 e as percentagens de extração foram menores do que 92%. A faixa de pH com melhor resposta à extração, em ambos os casos ficou entre pH 5 e 7. Essa tendência, isto é, aumento da extração com o aumento do pH, está de acordo com o comportamento esperado para um sistema de extração que utiliza um composto protolizável como o HTTA. Nesse caso, o aumento do pH desloca o equilíbrio de ionização do ligante no sentido da formação da espécie aniônica ativa, produzindo um aumento na complexação e, portanto, na extração do Eu(III).

Figura 5.28: Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas em clorofórmio contendo (A) *p-t*-butilcalix[4]areno e (B) acetatocalix[4]areno

Figura 5.29: Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas em clorofórmio contendo (A) *p-t*-butilcalix[6]areno e (B) acetatocalix[6]areno

Figura 5.30: Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas em clorofórmio contendo (A) *p-t*-butilcalix[8]areno e (B) acetatocalix[8]areno

Figura 5.31: Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas em clorofórmio/isoparafina contendo **(A)** *p-t*-butilcalix[8]areno e **(B)** acetatocalix[8]areno

Figura 5.32: Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando HTTA em clorofórmio

Figura 5.33: Influência do pH na extração do Eu(III) utilizando DB18C6 em clorofórmio

5.4.3 Estudo sinérgico dos sistemas de extração calix[n]arenos e acetatocalix[n]arenos com HTTA para o íon Eu(III)

Estudou-se o fenômeno sinérgico entre os calix[n]arenos e o HTTA para confirmar se a extração tem eficiência mais elevada do que a ação de cada um isoladamente. Nas FIG 5.34 a 5.36 são apresentados os perfis de extração do íon Eu(III) nos sistemas calixarenos/HTTA em clorofórmio. Os coeficientes de

sinergismo (CS) para estes sistemas foram calculados segundo equação 3.25. Os resultados mostraram coeficientes de sinergismo com avaliação marginal, pois todos os valores obtidos ficaram entre 0 e 1. Na TAB. 5.8 tem-se os valores dos coeficientes de sinergismo encontrados para os sistemas calix[n]arenos/clorofórmio estudados nesse trabalho. Já para o sistema calix[n]areno/HTTA em tolueno, estudos foram feitos por FELINTO e ALMEIDA onde avaliaram o sinergismo para o U(VI). Esses resultados mostraram que houve um aumento considerável na extração do U(VI) na faixa de pH 5 e 6 [24].

Figura 5.34: Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas em clorofórmio contendo (A) *p-t*-butilcalix[4]areno/HTTA e (B) acetatocalix[4]areno/HTTA

Figura 5.35: Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas em clorofórmio contendo (A) *p-t*-butilcalix[6]areno/HTTA e (B) acetatocalix[6]areno/HTTA

Figura 5.36: Influência do pH na extração do Eu(III) nos sistemas em clorofórmio contendo (A) *p-t*-butilcalix[8]areno/HTTA e (B) acetatocalix[8]areno/HTTA

Tabela 5.8: Coeficientes de sinergismo para os sistemas calix[n]arenos/HTTA em clorofórmio na extração do Eu(III) em diferentes valores de pH

AGENTES EXTRATORES	pH						
	1,14	2,02	3,07	4,05	5,08	6,12	7,29
<i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	0,75	0,71	0,84	0,85	0,86	0,55	0,52
acetatocalix[4]areno	0,51	0,56	0,54	0,59	0,57	0,53	0,51
<i>p-t</i> -butilcalix[6]areno	0,52	0,51	0,51	0,51	0,53	0,46	0,61
acetatocalix[6]areno	0,57	0,51	0,54	0,58	0,55	0,51	0,51
<i>p-t</i> -butilcalix[8]areno	0,41	0,46	0,46	0,51	0,51	0,51	0,52
acetatocalix[8]areno	0,52	0,52	0,49	0,51	0,49	0,48	0,50

$cs > 1$ sinergismo; $cs < 0$ antagonismo; $0 > cs > 1$ sinergismo marginal

5.4.4 Variação da percentagem de isoparafina nos sistemas calixareno/tolueno e éter coroa/tolueno

Neste estudo verificou-se a influência do solvente isoparafina na extração do Eu(III) nos sistemas calixareno/tolueno e éter coroa/tolueno.

Para este estudo fixou-se a concentração do Eu(III) em 0,74 mmol/L e pH 4 e dos agentes extratores em 5×10^{-3} mol/L. Os perfis de extração para os sistemas *p-terc*-butilcalix[4]areno e DB18C6 são apresentados nas FIG. 5.37 e

5.38, respectivamente. Observa-se que para o *p-terc*-butilcalix[4]areno as soluções sem a presença da isoparafina apresentaram melhor desempenho na extração. Porém, do ponto de vista da variação de isoparafina a melhor relação de fase para a extração de Eu (III) foi a de 50% v/v.

Para o sistema utilizando o DB18C6 (FIG. 5.38) a relação 10% isoparafina/90% tolueno foi a que melhor respondeu a extração do Eu(III), mostrando razão de distribuição mais alta do que para o sistema sem isoparafina.

Figura 5.37: Percentagem de isoparafina em relação ao tolueno no sistema *p-terc*-butilcalix[4]areno

Figura 5.38: Percentagem de isoparafina em relação ao tolueno no sistema DB18C6

Para os demais calixarenos estudados (acetatocalix[4]areno, *p*-terc-butilcalix[6]areno e acetatocalix[6]areno) foi observado comportamento similar ao apresentado no perfil da FIG. 5.37.

5.4.5 Influência do tempo de contato na extração

Variou-se o tempo de contato das fases (aquosa e orgânica) dos sistemas acetatocalix[4]areno em clorofórmio com concentração de Eu(III) igual a 0,1 mmol/L no intervalo de 1 a 60 minutos, determinando-se a concentração de Eu (III) logo após o tempo de contato pré-estabelecido ser atingido.

Na FIG. 5.39 tem-se o perfil da curva de extração em relação ao tempo de contato das fases para o sistema acetatocalix[4]areno. Observou-se que no intervalo de tempo estudado o Eu (III) a eficiência de extração permaneceu praticamente constante, indicando que o agente extrator está próximo à saturação e que alcançou sua capacidade de extração. Isto concorda com uma cinética de reação muito rápida.

Na literatura são poucos os estudos de cinética de extração, sendo que esse estudo é função de cada sistema isoladamente e tem variado com o tipo de grupamento funcional e condições de extração impostas.

Figura 5.39: Comportamento cinético de extração do Eu(III) em função do tempo no sistema acetatocalix[4]areno-Eu em clorofórmio

5.4.6 Influência do pH na distribuição líquido-líquido do U(VI) nos sistemas de extração contendo clorofórmio

Os sistemas de extração contendo tolueno não foram estudados para o U(VI) neste trabalho, já que esses resultados são encontrados no trabalho desenvolvido por FELINTO e ALMEIDA [24]. Os resultados obtidos, a partir de soluções de U(VI) em meio ácido acético/acetato de sódio mostraram valores de extração mais significativos em pH 1 nos sistemas calix[n]arenos/tolueno. Já trabalhos publicados usando tolueno como diluente para a extração de Th(IV) mostraram que esses valores de extração chegam a 99,9% na faixa de pH 7 a 9 [6].

O efeito da acidez na razão de distribuição e na percentagem de extração do U(VI) em sistemas usando os calix[n]arenos como agentes extratores, partindo de soluções de nitrato de urânio, vem sendo estudado por alguns autores [5, 22]. Du *et al.* mostraram a dependência da extração com o pH foi verificada variando-se o pH de 1 a 10 para os calix[n]arenos e de 1 a 7 para os acetatocalix[n]arenos utilizando clorofórmio como diluente.

As FIG. 5.40 a 5.42 apresentam os perfis de extração do U(VI) nos sistemas usando calix[n]arenos como agentes extratores e clorofórmio como diluente. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram valores de extração significativos para todos os sistemas estudados, com percentagens de extração acima de 90% para toda a faixa de pH empregada e com seu máximo em pH 7, onde a percentagem de extração assumiu valores acima de 96% em todos os sistemas. Este comportamento também se reflete no coeficiente de distribuição que apresenta valores acima de vinte para toda a faixa de pH empregada e tem seu máximo em pH 7. O acetatocalix[4]areno foi o que apresentou maior desempenho mostrando coeficiente de distribuição maior do que duzentos.

Figura 5.40: Influência do pH na extração do U(VI) nos sistemas contendo clorofórmio em (A) *p-t*-butilcalix[4]areno e (B) acetatocalix[4]areno

Figura 5.41: Influência do pH na extração do U(VI) nos sistemas contendo clorofórmio em (A) *p-t*-butilcalix[6]areno e (B) acetatocalix[6]

Figura 5.42: Influência do pH na extração do U(VI) nos sistemas contendo clorofórmio em (A) *p-t*-butilcalix[6]areno e (B) acetatocalix[6]areno

5.5 Caracterização das membranas líquidas suportadas utilizadas para o transporte

As caracterizações das membranas foram feitas para avaliação da porosidade e impregnação dos agentes extratores no suporte polimérico de PTFE.

5.5.1. Espessura e porosidade das membranas

As espessuras dos suportes poliméricos de PTFE foram medidas com um micropaquímetro e as porosidades foram determinadas medindo-se o volume de dodecano que os suportes poliméricos absorveram em seus poros. Os suportes poliméricos foram pesados e as porosidades calculadas pelas diferenças de massas [25]. Na TAB. 5.9 encontram-se as espessuras e as porosidades determinadas nos suportes utilizados neste trabalho.

Tabela 5.9: Caracterizações dos suportes poliméricos

SUPORTE POLIMÉRICO	ESTE TRABALHO		SRIRAM <i>et al.</i> [26]
	ESPESSURA (cm)	POROSIDADE	POROSIDADE
PTFE 0,45 μm	0,0070 $\pm$ 0,0002	0,64 $\pm$ 0,002	0,64
PTFE 1,2 μm	0,0095 $\pm$ 0,0001	0,74 $\pm$ 0,003	0,74
PTFE 5,0 μm	0,0095 $\pm$ 0,0001	0,84 $\pm$ 0,002	0,84

Membranas de PTFE obtidas da Sartorius também foram caracterizadas por SRIRAM *et al.* [26] que utilizaram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar a porosidade de membranas com tamanhos de poros entre 0,2 e 5 μm . Além da determinação da porosidade por microscopia eletrônica de varredura (MEV) eles também utilizaram o método da medida do volume dos

poros usando dodecano absorvido nos mesmo, para a membrana de porosidade igual a $0,45\ \mu\text{m}$. Da comparação entre os dois métodos empregados chegaram a resultados concordantes. Os valores de porosidade obtidos neste trabalho concordam com os valores obtidos por SRIRAM *et al.* [26] (TAB. 5.9), confirmando assim, que os valores obtidos para as membranas de PTFE estão concordantes com os dados da literatura, mesmo utilizando técnicas de caracterização diferentes.

5.5.2 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram feitas para que se confirmasse a incorporação dos calix[n]arenos e dos acetatocalix[n]arenos nos suportes poliméricos de PTFE.

Na FIG 5.43 apresentam-se as curvas de decomposição térmica das membranas de PTFE sem impregnação com o agente extrator e com diferentes tamanhos de poros. Observa-se pela TGA que, independente do tamanho de poros, a decomposição das membranas tem perfis semelhantes, apresentando apenas um evento de decomposição com perdas de massa da ordem de 99,5% para a decomposição térmica do polímero PTFE que se inicia em $470\ ^\circ\text{C}$ e finaliza em aproximadamente $600\ ^\circ\text{C}$.

Figura 5 43: Curvas termogravimétricas das membranas de PTFE com diferentes tamanhos de poros; **(A)** TGA e **(B)** DTGA

Para os estudos de decomposição térmica das membranas impregnadas com os *p-terc*-butilcalix[n]arenos e os *n*-acetatocalix[n]arenos selecionou-se as membranas com tamanhos de poros de 1,2 μm , já que nos três tamanhos de poros a composição de PTFE não varia. As FIG. 5.44 e 5.45 mostram a influência da incorporação dos *p-terc*-butilcalix[n]arenos e dos *n*-acetatocalix[n]arenos no comportamento térmico dos filmes poliméricos de PTFE com tamanhos de poros 1,2 μm . Pode-se observar que esses perfis de decomposição térmica são semelhantes às membranas sem impregnação.

As membranas impregnadas permanecem estáveis até aproximadamente 470 $^{\circ}\text{C}$, quando então, se decompõe até 600 $^{\circ}\text{C}$. Quando se analisa estes termogramas observam-se três eventos de decomposição para a membrana com a incorporação dos agentes extratores. O primeiro evento, onde a perda de massa varia entre 0,49 até 2,36% (temperatura variando entre 30 e 440 $^{\circ}\text{C}$) que foi atribuído a decomposição dos calixarenos. Um segundo evento observado com a percentagem de perda de massa variando de 90 a 95% foi atribuído a perda de massa dos calixarenos e do polímero e então, uma terceira perda de massa no intervalo de temperatura de 544 a 692 $^{\circ}\text{C}$ referente à decomposição térmica do PTFE. A percentagem de resíduo variou no intervalo de 0 a 2,43% para as membranas impregnadas e, igual a 0% para a membrana sem impregnação. Os dados, aqui citados, foram obtidos por comparação com o padrão de PTFE com porosidade de 1,2 μm .

Figura 5.44: Curvas termogravimétricas das membranas de PTFE (1,2 μm) impregnadas com *p-t*-butilcalix[n]arenos; **(A)** TGA e **(B)** DTGA

Figura 5.45: Curvas termogravimétricas das membranas de PTFE (1,2 μm) impregnadas com acetatocalix[n]arenos; **(A)** TGA e **(B)** DTGA

5.5.3. Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

As análises por espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas para caracterizar os suportes poliméricos de PTFE antes e após a impregnação com os agentes extratores.

Foram analisadas amostras das membranas de PTFE 1,2 μm e os espectros estão representados nas FIG. 5.46 a 5.48.

Através dos espectros pode-se observar que o espectro do PTFE é bem similar ao encontrado na literatura. A maioria das espécies CF_x (CF , CF_2 e CF_3), principal característica de filmes fluorados, apresentam duas bandas intensas na região de $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ [27]. Observa-se também que os agentes extratores da família dos calix[n]arenos também foram incorporados ao suporte de PTFE após impregnação.

Foram observadas bandas de absorção 1751 cm^{-1} características do estiramento da ligação C=O ($\nu_{\text{C=O}}$) do grupo carbonila inserido na molécula de calix[n]areno [27].

Figura 5.46: Espectros no infravermelho das membranas $1,2\text{ }\mu\text{m}$ impregnadas com (A) *p-tert-butylcalix[4]arene* e (B) acetatocalix[4]arene

Figura 5.47: Espectros no infravermelho das membranas $1,2\text{ }\mu\text{m}$ impregnadas com (A) *p-tert-butylcalix[6]arene* e (B) acetatocalix[6]arene

Figura 5.48: Espectros no infravermelho das membranas $1,2\text{ }\mu\text{m}$ impregnadas com (A) *p-tert-butylcalix[8]arene* e (B) acetatocalix[8]arene

5.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter visual, pois o que é observado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz, a qual se está habitualmente acostumado a obter [28].

O MEV é uma ferramenta padrão para inspeção e análise utilizada em diversas áreas de pesquisa desde a área de materiais até a área biológica. Particularmente na indústria de semicondutores, em medidas de caracterização para a microeletrônica, existe um conjunto de métodos que oferece alta resolução e alta precisão. Estes métodos são baseados fundamentalmente na interação da matéria com os elétrons incidentes e a emissão de ondas ou partículas (fótons, elétrons, íons, átomos, nêutrons). Podemos efetuar as seguintes análises utilizando o MEV:

- Obter uma imagem de alguma posição da amostra com resolução alta, desde dimensões entre 500 nm até dimensões abaixo de nm;
- Realizar uma análise elementar da amostra;
- Identificar a natureza dos enlaces dos elementos presentes em uma amostra dada;
- Obter informações da composição do material como uma função da profundidade imediatamente abaixo da superfície, geralmente alguns micrometros;
- Determinar localizações precisas sobre a amostra com o objetivo de correlacionar medidas analíticas para especificar características do dispositivo.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao

filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada [28].

Nas FIG. 5.49 a 5.51 são apresentadas as micrografias das membranas de PTFE com poros de 0,45, 1,2 e 5 μm . As micrografias foram obtidas para as membranas sem e com impregnação dos agentes extratores, os calixarenos. As micrografias por MEV foram obtidas para se confirmar alguma alteração na estrutura do filme polimérico, após a impregnação deste com os agentes extratores em tolueno.

A análise das micrografias foi efetuada de forma qualitativa mostrando rupturas ao longo de sua seção transversal. Concluiu-se então, que estas membranas foram preparadas pelo método de estiramento, em que são empregados filmes extrusados onde o processo de estiramento é efetuado perpendicularmente à direção de extrusão. Este procedimento provoca pequenas fraturas, originando fibras com pequenos nódulos no filme polimérico, o que dá origem aos microporos localizados entre as fibras e os pequenos nódulos [29, 30].

As micrografias mostraram que a impregnação das membranas nos sistemas de extração dos calix[n]arenos em tolueno não alterou a estrutura do polímero. Embora, sejam observadas pequenas dilatações desses poros. Observou-se também que quanto maior o tamanho médio dos poros, mais enrijecidas elas ficam.

Embora não tenham sido mostradas as membranas impregnadas com os outros sistemas de extração, apresentaram comportamento similar às membranas impregnadas com o *para-terc*-butilcalix[4]areno.

Figura 5.49: Micrografias obtidas por MEV da membrana 0,45 µm com aumento de 5000x; (A) sem impregnação e (B) com impregnação do *p-t*-butilcalix[4]areno

Figura 5.50: Micrografias obtidas por MEV da membrana 1,2 µm com aumento de 5000x; (A) sem impregnação e (B) com impregnação do *p-t*-butilcalix[4]areno

Figura 5.51: Micrografias obtidas por MEV da membrana 5,0 µm com aumento de 5000x; (A) sem impregnação e (B) com impregnação do *p-t*-butilcalix[4]areno

5.5.5 Microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) foi desenvolvido na década de 80, para a análise estrutural da superfície de materiais (condutores, semicondutores, isolantes, cerâmicas e materiais biológicos), em escala atômica. Essa técnica tem sido muito utilizada para a caracterização de superfícies de filmes finos amorfos e cristalinos.

O princípio de funcionamento do AFM baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma ponta piramidal (ponteira) de alguns micra de comprimento (100 a 200 μm) e geralmente com menos de vinte nanômetros de diâmetro, integrada em um cantilever flexível [31]. A sonda (ponteira + “cantilever”) é sempre o componente básico do microscópio de força atômica e, para alcançar resolução atômica, a ponta tem que terminar em um conjunto de átomos. A força entre a ponta e a superfície da amostra faz com que o cantilever se aproxime ou se afaste e essa deflexão é proporcional à força de interação. Na parte superior da haste há um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, o feixe de laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector (detector de fotodiodo) de quatro quadrantes, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzidas pelas deflexões do cantilever (FIG. 5.52). À medida que a ponta varre a amostra ou a amostra é deslocada sob a ponta, os diferentes tipos de “acidentes geográficos” encontrados sobre a superfície fazem com que a interação mude. As variações das interações são os fatores que provocam diferentes deflexões. Essas diferenças, captadas no detector, são armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas da superfície bi e tridimensionais. A força mais comumente associada com AFM na deflexão do “cantilever” é a força de van der Waals [31].

Figura 5.52: Representação esquemática de um microscópio de força atômica [31]

A técnica de AFM pode ser operada em três modos diferentes: contato, não-contato e contato intermitente [31].

– **modo contato:** o cantilever é mantido a poucos ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é repulsiva. Neste modo de operação, a ponta faz um leve “contato físico” com a amostra produzindo imagens com alta resolução, mas a compressão e as forças geradas, entre a ponta e a superfície, podem causar danos à amostra, o que é especialmente prejudicial às amostras biológicas que são sensíveis e nem sempre fortemente aderidas ao substrato.

– **modo de não-contato:** o cantilever é mantido de dezenas a centenas de ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é atrativa. Neste caso a ponta oscila em alta frequência (100 kHz a 1 MHz), a poucos nanômetros acima da superfície e a força total entre a ponta e a amostra é muito baixa, geralmente em torno de 10–12 nN. Esta oscilação aumenta consideravelmente a sensibilidade do microscópio, o que faz com que forças de van der Waals e forças eletrostáticas possam ser detectadas. O modo de não-contato não sofre os efeitos do atrito sobre a amostra, causada pela ponta, conforme é observado no modo contato após diversas varreduras. Por outro lado, este modo não tem encontrado aplicabilidade geral, devido à instabilidade entre a

ponta e as forças adesivas da superfície e à resolução reduzida pela distância ponta-amostra que é relativamente grande. Esta limitação tem sido contornada com a utilização do modo intermitente.

– **modo contato intermitente:** é similar ao não-contato, exceto pelo fato de que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra, de forma que tenha um contato intermitente e é utilizado para contornar as limitações impostas pelo modo contato. A comparação das imagens nos modos contato e intermitente mostra que as superfícies são menos modificadas no modo intermitente.

As micrografias das membranas com tamanhos de poros iguais a 0,45, 1,2 e 5,0 μm , com e sem impregnação dos agentes extratores *p-terc*-butilcalix[6]areno e acetatocalix[6]areno foram obtidas por AFM, e são mostradas nas FIG. 5.53 a 5.61.

As membranas poliméricas de PTFE foram levadas ao AFM, onde foi possível analisar a sua morfologia. Para esta medida, o AFM foi configurado no modo contato, a uma velocidade de varredura de 2,0 Hz. As imagens foram feitas em uma área de 15x15 μm com obtenção de imagens tridimensionais e topográficas.

Na FIG. 5.53 tem-se as imagens tridimensionais (A) e topográfica (B) da membrana de PTFE com tamanho de poro 0,45 μm . Pode-se observar que os poros são fibrosos e orientados de forma longitudinal e mesmo sentido para esta membrana. Comparando-se com as imagens da mesma membrana impregnada com *p-terc*-butilcalix[6]areno (FIG. 5.56) e acetatocalix[6]areno (FIG. 5.59) observou-se um enrijecimento do material e uma dilatação dos poros. De maneira qualitativa observou-se também que a topografia da membrana varia com a impregnação, pois se encontra enrijecida pela solução que compõe a membrana líquida. Já as membranas de 1,2 e 5,0 μm possuem uma superfície mais regular. As análises também mostraram que a rugosidade das membranas é relativamente baixa, uma vez que a escala de altura das mesmas se mantém abaixo de 2 μm para a membrana de 0,45 μm e 3,7 μm para as membranas de 1,2 e 5,0 μm [32].

Do ponto de vista, de impregnação do agente extrator, para todas as membranas estudadas observa-se a absorção do agente extrator nos poros da membrana, o que é evidenciado pelo enrijecimento das mesmas.

Figura 5.53: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 0,45 μm ; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

Figura 5.54: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 1,2 μm ; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

Figura 5.55: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 5,0 μm ; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

Figura 5.56: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 0,45 μm impregnada com *p-tert*-butilcalix[6]areno; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

Figura 5.57: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 1,2 μm impregnada com *p-tert*-butilcalix[6]areno; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

Figura 5.58: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 5,0 µm impregnada com *p*-*tert*-butilcalix[6]areno; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

Figura 5.59: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 0,45 µm impregnada com acetatocalix[6]areno; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

Figura 5.60: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 1,2 µm impregnada com acetatocalix[6]areno; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

Figura 5.61: Micrografias obtidas por AFM da membrana com tamanhos de poros 5,0 μm impregnada com acetatocalix[6]areno; **(A)** imagem tridimensional e **(B)** imagem topográfica

5.5.6. Espectros de luminescência das membranas de PTFE impregnadas com calix[n]arenos e acetatos calix[n]arenos e nitrato de európio para certificação da retenção do európio nas membranas

5.5.6.1 O íon európio como sonda estrutural

Os compostos contendo o íon Eu^{3+} (configuração $[\text{Xe}]4f^6$) têm sido extensivamente estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha. Além disso, a partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor. Os espectros exibidos pelos complexos de Eu^{3+} apresentam, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ apresentam intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros dos compostos de coordenação. Como pode ser observado, o principal nível emissor $^5\text{D}_0$ é não degenerado e não se desdobra em qualquer simetria em torno do íon metálico [33], ao contrário, por exemplo, do estado emissor do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$) que tem uma degenerescência igual a nove. Portanto, o número máximo de bandas resultantes de uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ é dado pela regra de $(2J+1)$ -componentes. O número de bandas

associado a cada transição depende da simetria pontual ao redor do íon TR^{3+} e pode ser facilmente determinada usando a teoria de grupos [34].

Quando um espectro apresenta número de picos maior do que da regra $(2J+1)$ -componentes isto evidencia a presença de mais de um sítio de simetria para o íon metálico ou que o composto está impuro, por exemplo, em sistemas dinucleares sem centro de inversão, ou mistura de isômeros, ou ainda o aparecimento de transições vibrônicas devido à interação dos níveis eletrônicos e estados de densidade fônons. Este último fenômeno resulta na presença de “*bandas satélites*” e é observado principalmente nas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, considerando que o nível ${}^7\text{F}_2$ encontra-se na região espectral correspondente as frequências de estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{N}=\text{O})$ presentes nos ligantes orgânicos.

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5}$ são proibidas pelas regras de seleção de dipolo-elétrico forçado e dipolo-magnético. No entanto, a primeira regra pode ser relaxada pelo campo ligante conduzindo aos efeitos de misturas dos J's e, conseqüentemente, apesar de pequeno, existe um momento de transição diferente de zero. A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ tem sido caracterizada como sendo, principalmente, devido à mistura do estado ${}^7\text{F}_2$ dentro do estado ${}^7\text{F}_0$, e essa mistura é expressa em termos do parâmetro R_{02} , definido como a razão entre as intensidades das bandas oriundas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Por outro lado, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é permitida somente por dipolo-magnético e sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico nas vizinhanças do íon Eu^{3+} , por conseguinte, essa transição tem sido tomada como uma referência interna [35].

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$ são permitidas por dipolo-elétrico forçado, sendo que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (~612 nm), hipersensível ao ambiente químico do íon central, é geralmente dominante em compostos não-centrossimétricos. Estas transições fornecem informações se grupo o pontual em torno do íon Eu^{3+} apresenta centro de inversão, considerando que em compostos centrossimétricos as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$ são estritamente proibidas por mecanismo de dipolo elétrico.

Uma vez que as bandas de emissão do íon Eu^{3+} na região do visível são de fácil interpretação, devido a estrutura dos seus níveis de energia, este íon tem sido utilizado como sonda espectroscópica na obtenção de valiosas informações em sistemas bioinorgânicos, tais como: i) a determinação do número de ambientes químicos ao redor do íon Eu^{3+} através do número de bandas relativo à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$; ii) Constante de ligação dos íons biomolécula- Eu^{3+} , determinada por curvas de titulação e iii) distância doador-receptor (R), normalmente assumindo o mecanismo de acoplamento dipolo-dipolo fraco [36].

5.5.6.2 Fotoluminescência das membranas de PTFE- β -dicetonatos de európio com ligantes calixarenos

Os espectros de luminescência das membranas com os sistemas calix[n]arenos foram feitos com o objetivo de confirmar a complexação do íon Eu (III) com os agentes extratores na interface das membranas.

5.5.6.2.1 Espectros de excitação

Os estudos fotoluminescentes das membranas de PTFE β -dicetonados de európio com ligantes calixarenos, neste trabalho, foram feitos com base nos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente (~ 298 K). Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 550 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 613 nm). Enquanto que os espectros de emissão foram obtidos com excitação no íon TR^{3+} (~ 394 nm) no intervalo de 420 a 750 nm, correspondente às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$. É importante salientar, que não houve diferenças significativas entre os espectros registrados a 298 K.

A FIG. 5.62 mostra os espectros de excitação dos complexos de HTTA com os calixarenos como ligantes. Na região de 250 a 410 nm, os espectros apresentam uma banda larga com máximos em torno de 340 nm associada à transição permitida $\text{S} \rightarrow \text{S}_0$ pertencente ao ligante HTTATTA. As bandas finas

oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6-4f^6$ $^7F_0 \rightarrow ^5G_6$, 5H_4 e 5L_6 apresentam-se sobrepostas com as bandas largas dos ligantes. Deve-se informar que bandas finas com menores intensidades são observadas em torno de 468, 482 e 492,5 nm, as quais são atribuídas às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, e 5D_1 do íon Eu^{3+} . De um modo geral, os espectros de excitação contendo calixarenos como co-ligantes apresentam perfis semelhantes aos do complexo hidratado (FIG. 5.63). A diferença, como por exemplo, alargamento da banda do TTA está provavelmente associada a pequenas mudanças nos níveis de energia do TTA devido a distorções causadas pelos ligantes calixarenos, os quais são muito maiores do que a molécula de água.

Figura 5.62: Espectros de excitação das membranas de PTFE impregnadas com (a) calix[n]arenos e (b) acetatocalix[n]areno contendo nitrato de európio e reveladas com uma solução alcoólica de HTTA.

Figura 5.63: Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ no estado sólido a 298K

5.5.6.2.2 Espectros de emissão

Os espectros de emissão das membranas de PTFE impregnadas com $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ilustrados na FIG. 5.64, foram registrados no intervalo de 420 a 720 nm, a 298 K, com excitação no íon TR^{3+} (~ 394 nm). Estes espectros exibem bandas finas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$), sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a mais intensa.

É importante frisar que os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} não apresentaram bandas largas oriundas da fosforescência do TTA no intervalo espectral de 420–750 nm. Esse resultado indica que os processos de transferência de energia do estado tripleto desses ligantes para os níveis excitados do európio são muito eficientes.

A presença da banda correspondente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nos espectros de emissão dos complexos de HTTA como um único pico (~ 579 nm) indica a existência de somente um único sítio de simetria em torno do ambiente químico do íon Eu^{3+} . Além disso, de acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o Eu^{3+} está classificado em um dos grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s [37]. Adicionalmente, pode-se observar que as bandas correspondentes à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresentam ombros que possibilitam o

desdobramento em no mínimo 4 componentes, indicando que os possíveis grupos pontais estão limitados àqueles de baixa simetria, C_{2v} , C_2 , C_1 ou C_s .

Diferindo do complexo hidratado de $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (FIG 5.65) as membranas de PTFE impregnadas com calixarenos e o complexo de $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, não apresentaram as bandas oriundas das transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (~532 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (~539 nm) e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~558 nm), na região espectral de 500 a 570 nm e que são observadas para o complexo hidratado.

Pelos espectros eletrônicos observamos a formação de novas espécies na membrana.

Figura 5.64: Espectros de emissão das membranas de PTFE impregnadas com (a) calix[n]arenos e (b) acetatocalix[n]areno contendo nitrato de európio e reveladas com uma solução alcoólica de HTTA. $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

Figura 5.65: Espectros de emissão do complexo hidratado de $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$
 $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$

5.5.7 Estudo dos parâmetros de transporte de Eu(III) e de U(VI) usando membranas líquidas suportadas

Nesta primeira etapa do estudo procurou-se avaliar o comportamento de permeação do Eu(III) e do U(VI) nos diferentes sistemas carregadores. Cada experimento foi realizado durante 24 horas ininterruptas, sendo que alíquotas das soluções de alimentação e reversão para quantificação do transporte de íons Eu(III) e de U(VI) foram coletadas a cada hora. As concentrações dos metais Eu(III) e U(VI) foram determinadas por espectrofotometria no UV-Visível, utilizando os métodos vermelho de alizarina S e o do arsenazo(III), respectivamente.

O modelo de transporte por membrana desenvolvida por DANESI [38] descreve o comportamento de permeação dos processos de separação utilizando membranas líquidas suportadas. O sistema estudado consiste de duas fases aquosas e uma fase orgânica contendo os carregadores, os calixarenos e o HTTA impregnados nos poros do suporte polimérico (PTFE) por forças capilares.

O filme polimérico serve como suporte para a fase orgânica (membrana líquida) e também como barreira entre as duas fases aquosas. Isso resulta em duas interfaces: solução de alimentação/MLS e MLS/solução de reversão.

A extração de íons Eu(III) e de U(VI) utilizando calixarenos e HTTA compõe-se de várias etapas através das MLS:

- 1) difusão dos íons metálicos através da solução de alimentação para a interface com a MLS;
- 2) associação dos íons metálicos com a molécula carregadora (os calixarenos e/ou HTTA) formando o complexo;
- 3) difusão do complexo formado para a interface MLS/solução de reversão;
- 4) dissociação dos íons metálicos após contato com a solução de reversão.

As FIG. 5.66 a 5.72 mostram o perfil do transporte dos íons Eu(III) e U(VI) como uma função da relação entre a quantidade de metal transportado e o tempo de extração. Nestes experimentos foram utilizados suportes poliméricos de 0,45 μm impregnados nos sistemas carregadores calixarenos, acetatocalixarenos e o HTTA.

Pode-se observar que os perfis de transporte do Eu(III) e do U(VI) são semelhantes. Porém, a permeação do Eu(III) apresentou resultados mais efetivos do que a do U(VI). Após decorrido o tempo de processo fixado em 24 horas a percentagem de transporte do Eu(III) foi maior do que a do U(VI) em todos os sistemas estudados. No sistema utilizando HTTA como molécula carregadora observou-se um coeficiente de permeabilidade bem superior aos outros sistemas. Isso pode ser melhor observado quando avalia-se a percentagem de transporte que chegou a 99,9% após decorridos vinte e quatro horas de experimento. Isso se deve ao fato da utilização de uma solução de reversão menos concentrada (0,001 mol/L em HNO_3) usada para o experimento de transporte com a molécula carregadora HTTA. Esses dados corroboram com os resultados obtidos na distribuição líquido-líquido onde também observou-se que à medida que a concentração de HNO_3 aumenta o coeficiente de distribuição do Eu(III) diminui.

A relação entre a concentração dos íons Eu(III) e do U(VI) na solução de alimentação no tempo t no sistema é dada pela equação 3.28 e, o coeficiente de permeabilidade (P) foi obtido pela inclinação da reta obtida.

Na TAB 5.10 são apresentados os coeficientes de permeabilidade e os fluxos de transporte do Eu(III) nos sistemas acima descritos. Observa-se uma maior permeabilidade e fluxo de transporte do Eu(III) para os calixarenos funcionalizados.

Tabela 5.10: Parâmetros de transporte dos íons Eu (III)

CARREGADORES	Eu(III)	
	P (cm/min)	J (mmol/10 ³ cm ² x min)
<i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	2,53 x 10 ⁻⁵	2,53 x 10 ⁻⁸
<i>p-t</i> -butilcalix[6]areno	3,37 x 10 ⁻⁵	3,44 x 10 ⁻⁸
<i>p-t</i> -butilcalix[8]areno	3,46 x 10 ⁻⁵	1,75 x 10 ⁻⁸
acetatocalix[4]areno	2,94 x 10 ⁻⁵	2,43 x 10 ⁻⁸
acetatocalix[6]areno	3,36 x 10 ⁻³	3,46 x 10 ⁻⁸
acetatocalix[8]areno	2,83 x 10 ⁻⁵	1,42 x 10 ⁻⁸

Na literatura são encontrados poucos trabalhos utilizando a técnica de membranas líquidas suportadas com calixarenos como moléculas carregadoras. Isso se deve ao fato de que a aplicação desses compostos cíclicos tem limitação, devido à sua baixa solubilidade em solventes orgânicos hidrofóbicos. O primeiro trabalho mostrando a técnica de membranas líquidas suportadas e calixarenos como moléculas carregadoras foi publicado por YAFTIAN *et al.* [39] onde utilizaram calixarenos derivados de óxido *tri-octil*-fosfina (TOPO) para permeação de terras raras. Os resultados desse estudo mostraram que a molécula de calixareno funcionalizada foi efetiva na separação de terras raras, tendo melhores fluxos nessa separação o praseodímio, o neodímio e o samário. Os resultados também mostraram que à medida que a concentração da molécula carregadora impregnada nos poros da membrana aumenta, o fluxo também aumenta durante o transporte das terras raras estudadas.

Outros trabalhos utilizando derivados de calixarenos como moléculas carregadoras foram publicados, sendo que esses estudos foram feitos utilizando outras técnicas com membranas como a técnica de membranas líquidas emulsionadas [40, 41] e membranas de fibra oca [42]. O trabalho de KAKOI *et al.* [43] apresentou resultados satisfatórios na extração de terras raras (Ho³⁺, Er³⁺ e Y³⁺) utilizando calixarenos derivados de ácidos carboxílicos com a técnica de membranas líquidas emulsionadas.

Figura 5.66: Variação da concentração de Eu(III) com o tempo

Solução de alimentação: 0,5mM de Eu(III) em pH 5; solução de reversão: 2 M HNO₃; membrana líquida: PTFE 0,45 μ m impregnado com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[4]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[4]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.67: Variação da concentração de Eu(III) com o tempo

Solução de alimentação: 0,5mM de Eu(III) em pH 5; solução de reversão: 2 M HNO₃; membrana líquida: PTFE 0,45 μ m impregnado com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.68: Variação da concentração de Eu(III) com o tempo

Solução de alimentação: 0,5mM de Eu(III) em pH 5; solução de reversão: 2 M HNO₃; membrana líquida: PTFE 0,45 μ m impregnado com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[8]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[8]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.69: Variação da concentração de Eu(III) com o tempo
Solução de alimentação: 0,2 mM de Eu(III) em pH 5; solução de reversão: 0,001 M HNO_3 ; membrana líquida: PTFE 0,45 μm com 1 mM de HTTA em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.70: Variação da concentração de U(VI) com o tempo
Solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI); solução de reversão: HNO_3 2 M; membrana líquida: PTFE 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[4]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[4]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.71: Variação da concentração de U(VI) com o tempo
Solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI); solução de reversão: HNO_3 2 M; membrana líquida: PTFE 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.72: Variação da concentração de U(VI) com o tempo
 Solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI); solução de reversão: HNO₃ 2 M; membrana líquida: PTFE 0,45 μ m com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[8]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[8]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

5.5.7.1 Influência do pH da solução de alimentação

Em um processo de separação utilizando membranas líquidas suportadas o gradiente de pH entre as soluções de alimentação e de reversão é um dos parâmetros que atua como força motriz para o transporte do íon metálico. Para avaliar a influência do pH no transporte dos íons Eu(III) e de U(VI) variou-se o pH da solução de alimentação em 1, 3 e 5 para as soluções de Eu(III) e 3, 5 e 7 para as soluções de U(VI). Pode-se salientar que essas soluções foram preparadas pela adição de ácido nítrico (HNO₃) ou hidróxido de sódio (NaOH). A solução de reversão constituiu-se de uma solução de ácido nítrico 2 mol/L, enquanto que as soluções que constituíam as membranas líquidas eram formadas pelo agente extrator e o clorofórmio na concentração de 1mmol/L suportadas em filmes de PTFE com tamanho de poros igual a 0,45 μ m.

Nas FIG. 5.73 a 5.79 apresentam-se os perfis de transporte dos íons Eu(III) e de U(VI) sob a influência do pH das soluções de alimentação nos sistemas estudados.

Pode-se observar através destes resultados que os coeficientes de permeabilidades do Eu(III) e do U(VI) aumentaram à medida que o pH das soluções de alimentação também aumentou, estando assim de acordo com os resultados de distribuição líquido-líquido e que o processo se torna mais rápido com o aumento do pH para todos os sistemas estudados.

Figura 5.73: Influência do pH da solução de alimentação no transporte de Eu(III)
solução de alimentação: 0,5 mM de Eu(III); solução de reversão: HNO_3 2 M;
membrana líquida: PTFE 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[4]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[4]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.74: Influência do pH da solução de alimentação no transporte de Eu(III)
solução de alimentação: 0,5 mM de Eu(III); solução de reversão: HNO_3 2 M;
membrana líquida: PTFE 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.75: Influência do pH da solução de alimentação no transporte de Eu(III)
solução de alimentação: 0,5 mM de Eu(III); solução de reversão: HNO_3 2 M;
membrana líquida: PTFE 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[8]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[8]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.76: Influência do pH da solução de alimentação no transporte de Eu(III); solução de alimentação: 0,15 mM de Eu(III); solução de reversão: HNO_3 2 M; membrana líquida: 0,45 μm com 0,5 mM de HTTA em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.77: Influência do pH da solução de alimentação no transporte de U(VI) solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI); solução de reversão: HNO_3 2 M; membrana líquida: 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[4]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[4]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.78: Influência do pH da solução de alimentação no transporte de U(VI) solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI); solução de reversão: HNO_3 2 M; membrana líquida: 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.79: Influência do pH da solução de alimentação no transporte de U(VI) solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI); solução de reversão: HNO₃ 2 M; MLS: PTFE: 0,45 μ m com (A) 1 mM de *p-tert*-butilcalix[8]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[8]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

5.5.7.2 Influência da concentração de Eu(III) e de U(VI) na solução de alimentação

A influência da concentração dos íons Eu(III) e U(VI) foi determinada utilizando-se soluções de Eu(III) e de U(VI) nas concentrações de 0,1 mM a 7,5 mM em pH 5 e 7, respectivamente. Foram utilizados os sistemas *p-tert*-butilcalix[4]areno e acetatocalix[4]areno como membranas líquidas suportadas em filme de PTFE 0,45 μ m. Os fluxos foram calculados e a influência da concentração das espécies metálicas foi analisada na primeira hora de permeação. Analisando-se a FIG. 5.80 observa-se que à medida que a concentração de Eu(III) aumenta na solução de alimentação o fluxo de transporte também aumenta de maneira muito significativa. No caso do U(VI) o aumento do fluxo de permeação é mais discreto mais também apresenta aumento considerável FIG. 5.81. Em concentrações acima de 2 mM para as espécies metálicas estudadas o fluxo tende a diminuir. Isso provavelmente ocorre devido ao gradiente de concentração na interface solução de alimentação/MLS, pois quando há uma concentração elevada das espécies metálicas na interface ocorre o que se chama de polarização. A polarização ocorre devido saturação do complexo formado na interface solução de alimentação /MLS.

Figura 5.80: Influência da concentração inicial de Eu(III) no fluxo do sistema
 Sol. de alimentação: soluções de Eu(III) em pH 5; sol. de reversão: HNO₃ 2 M; MLS: PTFE líquida: 0,45 μ m com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[4]areno e (B) 1 mM acetatobutilcalix[4]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.81: Influência da concentração inicial de U(VI) no fluxo do sistema
 Sol. de alimentação: soluções de U(VI) em pH 7; sol. de reversão: HNO₃ 2 M; MLS: PTFE 0,45 μ m com 1 mM de *p-t*-butilcalix[4] em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Embora não tenham sido mostrados, os outros sistemas de extração apresentaram comportamento similar à FIG. 5.80 para o Eu(III) e FIG. 5.81 para o U(VI).

5.5.7.3 Influência da concentração de NaNO_3 na solução de alimentação contendo o Eu(III) no transporte do mesmo

A influência de nitrato de sódio foi estudada na solução de alimentação do Eu(III) variando-se a concentração de nitrato de sódio (NaNO_3) de 0,002 a 0,01 mol/L. O perfil do transporte de íons Eu(III) está representado na FIG. 5.82.

Observa-se que o aumento da concentração de nitrato de sódio influencia no comportamento do transporte de európio, aumentando o mesmo pelo deslocamento do equilíbrio da reação devido à adição do íon Na^+ na solução de alimentação. Uma diminuição de aproximadamente 6% na concentração de íons Eu(III) foi observada para a alimentação com nitrato de sódio (NaNO_3) em concentração igual a 0,01 mol/L quando comparado com a solução sem o sal, para uma hora de transporte. Estes dados estão de acordo dos dados encontrados na literatura [39, 43, 44].

Figura 5.82: Influência do NaNO_3 no fluxo do sistema para o íon Eu(III)

Sol. de alimentação: soluções de Eu(III) 0,002 mol/L em pH 5; sol. de reversão: HNO_3 2 M; MLS: PTFE 0,45 μm com 1 mM de *p-t*-butilcalix[4]areno em CHCl_3 ; vazão: 5 mL/min

5.5.7.4 Influência do tamanho de poros das membranas de PTFE no transporte do U(VI) utilizando como agente extrator o *tri*-butil-fosfato (TBP)

A influência do tamanho de poros no transporte de U(VI) foi estudada para as membranas de PTFE com 0,45, 1,2 e 5,0 μm . Apesar do trabalho estar focado nos agentes extratores da família dos calix[n]arenos decidiu-se estudar a variação do tamanho de poros de membranas de PTFE com outro agente extrator, o *tri*-butilfosfato (TBP), bastante conhecido e utilizado para separar e recuperar U(VI) de efluentes aquosos [45, 46]. Isso se deve ao fato de que na literatura não se encontram estudos referente à influência do tamanho de poros com agentes extratores da família dos calix[n]arenos.

Primeiramente foram conduzidos experimentos, em batelada, para se obter resultados referentes à influência do pH e da acidez da solução contendo íons urânio. Esse estudo foi feito variando-se o pH das soluções de U(VI) de concentração igual a 0,5 mmol/L entre 1 e 10 e concentração de HNO_3 entre 0,5 e 7 mol/L.

Da FIG. 5.83 pode-se concluir que o pH e a acidez da solução têm forte influência na extração do U(VI). É claro também que em soluções com acidez elevada o coeficiente de extração do U(VI) é alto o bastante para que se concluir que o íon nitrato também se associa à molécula de TBP. Isso pode ser confirmado em resultados já publicados na literatura [44, 45].

Figura 5.83: Influência (A) do pH da solução de U(VI) e (B) da concentração de HNO_3 na extração do U(VI) utilizando TBP como agente extrator

O estudo da influência do tamanho de poros das membranas de PTFE (0,45 μm , 1,2 μm e 5 μm) foi feito com soluções de U (VI) 0,01 mol/L em HNO_3 5 mol/L como solução de alimentação e TBP 0,1 mol/L em isoparafina e Na_2CO_3 1,5 mol/L como solução de reversão.

Da TAB. 5.11 concluiu-se que a taxa de transporte do U(VI) aumentou com o aumento da porosidade das membranas: PTFE 5 μm > PTFE 1,2 μm > PTFE 0.45 μm . Esses resultados concordam com resultados da literatura que utilizaram outros agentes extratores impregnados na membrana [47, 48].

Tabela 5.11: Transporte de U(V) em relação ao tamanho de poros da membrana de PTFE

TEMPO (MIN)	TRANSPORTE (%)		
	TAMANHO DE POROS		
	0,45 μm	1,2 μm	5,0 μm
60	3,7	3,68	3,6
120	10,8	8,15	9,0
180	14,5	11,4	11,7
240	15,8	16,1	12,1
300	16,1	18,2	14,9
360	17,1	19,4	18,6
1380	27,7	33,6	39,5
1440	29,3	35,3	39,6

O estudo da variação da porosidade nas três membranas de PTFE (0,45, 1,2 e 5 μm) foi feito com soluções de U(VI) 0,01 mol/L em HNO_3 5 mol/L como solução de alimentação e TBP 0,1 mol/L em isoparafina e Na_2CO_3 1,5 mol/L como solução de reversão. A FIG. 45 mostra que em nossos estudos a taxa de transporte varia com o aumento do tamanho de poros das membranas: PTFE 5 μm > PTFE 1,2 μm > PTFE 0.45 μm , concordando com dados da literatura que usam outros agentes extratores impregnados na membrana.

Nos estudos da influência do tamanho de poros das membranas de PTFE observou-se que o transporte de íons urânio é dependente da porosidade da membrana, sendo que à medida que o tamanho de poros aumenta a percentagem de íons urânio transportado também aumenta.

FIGURA 5.84: Influência da variação do tamanho de poros das membranas de PTFE no transporte de U(VI)

Solução alimentação: U(VI) 0,01 mol/L em HNO_3 5 mol/L; MLS: PTFE 1,2 μm com TBP 0,1 mol/L em isoparafina e solução de reversão: Na_2CO_3 1,5 mol/L.

5.5.7.5 Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão no transporte do Eu(III) e U(VI)

As FIG. 5.90 e 5.99 apresentam-se os perfis de transporte dos íons Eu(III) e U(VI) com a variação da acidez da solução de reversão para os sistemas estudados. Observa-se que com a diminuição da concentração de HNO_3 ocorre um aumento no transporte destes metais, variando-se o fluxo de transporte com relação ao Eu(III) em até 34% para o *p-terc*-butilcalix[6]areno e 27,7% para o acetatocalix[6]areno e 40% para o *p-terc*-butilcalix[6]areno e 100% para o acetatocalix[6]areno para o U(VI) quando se altera a concentração de 2 mol/L para 0,001 mol/L na solução de reversão [43, 49]. Observou-se também que a cinética de transporte é mais lenta para os sistemas estudados.

Figura 5.85: Influência da concentração de HNO₃ na solução de reversão
 Solução de alimentação: 0,5mM de Eu (III) em pH 5; solução de reversão: 2 M HNO₃; membrana líquida: PTFE 0,45 μ m impregnado com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.86: Influência da concentração de HNO₃ na solução de reversão
 Solução de alimentação: 0,5mM de Eu(III) em pH 5; solução de reversão: 1 M HNO₃; membrana líquida: PTFE 0,45 μ m impregnado com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.87: Influência da concentração de HNO₃ na solução de reversão
 Solução de alimentação: 0,5mM de Eu(III) em pH 5; solução de reversão: 0,1 M HNO₃; membrana líquida: PTFE 0,45 μ m impregnado com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.88: Influência da concentração de HNO₃ na solução de reversão
Solução de alimentação: 0,5mM de Eu(III) em pH 5; solução de reversão: 0,01 M HNO₃;
membrana líquida: PTFE 0,45 μ m impregnado com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl₃ e
(B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.89: Influência da concentração de HNO₃ na solução de reversão
Solução de alimentação: 0,5mM de Eu(III) em pH 5; solução de reversão: 0,001 M HNO₃;
membrana líquida: PTFE 0,45 μ m impregnado com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl₃ e
(B) 1 mM de acetatocalix[6]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.90: Influência da concentração de HNO₃ na solução de reversão
Solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI); solução de reversão: HNO₃ 2 M; membrana líquida:
PTFE 0,45 μ m com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de
acetatocalix[6]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.91: Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão
Solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI) ; solução de reversão: HNO_3 1 M; membrana líquida:
PTFE 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de
acetatocalix[6]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.92: Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão
Solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI) ; solução de reversão: HNO_3 0,1 M; membrana líquida:
PTFE 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de
acetatocalix[6]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.93: Influência da concentração de HNO_3 na solução de reversão
Solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI) ; solução de reversão: HNO_3 0,01 M; membrana líquida:
PTFE 0,45 μm com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl_3 e (B) 1 mM de
acetatocalix[6]areno em CHCl_3 ; Vazão: 5 mL/min

Figura 5.94: Influência da concentração de HNO₃ na solução de reversão
Solução de alimentação: 0,5 mM de U(VI); solução de reversão: HNO₃ 0,001 M; membrana
líquida: PTFE 0,45 μ m com (A) 1 mM de *p-t*-butilcalix[6]areno em CHCl₃ e (B) 1 mM de
acetatocalix[6]areno em CHCl₃; Vazão: 5 mL/min

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **QUÍMICA ORGÂNICA – Vol. 2**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. cap. 21, fenóis e haletos de arila: substituição aromática nucleofílica.
- [2] GUTSCHE, C. D. In **Calixarenes. Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 1989.
- [3] GUTSCHE, C. D.; DHAWAN, B.; NO, K. H.; MUTBUKRISHNAN, R. Calixarenes. 4. The synthesis, characterizations, and properties of the calixarenes from *p-tert*-butylphenol. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, p. 3782-3792, 1981.
- [4] GUPTA, A.; KHOPKAR, S. M. Solvent extraction separation of cobalt (II) with hexaacetatocalix[6]arene. **Talanta**, v. 42, p. 1493-1496, 1995.
- [5] DU, H-F.; ZHANG, A-Y.; YANG, Z-X.; ZHOU, Z-M. Solvent exctraton of uranium (VI) by *p-tert*-butylcalix[n]-arene acetate. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 241, n. 1, p. 241-243, 1999.
- [6] MALKHEDE, D. D.; DHADKE, P. M.; KHOPKAR, S. M. Liquid-liquid extraction of thorim (IV) with hexaacetato calix[6]arene. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 241, n. 1, p. 179-182, 1999.
- [7] MATHEW, V. J.; KHOPKAR, S. M. Hexaacetato calix[6]arene as the novel extractant for palladium. **Talanta**, v. 44, p. 1699-1703, 1997.
- [8] PERKIN ELMER CORPORATION. **Elemental Analyser CHN 2400**, Norwalk, 1988.
- [9] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. 2 ed. Orlando: Saunders, 1996.
- [10] STEINER, T. The hydrogen bond in the solid state. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 41, n. 1, p. 49-76, 2002.
- [11] KELLER, S. W.; SCHUSTER, G. M.; TOBIASON, F. L. Conformational-analysis of phenolic oligomers using fourier-transform infrared-spectroscopy - the para-trans-butyl-calixarenes. **Polym. Mater. Sci. Eng.** v. 57, p. 906-910, 1987.

-
- [12] IKEDA, A.; SHINKAI, S. Unusually high ionophobicity of 1,3-alternate calix[4]arenes: p-Donor participation in the complexation of cations. **Tetr. Lett.**, v. 33, n. 48, p. 7385-7388, 1992.
- [13] IKEDA, A.; SHINKAI, S. On the origin of high ionophoricity of 1,3-alternate calix[4]arenes: donor participation in the complexation of cations and evidence for metal-tunneling through the calix[4]arene cavity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, n. 7, p. 3102-3110, 1994.
- [14] BÜNZLI, J.-C.G.; MORET, E.; FOIRET, V.; SCHENK, K. J.; MINGZHAO, W.; LINPEI, Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β -diketonates and o-phenanthroline. **J. Alloys Comp.**, v. 107, p. 207-208, 1994.
- [15] PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89, n. 26, p. 7017-7036, 1967.
- [16] GUTSCHE, C. D.; BAUER, L. J. The conformational properties of calix[4]arenes, calix[6]arenes, calix[8]arenes and oxacalixarenes. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 107, n. 21, p. 6052-6059, 1985.
- [17] GUTSCHE, C. D.; IQBAL, M.; ALAM, I. Calixarenes .20. The interaction of calixarenes and amines. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 109, p. 4314-4320, 1987.
- [18] WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3 ed. New York, N. Y.: John Wiley, 1986.
- [19] DELIGÖZ, H.; ÖZEN, Ö.; ÇILGI, G. K.; ÇETISLI, H. A study on the thermal behaviours of parent calix[4]arenes and some azocalix[4]arene derivatives. **Thermochimica Acta**, v. 426, p. 33-38, 2005.
- [20] RINEHART, R. W. Spectrophotometric determination of some rare earths and yttrium with alizarin red S. **Anal. Chem.**, v. 26, p. 1820, 1954.
- [21] YAMAURA, M.; WADA, L.Y.; RIBEIRO, F.C. Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo III, em meio nítrico. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, 6th, Aug. 11-16, 2002, Rio de Janeiro, RJ. **Proceedings...** Rio de Janeiro: ABEN, 2002.
- [22] RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN G.R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York, N. Y.: Marcel Dekker, 1992.

- [23] VEERARAGHAVAN, R.; MOHAPATRA, P. K.; MANCHANDA, V. K. Extraction of americium from nitric acid medium using 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and tri-n-octylphosphine oxide. **Sep. Sci. Technol.**, v. 34, n. 1, p. 123-137, 1999.
- [24] FELINTO, M. C. F. C.; ALMEIDA, V. F.; Solvent extraction separation of uranium (VI) with acetatecalix [n] arene and β -diketone (HTTA). **J. Alloys Comp.**, v. 303, p. 524-528, 2000.
- [25] ZHANG, B.; GOZZELINO, G.; BALDI, G. Membrane liquid loss of supported liquid membrane based on *n*-decanol. **Colloids and Surfaces, A: physicochemical and engineering aspects**, v. 193, p. 61-70, 2001.
- [26] SRIRAM, S.; MOHAPATRA, P. K.; PANDEY, A. K.; MANCHANDA, V. K.; BADHEKA, L. P. Facilitated transport of americium(III) from nitric acid media using dimethyldibutyltetradecyl-1, 3-malonamide. **J. Membr. Sci.**, v. 177, p. 163-175, 2000.
- [27] COLTHUP, N.B. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. London: Academic Press, 1975.
- [28] GOSDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3 Ed. New York, N.Y.; Kluwer Academic, 2003.
- [29] HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane handbook**. New York, N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- [30] KIRUMADA, K.-I.; KITAMURA, T.; FUKUMOTO, N.; OSHIMA, M.; TANIGAKI, M.; KANAZAWA, S.-I. Structure generation in PTFE porous membranes induced by the uniaxial and biaxial stretching operations. **J. Membr. Sci.**, v. 149, n. 1, p. 51-57, 1998.
- [31] MAGONOV, S. N.; WHANGBO, M.-H. **Surface Analysis with STM and AFM**, New York, N. Y.: VCH, 1996.
- [32] CRUZ, T. G. S. Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: microscopia de força atômica e voltametria cíclica. **Rev. Phys.**, v. 1, p. 29-36, 2000.
- [33] MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; GONÇALVES E SILVA, F. R.; ALVES JR., S.; FARIAS JR, F. S.; ANDRADE, A.V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device: Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis

- based on structural data obtained from a sparkle model. *J. Lumin.*, v. 75, n. 3, 255-268, 1997.
- [34] COTTON, F. A. **Chemical application of group theory**. New York: N. Y.: Wiley-Intercience, 1971.
- [35] BÜNZLI, J.-C. G.; CHOPPIN, G. R. (Eds). Lanthanide **probes in life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice**. Amsterdam: Elsevier, (1989).
- [36] RICHARDSON, F.S. Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. *Chem. Rev.*, v. 82, p. 541-552 1982.
- [37] FOSBERG, J. H. Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands. *Coord. Chem. Rev.*, v. 10, p. 195-226, 1973.
- [38] DANESI, P. R. Separation of metal species by supported liquid membranes. *Sep. Sci. Technol.*, v. 19, n. 11/12, p. 857-894, 1984-85.
- [39] YAFTIAN, M. R.; BURGARD, M.; DIELEMAN, C. B.; MATT, D. Rare-earth metal-ion separation using a supported liquid membrane mediated by a narrow rim phosphorylated calix[4]arene. *J. Membr. Sci.*, v. 144, n. 1-2, p. 57-64, 1998.
- [40] KAKOI, T.; NISHIYORI, T.; OSHIMA, T.; KUBOTA, F.; GOTO, M.; SHINKAI, S.; NAKASHIO, F. Extraction of rare-earth metals by liquid surfactant membranes containing a novel cyclic carrier. *J. Membr. Sci.*, v. 136, p. 261-271, 1997
- [41] KONDO, H.; NISHIDA, M.; YOSHIDA, I. Highly selective transport of a uranyl ion through a liquid membrane containing a lipophilic ion-associate of methyltrioctylammonium and hydroxycalix[n]arene-*p*-sulfonates (n= 6, 8) as metal carriers. *Anal. Sci.*, v. 18, p. 113-118, 2002.
- [42] KUBOTA, F.; KAKOI, T.; GOTO, M.; FURUSAKI, S.; NAKASHIO, F.; HANO, T. Permeation behavior of rare earth metals with a calix[4]arene carboxyl derivative in a hollow-fiber membrane. *J. Membr. Sci.*, v. 165, p. 149-158, 2000.
- [43] KAKOI, T.; OSHIMA, T.; NISHIYORI, T.; KUBOTA, F.; GOTO, M.; SHINKAI, S.; NAKASHIO, F. Effect of sodium ions on the extraction of rare earth metals by liquid surfactant membranes containing a calix[4]arene carboxyl derivative. *J. Membr. Sci.*, v. 143, p. 125-135, 1998.

-
- [44] RAWAT, N.; MOHAPATRA, P. K.; LAKSHMI, D. S.; BHATTACHARYYA, A.; MANCHANDA, V. K.; Evaluation of a supported liquid membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution. **J. Membr. Sci.**, v. 275, p. 82-88, 2006.
- [45] URA, P.; PRAKORN, R.; PATTAVEEKONGKA, W.; MILAN, H.; Feasibility study on the separation of uranium and thorium by a hollow fiber supported liquid membrane and mass transfer modeling. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 12, n. 5, p. 673-681, 2006.
- [46] GUPTA, S. K.; RATHORE, N. S.; SONAWANE, J. V.; PABBY, A. K.; VENUGOPALAN, A. K.; CHANGRANI, R. D.; DEY, P. K. Application of hollow fiber contactor in nondispersive solvent extraction of Pu (IV) by TBP. **Sep. Sci. Technol.**, v. 40, p. 1911-1926, 2005.
- [47] LAKSHMI, D. S.; MOHAPATRA, P. K.; MOHAN, D.; MANCHANDA, V. K. Prod. NUCAR-2003.
- [48] TOMAR, M. K.; SAXENA, V. K.; MANCHANDA, V. K.; MANOHAR, S. B. (Ed.), Nuclear and Radiochemistry Symposium, Trombay, Índia, p. 209-210, 2003.
- [49] CHITRA, K. R.; GAIKWAD, A. G.; SURENDER, G. D.; DAMODARAM, A. D. Studies on ion transport of some rare earth elements through solvating extractants immobilised on supported liquid membrane. **J. Membr. Sci.**, v. 125, p. 257-268, 1997.

6. CONCLUSÕES

As conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho foram:

– Foi possível as funcionalizações dos *n*-acetatocalix[n]arenos (*n* = 4, 6 e 8) por via reação de acetilação. As funcionalizações foram confirmadas através da caracterização dos compostos obtidos por: análise elementar de CHN, espectros no IV, UV-Vis, RMN ¹H, análise termogravimétrica e testes de solubilidade onde foram confirmados a inserção do grupo acetato na borda inferior dos *para-terc*-butilcalix[n]arenos (*n* = 4, 6 e 8).

– Os compostos obtidos foram aplicados em estudos de distribuição líquido-líquido para íons Eu(III) e U(VI) onde foram estudados parâmetros como: influência do pH na distribuição líquido-líquido do Eu(III) e do U(VI) utilizando tolueno e clorofórmio como diluentes, estudo sinérgico dos sistemas de extração utilizando calix[n]arenos e acetatocalix[n]areno com HTTA para o íon Eu(III), variação da percentagem de isoparafina nos sistemas calix[n]areno/tolueno e éter coroa/tolueno, influência do tempo de contato na extração. Os resultados obtidos mostraram que a extração é fortemente dependente do pH e da concentração de HNO₃ nas soluções contendo os íons estudados. Para íons Eu(III) as curvas de extração mostraram que o pH ótimo de extração ficou entre 4 e 5 em todos os sistemas estudados utilizando como diluente o tolueno. Já com o diluente clorofórmio o pH ótimo de extração ficou entre 5 e 7. Nos estudos sinérgicos utilizando o HTTA associado aos calix[n]arenos e acetatocalix[n]arenos houve uma significativa melhora na extração em todos os sistemas estudados.

O tempo de contato na extração mostrou no que intervalo estudado, uma hora, a eficiência de extração permaneceu, sendo que em 5 minutos de contato entre as fases a razão de distribuição para o Eu(III) foi a mais alta.

Já os estudos feitos com o U(VI) utilizando como diluente o clorofórmio mostrou-se bastante eficiente onde o pH de ótimo de extração foi 7, onde as curvas de extração mostraram percentagens de extração acima de 96% para todos os sistemas estudados.

Na caracterização das membranas líquidas suportadas os resultados mostraram-se efetivos quanto à impregnação dos agentes extratores nos poros das mesmas. Isso pode ser confirmado principalmente pelos espectros no infravermelho e também pelos espectros de luminescência das membranas antes e após a impregnação com os agentes extratores.

Nos estudos de transporte utilizando os calix[n]arenos e os *n*-acetatocalix[n]arenos observou que os perfis de transporte foram similares em todos os sistemas. Os experimentos mostraram que o pH da solução de alimentação influencia a permeação dos metais estudados, sendo que para o Eu (III) o pH que obteve melhor fluxo do metal foi em 5 e para o U(VI) foi 7.

A influência de íons nitrato na solução de alimentação também foi estudada e mostrou que o transporte de Eu(III) aumentou à medida que a concentração desses íons aumentou na solução.

A concentração de HNO₃ na solução de reversão também foi estudada e observou-se que quanto maior a concentração do ácido na solução de reversão menor é o transporte de íons Eu(III) e U(VI).

A influência da porosidade das membranas de PTFE foi estudada com o agente extrator TBP para o U(VI) e os resultados mostraram que a porosidade influencia no transporte de íons.

Estes resultados mostraram que é possível utilizar calix[n]arenos e *n*-acetatocalix[n]arenos em membranas líquido suportadas, porém os resultados mostraram que a taxa de transporte é baixa, sendo necessário estudar outros parâmetros para melhorar a permeação de íons Eu(III) e U(VI).

PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões para trabalhos futuros são propostas em virtude dos resultados obtidos:

- ✓ Estudar diferentes soluções de reversão, em diferentes concentrações, verificando sua eficiência durante o transporte das espécies metálicas;
- ✓ Estudar outros diluentes orgânicos para os *p-terc-butilcalix[n]arenos* e os *n-acetato-calix[n]arenos*;
- ✓ Estudar o efeito da adição de outros agentes salinos no mecanismo de transporte das espécies metálicas;
- ✓ Estudar o efeito do tamanho dos poros dos suportes poliméricos no transporte das espécies metálicas;
- ✓ Estudar o efeito da temperatura no processo de transporte;
- ✓ Estudar o efeito sinérgico de dois agentes extratores impregnados no suporte polimérico;
- ✓ Estudar o efeito da perda do carregador impregnado nos poros do suporte polimérico.