

## Espectroscopia vibracional e propriedades de solventes eutéticos profundos

Letícia Almeida Souza

Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

Instituto de Química – Universidade de São Paulo

leticia\_souza@usp.br

### Objetivos

Os solventes eutéticos profundos (*Deep Eutectic Solvents*, DES) são considerados uma alternativa para os solventes convencionais, visto que são mais baratos e “verdes”<sup>1</sup>. Os DES são formados por uma espécie doadora de ligações de hidrogênio (HBD) e uma acceptora (HBA) que, quando misturadas, resultam em um líquido com ponto de fusão menor que de seus precursores<sup>2</sup>. A possibilidade de escolha dos componentes, confere uma alta variedade de possíveis líquidos, que apresentam propriedades físicas diferentes. Este projeto tem como objetivo estudar o comportamento vibracional dos solventes eutéticos profundos ao variar o haleto do HBA, de forma a correlacionar as diferentes interações químicas com as propriedades físicas que este líquido apresenta.

### Métodos e Procedimentos

Os DES foram sintetizados utilizando glicerol como HBD e diferentes haletos de tetrabutilamônio como HBA, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup>, nas proporções molares HBA:HBD 1:2, 1:3 e 1:4. Os componentes foram misturados sob atmosfera de nitrogênio e mantidos sob agitação e aquecimento até a formação de um líquido límpido. A técnica utilizada para se obter informações das interações nos DES foi a espectroscopia infravermelho em médias (MIR)

e baixas freqüências (FIR), utilizando o módulo de reflectância total atenuada (ATR). As medidas das propriedades físicas como viscosidade e densidade foram realizadas em diferentes temperaturas. Além disso, para auxiliar na interpretação dos resultados, foram realizados cálculos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade (DFT).

### Resultados

A figura 1 mostra os resultados obtidos para a região do estiramento vH-Haleto e vOH para os DES na proporção 1:3. As bandas foram atribuídas com o auxílio dos resultados computacionais. Na primeira região (FIR), observa-se a sequência F<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup>, enquanto na segunda (MIR), ocorre o oposto. Os resultados indicam que DES formados por HBA contendo fluoreto como ânion, apresentam fortes ligações de hidrogênio entre o haleto e o HBD, que refletem no enfraquecimento da ligação OH do glicerol. Já os DES formados por brometo apresentam ligações de hidrogênio mais fracas, e os formados por cloreto, apresentam força de ligação intermediária. As fortes ligações de hidrogênio que o fluoreto fornece ao DES podem resultar em um líquido altamente viscoso, enquanto as fracas ligações de hidrogênio provenientes do brometo, resultam em um ponto de fusão mais alto que o desejado, pois essas ligações não seriam suficientes para desfazer a rede cristalina do sal. Desse modo, conclui-se que os DES

formados por cloreto apresentam propriedades físicas mais adequadas já que há um balanço entre as ligações de hidrogênio e interações Coulombicas.

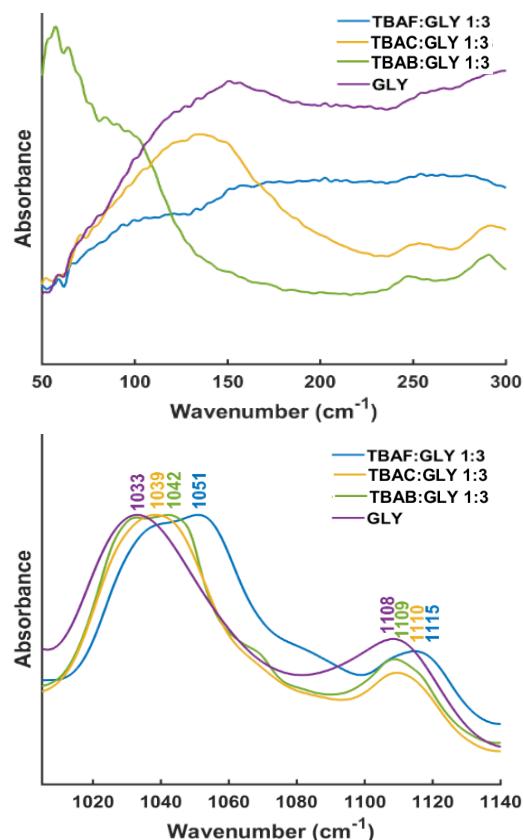


Figura 1: Região  $\nu$ H-haleto (FIR) e região  $\nu$ OH (MIR).

## Conclusões parciais

Utilizando espectroscopia vibracional, foi possível observar como as interações intermoleculares presentes nos solventes estudados são afetadas pela mudança do ânion da espécie acceptora de ligações de hidrogênio. Ao aumentar a basicidade do ânion, as ligações de hidrogênio formadas por este, são mais fortes, o que pode ser confirmado através do deslocamento das bandas do estiramento OH e da ligação H-Haleto.

[1] Tome, L. I. N.; Baiao, V.; da Silva, W.; Brett, C. M. A., Deep Eutectic Solvents for the Production and Application of New Materials. *Applied Materials Today* 2018, 10, 30-50.

[2] Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S., Deep Eutectic Solvents (Dess) and Their Applications. *Chemical Reviews* 2014, 114, 11060-11082.

## Referências Bibliográficas