

PRODUÇÃO IN-SITU DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS PARA APLICAÇÕES ANALÍTICAS: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Fernanda Silveira dos Santos, William Slominski, Edmar Martendal

INTRODUÇÃO

Os solventes eutéticos profundos (DESs) destacam-se como alternativas econômicas, fáceis de sintetizar, pouco tóxicas e muitas vezes biodegradáveis coerentes com a Química Analítica Verde (Shisov et al., 2017). Geralmente, são preparados por aquecimento e agitação dos componentes sob atmosfera inerte, conforme preferência e equipamento disponível (Hansen et al., 2020). O ponto de fusão dos DESs é reduzido em relação aos componentes puros devido a fortes interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio (Smith et al., 2014). Este projeto de pesquisa tem como objetivo investigar a formação de um DES utilizando cafeína e timol como componentes principais, explorando suas interações intermoleculares e condições ideais de síntese. A relevância do trabalho reside na ausência de registros na literatura sobre a formação deste sistema específico, reforçando a importância de compreender seus mecanismos e propriedades.

DESENVOLVIMENTO

A pesquisa iniciou-se com uma revisão bibliográfica para identificação de reagentes e métodos reportados na preparação de DES. Estudos apontam que a escolha adequada do par doador/aceptor de ligações de hidrogênio e das condições experimentais é determinante para a estabilidade e propriedades físico-químicas do DES (Hansen *et al.*, 2020). Em experimentos preliminares foram testados diferentes reagentes (1,4-butanodiol, ácidos carboxílicos, açúcares, mentol e timol) em proporções molares de 1:1 a 1:3, sob aquecimento (80-150 °C) e agitação magnética. Apenas a combinação cafeína e timol resultou em um líquido com ponto de fusão próximo à temperatura ambiente, sendo selecionada para as etapas seguintes da pesquisa. Posteriormente seguiu-se para a formação *in situ* em meio aquoso, variando razões molares (1:10 e 1:30), pH (3, 4, 7, 9 e 11) e temperatura (60–100 °C), com análises de caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), ressonância magnética nuclear ^1H e ^{13}C (RMN) e uma série de testes por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Nos ensaios de GC-MS, as amostras foram preparadas aquecendo-se em ultrassom a 60 °C por 15 minutos, seguidas de centrifugação (4 minutos a 4000 rpm) para separação das fases. Uma alíquota (10 μL) foi diluída em 990 μL de metanol e injetada no equipamento. Inicialmente, avaliou-se a resposta cromatográfica da cafeína para diferentes massas de timol (0,17 a 0,32 g) em solução de cafeína 750 mg/L, visando obter linearidade no gráfico concentração de cafeína x área relativa. As áreas obtidas direcionaram a seleção de três massas para estudo subsequente (0,18 g, 0,20 g e 0,22 g), avaliando diferentes concentrações de cafeína. Posteriormente, repetiram-se os testes e foram realizadas análises com concentrações dez vezes menores de cafeína (75 a 7,5 mg/L) e massas de timol variando de 0,16 a 0,22 g.

RESULTADOS

O FTIR indicou alterações nas bandas de O–H e C=O, compatíveis com a formação de ligações de hidrogênio entre cafeína e timol. Os espectros de RMN (^1H e ^{13}C) confirmaram modificações nos deslocamentos químicos, também sugerindo a formação do DES. Nas análises por GC-MS, embora a primeira série de testes não tenha apresentado linearidade no gráfico área x

concentração de cafeína, observou-se uma tendência esperada: maiores concentrações resultaram em maiores áreas. Repetições subsequentes desses testes mostraram uma melhora no coeficiente de determinação (R^2) das curvas obtidas. Para concentrações reduzidas de cafeína, obteve-se regressões lineares com 0,18 g (seis pontos) e 0,20 g (cinco pontos) de timol, enquanto com 0,22 g não foi detectada cafeína, o que motivou um teste com 0,16 g, que apresentou uma tendência linear com cinco pontos. Esses resultados indicam que a relação timol:cafeína influencia diretamente a resposta cromatográfica e possivelmente a formação do DES *in situ*, exigindo estudos adicionais para confirmar o mecanismo e otimizar as curvas das regressões lineares, conforme recomendado em estudos de otimização de sistemas DES.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apontam para a formação de um solvente eutético profundo inédito a partir de cafeína e timol, cuja síntese pode ser otimizada em estudos posteriores. As análises espectroscópicas e cromatográficas reforçam a hipótese de que as interações por ligação de hidrogênio desempenham papel central na estabilização do sistema. Estudos adicionais são necessários para refinar as condições experimentais, aprimorar a linearidade nas respostas cromatográficas e avaliar aplicações práticas deste DES.

Palavras-chave: solvente eutético profundo; DES; cafeína; timol; *in situ*.

ILUSTRAÇÕES

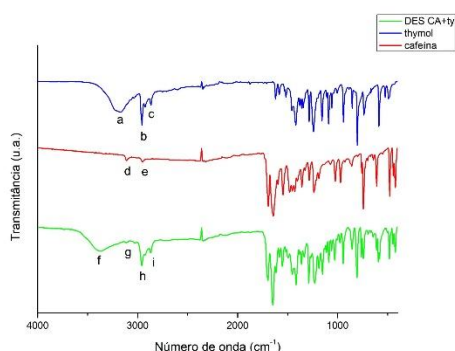


Figura 1. Espectro de infravermelho (FT-IR) obtido para o DES formado *in situ*, em comparação com o espectro da cafeína e do timol.

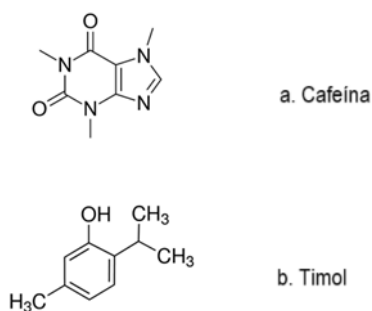


Figura 2. Estrutura molecular da cafeína e do timol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CUNHA, S. C.; FERNANDES, J. O. Extraction techniques with deep eutectic solvents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 105, p. 225–239, 2018.
- HANSEN, B. B. et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, v. 121, n. 3, p. 1232–1285, 2021.
- SHISHOV, A. et al. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchemical Journal*, v. 135, p. 33–38, 2017.
- SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 2014.

DADOS CADASTRAIS

BOLSISTA: Fernanda Silveira dos Santos

MODALIDADE DE BOLSA: PROBIC/UDESC (IC)

VIGÊNCIA: setembro/2024 a julho/2025 – Total: 10 meses

ORIENTADOR(A): Edmar Martendal Dias de Souza

CENTRO DE ENSINO: CCT

DEPARTAMENTO: Departamento de Química

ÁREAS DE CONHECIMENTO: Química/ Química Analítica

TÍTULO DO PROJETO DE PESQUISA: Monitoramento de contaminantes orgânicos e parâmetros físico-químicos de águas de chuva da cidade de Joinville/SC – Parte 2

Nº PROTOCOLO DO PROJETO DE PESQUISA: NPP3221-2021