

SÍNTESE DE SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO PARA CAPTURA DE GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE)

Palavras-Chave: SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO, CLORETO DE COLINA, URÉIA

Autoras(es):

JÚLIA MACIEL ARANTES, FEQ – UNICAMP

Dr^(a). MARIA INGRID ROCHA BARBOSA SCHIAVON, FEQ – UNICAMP

Prof^(a). Dr^(a). MARIA REGINA WOLF MACIEL, FEQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Os DESs, solventes eutéticos profundos, são uma nova classe de líquidos iônicos formados por um cátion amônio, fosfônio ou sulfônico e uma base de Lewis, em geral um ânion haleto. Podem ser formados, também, complexos com um ácido de Lewis ou Bronsted. Em vista disso, eles são formados por um composto doador de ligação de hidrogênio e outro que é acceptor e a deslocalização de cargas na ligação de hidrogênio faz com que os DESs tenham pontos de fusão menores do que os de seus componentes individualmente (GILMORE; SWADZBA-KWASNY; HOLBREY, 2019).

Os DESs se destacam, atualmente, por serem de baixo custo, fáceis de produzir, têm baixo ponto de fusão e baixa volatilidade, são inertes térmica e quimicamente, biodegradáveis, eficientes e não são tóxicos. Eles têm substituído, por exemplo, os solventes à base de aminas, já que estas últimas se degradam mais facilmente, consomem mais energia em sua regeneração, têm maiores custos operacionais e são tóxicas (HANSEN *et al.*, 2021).

O tipo III dos DESs consiste em um sal de amônio quaternário e um doador de ligação de hidrogênio, como amida e ácido carboxílico. Ele é um DES de interesse na captura do CO₂, pois é capaz de solvatar (dissolver sem formar uma nova substância) muitos metais de transição (HANSEN *et al.*, 2021).

Na absorção do CO₂ pelos DESs, é observada uma entalpia negativa, o que indica que este é um processo exotérmico, isto é, ele libera energia para o ambiente (LIU *et al.*, 2019). Além disso, a solubilidade do gás nos DESs aumenta com o aumento da pressão e com a redução da temperatura (LERON; CARAPANGA; LI, 2013).

A maneira mais comum de preparo dos solventes eutéticos profundos é aquecer e agitar os componentes escolhidos nas proporções adequadas (por exemplo, 1 mol de cloreto de colina e 2 moles de ureia para gerar a Relina). Isso deve ser feito sob uma atmosfera inerte até a formação de um líquido homogêneo. Não é necessária a etapa de purificação porque não há adição de outros solventes e não há outras reações ocorrendo (HANSEN *et al.*, 2021).

METODOLOGIA:

MECANISMO DE REAÇÃO

Os solventes eutéticos profundos são formados por ligações de hidrogênio entre seus reagentes. No caso da Relina, DES com cloreto de colina e ureia 1:2, por exemplo, tem-se o cloreto de colina como acceptor de elétrons e a ureia como doadora de elétrons (HANSEN *et al.*, 2021), gerando o DES que pode ser observado no mecanismo da Figura 1. Essa reação ocorre mantendo-se a temperatura em 80 °C por 1 hora (ABBOTT *et al.*, 2004).

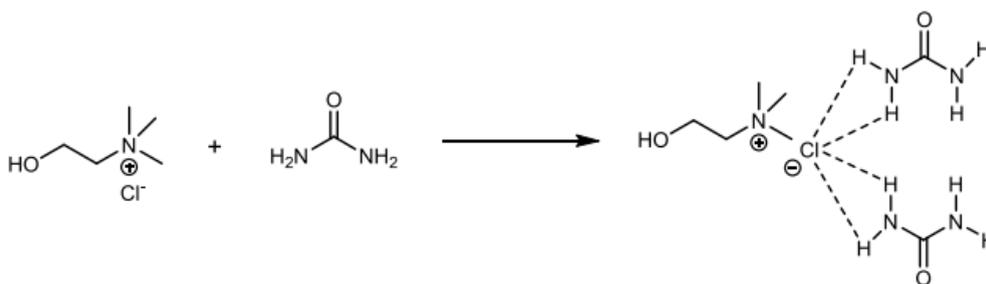


Figura 1: Ligações de hidrogênio no DES cloreto de colina/ureia 1:2 (Relina) (ZHANG *et al.*, 2022).

SÍNTESE DOS DESs

Para a síntese dos DESs, em um primeiro momento, escolhe-se a proporção molar de Cloreto de colina e Ureia que se deseja trabalhar e realizar o cálculo da quantidade em massa correspondente de cada componente. Leva-se em conta que a massa molar do Cloreto de colina é de 139,62 g/mol e da ureia é de 60,056 g/mol (PUBCHEM, [s.d.]).

Então, deve-se pesar os componentes em uma balança analítica (Mettler Toledo, medição na faixa 10 mg - 220 g) e vedar os recipientes a fim de evitar a absorção de água devido às suas propriedades higroscópicas. Os reagentes utilizados foram o Cloreto de Colina puro e a Ureia P.A - ACS, ambos da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

A seguir, é feita a transferência desses componentes para um balão de fundo redondo de três bocas, onde será feita a síntese do DES. O balão é colocado em um banho-maria (SP Labor Equipamentos para laboratórios) com água destilada ou glicerina para aquecimento da mistura, com o auxílio de um suporte vertical e garras para fixá-lo, conforme pode ser observado na Figura 2 a). A temperatura do líquido do banho-maria deve ser constantemente acompanhada com o auxílio de um termômetro de mercúrio. Além disso, utiliza-se um agitador (Agitador Mecânico MA259 MARCONI) em uma das bocas do balão, sendo que ele deve ser bem posicionado, de modo a evitar o atrito com as paredes do balão, o que pode gerar danos aos equipamentos e instabilidade da montagem, e deve ser capaz de agitar todo o volume de reagentes do frasco.

Uma outra via do balão é utilizada como entrada de N₂ gasoso, para a criação de uma atmosfera inerte dentro do frasco. E a terceira boca do balão é vedada parcialmente, de modo a permitir a saída de N₂ para que não ocorra aumento da pressão interna do balão e uma subsequente quebra da vidraria, mas, também, de forma a não deixar esta via totalmente exposta à umidade. Essa montagem é feita dentro da capela devido à possível liberação de vapores tóxicos.

Então, com a agitação e a temperatura selecionadas, aguarda-se a formação do DES por cerca de 2 a 3 horas, quando é possível observar um aspecto de líquido homogêneo, límpido e transparente, como na Figura 2 b). Foram realizados experimentos variando a proporção molar dos reagentes ChCl:Ureia (1:2, experimentos 1, 2 e 3; 1:1,5, experimento 4; 1:2,5, experimento 5, e; 1:1, experimento 6), considerando que, para todos os casos, a agitação utilizada foi de 200 rpm.

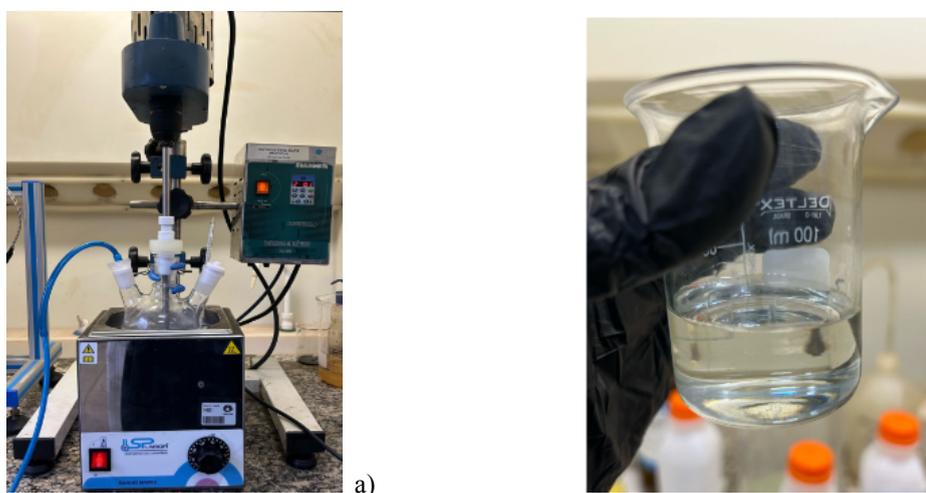


Figura 2 - a) Montagem com o balão de fundo redondo sob aquecimento e agitação e entrada de N₂;
b) Solvente eutético profundo ChCl/Ureia 1:2 obtido no experimento 3.

CARACTERIZAÇÃO DOS DESs

Após a síntese do DES, deve-se esperar que ele esfrie fora do banho-maria e esteja à temperatura ambiente para, então, realizar sua caracterização.

Foram determinadas as viscosidades cinemáticas e dinâmicas e o comportamento térmico do solvente DES, analisando uma faixa de temperaturas possíveis de trabalho, ao longo do tempo, via análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para a determinação das viscosidades e densidade foi utilizado um Viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM 3000.

Para análises de DSC foi utilizado um Calorímetro Exploratório Diferencial (Mettler Toledo, modelo DSC1). Os resultados foram obtidos por meio de uma análise dinâmica, nas seguintes condições: aquecimento de 5 °C a 200 °C; mantendo isoterma a 200 °C por 1 minuto; resfriamento de 200 a 5 °C; isoterma a 5 °C por 1 min, e; segundo aquecimento de 5 a 200 °C. Tanto no aquecimento quanto no resfriamento foi utilizada uma taxa de 10 °C/min, e as análises foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Com relação aos experimentos referentes à síntese dos DESs, alguns pontos precisam ser mencionados. No experimento 1, foi utilizada uma manta de aquecimento para preparo do solvente, a qual apresentou problemas devido a falhas no controle preciso da temperatura, a qual subiu descontroladamente para valores acima de 100 °C. Notou-se um odor forte e característico e o experimento foi interrompido por questões de segurança. Optou-se, então, pelo uso do banho-maria com líquido para aquecimento dos reagentes nos próximos experimentos, para um controle mais preciso da temperatura e mais segurança laboratorial. O experimento 2, foi realizado em temperatura inferior a 100 °C para evitar a formação de gases tóxicos (acima de 100°C), mas o líquido obtido não foi tão homogêneo quanto no experimento 1. O solvente obtido no experimento 3 (Figura 2) apresentou características semelhantes ao experimento 1, líquido homogêneo e incolor. No experimento 4, notou-se que a amostra era mais turva que aquelas de proporção 1:2. No experimento 5 (1:2,5), foi obtido um líquido menos viscoso que nos experimentos 1-3, devido à maior quantidade de ureia, o que facilita a análise e indica boa homogeneização. Já no experimento 6 (proporção 1:1) obteve-se um solvente de viscosidade visualmente mais alta que os demais, não permitindo sua análise de viscosidade e densidade.

Foram feitos outros 03 experimentos extras com as proporções molares de 2:1 e mais 01 de proporção 1,5:1, mas não foi possível analisar as amostras obtidas, pois elas cristalizaram à temperatura ambiente.

Fazendo uma análise prévia das proporções estudadas na síntese, observou-se que quanto maior a massa de cloreto de colina em relação à de ureia, mais difícil é a homogeneização dessa mistura e mais viscosa ela é.

Após a síntese do DES, foi realizada a caracterização dos solventes para determinação da viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e densidade. A análise dos resultados indica, conforme esperado, que as densidades e as viscosidades diminuem com o aumento da temperatura, e que, quanto maior a quantidade de cloreto de colina em relação à de ureia, maiores os valores de viscosidade e de densidade. Também cabe ressaltar que, quanto mais homogênea a amostra, mais constantes eram os valores encontrados para as triplicatas de cada temperatura.

Pela Tabela 1, nota-se que os valores encontrados experimentalmente se aproximam dos resultados teóricos, pois para a ChCl/Ureia 1:2 a 298 K, tem-se que a densidade do DES é de 1250 kg/m³ e a viscosidade dinâmica é de 750 mPa.s (SHAHLA IMTEYAZ; INGOLE, 2023); e, a 303,15 K, a densidade é de 1194,5 kg/m³ e a viscosidade dinâmica é de 527,2786 mPa.s (HEMAYAT SHEKAARI; MOHAMMED TAGHI ZAFARANI-MOATTAR; MOHAMMADI, 2017).

Durante a realização das análises foi possível observar que, se o solvente estiver suficientemente homogêneo, os valores encontrados para suas propriedades são, aproximadamente, constantes em cada triplicata. O valor final para cada propriedade é dado pela média aritmética dos valores obtidos em cada análise.

Analisando os dados de DSC (Figura 3) é possível observar que a amostra referente ao experimento 4 apresentou um pico endotérmico acima de 100° C. Provavelmente este pico endotérmico pode estar associado a evaporação de água absorvida do meio pelo solvente, uma vez que os solventes compostos por ChCl são muito higroscópicos. Já no segundo aquecimento, este pico não mais está presente, e as curvas apresentam perfil semelhantes entre si.

Tabela 1. Caracterização das amostras com o DES ChCl/Ureia, sendo S o desvio-padrão. S da densidade vale 0,1 kg/m³ para todas as temperaturas.

Nº do experimento	Proporção ChCl:Ureia	Temperatura (0,0001°C)	Densidade (0,1 kg/m ³)	Visc. Dinâmica (±0,001mPa.s)	S (mPa.s)	Visc. Cinemática (10 ⁻⁶ m ² /s)	S (10 ⁻⁶ m ² /s)
3	1:2	30	1194,6	575,790	2,148	481,983±0,001	1,801
4	1:1,5	30	1182,4	749,367	25,511	633,760±0,001	21,872
5	1:2,5	30	1205,9	492,720	4,659	408,573±0,001	3,874

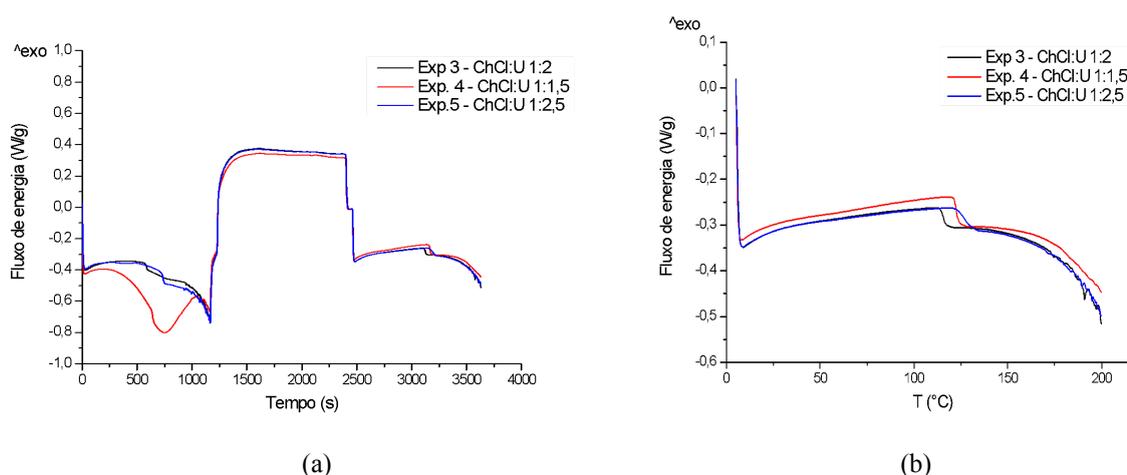


Figura 3. Curvas DSC para DES ChCl:Ureia. (a) Comportamento em função do tempo seguindo metodologia indicada para análise dinâmica. (b) Curva referente ao segundo aquecimento.

CONCLUSÕES:

A partir dos resultados obtidos na pesquisa conclui-se que a agitação, a temperatura, o tempo de reação e a atmosfera inerte são cruciais para a síntese dos solventes eutéticos profundos, já que alterações em tais propriedades interferiram diretamente na reação e nos produtos obtidos a partir dela. Verificou-se que a agitação e a temperatura influenciam diretamente no tempo de reação, na medida em que possibilitam que os reagentes sejam fundidos em tempos maiores ou menores.

Ademais, a atmosfera inerte se mostrou necessária, na medida em que os reagentes são muito higroscópicos, o que foi verificado na análise de DSC, que indicou a presença de água no solvente, devido ao pico endotérmico a partir de 100 °C.

Nesse estudo, as condições ótimas para síntese dos DESs em estudo foram encontradas. Além disso, foi observado que a densidade e as viscosidades dinâmica e cinemática de um DES são influenciadas pela temperatura e pela quantidade de ureia em relação ao cloreto de colina, de modo que diminuem com o aumento da temperatura e com o aumento da quantidade de ureia em relação ao cloreto de colina. Por isso, não foi possível determinar estas propriedades em amostras mais viscosas, já que a alta viscosidade dificultava a estabilização do viscosímetro.

Também foi possível observar que, quanto mais homogênea a amostra, mais constantes eram os valores encontrados para as triplicatas de cada temperatura e os valores encontrados para estas medições se aproximam dos resultados teóricos, o que demonstra que este estudo foi suficientemente preciso.

BIBLIOGRAFIA

ABBOTT AP, BOOTHBY D, CAPPER G, DAVIES DL, RASHEED RK (2004) Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *J Am Chem Soc* 126:9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>.

GILMORE, M.; SWADZBA-KWASNY, M.; HOLBREY, J. D. Thermal Properties of Choline Chloride/Urea System Studied under Moisture-Free Atmosphere. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 12, p. 5248–5255, 5 nov. 2019.

HANSEN B. H. et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications, *Chemical Reviews* 2021 121 (3), 1232-1285. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00385

IMTEYAZ A., INGOLE P. P., Comparison of physicochemical properties of choline chloride-based deep eutectic solvents for CO₂ capture: Progress and outlook, *Journal of Molecular Liquids*, 376, 2023, 121436, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121436>

LERON R. B., CAPARANGA A., LI M.-H. Carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea at T=303.15–343.15K and moderate pressures, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (6) 2013, 879-885, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.02.005>.

LIU F., CHEN W., MI J., *et al.* Thermodynamic and molecular insights into the absorption of H₂S, CO₂, and CH₄ in choline chloride plus urea mixtures. *AIChE J.* 2019; 65:e16574. <https://doi.org/10.1002/aic.16574>

MARCHEL, M.; CIEŚLIŃSKI, H.; BOCZKAJ, G. Thermal Instability of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents and Its Influence on Their Toxicity—Important Limitations of DESs as Sustainable Materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2022.

PUBCHEM. **Choline Chloride**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6209#section=Therapeutic-Uses>. Acesso em: 5 dez. 2023.

PUBCHEM. **Urea**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1176#section=Density>. Acesso em: 5 dez. 2023.

SHEKAARI, Hemayat; ZAFARANI-MOATTAR, Mohammed Taghi; MOHAMMADI, Behrouz. Thermophysical characterization of aqueous deep eutectic solvent (choline chloride/urea) solutions in full ranges of concentration at T=(293.15–323.15) K. *Journal of Molecular Liquids*, v. 243, p. 451-461, 2017.

ZHANG, X. et al. Recent Advances in the Catalytic Conversion of Biomass to Furfural in Deep Eutectic Solvents. *Frontiers in Chemistry*, v. 10, 9 maio 2022.