

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

PRISCILA TEIXEIRA COTA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA SOLUÇÃO ÁGUA-ETANOL: EVIDÊNCIAS
PELA RMN E CÁLCULOS COMPUTACIONAIS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto
de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

Belo Horizonte

2013

PRISCILA TEIXEIRA COTA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA SOLUÇÃO ÁGUA-ETANOL: EVIDÊNCIAS
PELA RMN E CÁLCULOS COMPUTACIONAIS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

2013

Cota, Priscila Teixeira
C843p Propriedades estruturais da solução água-etanol:
2013 evidências pela RMN e cálculos computacionais. /
T Priscila Teixeira Cota. 2013.
63 f. : il.

Orientador: Amary César Ferreira.

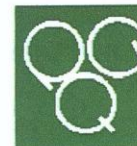
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Bibliografia: f. 61-63.

1. Fisico-química - Teses 2. Solução água-etanol -
Teses 3. Ressonância Magnética Nuclear - Teses 3.
Cálculo *ab-initio* I. Ferreira, Amary César,
Orientador. II. Título.

CDU 043



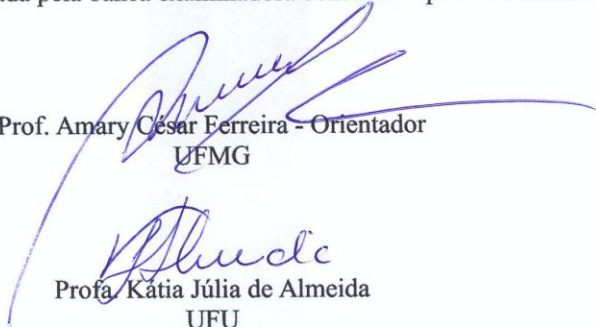
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br





"Propriedades Estruturais da Solução Água-Etanol: Evidências pela RMN e Cálculos Computacionais"

Priscila Teixeira Cota

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Amary César Ferreira - Orientador
UFMG


Profa. Kátia Júlia de Almeida
UFU


Prof. Antônio Flávio de Carvalho Alcântara
UFMG

Belo Horizonte, 18 de fevereiro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Essa dissertação é resultado de um trabalho conjunto, em que me encaixo apenas como a autora formal. São muitas as pessoas envolvidas sem as quais não seria possível a realização dessa monografia.

Agradeço ao Professor Dr. Amary, com quem tive o prazer de trabalhar por quatro anos e meio. Pela atenção despendida a mim sempre que necessário e por me orientar em mais um projeto. Aos vários momentos de discussões científicas extremamente enriquecedoras, e pela paciência e compreensão.

Ao Professor Dr. Jarbas pela coorientação, sem a qual não seria possível propor esse ambicioso projeto. A quem devo a execução dos experimentos e com quem aprendi muito sobre aquisição e processamento de experimentos de RMN.

Ao Professor Dr. José Dias, o Peixe. Pela disponibilização de material e por cooperar com o projeto.

À Fundação de Desenvolvimento e Pesquisa, FUNDEP e a CAPES pelo apoio financeiro durante o meu mestrado.

A Professora Dra. Luiza, pela disponibilização do laboratório para o preparo das amostras.

Às minhas amigas Camilinha, Priscilinha, Amanda, Conny e a Camila, por estarem sempre ao meu lado nesse período. Adoro vocês!

À minha família por me acompanhar, incentivar e apoiar.

Ao Bernardo que me encorajou a entrar no mestrado, meu anjinho.

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fossem elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar, e mesmo as críticas nos auxiliam muito.” (Chico Xavier)

RESUMO

O sistema água-álcool é uma solução não ideal, apresentando propriedades termodinâmicas anômalas, como, por exemplo, densidade, viscosidade, entalpia molar.

Neste presente trabalho medimos o tempo de relaxação spin-rede (T_1) dos núcleos de carbono e hidrogênio da molécula de etanol em soluções água-etanol para uma faixa de fração molar de 0,02 a 0,86 de etanol. T_1 apresentou-se inversamente proporcional à viscosidade. Com base nessa evidência partimos para a determinação da contribuição do mecanismo dipolar no tempo de relaxação *spin-rede* para duas concentrações diferente: 0,18 e 0,86. A maior contribuição ocorre na fração molar 0,18, com $\%T_1(DD) = 84\%$, fração molar próxima á de maior viscosidade.

Foi realizada também uma análise do deslocamento químico dos núcleos de ^1H e ^{13}C . Esse estudo foi feito pelos métodos de referência interna e externa. Como referência interna foi usado o grupo metila, analisando-se, portanto, a variação de deslocamento químico dos núcleos de carbono e hidrogênio do grupo metileno do etanol, notando-se que este é maior quanto menor for a concentração de etanol. Esse padrão mostrou-se mais acentuado para ^{13}C que para ^1H . Os experimentos utilizando um capilar contendo uma solução de DSS mostraram um padrão inverso, isto é, tanto o grupo metileno quanto o grupo metila do etanol apresentaram variação no deslocamento químico. O deslocamento químico do sinal dos núcleos de hidrogênio do grupo metileno e metila aumentam com o aumento da concentração de etanol. Isso se repete para o núcleo de carbono do grupo metila.

O próton ligado ao oxigênio da água e do etanol apresentou sinais distintos a partir da fração molar de 0,58. Em 0,86 um dos sinais do próton do etanol possui aparência de um tripleto, estando acoplado com hidrogênios vizinhos. Os resultados mostram que há formação de *clusters* com energia de interconversão alta para frações molares acima de 0,58 de etanol. Foi possível observar uma solvatação hidrofóbica do etanol pelas moléculas de água, principalmente em concentrações baixas e intermediárias de etanol. Essa solvatação é um dos fatores que afetam a viscosidade desse sistema. A maior evidência da existência de *clusters* foi na fração

molar de 0,86, com o aparecimento de novos sinais no espectro de ^{13}C de RMN, indicando existência de dois ambientes químicos diferentes, na proporção de 2:1. Nessa concentração não há solvatação hidrofóbica, pois $\%T_1(DD) = 0\%$.

Palavras chaves: solução água-etanol, RMN, cálculo ab-initio

ABSTRACT

Water-alcohol mixtures are not ideal solution within a large range of concentration, and display, therefore, anomalous thermodynamic properties such instance, density, viscosity and partial molar enthalpy.

This work presents some results for experimental spin-lattice T_1 relaxation time of water-ethanol solution in a ethanol molar fraction (x_{EtOH}) range from 0.02 to 0.86. T_1 shows a rather good dependence with the reciprocal of the respective solution viscosity. Based on this property it could retrieve the amount of dipole-dipole interaction contribution to the relaxation time for two different concentrations: $x_{\text{EtOH}}=0.18$ and $x_{\text{EtOH}}=0.86$. The largest dipole-dipole contribution to T_1 occurs at ethanol mole fraction 0.18, $T_1(\text{DD}) = 84\%$, a concentration close to where the ethanol-water solutions show their maximum viscosity.

The water-ethanol chemical shifts of ^1H and ^{13}C where also measured for eight different solutions on the range of $x_{\text{EtOH}}=0.02$ to $x_{\text{EtOH}}=0.86$ concentrations. The results were analyzed using internal and external reference. In the former case, the ethanol methyl group signals were taken as an fixed internal reference and the changes of the methylene group chemical shifts were then analyzed. The most prominent relative changes were found for lower ethanol-water concentrations. Also, the changes were observed to be more pronounced for ^{13}C than ^1H nuclei. However, experiments using a external reference, a capillary containing DSS (sodium 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate) was introduced in the probe tube, showed a quite different pattern: for different solutions, both ethanol methylene and methyl groups ^1H e ^{13}C display uniform displacement on their chemical shifts. Also, with respect to this external reference, the methyl and methylene ^1H chemical shifts increase with increasing of the ethanol concentration. This behavior is maintained for the methyl ^{13}C peaks, while the ^{13}C methylene peaks show a decrease on their chemical shifts.

The protons that make a chemical bound to the oxygen atoms in ethanol and water showed distinct signals for molar fraction greater than $x_{\text{EtOH}}=0.58$; for $x_{\text{EtOH}}=0.86$, it is seen a triplet coupled ethanol hydroxyl proton signal. This finding indicates that probably rather rigid ethanol-water clusters structures are formed with high interconversion energy for mole fractions above $x_{\text{EtOH}}=0.58$. It was possible to observe a hydrophobic ethanol solvation by water molecules, especially at low and

intermediate ethanol concentrations. This solvation is one of the factors that affect the viscosity of the system. Another evidence for the development of clusters structures close to $x_{\text{ETOH}}=0.86$ for this system is the appearance of new signals seen at the ^{13}C NMR spectra, indicating the presence of two different ethanol chemical environments with proportion of approximately 2:1. At this concentration we can settle that there is not hydrophobic solvation since a vanishing experimental dipole-dipole contribution to the spin-lattice relation time was measured: $\%T_1(DD) = 0\%$.

Keywords: NMR, water-ethanol solution, ab-initio calculation.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	8
1.1 – Sistema água-álcool.....	8
1.2 – Ressonância Magnética Nuclear.....	10
1.2.1 – Tempo de Relaxação <i>Spin-Spin</i>	12
1.2.2 – Tempo de Relaxação <i>Spin-Rede</i> (T_1).....	12
1.2.3 – Mecanismo de Relaxação <i>Spin-Rede</i> para ^{13}C	13
1.2.4 – Determinação do Tempo de Relaxação <i>Spin-Rede</i>	15
1.2.5 – Efeito Nuclear Overhauser (<i>nOe</i>).....	18
2 – OBJETIVO	21
3 – METODOLOGIA	22
3.1 – Parte Experimental.....	22
3.1.1 – Preparação das amostras.....	22
3.1.2 – Os experimentos.....	23
4 – RESULTADOS	26
4.1 – Resultados Experimentais.....	26
4.1.1 – Análise dos Tempos de Relaxação <i>Spin-Rede</i>	26
4.1.2 – Mecanismo dipolar.....	31
4.1.3 – Análise dos Espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C	32
5 – ESTUDOS COMPUTACIONAIS	48
5.1 – Métodos Computacionais.....	48
5.2 – Resultados e Discussão.....	49
6 – CONCLUSÃO	58
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE SIGLAS

DSS - 2,2-dimetil-2-silopentano-5-sulfonato de sódio

LH – Ligação de hidrogênio

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

r.f. – Pulso de rádio frequência

B₀ – Campo magnético

T₁ – Tempo de relaxação *spin*-rede

T₁(DD) – Tempo de relaxação *spin*-rede por interação dipolo-dipolo

T₁(SR) – Tempo de relaxação *spin*-rede por interação *spin*-rotação

DFT – *Density Functional Theory*

1. INTRODUÇÃO

1.1 Sistema água-álcool

As soluções de água e álcool são estudadas exaustivamente há alguns anos, e ainda, não se chegou a um consenso sobre suas estruturas moleculares e a relação dessas com suas propriedades. Essa solução possui propriedades anômalas [1] não lineares com a concentração, tais como: contração de volume, índice de refração, viscosidade, energia livre de Gibbs. O comportamento termodinâmico dessa mistura foi estudado por Franks F. [1] (Fig. 1.1.1). Dentre outros, o aspecto mais intrigante é que esse sistema apresenta um aumento de entropia menor que o esperado para soluções ideais. Sugerindo certa organização da mistura.

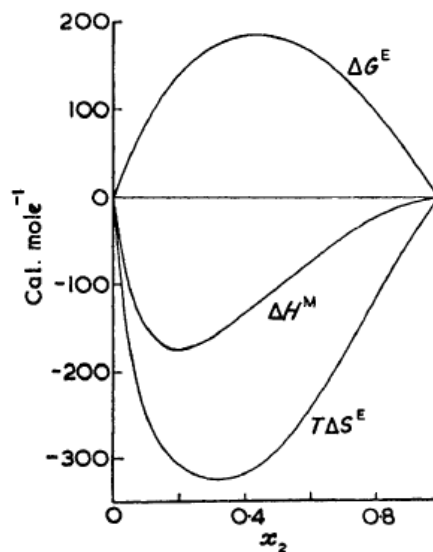


Figura 1.1.1. Variação de misturas das funções termodinâmicas para o sistema água-etanol em função da fração molar [1].

Nas soluções ideais são consideradas misturas moleculares randômicas. Já nas soluções água-álcool há uma mistura molecular incompleta [2-5], explicada pela diferente preferência dessas moléculas de formarem redes com ligações de hidrogênio uma com as outras. Isso leva a inúmeros estudos experimentais e teóricos sobre detalhes atômicos [6-8] e da dinâmica molecular [9-12] desse sistema.

O principal ponto de controvérsias entre os trabalhos que estudaram a solução água-álcool é que enquanto alguns afirmam que as moléculas de água formam “gaiolas” ao redor das regiões hidrofóbicas dos alcoóis [5,13,14]. Para

outros [3,15,16] apostam que a interação polar da água com o grupo hidroxila dos alcoóis é predominante na formação de *clusters* água-álcool, e as responsáveis pelas propriedades termodinâmicas dessa mistura, descartando a hipótese de uma rede de água ao redor dos grupos hidrofóbicos.

São várias as técnicas usadas para estudar esse sistema, tais como emissão, absorção e difração de raio-x [6,10], espectrometria de massas [23], difração de nêutrons [3], ressonância magnética nuclear [5, 18] e infravermelho [10].

S. Dixit [3], por exemplo, mostra que a ocorrência de moléculas isoladas de água em misturas de água-metanol na proporção 7:3 é de aproximadamente 13%, os outros 87% ocorrem como *clusters* de 2 a 20 moléculas. Isso evidencia que uma solução água-álcool não é uma mistura randômica, o que explicaria grande parte das propriedades termodinâmicas desse sistema.

Resultados de cálculos teóricos de emissão de raio-x [6] foram comparados com resultados experimentais e mostraram que o metanol líquido é constituído predominantemente por *clusters* de 6 e 8 moléculas, sendo uma mistura de duas conformações de iguais proporções, e são elas: redes abertas em forma de arcos e anéis. Nesse trabalho H. Guo mostrou ainda que o espectro de raio-x de uma solução equimolar de água-metanol é similar ao espectro dos líquidos de água e metanol puros, apresentando uma mudança das cadeias de metanol, e cadeias de água, para ciclos de água-metanol quando em solução.

Os estudos voltados para o sistema água-etanol destacam composições especiais na região de alta concentração de água. Onori [17], por exemplo, encontrou uma composição especial em $x=0,06$ de etanol, a qual atribuiu à formação de *clusters* de fórmula $C_2H_5OH.17H_2O$, em que parte das moléculas de água participam da interação hidrofóbica do etanol e a outra parte de interações hidrofílicas através de ligações de hidrogênio.

No estudo de dinâmica molecular, *Sol M.* [11] concluiu que na mistura de concentração de 96% por volume de etanol em condições ambientes, existe a solvatação de uma molécula de água por aproximadamente nove de etanol, formando três regiões no espaço, que se diferenciam pela preferência de interações entre as moléculas de etanol e a molécula de água, onde hora formando ligações de hidrogênio, hora formando a interação hidrofóbica entre o grupo etil do etanol e o oxigênio da molécula de água.

Kazuko M. [18] estudou uma grande faixa de concentração de soluções água-etanol por RMN e IV e constatou que, em regiões ricas em água, as ligações

de hidrogênio entre as moléculas de água são reforçadas com pequenos acréscimos de etanol, os quais são solvatados por esses aglomerados de água através da hidratação hidrofóbica, e, em regiões ricas em etanol, a força das ligações de hidrogênio entre água e etanol são reforçadas pelo aumento da concentração de etanol.

Em geral, os estudos atribuem esses desvios às ligações de hidrogênio (LH), que aparecem em grande número nesse tipo de solução, sendo a água capaz de formar quatro LH e os alcoóis três, e assim, formar-se *clusters* de conformações e tamanhos diversos.

A ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido importante nesse estudo. Pela RMN pode-se estudar o deslocamento químico [18, 19, 29] e o tempo de relaxação dos núcleos de ^1H e de ^{13}C da mistura água-álcool [5, 20, 21], e correlacionar os resultados com a vizinhança, a natureza das ligações de hidrogênio, e como isso varia com a concentração. Neste trabalho utilizamos a técnica de RMN para estudar essa solução em várias concentrações, através de experimentos de ^1H e ^{13}C , relacionando os resultados obtidos com a constituição microscópica da solução água-etanol.

1.2. Ressonância Magnética Nuclear

Um experimento de ressonância magnética nuclear (RMN) baseia-se no efeito Zeeman [24], que ocorre ao se aplicar um campo magnético externo B_0 , o qual quebra a degenerescência de um conjunto de estados de *spin* em $2I+1$ estados, sendo I o número quântico de *spin*. Para $I = \frac{1}{2}$, tem-se dois estados de *spin*; α , de menor energia e β , de maior energia (Fig. 1.2.1).

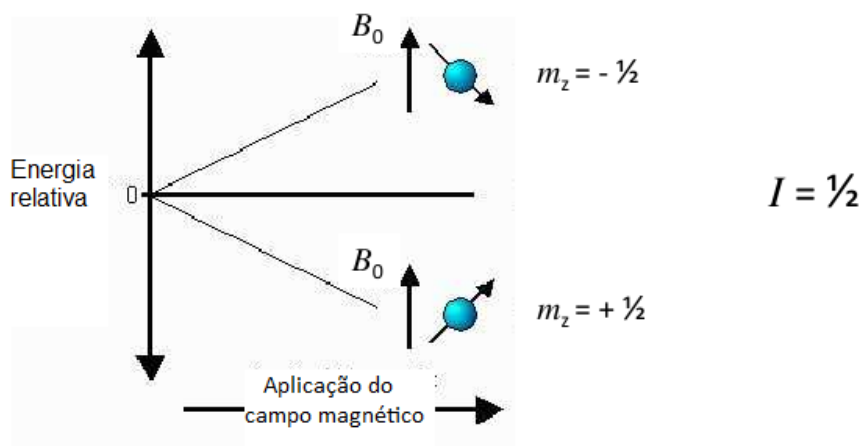


Figura 1.2.1. Quebra da degenerescência do nível Zeeman nuclear devido a aplicação de um campo magnético.

O estado de menor energia será onde se encontrará a maior população. Cada núcleo tem um momento magnético angular de *spin*, e o conjunto de *spins* apresentará uma componente de magnetização macroscópica devido ao excesso de população no nível de menor energia.

Para provocar a transição de *spins* do estado de menor energia para o de maior energia aplica-se uma radiação eletromagnética perpendicular ao campo magnético externo B_0 na região da radiofrequência (r.f.), segundo a condição de Bohr, frequência na qual ocorrerá o fenômeno da ressonância.

A condição de Bohr diz que a frequência capaz de induzir uma transição entre os dois estados de spin consecutivos é dada por:

$$\nu = \left| \gamma \right| \frac{B_0}{2\pi} \quad \text{eq. 1.1.1}$$

com γ sendo a constante magnetogírica do átomo.

É válido ressaltar que a mesma frequência capaz de induzir a absorção também induz a emissão. Um desses dois mecanismos irá predominar devido à diferença de população nos diferentes estados, dada pela lei de distribuição de Boltzmann:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \exp(\Delta E/kT) \cong 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad \text{eq. 1.1.2}$$

sendo, $\Delta E = \gamma \hbar B_0$

A população dos estados α e β tendem a se igualar, gerando o fenômeno de *saturação* do estado de maior energia, β . Nesse momento deixa-se de detectar absorção de energia. Entretanto, existem mecanismos que impedem que essa situação seja alcançada. São eles os mecanismos de relaxação, mecanismos pelos quais os *spins* no estado β trocam energia não radiativa com o meio e retornam ao estado α , transferindo energia para os demais graus de liberdade das vizinhanças. Assim, o sistema tende a retomar ao equilíbrio de Boltzmann após a perturbação, que, no caso da RMN, é o pulso de radiofrequência.

São dois os mecanismos de relaxação na RMN. A relaxação longitudinal e a relaxação transversal.

1.2.1. Tempo de relaxação *spin-spin*

Através da variação das componentes M_x e M_y do momento magnético, ocorre a relaxação transversal. Nesse mecanismo ocorre a perda de coerência das componentes transversais, M_x e M_y , dos momentos magnéticos individuais de cada *spin* após a retirada da radiofrequência, quando o sistema retorna ao seu estado de equilíbrio (Fig. 1.1.2). Essa situação de equilíbrio caracteriza-se por $M_x=M_y=0$ e $M_z=M_0$. O processo é conhecido por *relaxação spin-spin*, por ocorrer através da transferência de energia entre *spins* nucleares.

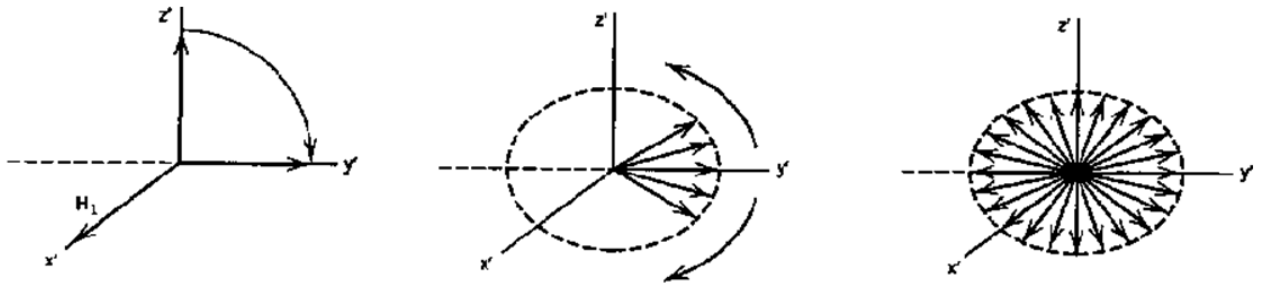


Figura 1.2.2. Processo de relaxação transversal. Perda de coerência das componentes M_x e M_y da magnetização.

1.2.2. Tempo de relaxação *spin-rede* (T_1)

Ao se aplicar um pulso de radiofrequência, a componente M_z da magnetização será diferente de M_0 , que é a magnetização resultante antes da perturbação. Ao se retirar essa perturbação o sistema tenderá a voltar ao equilíbrio de Boltzmann, fazendo com que a componente M_z varie com o tempo. Esse é o mecanismo de relaxação longitudinal (Fig. 1.2.3).

O estudo do processo de relaxação longitudinal, ou *relaxação spin-rede*, consiste na observação da variação da componente M_z da magnetização macroscópica em função do tempo.

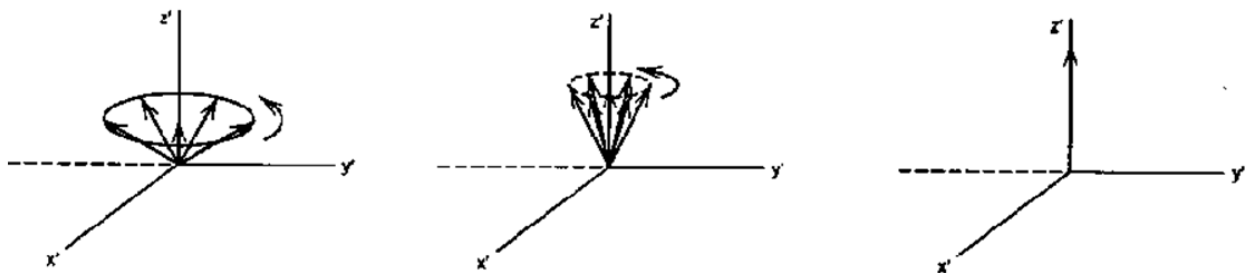


Figura 1.2.3. Processo de relaxação longitudinal. Recuperação da componente M_z da magnetização após a aplicação da r.f..

O processo de relaxação *spin-rede* está relacionado com o ambiente químico em que se encontra o núcleo, já que o tempo de relaxação depende da interação do *spin* nuclear com a rede a ele associada. Cada núcleo possui um tempo de relaxação T_1 particular a ele, tornando-se, portanto, uma propriedade importante no estudo das vizinhanças desse núcleo. T_1 pode fornecer informações sobre a estrutura molecular bem como sua interação com moléculas vizinhas.

1.2.3. Mecanismos de relaxação *spin-rede* para ^{13}C

São vários os mecanismos que geram e afetam o tempo de relaxação [24,25]. Esses mecanismos descrevem o acoplamento dos núcleos com a rede, ou com outros núcleos. São eles: interação magnética dipolo-dipolo (DD); interação da anisotropia do desvio químico (ADQ); interação de acoplamento escalar (AE); interação *spin-rotação* (SR) e interação quadrupolar elétrica (Q).

Todos esses processos têm por princípio básico gerar campos magnéticos locais flutuantes. Sabendo-se que a velocidade de relaxação é resultado da adição de cada contribuição, temos:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(DD)} + \frac{1}{T_1(ADQ)} + \frac{1}{T_1(AE)} + \frac{1}{T_1(SR)} + \frac{1}{T_1(Q)} \quad \text{eq. 1.1.3}$$

No presente trabalho vamos analisar apenas $T_1(DD)$ e $T_1(SR)$, que são os principais mecanismos envolvidos no sistema em questão. A interação dipolar é quase sempre o mecanismo de relaxação dominante, principalmente quando o átomo de ^{13}C em estudo está diretamente ligado a prótons.

a. Interação dipolo-dipolo: Dois núcleos ligados, ^{13}C e ^1H , irão gerar campos magnéticos locais que serão sentidos pelo seu vizinho, somando-se ao campo magnético externo. A rotação dos átomos ao redor da ligação C—H resultará nas diferentes orientações desses átomos em relação ao campo magnético externo B_0 , o que vai resultar em um campo magnético local flutuante. Sendo cada núcleo sujeito ao campo dipolar dos seus vizinhos, haverá entre eles uma interação dipolar, que irá afetar o tempo de relaxação *spin-rede*. Esse mecanismo é o predominante em ^{13}C hidrogenados de moléculas orgânicas, e sua contribuição será maior quanto maior for a rigidez do grupo. Pode-se pensar que o campo local dipolar gerado por um spin

nuclear é muito pequeno, porém ele é maior que as constantes de acoplamento e os desvios químicos de prótons. Esse mecanismo é descrito pela equação [24]:

$$T_1^{-1}(DD) = (h^2 / 4\pi^2) \gamma_C^2 \gamma_H^2 r_{CH}^{-6} N \tau_c \quad \text{eq. 1.1.4}$$

onde, γ_C, γ_H são as constantes magnetogíricas do carbono e do hidrogênio respectivamente, r_{CH} é comprimento da ligação C—H, N é o número de hidrogênios ligados diretamente ao carbono e τ_c é o tempo de correlação molecular. O tempo de correlação molecular é dado pela equação:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad \text{eq. 1.1.5}$$

sendo η a viscosidade do meio, a o raio da molécula suposta esférica e k a constante de Boltzmann.

A contribuição desse mecanismo para T_1 é obtida experimentalmente por análise da intensificação do sinal por efeito nOe [25]. Conhecendo-se o fator nOe de intensificação máxima ($\eta_c = 1,988$), é possível determinar a contribuição do mecanismo dipolar para o tempo de relaxação T_1 através das equações:

$$\% DD = \frac{\eta_c}{1,988} \cdot 100 \quad \text{eq. 1.1.6}$$

$$T_1(DD) = T_1 \cdot \frac{1,988}{\eta_c}$$

Fatores nOe menores que 1,988 são indicativos da existência de outras contribuições para o mecanismo de relaxação *spin-rede*.

b. Mecanismo de relaxação por interação *spin-rotação*: Característico de grupos ou moléculas que apresentam rotação livre. O momento magnético rotacional da densidade eletrônica irá interagir com o momento magnético de *spin* nuclear. Nesse mecanismo ocorre a transferência direta de energia de *spin* nuclear para a rotação molecular, sendo representado por:

$$T_1^{-1}(SR) = \frac{2\pi I_r kT}{h^2} C_{ef}^2 \tau_{j_r} \quad \text{eq. 1.1.7}$$

sendo $C_{ef}^2 = (2C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2) / 3$; $\tau_{j_r} = I_r / 6kT\tau_c$ é o tempo que uma molécula passa por um dado estado de momento angular.

1.2.4. Determinação do tempo de relaxação *spin-rede* [24,25]

- *Método da saturação progressiva (SP)*

Esse método consiste na aplicação de uma série de pulsos de 90° com um intervalo de tempo entre eles de $\tau = T_a + D$, sendo T_a o tempo de aquisição e D o tempo de espera antes do próximo pulso. A seqüência de pulsos pode ser representada por $[90^\circ - T_a - D]$ (Fig. 1.2.4). Assim, pode-se estudar o grau de saturação do sistema, já que esse intervalo é menor que T_1 .

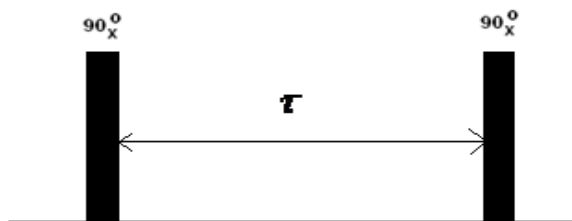


Figura 1.2.4. Sequência de pulsos para o método de saturação progressiva.

Ao se atingir a saturação parcial do sistema obtém-se um sinal de intensidade $I(\tau)$ proporcional a $M_z(\tau)$.

As vantagens desse método são; a facilidade e a rapidez. A desvantagem é que esse método é aplicável apenas para sistemas com tempos de relaxação T_1 relativamente longos, além de apresentar uma baixa sensibilidade.

- *Método de saturação-recuperação (SR)*

Com um pulso de 90° seguido por um pulso de deterioração da homogeneidade HS, o qual destrói a magnetização transversal M_x e M_y , espera-se um tempo τ para ocorrer relaxação. A magnetização longitudinal M_z' devida ao processo de relaxação é observada aplicando-se um segundo pulso de 90° , e após o tempo de aquisição aplica-se outro pulso HS. Essa seqüência é representada por $[90^\circ - HS - \tau - 90^\circ - T_a - HS]$ (Fig. 1.2.5)

Esse método também não é o mais sensível. Entretanto, a limitação do método SP de não poder medir tempos de relaxação T_1 curtos desaparece no método de SR.



Figura 1.2.5. Seqüência de pulsos para o método saturação-recuperação.

- *Método de inversão-recuperação (IR)*

Esse método consiste na aplicação de um pulso de 180° , invertendo a magnetização, deixando-a recuperar por um certo tempo τ . Após esse tempo de recuperação aplica-se um pulso de 90° para que se possa detectar, no eixo y, a intensidade da componente M_z . Esse processo é repetido um número de vezes suficiente para que se tenha uma boa razão sinal ruído. O intervalo de tempo entre um pulso de 180° e outro é de aproximadamente cinco vezes o tempo de relaxação T_1 do sistema em estudo (Fig. 1.2.6). A seqüência do método é representada por:

$$[180^\circ - \tau - 90^\circ - T_a - D], \quad \text{sendo } T_a + D \text{ maior ou igual } 5 \cdot T_1$$

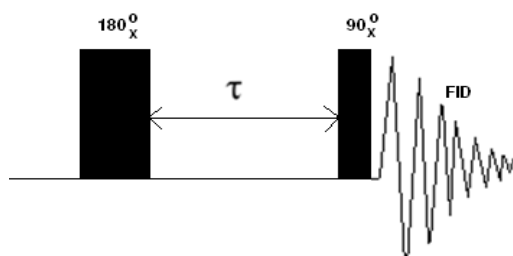


Figura 1.2.6. Seqüência de pulsos para determinar T_1 pelo método de inversão-recuperação.

A intensidade detectada em cada seqüência de pulsos é:

$$I(\tau) = I(\infty)[1 - 2\exp(-\tau/T_1)] \quad \text{eq. 1.1.8}$$

Com essa equação somos capazes de determinar o tempo de relaxação T_1 aplicando-se pulsos seguidos de 180° , deixando diferentes tempos τ de recuperação e construindo um gráfico semilogarítmico ou exponencial da intensidade, ou M_z , em função do tempo τ (Fig. 1.2.7).

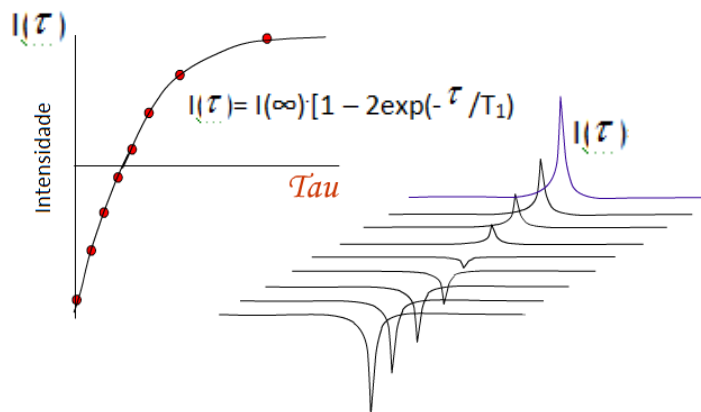


Figura 1.2.7. Obtenção gráfica do tempo de relaxação T_1 .

Posto que nesse método a variação de M_z esteja entre $-M_0$ e $+M_0$, esse é o método de maior sensibilidade. Será também o mais geral, sem limitações aos tempos medidos de T_1 , sendo o mais preciso para medida do tempo de relaxação *spin-rede*. Para tanto é indispensável a determinação de $I(\infty)$, tornando o método mais demorado por necessitar de um tempo τ entre os pulsos maior que $5T_1$.

As maiores fontes de erros para esse método são, a imprecisão nas larguras dos pulsos, a não homogeneidade do campo B_1 (oriundo do pulso de radiofrequência) e as diferenças entre a frequência do transmissor e as frequências de ressonâncias dos vários núcleos.

1.2.5. Efeito Nuclear Overhauser (*nOe*)

Na Figura 1.2.8 está representado um diagrama de dois núcleos A e B, indicando os diferentes níveis energéticos com suas respectivas populações para núcleos com *spin* igual a $\frac{1}{2}$, onde W_1^B e W_1^A são transições de simples quantum (transições permitidas) e, W_2 e W_0 são transições de duplo e zero quantum (transições não permitidas), respectivamente.

Ao se aplicar um pulso de saturação na frequência de ressonância do núcleo B, a diferença de população entre o estado de equilíbrio e do núcleo A se mantém inalterada, e, assim, a intensidade do sinal de A seria constante. Entretanto a existência de processos que restauram o equilíbrio, que estão relacionados às transições de zero e duplo quanta, alteram a intensidade do sinal de RMN do núcleo A. Transições tais que ocorrem apenas por não envolverem emissão de fótons.

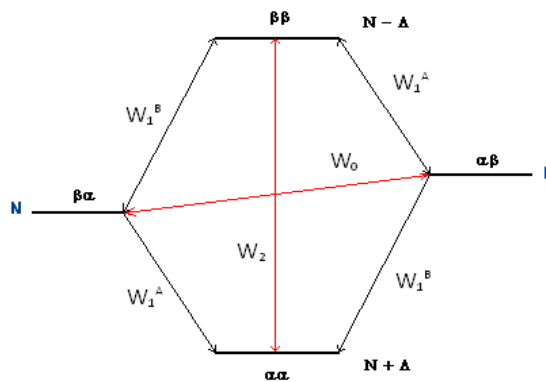


Figura 1.2.8. Níveis de energia, populações e caminhos de relaxação para dois spins homonucleares.

Esse processo de relaxação via transições de zero e duplo quantum aumentam a população do estado $\alpha\alpha$ e, conseqüentemente, diminui a população em $\beta\beta$. Com esse procedimento ter-se-á um sinal de A com uma intensificação do sinal, o que se denomina fator nOe .

Sabe-se que os fatores η são dados pela equação 1.1.6, e que essa equação nos informa o fator nOe de intensificação máxima [24].

Foi visto que o efeito nOe ocorre devido ao mecanismo de relaxação dipolar entre os núcleos, acarretando uma intensificação do sinal tão maior quanto mais efetivo for o processo de relaxação de zero quantum. Dessa forma, ao se realizar um experimento de RMN de ^{13}C desacoplado de ^1H obtém-se um espectro de ^{13}C com intensificação do sinal, tornando-se uma forma de se determinar a contribuição desse mecanismo em um sistema. Para isso é preciso realizar dois experimentos de ^{13}C , acoplado e desacoplado, e medindo-se a intensificação causada pelo mecanismo dipolar.

Para se obter o fator nOe são realizados dois experimentos, um com a seqüência de pulsos para a aquisição do espectro de ^{13}C desacoplamento *power-gated* é obtida pelo programa *zgpg* (*zero go power-gated*) e o pulso de desacoplamento é aplicado antes do pulso de 90° . Para a seqüência com desacoplamento *inverse-gated* é usado o programa *zgig* (*zero go inverse-gated*) e o desacoplamento ocorre na aquisição do FID. (Fig. 1.2.9)

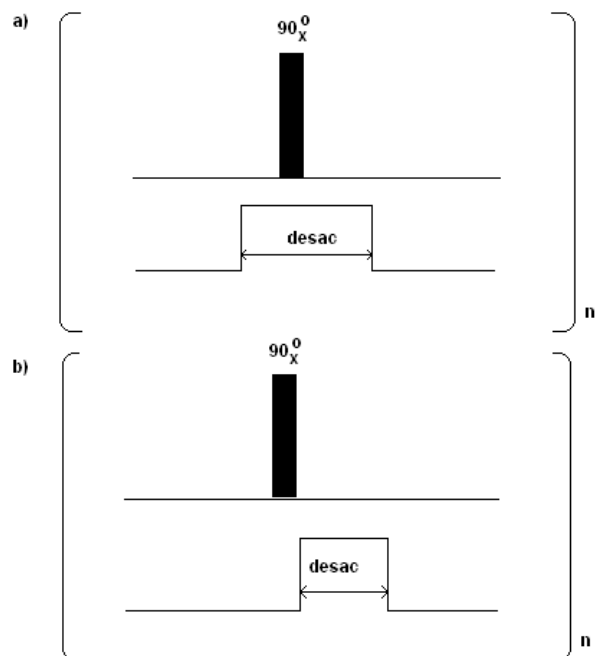


Figura 1.2.9. Sequência de pulsos para a aquisição de espectro de ^{13}C com desacoplamento a) *power-gated* e b) *inverse-gated* na frequência de ^1H .

Para um espectro de RMN de ^{13}C que possui interação dipolar com ^1H , o fator nOe de intensificação máxima é igual a 1,988. Dessa forma, a contribuição do mecanismo dipolar é dada pela equação 1.1.6 (p. 10).

2. OBJETIVO

Investigar o comportamento dos parâmetros de RMN, tempo de relaxação *spin-rede* e deslocamento químico dos átomos de ^{13}C e ^1H do etanol, para o sistema água-etanol para as frações molares de 0,02 até 0,86 de etanol. E realizar estudos computacionais das microestruturas desse sistema.

3. METODOLOGIA

3.1 Parte experimental

3.1.1 Preparação das amostras

Foram preparadas amostras para dois tipos de experimentos, um primeiro conjunto utilizando como a referência zero ppm os sinais dos núcleos de carbono e hidrogênio do grupo metila, e um segundo conjunto utilizando os sinais de uma referência externa, o 2,2-dimetil-2-silopentano-5-sulfonato de sódio (DSS), para calibração do espectro.

No primeiro conjunto de amostras foram preparadas soluções água-etanol de frações molares de 0,02 a 0,86 de etanol (Tabela 1). Os tubos de RMN contendo as soluções foram desgaseificados e selados. As amostras das soluções de água-etanol foram preparadas utilizando-se etanol de grau HPLC 99,9%, água destilada e desionizada e água deuterada na porcentagem de 5% v/v para se fazer o lock do campo magnético, de forma a mantê-lo constante, e, assim, garantir a obtenção de espectros de alta resolução. Para essa primeira demanda de experimentos não foi utilizado um reagente para referência externa de escala, por este poder interferir no sistema.

A desgaseificação é realizada para retirada do oxigênio dissolvido na solução e, assim, anular o efeito do mecanismo de relaxação quadrupolar devido a presença do oxigênio, garantindo a reprodutibilidade dos experimentos de tempo de relaxação spin-rede T_1 . Esse mecanismo é típico de núcleos com momentos de *spin* maiores que $\frac{1}{2}$, como é o caso do ^{17}O , por possuírem momento de quadrupolar. Assim, ocorrem interações dipolares dos elétrons do oxigênio com o *spin* nuclear da vizinhança, originando eficientes mecanismos de relaxação.

Para o segundo conjunto de experimentos foi repetida a preparação das amostras já descrita acima (Tabela 2), dessa vez foi utilizado etanol de grau P.A. 99,8%. As soluções não foram desgaseificadas e o tubo de RMN não foi selado. Uma solução aquosa de DSS a 0,25 mol/L foi preparada. Essa solução foi inserida em um capilar, o qual foi selado em ambas as extremidades e introduzido no tubo de RMN com a solução água-etanol.

Tabela 1. Soluções de etanol-água preparadas para o primeiro conjunto de amostras.

Amostra	Fração molar	Etanol/μL	H₂O/μL	D₂O/μL
1	0,02	30,0	540,0	30,0
2	0,03	60,0	510,0	30,0
3	0,05	90,0	480,0	30,0
4	0,12	180,0	390,0	30,0
5	0,14	210,0	360,0	30,0
6	0,18	270,0	300,0	30,0
7	0,32	360,0	210,0	30,0
8	0,58	450,0	120,0	30,0
9	0,64	510,0	60,0	30,0
10	0,86	570,0	0,0	30,0

Tabela 2. Soluções de etanol-água preparadas para o segundo conjunto de amostras.

Amostra	Fração molar	Etanol/μL	H₂O/μL	D₂O/μL
1	0,02	30,0	540,0	30,0
2	0,03	60,0	510,0	30,0
3	0,10	150,0	420,0	30,0
4	0,12	180,0	390,0	30,0
5	0,18	270,0	300,0	30,0
6	0,32	360,0	210,0	30,0
7	0,64	510,0	60,0	30,0
8	0,86	570,0	0,0	30,0

3.1.2 Os experimentos

O primeiro conjunto de experimentos de RMN foi realizado no espectrômetro de RMN *AVANCE DRX-400* da Bruker. Foi usada para todas as aquisições uma sonda gradiente de detecção inversa de 5 mm. Foram aplicados os seguintes parâmetros de aquisição na obtenção dos espectros de RMN de ¹H: largura de pulso de 90°, 9 μs ; recycle delay, 20 s; 16 aquisições; largura espectral 2541 Hz. Para a obtenção de espectros de RMN de ¹³C foram aplicados os seguintes parâmetros de aquisição: largura de pulso de 90°, 15 μs ; recycle delay, 80 s; 132 aquisições;

largura espectral 9980 Hz. Para a obtenção do espectro de RMN de ^{13}C de fração molar de 0,86 foram utilizadas duas seqüências de pulso. A seqüência de pulsos para a aquisição do espectro de ^{13}C com desacoplamento *power-gated* em que o pulso de desacoplamento é aplicado antes do pulso de 90° , e a seqüência com desacoplamento *inverse-gated* em que o desacoplamento ocorre na aquisição do FID. Esse último possibilita a obtenção de um espectro de ^{13}C quantitativo. O software utilizado na aquisição e no processamento dos experimentos foi o *TOPSPIN 2.1* da Bruker e a temperatura de 300 K.

Foram realizados experimentos para a determinação dos tempos de relaxação *spin-rede* para ^{13}C e ^1H dos grupos metileno e metila do etanol. O hidrogênio da hidroxila não foi considerado inicialmente devido à alta velocidade da troca química existente nesse sistema do hidrogênio da hidroxila do etanol e o da água. Os experimentos para determinação do tempo de relaxação foram realizados utilizando a técnica de inversão-recuperação descrito no item 1.2.4. As seqüências de tempo τ usadas e outros parâmetros estão esquematizados na Tabela 3. Os tempos D entre os pulsos de 180° foram determinados para cada concentração de forma a ser no mínimo cinco vezes T_1 . A largura de pulso

Para o segundo conjunto de experimentos de RMN, os tubos de RMN com o capilar foram analisados utilizando o espectrômetro de RMN *AVANCE DRX-400* da Bruker. Foi usada para todas as aquisições uma sonda gradiente de detecção inversa de 5 mm. Foram aplicados os seguintes parâmetros de aquisição na obtenção dos espectros de RMN de ^1H : largura de pulso de 30° , 9 μs ; recycle delay, 1 s; 4 aquisições; largura espectral de 3205 Hz. Para a obtenção de espectros de RMN de ^{13}C foram aplicados os seguintes parâmetros de aquisição: largura de pulso de 30° , 15 μs ; recycle delay, 2 s; 132 aquisições; largura espectral de 13089 Hz.

Para a aquisição dos experimentos foi realizada previamente a otimização da homogeneidade do campo magnético fazendo-se o *shimming*, bem como a sintonia da sonda nas frequências do ^1H e ^{13}C . É válido ressaltar que esses procedimentos objetivam a obtenção de melhor resolução e detecção dos sinais. Todos os experimentos de RMN foram realizados a temperatura de 300 K.

Tabela 3. Parâmetros para a aquisição de T_1 de ^1H e ^{13}C .

T_1 ^1H	T_1 ^{13}C
PULPROG t1ir	PULPROG t1irpg
NS 8	NS 32
DS 2	DS 2
T 300K	T 300K
D[1] 0,001 sec	D[1] 0,001 sec
D[2] 0,050 sec	D[2] 0,050 sec
D[3] 0,100 sec	D[3] 0,100 sec
D[4] 0,200 sec	D[4] 0,200 sec
D[5] 0,300 sec	D[5] 0,300 sec
D[6] 0,500 sec	D[6] 0,500 sec
D[7] 0,800 sec	D[7] 0,800 sec
D[8] 1,000 sec	D[8] 1,000 sec
D[9] 1,500 sec	D[9] 1,500 sec
D[10] 2,000 sec	D[10] 2,000 sec
D[11] 2,500 sec	D[11] 2,500 sec
D[12] 3,000 sec	D[12] 3,000 sec
D[13] 3,500 sec	D[13] 3,500 sec
D[14] 4,000 sec	D[14] 4,000 sec
D[15] 5,000 sec	D[15] 5,000 sec

Os tempos de relaxação foram obtidos após processamento dos experimentos no programa *TOPSPIN 2.1*. Os valores puderam ser gerados através de dois parâmetros; intensidade e área do sinal. Abaixo está ilustrado um dos gráficos obtidos pelo processamento de um experimento para T_1 de ^{13}C (Fig. 3.1.1).

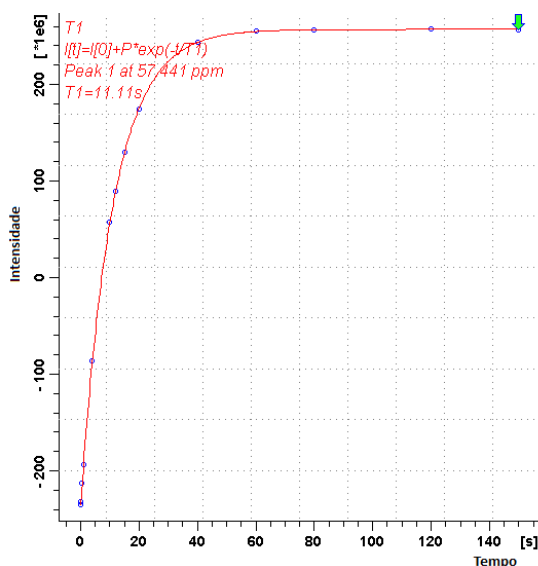


Figura 3.1.1. Processamento da solução na fração molar 0,05 através da intensidade do sinal de ^{13}C do metileno.

Foram feitos, posteriormente, experimentos para determinação da contribuição do mecanismo de relaxação dipolar $T_1(DD)$. Para tal, mediu-se o fator nOe dos ^{13}C do etanol nas frações molares de 0,18 e 0,86.

4. RESULTADOS

4.1 Resultados Experimentais

4.1.1 Análise dos Tempos de Relaxação *Spin-Rede*

Os valores de viscosidade da solução água-etanol foram retirados da referência 26, e o gráfico de viscosidade versus fração molar de etanol está representado na Figura 4.1.1. Podemos observar que a viscosidade aumenta exponencialmente até uma fração molar de 0,25 de etanol, a partir dessa concentração a viscosidade decresce.

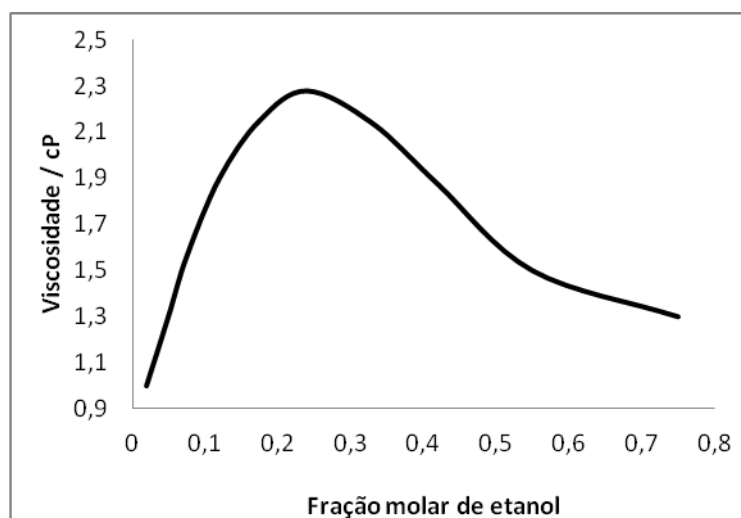


Figura 4.1.1. Viscosidade da solução água-etanol versus concentração de etanol. Dados retirados da referência 26.

Após a realização dos experimentos conforme os procedimentos descritos na seção 3.2.2 pôde-se construir as Tabelas 4.1.1 e 4.1.2. Nelas estão apresentados os resultados obtidos para o tempo de relaxação T_1 segundo os dois parâmetros, o de intensidade e o de área. Alguns processamentos apresentaram problemas, estando eles sempre ligados às medidas através da intensidade do sinal. Por conta disso os gráficos das Figuras 4.1.2 e 4.1.4 irão retratar apenas os tempos T_1 segundo o processamento através da área, por terem eles apresentado o maior número de resultados e um maior número de pontos para cada valor de T_1 , tornando esses processamentos mais confiáveis. Na Figura estão representados os átomos de

carbono $^{13}\text{C}_1$ e $^{13}\text{C}_2$, e os átomos de hidrogênio $^1\text{H}_1$ e $^1\text{H}_2$, essa nomenclatura será respeitada ao longo de todo o trabalho.

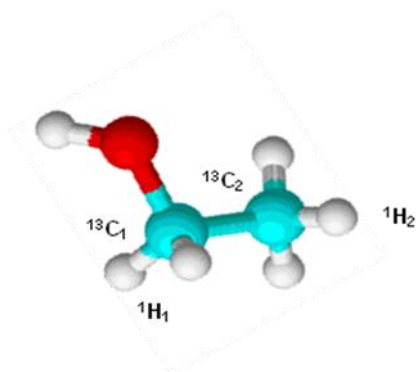


Figura 4.1.2. Representação dos átomos $^{13}\text{C}_1$, $^{13}\text{C}_2$, $^1\text{H}_1$ e $^1\text{H}_2$ na molécula de etanol.

Tabela 4.1.1. Tempos de relaxação T_1 para ^{13}C do etanol em diferentes concentrações

Amostra	Fração Molar	Parâmetro	$T_1(^{13}\text{C}_1)/\text{s}$	$T_1(^{13}\text{C}_2)/\text{s}$
1	0,02	Int.	12,94	9,07
		Área	12,76	8,22
2	0,03	Int.	11,48	8,07
		Área	11,02	7,74
3	0,05	Int.	11,11	7,91
		Área	11,17	8,05
4	0,12	Int.	9,82	7,06
		Área	9,95	7,06
5	0,14	Int.	9,83	7,13
		Área	9,68	7,01
6	0,18	Int.	9,2	6,66
		Área	8,95	6,43
7	0,32	Int.	8,32	7,02
		Área	8,25	6,17
8	0,58	Int.	9,19	6,96
		Área	9,12	6,94
9	0,64	Int.	9,96	7,57
		Área	9,57	7,21
10	0,86	Int.	9,88	7,56
		Área	10,52	8,1

Tabela 4.1.2. Tempos de relaxação T_1 para ^1H do etanol em diferentes concentrações.

Amostr a	Fração Molar	Método	$T_1(^1\text{H}_1)/\text{s}$	$T_1(^1\text{H}_2)/\text{s}$
1	0,02	Int.	5,23	5,78
		Área	4,97	5,73
2	0,03	Int.	-	3,87
		Área	5,56	5,77
3	0,05	Int.	3,87	4,97
		Área	3,94	5,48
4	0,12	Int.	3,77	3,455
		Área	3,817	3,77
5	0,14	Int.	3,414	-
		Área	3,664	2,91
6	0,18	Int.	3,36	1,14
		Área	2,84	2,09
7	0,32	Int.	-	1,35
		Área	2,060	0,28
8	0,58	Int.	3,258	0,49
		Área	3,224	0,76
9	0,64	Int.	3,170	2,08
		Área	3,291	0,62
10	0,86	Int.	4,529	0,2
		Área	3,643	1,3

Os experimentos foram realizados em uma única replicata, devido ao grande tempo de máquina gasto para cada solução, que corresponde a aproximadamente 18 horas por experimento.

Encontra-se nas Figuras 4.1.3 e 4.1.4 os gráficos construídos a partir das Tabelas 4.1.1 e 4.1.3, respectivamente. Esses gráficos apresentam linhas de tendências polinomiais de terceiro, quarto e quinto grau, dependendo do núcleo. O objetivo, entretanto, é observar o comportamento geral desse sistema.

Podemos observar um mínimo próximo à fração molar 0,3 de etanol para ^{13}C e ^1H . Ao se comparar os gráficos de tempo de relaxação para as diferentes

concentrações das soluções água-etanol com o gráfico da viscosidade versus a fração molar (Fig. 4.1.1), percebemos que há um máximo de viscosidade próximo a fração molar 0,20 de etanol, próximo onde existe um mínimo do tempo de relaxação T_1 . Isso evidencia uma relação qualitativamente inversa entre a viscosidade e T_1 da solução água-etanol.

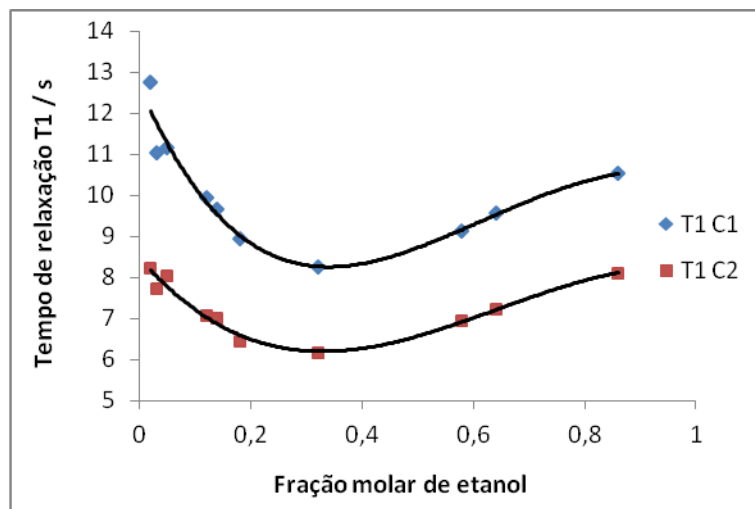


Figura 4.1.3. Gráfico do tempo de relaxação T_1 para $^{13}\text{C}_1$ e $^{13}\text{C}_2$ em versus a fração molar de etanol. Valores obtidos pelo parâmetro área.

Analisando a Figura 4.1.3 percebemos que o tempo de relaxação T_1 para o núcleo de carbono do grupo metila ($T_1 \text{ C}_2$) é menor que o do grupo metileno ($T_1 \text{ C}_1$). Se considerarmos apenas o mecanismo dipolar observaremos que T_1 depende apenas inversamente do número de átomos de hidrogênio ligados diretamente ao carbono (eq. 1.1.4), já que a distância de ligação é constante para todas as concentrações e a viscosidade não seria uma variável nesse caso, por se tratar de átomos da mesma substância. Dessa forma, o carbono do grupo metileno tem um hidrogênio a menos que o do grupo metila, e conseqüentemente um tempo de relaxação *spin*-rede proporcionalmente maior por toda a extensão de concentração.

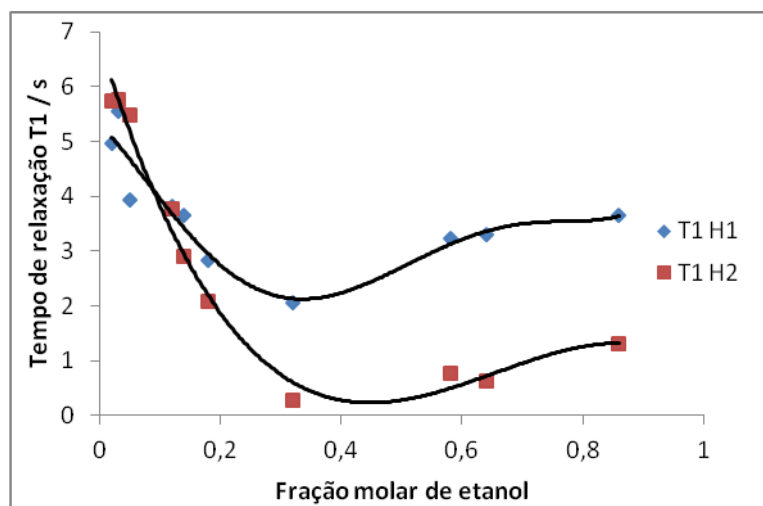


Figura 4.1.4. Gráfico do tempo de relaxação T_1 para $^1\text{H}_1$ e $^1\text{H}_2$ versus a fração molar de etanol. Valores obtidos pelo parâmetro área.

Na Figura 4.1.4 nota-se que a curva de T_1 para os átomos de hidrogênio do grupo metila ($T_1 \text{ H}_2$) apresenta certa distorção em relação às outras. Esses hidrogênios estão associados a possíveis interações com moléculas de água, sugerida por vários autores [1,5,13,14]. Essa distorção representaria a variação do mecanismo de relaxação predominante de acordo com a existência ou não da solvatação do grupo metila. O grupo metila em alguns momentos pode estar solvatado por “gaiolas” de água ao seu redor, tornando sua rotação impedida e, portanto, um mecanismo predominantemente dipolar e inversamente proporcional a viscosidade irá reger a relaxação desses núcleos. Enquanto em outras concentrações, em que não há solvatação hidrofóbica, o grupo metila possui rotação livre, e o mecanismo que irá reger a relaxação é o spin-rotação (diretamente proporcional a viscosidade). Tais variações provavelmente ocorrem para todos os núcleos estudados aqui. Entretanto, os átomos de hidrogênio do grupo metila são mais afetados por essas mudanças, por serem os que interagem diretamente com as moléculas de água.

O padrão observado para o tempo de relaxação *spin-rede* e viscosidade pode levar a uma primeira e falsa impressão de que por T_1 se comportar, aproximadamente, proporcional ao inverso da viscosidade, a relaxação seja dominada pelo mecanismo dipolar para todas as concentrações. Entretanto, deve-se lembrar que outros mecanismos de relaxação possuem também essa mesma relação [24].

Sabe-se que o tempo de relaxação T_1 está relacionado com a viscosidade [24]. Para o mecanismo dipolar essa relação é inversa (eq. 1.1.4), mas diretamente

proporcional para o mecanismo *spin-rotação* (eq. 1.1.7). É importante ressaltar que o mecanismo dipolar pode ser inter e intramolecular, o primeiro estando relacionado com o coeficiente de autodifusão mútua translacional das moléculas D, que é dado por

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad \text{eq. 4.1.1}$$

em que k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema, η é a viscosidade e a o raio de hidratação.

O mecanismo intramolecular relacionado com o tempo de correlação, que pode ser visto na equação 1.1.5, ambos em função da viscosidade e da temperatura do sistema. Os valores obtidos experimentalmente da contribuição do mecanismo dipolar para T_1 é uma média dos valores de $T_1(DD)(\text{inter})$ e $T_1(DD)(\text{intra})$.

4.1.2. Mecanismo dipolar

A solvatação hidrofóbica pode ser observada quando se obtém a contribuição do mecanismo de relaxação dipolar, através do experimento do efeito *nOe*. Como os resultados mostraram (Fig. 4.1.4), na fração molar 0,86 % $T_1(DD)$ é zero e na fração molar 0,18 de etanol % $T_1(DD) = 84\%$. Para calcular esses valores foi utilizada a equação 1.1.6, e o η_c calculado como sendo a razão das intensidades dos sinais obtidos pela sequência de pulso *zgip* (desacoplamento *inverse-gated*) e *zpgp* (desacoplamento *power-gated*).

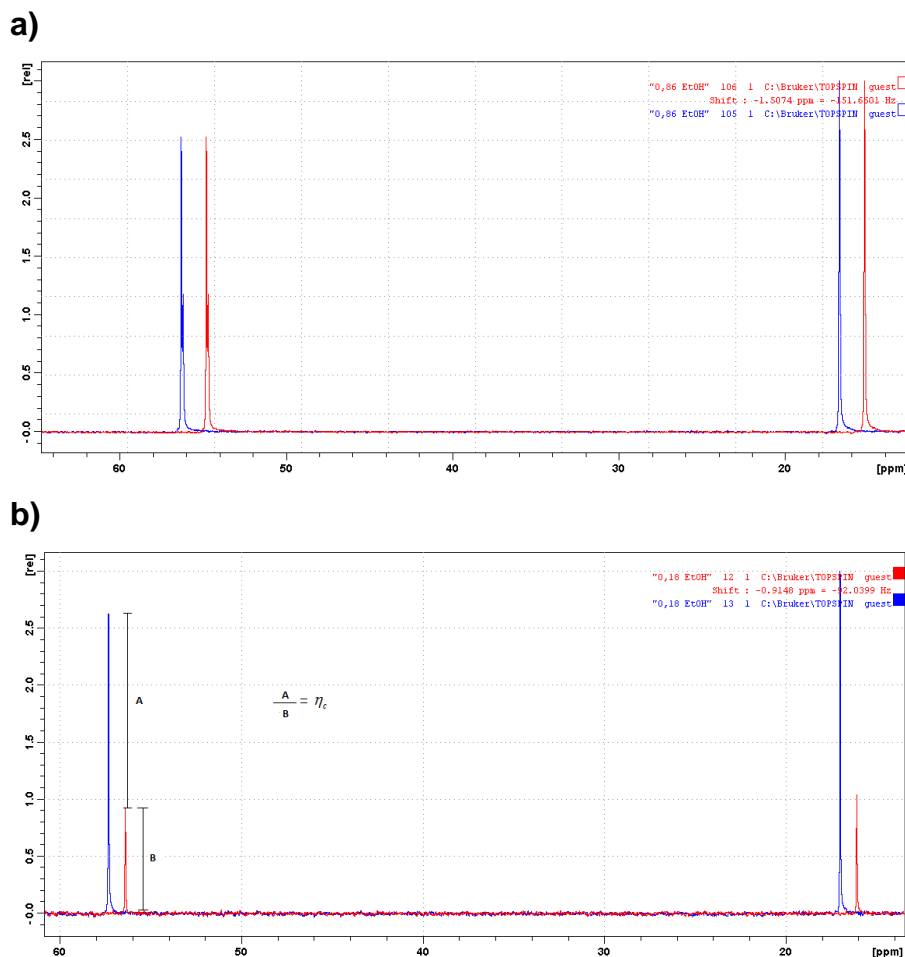


Figura 4.1.4. Determinação de %T1(DD) para a) 0,86, b) 0,18. Sobreposição dos espectros de ^{13}C de RMN com processamento zgpg (azul) e zgig (vermelho).

Esse resultado mostra predominância do mecanismo de relaxação *spin-rede* por interação *spin-rotação* na região rica em etanol. A intensificação do sinal está diretamente relacionada a rigidez do grupo, ou seja, diretamente relacionado ao mecanismo de relaxação através da interação dipolo-dipolo. Portanto, na região rica em água os grupos metileno e metila possuem uma rotação impedida devido a hidratação hidrofóbica do etanol pelos aglomerados de água situados ao redor, como sugere Kazuko M. [18].

4.1.3 Análise dos Espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C

Os espectros de RMN das soluções água-etanol foram gerados utilizando uma referência interna e repetidos com uma referência externa. Como referência interna foi usado o sinal dos átomos de hidrogênio do grupo metila e como referência externa utilizou-se um capilar contendo uma solução de DSS, com descrito no item 3.1.

Assim, foi possível observar a variação do deslocamento químico dos sinais de ^1H e ^{13}C com a concentração e discutir se é válido o uso de uma referência interna. A intuição inicial nos dita que o grupo metila pouco é afetado por se encontrar distante do grupo hidroxila, onde se formam as ligações de hidrogênio.

Utilizando o grupo metila como referência interna foi possível observar uma tendência no deslocamento químico do sinal dos átomos de hidrogênio do metileno, em que este é menor quanto maior for a concentração (Fig. 4.1.5), com um $\Delta\sigma$ de 0,05 ppm entre o primeiro e o último espectro. Esse resultado leva a uma interpretação precipitada de que tais hidrogênio ficam mais desprotegidos (ou possuem uma densidade eletrônica menor) em baixas concentrações de etanol.

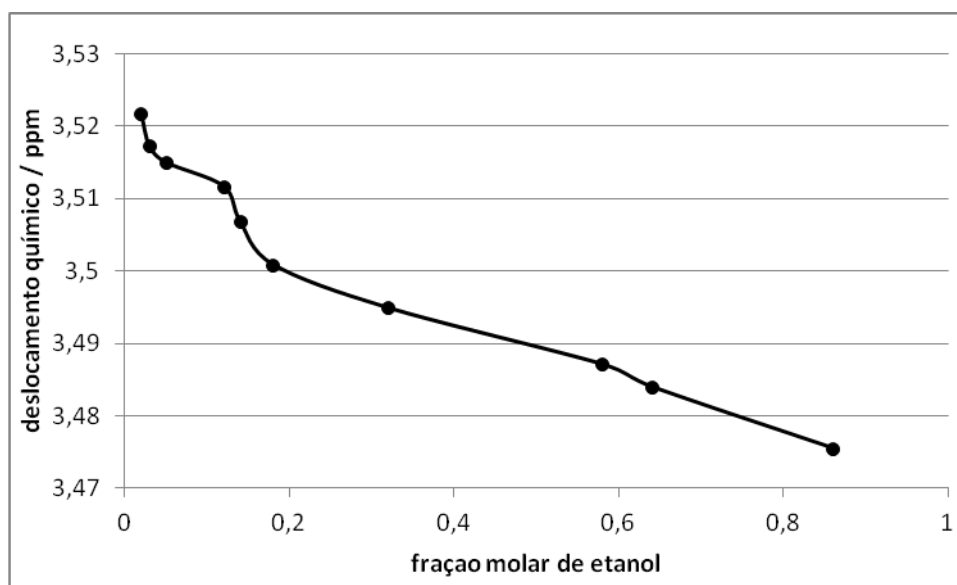


Figura 4.1.5. Deslocamento químico do átomos de hidrogênio do metileno em relação aos hidrogênio do grupo metila do etanol segundo a concentração.

Esse mesmo padrão foi observado no espectro de RMN de ^{13}C utilizando o sinal de carbono do grupo metila como referência. Entretanto, para o carbono esse padrão é ainda mais acentuado, com um $\Delta\sigma$ de 1,22 ppm entre o primeiro e o último espectro, como pode ser visto na Figura 4.1.6.

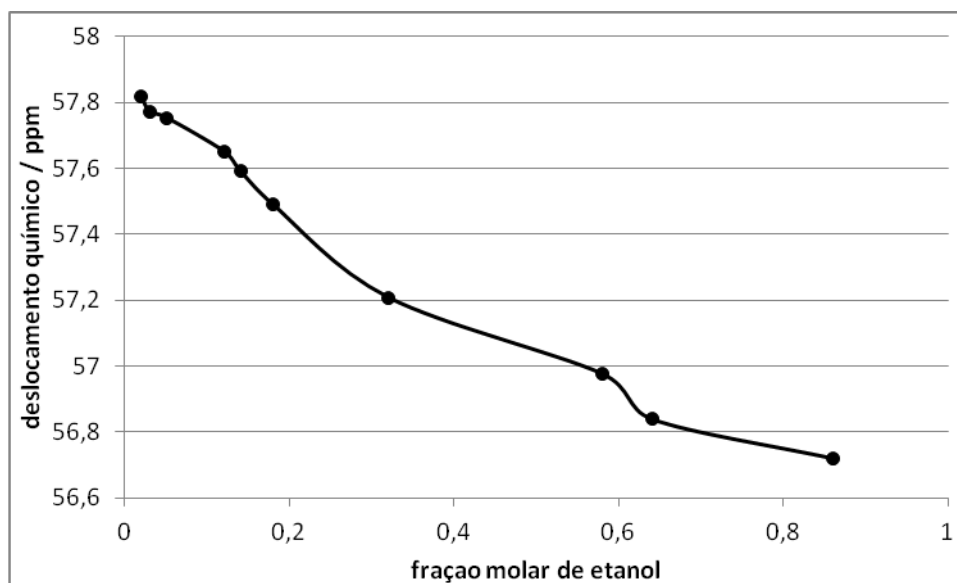


Figura 4.1.6. Deslocamento químico do ^{13}C do metileno em relação ao metila do etanol segundo a concentração.

Com base nesse resultado podemos imaginar que a tendência obedecida para os deslocamentos químicos observados nas Figuras 4.1.5 e 4.1.6 é razoável, considerando que o grupo metila é solvatado por moléculas de água. Em baixas concentrações de etanol o número de moléculas disponíveis para que haja solvatação hidrofóbica do etanol é grande e decresce com o aumento da concentração de etanol. Dessa forma, existirá um efeito indutivo retirador de elétrons no sentido do grupo metila, diminuindo a densidade eletrônica do ^{13}C e dos ^1H do metileno, e com isso diminuir o deslocamento químico a medida que se aumenta a concentração de etanol. Entretanto, a solvatação hidrofóbica não está presente em toda faixa de concentração, como veremos a seguir, e como sugere Kazuko M. [18].

Dito isso, partimos agora para os experimentos do segundo conjunto de amostras, com o capilar contendo DSS. É perceptível que ambos os sinais de hidrogênio, tanto os do grupo metila quanto os do grupo metileno, sofrem variação no seu deslocamento químico (Figuras 4.1.7 e 4.1.8). O mesmo se observa para os sinais de carbono (Figuras 4.1.9 e 4.1.10).

O perfil dos espectros se manteve o mesmo daqueles sem o DSS como referência, exceto por dois sinais, o do DSS e outro da água usada na preparação da solução do DSS contida no capilar. Esse sinal pode ser observado em 4,8 ppm para todas as concentrações, próximo e mais estreito que os sinais dos hidrogênios da água e do grupo hidroxila da solução água-etanol.

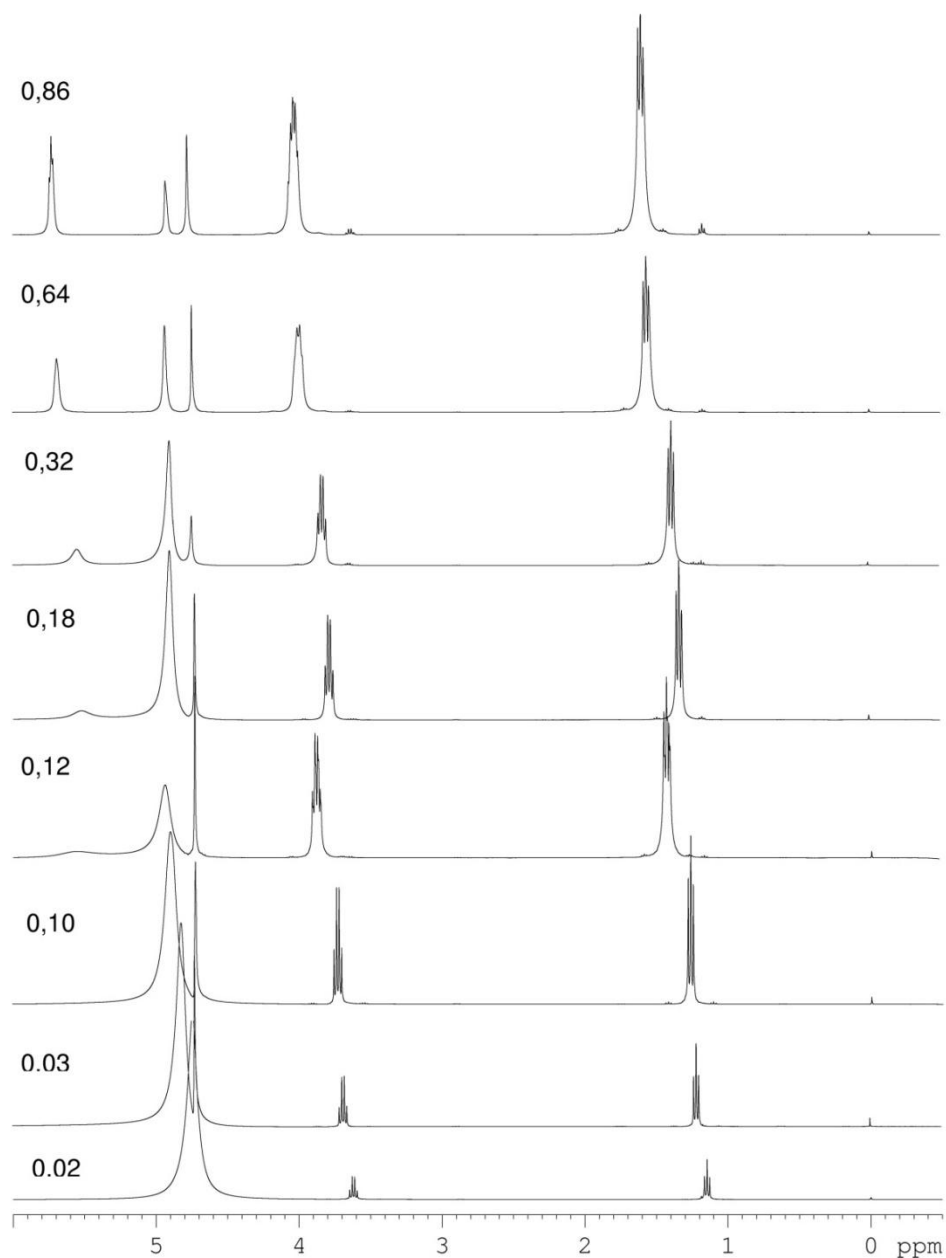


Figura 4.1.7. Espectros de RMN de ^1H utilizando o DSS como referência.

Para os núcleos de hidrogênio, observamos uma tendência inversa a obtida com os primeiros experimentos, onde se usou o grupo metila como referência. Como vemos na Figura 4.1.8, o deslocamento químico dos núcleos de hidrogênio do etanol aumenta com o aumento da concentração de etanol. A variação de deslocamento químico entre o sinal dos hidrogênio do grupo metileno da solução menos concentrada e da mais concentrada ($\Delta\sigma$) foi de 0,45 ppm, e para os hidrogênio do grupo metila um $\Delta\sigma$ de 0,41 ppm. Essa tendência apresentada nos mostra que tanto

os hidrogênio do grupo metileno quanto do grupo metila sofrem variação, invalidando a utilização do grupo metila como referência interna.

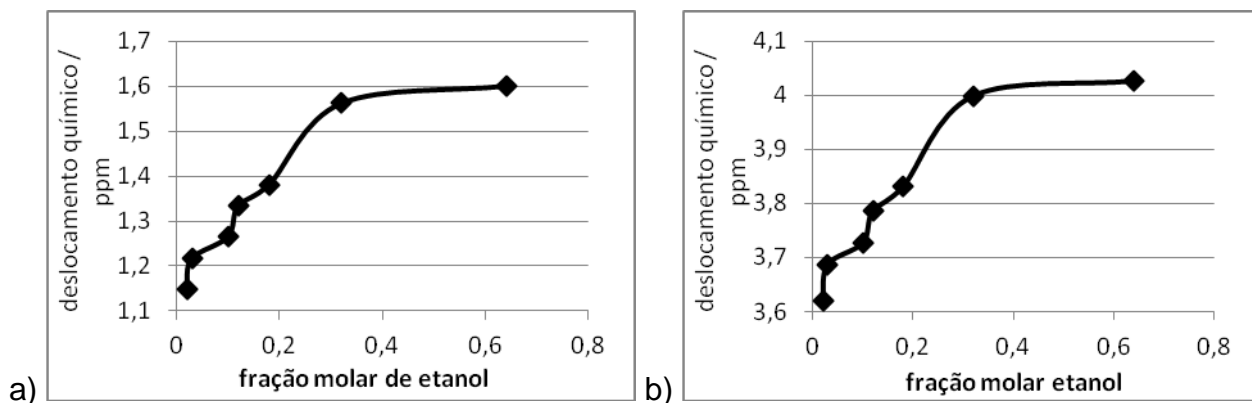


Figura 4.1.8. Deslocamento químico dos ^1H a) do grupo metileno e b) do grupo metila em função da concentração.

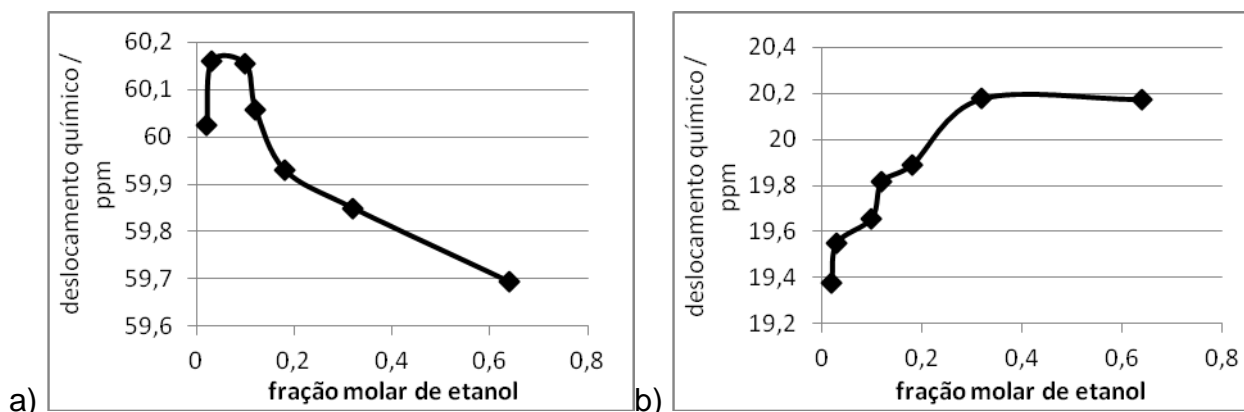


Figura 4.1.9. Deslocamento químico dos ^{13}C a) do grupo metileno e b) do grupo metila em função da concentração.

Na Figura 4.1.10 estão apresentadas as variações de deslocamento químico para os núcleos de carbono do etanol. O $\Delta\sigma$ para os núcleos de carbono do grupo metila é de 0,79 ppm, e para o carbono do grupo metileno é de -0,33 ppm. Enquanto o deslocamento químico do carbono do grupo metila aumenta com o aumento da concentração, o deslocamento químico do carbono do grupo metileno diminui, variando muito pouco. Isso se deve ao fato do grupo metila estar envolvido mais ativamente na solvatação hidrofóbica para baixas concentrações de etanol. O raciocínio aqui seria de uma soma de vetores. Imaginando que o grupo hidroxila, retirador de elétrons, cause uma indução retiradora no grupo metila na mesma direção e sentido contrário ao efeito retirador causado pela solvatação hidrofóbica. Apesar de distante o efeito retirador de elétrons do grupo hidroxila é maior que da

solvatação hidrofóbica devido às naturezas diferentes das ligações. A resultante será no sentido do grupo metileno. Essa resultante aumenta com o aumento da concentração de etanol e conseqüentemente a diminuição da solvatação hidrofóbica. Dessa forma, com o aumento da concentração de etanol o grupo metila torna-se mais desprotegido (com menor densidade eletrônica) e apresenta um maior deslocamento químico.



Figura 4.1.10. Espectros de RMN de ^{13}C utilizando o DSS como referência

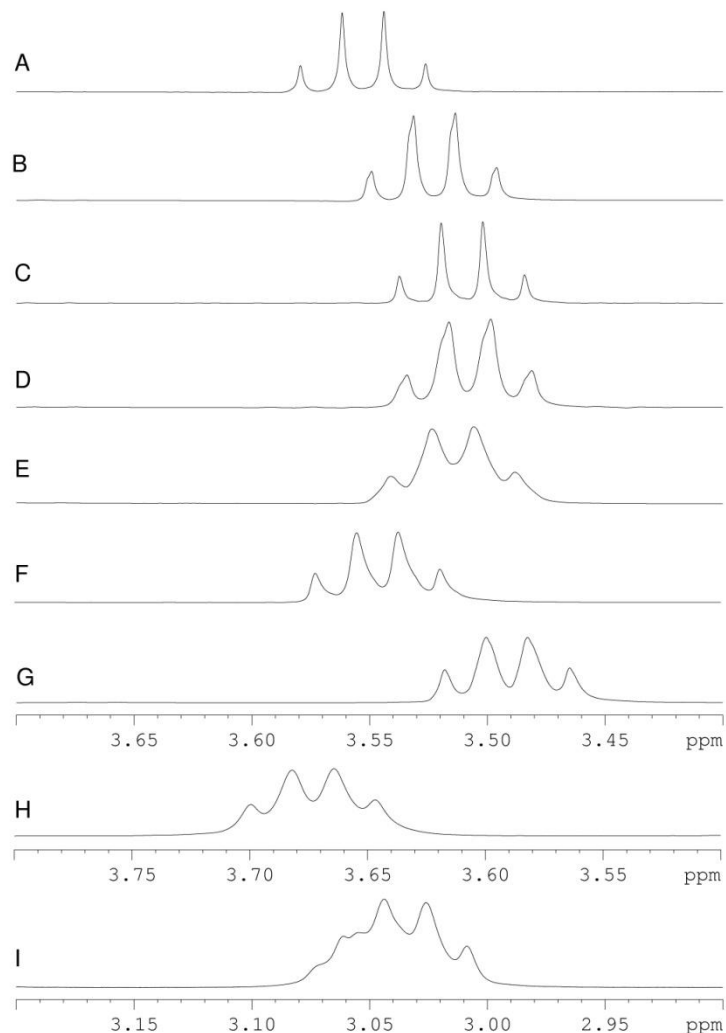


Figura 4.1.11. Espectros parciais de RMN de ^1H dos hidrogênios do grupo metileno das misturas de água-etanol com as frações molares de (A) 0,02; (B) 0,03; (C) 0,05; (D) 0,12; (E) 0,18; (F) 0,32; (G) 0,58; (H) 0,64 e (I) 0,86 para o primeiro conjunto de amostras.

Na Figura 4.1.11 é apresentada a região de ressonância dos hidrogênio do grupo metileno do espectro de RMN de ^1H , em que é possível observar que há uma mudança no perfil do sinal a medida que se aumenta a concentração de etanol. No sinal correspondente aos hidrogênio do grupo metileno a partir da fração molar 0,12 observa-se um alargamento do sinal, até que na fração molar 0,86 observa-se um multiplete, que pode ser explicado por uma sobreposição de quartetos correspondentes aos hidrogênios do grupo metileno situados em ambientes químicos diferentes. Nessa concentração foi visto que há rotação livre das ligações C-C do etanol, isso exclui a possibilidade de um sistema AA'X com acoplamentos secundários que corresponderia a molécula de etanol com rotação impedida e, assim, os átomos de hidrogênio estariam em ambientes químicos distintos.

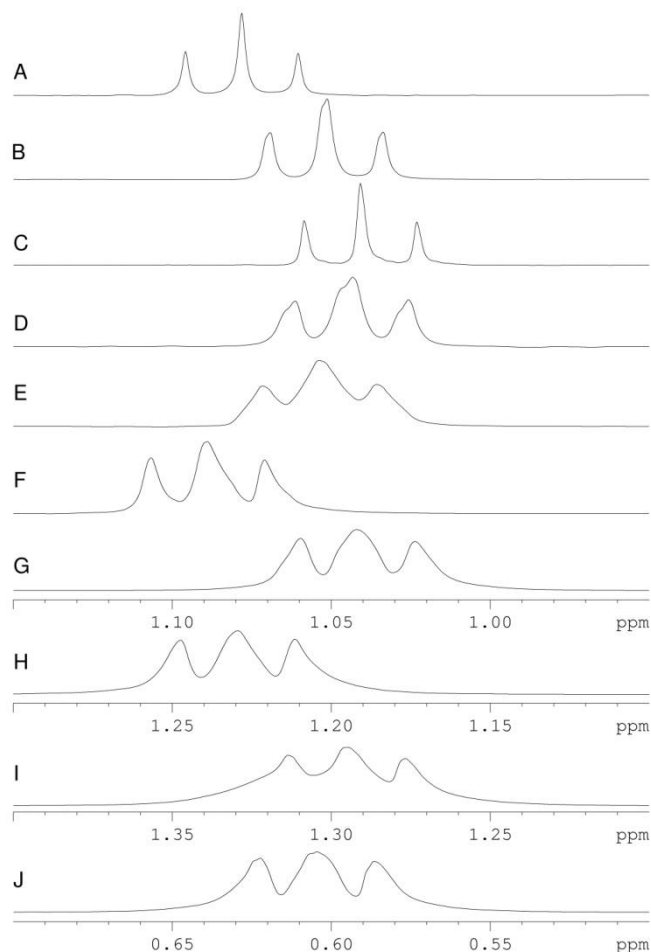


Figura 4.1.12. Espectro de RMN de ^1H parcial dos hidrogênios do grupo metila das misturas de água-etanol com as frações molares de (A) 0,02; (B) 0,03; (C) 0,05; (D) 0,12; (E) 0,18; (F) 0,32; (G) 0,58; (H) 0,64; (I) 0,86.

Análogo ao observado para os sinais dos hidrogênios do grupo metileno, também observa-se um crescente alargamento de sinal juntamente com a perda da proporção do tripleto de 1:2:1 para aproximadamente 1:1:1 no caso dos hidrogênios do grupo metila (Figura 4.1.12) a partir da fração molar 0,12. Essa desproporção poderia ser interpretada como uma baixa resolução do espectro. Entretanto, essa hipótese pode ser descartada ao se observar a largura dos sinais das hidroxilas, os quais estão estreitos e bem definidos, como pode ser visto na Figura 4.1.20 (pág. 46).

Uma simulação de espectro foi feita para testar a hipótese de sobreposição de quartetos para essa fração molar 0,86 de etanol. Para isso criou-se um script de um conjunto de oito sinais com formatos de Lorentzianas normalizadas.

$$L_k(x) = \frac{A_k \gamma_k}{\pi [(x - c_k)^2 + \gamma_k^2]} \quad \text{eq. 4.1.2}$$

em que;

x é o deslocamento químico em ppm,

A_k é a amplitude do sinal,

γ_k será a largura a meia altura do sinal,

c_k é onde a função está centrada, e onde sua amplitude é máxima.

Dessa forma, foram construídas oito Lorentzianas, combinadas em dois grupos de quatro, de forma que simulassem um quarteto. A largura a meia altura (γ_k) e o deslocamento químico (c_k) do primeiro sinal do quarteto de menor intensidade e do último sinal do quarteto de maior intensidade foram tirados dos espectros experimentais e são fixos. A constante de acoplamento J , também retirada do espectro experimental, foi usada para determinar a posição central das demais funções. As amplitudes foram variadas livremente até se obter um ajuste mais próximo do perfil do sinal experimental. Os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 4.1.3.

Tabela 4.1.3. Parâmetros para a construção das Lorentzianas.

parâmetros	ppm
γ	0,006
J	0,0176
$c1$	3,073
$c4$	3,0088

Como pode ser visto na Figura 4.1.13, a simulação da hipótese de uma sobreposição de dois quartetos se aproximou consideravelmente do perfil observado no espectro experimental. Dessa forma, foi possível calcular a razão entre as intensidades dos dois quartetos através da simulação, sendo de 2,4.

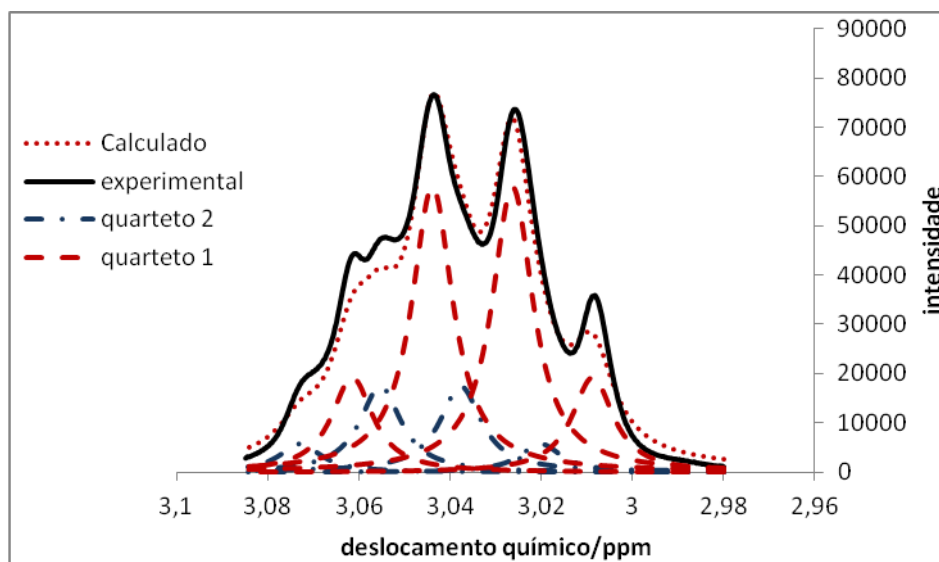


Figura 4.1.13. Comparação da simulação de oito Lorentzianas com o sinal experimental dos ^1H do grupo metileno da solução etanol-água de 0,86 fração molar de etanol.

A mesma simulação foi feita para tripleto correspondente os hidrogênio do grupo metila (Figura 4.1.14). Os parâmetros foram mantidos os mesmos que para a simulação do quarteto. Foram construídas seis Lorentzianas simulando dois tripletos. A razão entre as intensidades também foi mantida. Entretanto, a simulação não reproduziu o mesmo perfil observado no espectro experimental.

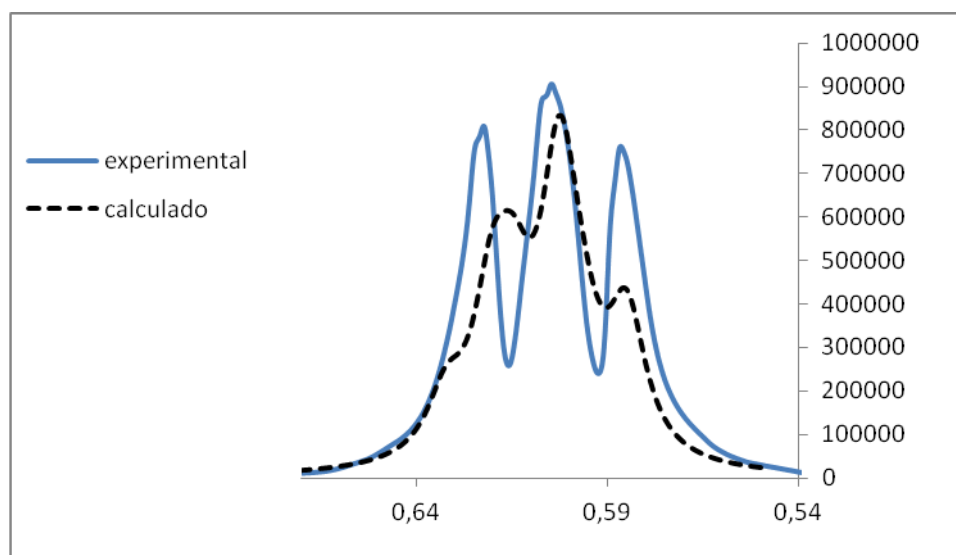


Figura 4.1.14. Comparação da simulação de seis Lorentzianas com o sinal experimental dos ^1H do grupo metila da solução etanol-água de 0,86 fração molar de etanol.

Apesar dos resultados até agora apresentados serem importantes e gerarem muitas discussões, o resultado mais intrigante e inesperado que obtivemos está nos

sinais de RMN de ^{13}C para a solução água-etanol na fração molar de etanol 0,86, em que há um desdobramento da ressonância do carbono do grupo metileno em dois sinais distintos (Figura 4.1.15).

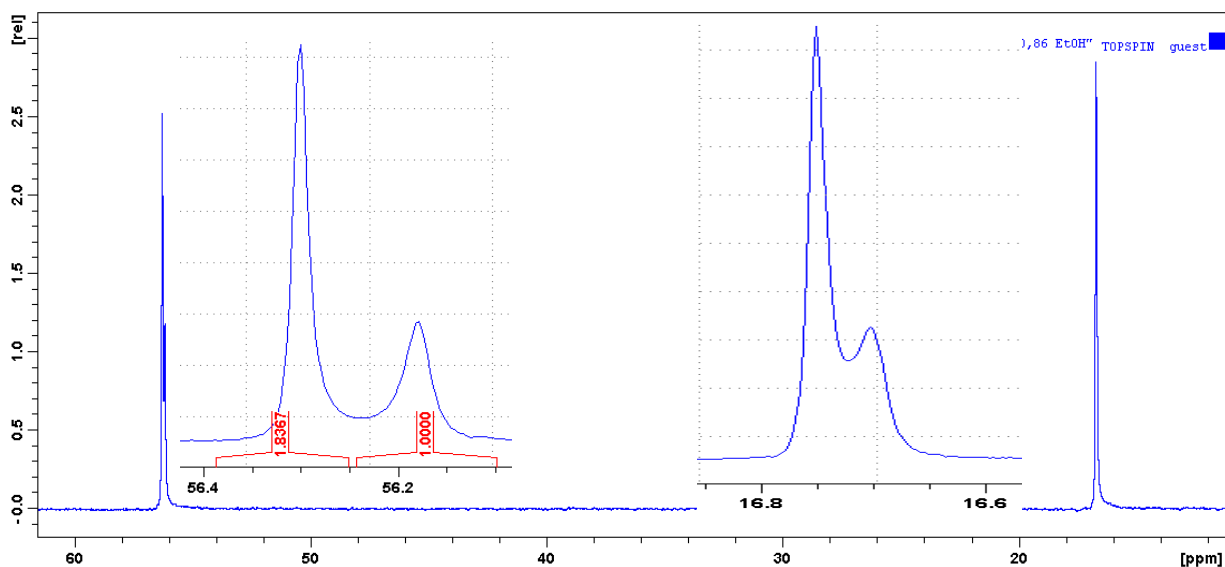


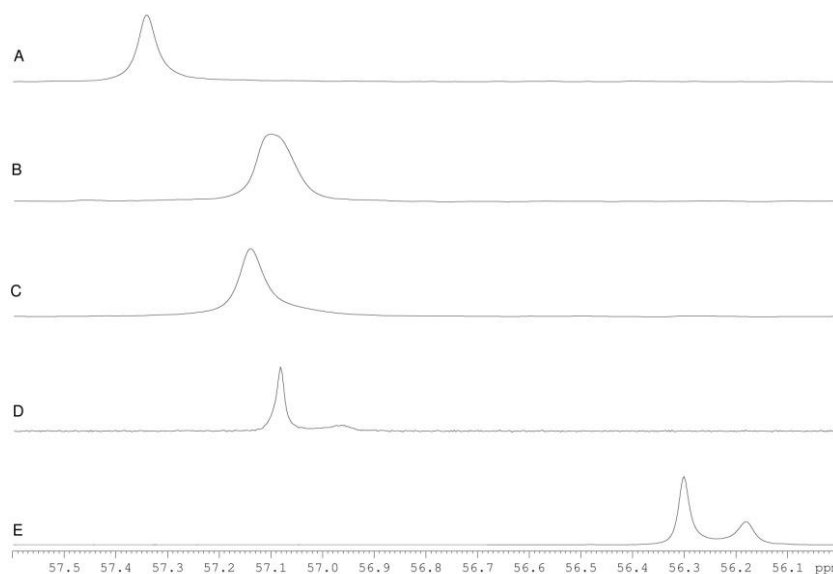
Figura 4.1.15 Espectro parcial de RMN de ^{13}C na fração molar 0,86 de etanol da amostra sem referência externa.

Na Figura 4.1.16 observa-se que o sinal do carbono do grupo metileno, que inicialmente é simétrico e estreito na fração molar 0,18, em 0,32 observa-se um alargamento de sinal. Na fração molar 0,54 esse sinal apresenta-se assimétrico com o surgimento de um desdobramento em 0,64, até que seja observado um desdobramento mais definido e acentuado na fração molar 0,86.

Esse resultado indica que o carbono do grupo metileno encontra-se, para essas concentrações, em dois ambientes químicos distintos e de baixa interconversão. Surgem ambientes químicos diferentes para o carbono do grupo metileno a medida que se aumenta a concentração de etanol. Parte dos átomos de carbono do grupo metileno do etanol está em um certo microambiente e a outra parte em outro. Essa é uma organização rígida, de forma a possibilitar o desdobramento do sinal correspondente ao carbono do grupo metileno em duas ressonâncias distintas. Esse resultado está de acordo com a proposta da existência de *clusters* nas soluções de água-álcool sugerida por alguns autores [1-7,22,23] para explicar as anomalias desse sistema, que em sua maioria estudam misturas na região rica em água.

A proporção de carbono encontrada em cada ambiente químico distinto pode ser obtida a partir das áreas sob os sinais desdobrados do carbono no grupo

metileno do espectro quantitativo zgig de forma a se obter uma razão de aproximadamente 2:1, que pode ser obtida após a multiplicação do FID por uma gaussiana. A partir da integração dos sinais do carbono do grupo metileno, tem-se que a variação da energia livre de Gibbs para os dois microambientes é de 0,41 kcal/mol. A energia térmica KT na temperatura de 300 K, na qual foi realizado o experimento, é de 0,6 kcal. Nota-se que a diferença de energia entre os microambientes químicos responsáveis pelo desdobramento dos sinais dos carbonos do etanol na fração molar 0,86 é menor que a energia térmica, isso sugere que a barreira de energia para essa interconversão é maior que 0,6 cal. As ligações de hidrogênio formadas nessa concentração pode ser a responsável pela alta energia da barreira de interconversão entre as microestruturas existentes na solução de 86% m/m de etanol, tendo que a energia da ligação de hidrogênio varia de 0,24 a 2,4 kcal.



. **Figura 4.1.16.** Espectros parciais de RMN de ^{13}C do carbono do grupo metileno das misturas de água-etanol com as frações molares de (A) 0,18; (B) 0,32; (C) 0,58; (D) 0,64 e (E) 0,86 do primeiro conjunto de amostras.

Análogo ao desdobramento do sinal do carbono do grupo metileno, o sinal do carbono do grupo metila também apresenta um nítido desdobramento na fração molar de 0,86 (Figura 4.1.17).

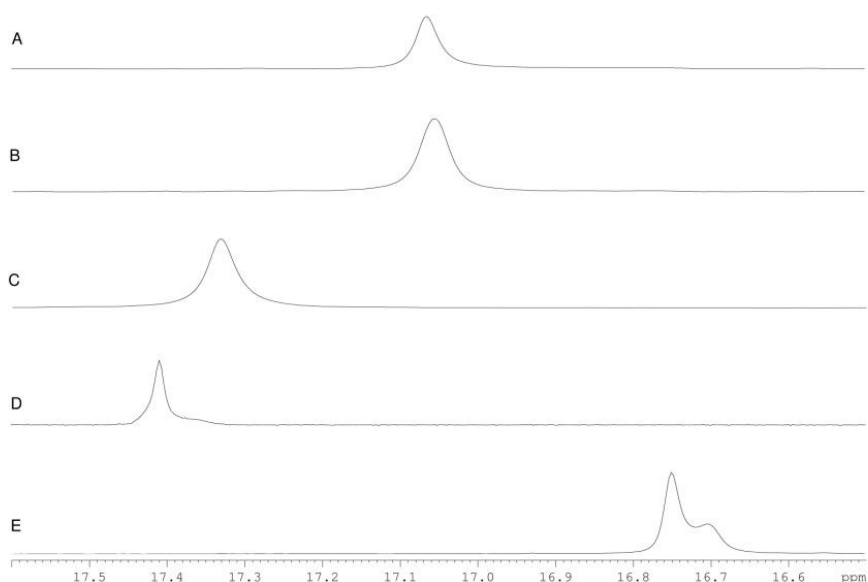


Figura 4.1.17. Espectros parciais de RMN de ^{13}C do carbono do grupo metila das misturas de água-etanol com as frações molares de (A) 0,18; (B) 0,32; (C) 0,58; (D) 0,64 e (E) 0,86 do primeiro conjunto de amostras.

Nota-se também que a definição dos novos sinais é maior para o ^{13}C do grupo metileno, indicando que este grupo é mais influenciado pelos diferentes ambientes químicos em que se encontra do que os carbonos do grupo metila. Como já foi discutido, em altas concentrações de etanol não há solvatação hidrofóbica do grupo metila do etanol, fato comprovado pela determinação da contribuição do mecanismo dipolar, que se mostra inexistente na fração de 0,86 (item 4.1.2). Com base nessa evidência pode-se concluir que a ligação de hidrogênio é a maior responsável pelo aparecimento de novos sinais com a formação de *clusters* estáveis que como consequência gera dois ambientes químicos diferentes, tanto para o grupo metileno quanto para o grupo metila. Sendo a LH a responsável pela formação dos *clusters* nessas concentrações, é razoável observar um maior efeito sobre os sinais do carbono do metileno, por ser ele o mais próximo à hidroxila.

Os sinais dos hidrogênio das hidroxilas mostraram um comportamento incomum (Fig. 4.1.18). Enquanto que, para frações molares de até 0,32 de etanol, os sinais das hidroxilas aparecem sobrepostos e inicialmente largos, para frações molares acima de 0,32 aparecem dois sinais bem distintos, que são também mais finos. Isso indica que, para essas concentrações, o prototropismo entre os hidrogênio do etanol e da água é pequeno, podendo eles serem detectados em

deslocamentos químicos diferentes, já que estão em ambientes químicos diferentes. É importante observar que, na fração molar de 0,86, os sinais começam a apresentar um pequeno acoplamento, sendo visível a aparência de um tripleto e um ombro no sinal do outro hidrogênio do grupo hidroxila (Fig. 4.1.19). A pequena velocidade de troca química é uma evidência de que nessas concentrações as ligações de hidrogênio estão fortemente formadas, de forma a gerar estruturas mais rígidas e estáveis termodinamicamente, conseqüentemente, originando sinais diferentes para os diferentes hidrogênios.

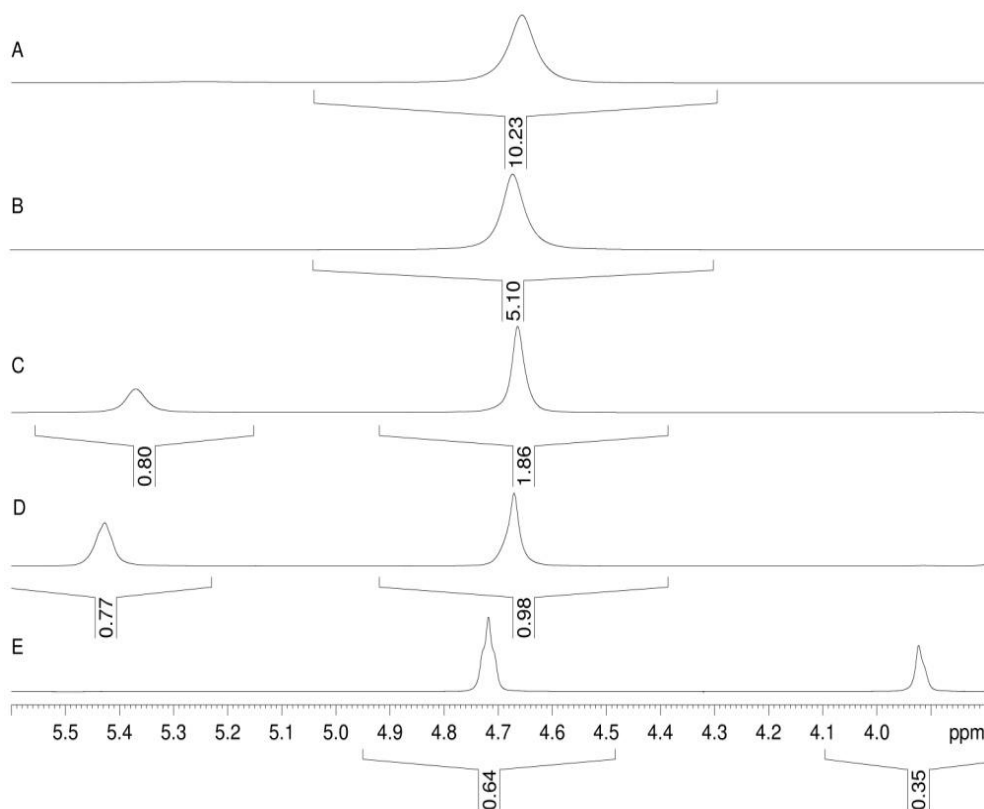


Figura 4.1.18. Espectro de RMN de ^1H parcial dos hidrogênios do grupo hidroxila das misturas de água-etanol com as frações molares de (A) 0,18; (B) 0,32; (C) 0,58; (D) 0,64; (E) 0,86.

Supondo-se que nos espectros em que há o surgimento de dois sinais correspondentes a esse hidrogênio, um seja atribuído aos hidrogênios da água e o outro ao hidrogênio do grupo hidroxila do etanol, era esperado que os valores das áreas correspondessem à proporção de água e etanol presente em cada solução. Entretanto, esse padrão não é observado, exceto para a amostra de 64% de etanol, em que os valores esperados para as áreas dos sinais são de 1,00 para o

hidrogênio do grupo hidroxila do etanol e de 0,76 para os hidrogênios da água. Para as demais concentrações o valor das áreas dos sinais obtidos experimentalmente diverge em muito do valor esperado teoricamente, evidenciando que ambos os sinais devem corresponder tanto ao hidrogênio do grupo hidroxila do etanol quanto aos hidrogênios da água

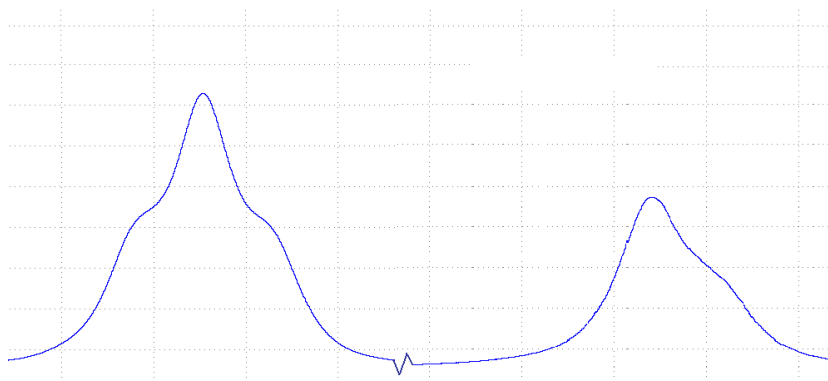


Figura 4.1.19. Imagem ampliada dos sinais de RMN de ^1H da hidroxila do etanol e da água.

Na Figura 4.1.20 estão apresentadas as integrais dos sinais de ^1H na fração molar 0,86 de etanol. Calibrou-se o sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metila como 3,00 e obteve-se a proporção de 3,00:2,00:0,35:0,64, respectivamente para os hidrogênios do grupo metila, do grupo metileno e das hidroxilas desdobradas. A proporção esperada teoricamente para os dois sinais das hidroxilas seria de 0,08:1,00 devido ao prototropismo do hidrogênio do grupo hidroxila com o deutério do D_2O , comprovando que ambos os sinais desdobrados das hidroxilas correspondem ao etanol. Nota-se ainda que a proporção entre os sinais das hidroxilas desdobradas para tal concentração é de aproximadamente 2:1, proporção que é reproduzida no espectro de RMN de ^{13}C quantitativo e no espectro e RMN de ^1H ao se fazer a simulação com Lorentzianas (Figura 4.1.13) para essa mesma concentração. Esse fato vem confirmar que existem dois ambientes químicos diferentes na concentração de 86% de etanol e que a proporção entre eles é de 2:1.

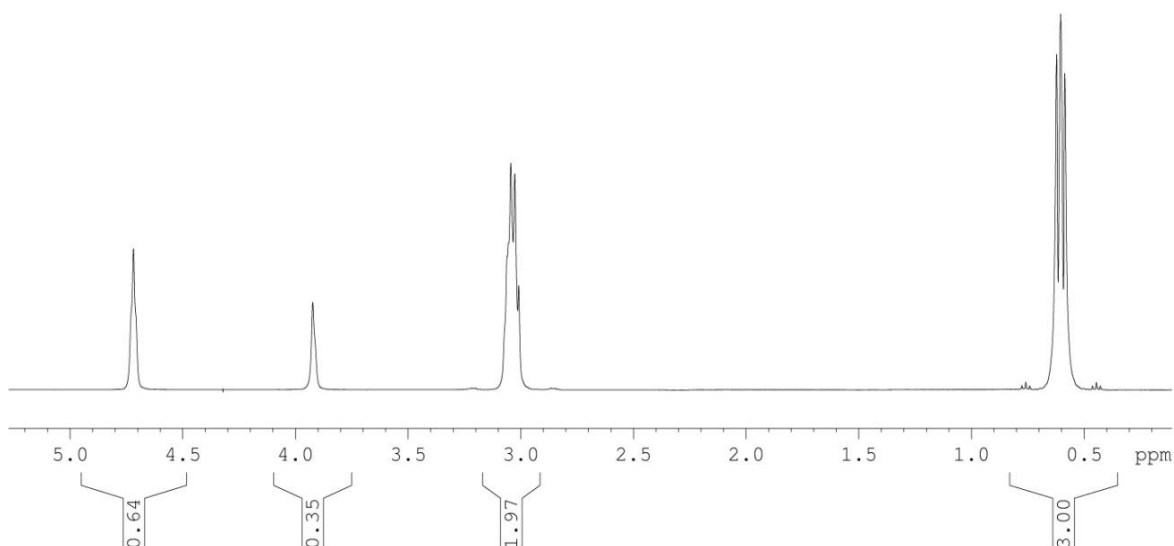


Figura 4.1.20. Espectro de RMN de ^1H da mistura de água-etanol da fração molar 0,86 de etanol.

Com base nessa interpretação podemos ser tentados a imaginar que em concentrações maiores seriam esperadas maiores viscosidades, devido às fortes ligações de hidrogênio formadas nessa faixa de concentração. Para isso torna-se necessário definir o conceito de viscosidade.

A viscosidade é definida como a força necessária para deslocar um plano de área unitária, com velocidade unitária, em relação a outro plano paralelo situado à distância unitária, sendo o espaço ocupado entre eles o fluido em estudo^[19]. Portanto, a viscosidade está relacionada com a dinâmica do fluido, correspondente a difusão das estruturas microscópicas sobre uma superfície. Essa difusão será mais ou menos facilitada, quanto menor ou maior for a interação entre as entidades formadoras do fluido, respectivamente.

Para fração molar de 0,86, as entidades são *clusters* estáveis, que interagem fracamente entre si por interações de Van der Waals, pois não há uma solvatação hidrofóbica efetiva, conferindo maior mobilidade ao *cluster* em relação à outro. No caso contrário, em que há solvatação hidrofóbica do etanol pela água, as entidades formadoras (*clusters*) estarão interligadas por interações mais fortes, e as moléculas de água funcionarão como “pontes” entre os *clusters*. Dessa forma, a difusão desse fluido será mais dificultada, conferindo a ele uma maior viscosidade.

Tomando o resultado de contribuição do mecanismo dipolar para a fração molar de 0,18 de etanol (%T1(DD) = 84%), percebe-se que para essa concentração

a solvatação hidrofóbica é muito eficiente, e consequentemente possuidora de alta viscosidade, estando próxima ao máximo de viscosidade como pode ser visto na Figura 4.1.1.

5. Estudos Computacionais

5.1. Metodologia Computacional

Cálculos foram realizados para otimização de geometria dos *clusters* de água e etanol com base no método DFT-B3LYP (*Density Functional Theory* (DFT) e base 6-31G**, utilizando o programa GAMESS [30]. As geometrias dos *clusters* foram construídas com base em Xantheas [4] o qual estudou conformações estáveis de *clusters* de água entre 2 e 6 moléculas, e Dyczmons [7], onde o autor estudou as conformações mais estáveis entre duas moléculas de etanol.

A sistemática usada foi substituir as moléculas de água dos *clusters* gradativamente e a cada nova estrutura gerada fez-se a otimização, não deixando de se considerar as novas possibilidades conformacionais advindas da posição do grupo alquila do etanol. Para os dímeros foram consideradas as estruturas da referência 7, as quais foram substituídas por uma ou duas moléculas de água.

Para o cálculo de deslocamento químico e da constante de acoplamento J foi usado o programa DALTON [31,32].

Com esta metodologia foram geradas várias estruturas. Entretanto, por motivos apresentados nos resultados e discussão, não foram calculados os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento J para todas as estruturas otimizadas.

O programa gráfico para visualização das estruturas foi o Molden.

Tanto a água como o etanol podem atuar como doador e receptor de elétrons numa ligação de hidrogênio, ora doando os elétrons não ligantes do oxigênio, ora recebendo os elétrons do oxigênio da outra molécula através do hidrogênio, nos aglomerados em questão e, portanto, esses diferentes casos foram considerados para o estudo sistemático do sistema, embora, na maioria dos casos, ambas as moléculas atuaram simultaneamente como receptoras e doadoras.

5.2. Resultados e discussão

Esse estudo iniciou-se pela análise conformacional da molécula de etanol. Foram otimizadas as geometrias gauche e trans, em que a principal diferença é a orientação do hidrogênio hidroxílico em relação ao plano CCO, como pode ser visto na Figura 5.2.1. Utilizando parâmetros B3LYP de cálculo a estrutura gauche apresentou uma maior estabilidade em relação a estrutura trans, sendo a variação de energia entre as duas conformações pequena, de apenas 0,14 kcal/mol. Em outros trabalhos há uma divergência sobre essa estabilização. No estudo de microondas [27], por exemplo, mostrou-se que a forma trans é 0,12 kcal/mol mais estável que a gauche. Por outro lado, Borowski [28], através de um ab initio de dinâmica molecular, diz que a forma gauche é 0,23 kcal/mol mais estável.

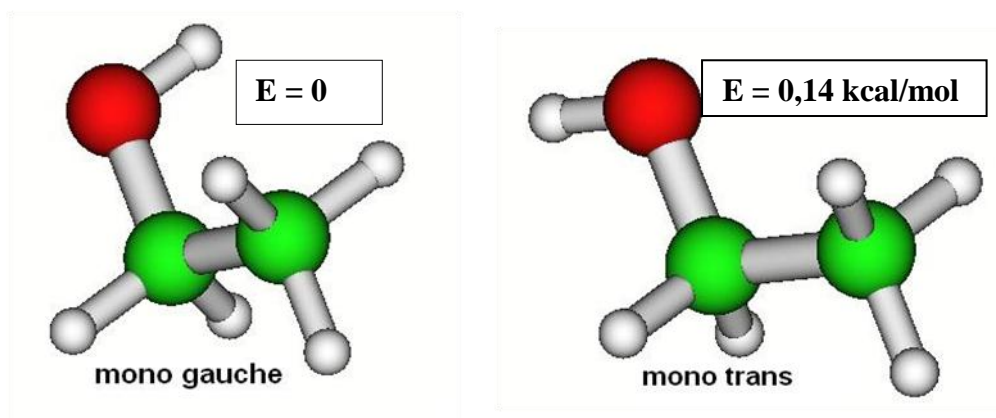


Figura 5.2.1. Possíveis conformações para a molécula de etanol, gauche e trans.

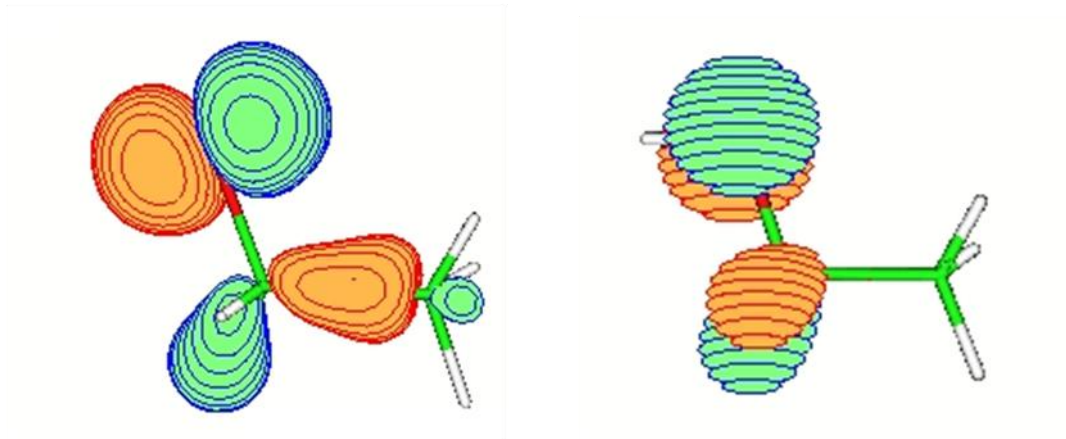


Figura 5.2.2. Orbitais HOMO da molécula de etanol, gauche e trans.

Na Figura 5.2.2 estão ilustrados os orbitais HOMO de ambas as

conformações. Como pode ser visto, o orbital p não ligante do oxigênio é anti-ligante com os orbitais σ ligante das ligações C-H e C-C na conformação gauche e com os orbitais σ ligante das ligações C-H e C-H na conformação trans. Os orbitais HOMO possuem uma interação desfavorável em ambos os casos, entretanto, mais desfavorável no caso trans devido a menor estabilidade do orbital σ ligante C-H.

Em seguida foram sendo construídos os dímeros, fazendo-se combinações entre o etanol e a água (Figura 5.2.3) e etanol-etanol (Figura 5.2.6) considerando-se as conformações gauche e trans, o etanol hora sendo doador de elétrons hora receptor e também considerando a posição do grupo metila. Para os trímeros (Figura 5.2.9) e tetrâmeros (Figura 5.2.12) foi seguida a mesma sistemática. Nas figuras a seguir não estão representadas todas as estruturas obtidas, selecionamos as que consideramos principais para o objetivo do estudo e para isso descartamos as de maior energia.

A nomenclatura obedeceu a lógica da conformação das moléculas de etanol envolvidas nos *clusters* de etanol, *g* é usado para identificar o etanol gauche e *t* para identificar o etanol trans. A ordem em que aparecem as letras é definido por qual das conformações atuam como doadoras e receptoras. A primeira letra corresponde a conformação que atua como receptora de elétrons. Para as demais estruturas envolvendo moléculas de água utilizou-se uma lógica simples, em que En e An significam o número (n) de etanol (E) e água (A) envolvidos nos *clusters*.

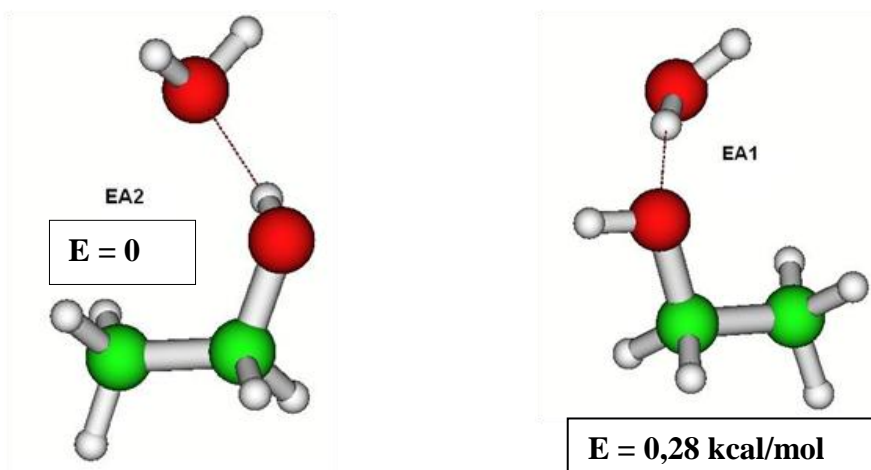


Figura 5.2.3. Dímeros de etanol-água.

A nomenclatura dada a cada núcleo obedece a seguinte lógica; o C11 corresponde ao carbono do grupo metileno do etanol 1, escolhido aleatoriamente, o seu análogo é o C12; e o C21 corresponde ao grupo metila do etanol 1, com seu

análoga sendo o C22. Para os núcleos de hidrogenio seguimos a mesma lógica, por exemplo, HC12 corresponde ao hidrogênio do grupo metileno do etanol 2.

Para os dímeros realizamos um estudo mais sistemático para os cálculos de deslocamento químico no intuito de verificar a influência da configuração nessa propriedade. Como pode ser visto nas Figuras 5.2.4 e 5.2.5 não há uma variação significativa do deslocamento químico em relação às diferentes estruturas. Portanto, para os trímeros e tetrâmeros selecionamos apenas algumas estruturas com base na estabilidade e realizamos os cálculos de deslocamento químico, que foram comparados entre si (Figuras 5.2.7 e 5.2.8).

Na Figura 5.2.4 foram comparados os deslocamentos químicos dos quatro diferentes núcleos de carbono que existem nos dímeros de etanol. Esses valores foram comparados também com os respectivos núcleos da molécula de etanol isolada na conformação gauche e trans. O mesmo foi feito em relação aos núcleos de hidrogênio (Figura 5.2.5).

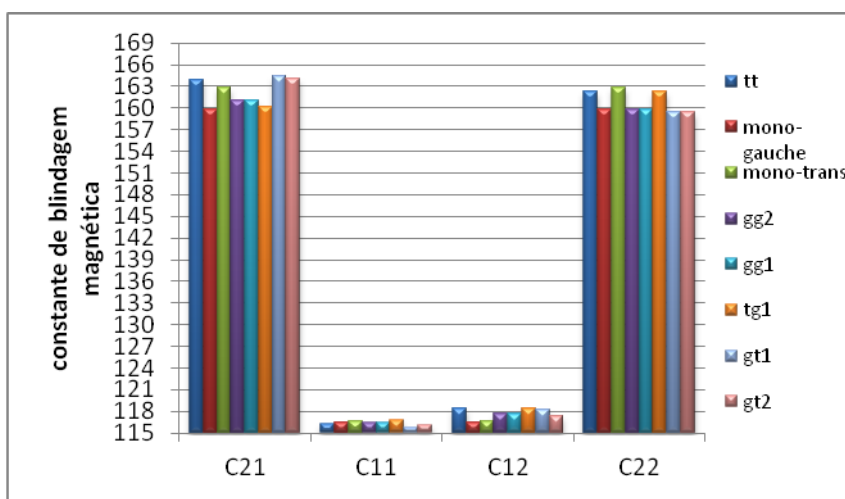


Figura 5.2.4. Deslocamento químico dos núcleos de ^{13}C dos dímeros com as estruturas gauche e trans do etanol isolado.

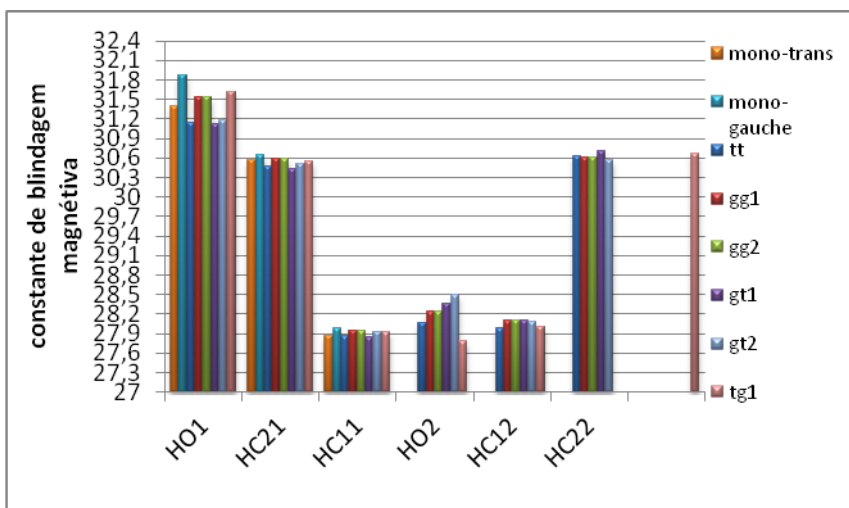


Figura 5.2.5. Deslocamento químico dos núcleos de ^1H dos dímeros com as estruturas gauche e trans

do etanol isolado.

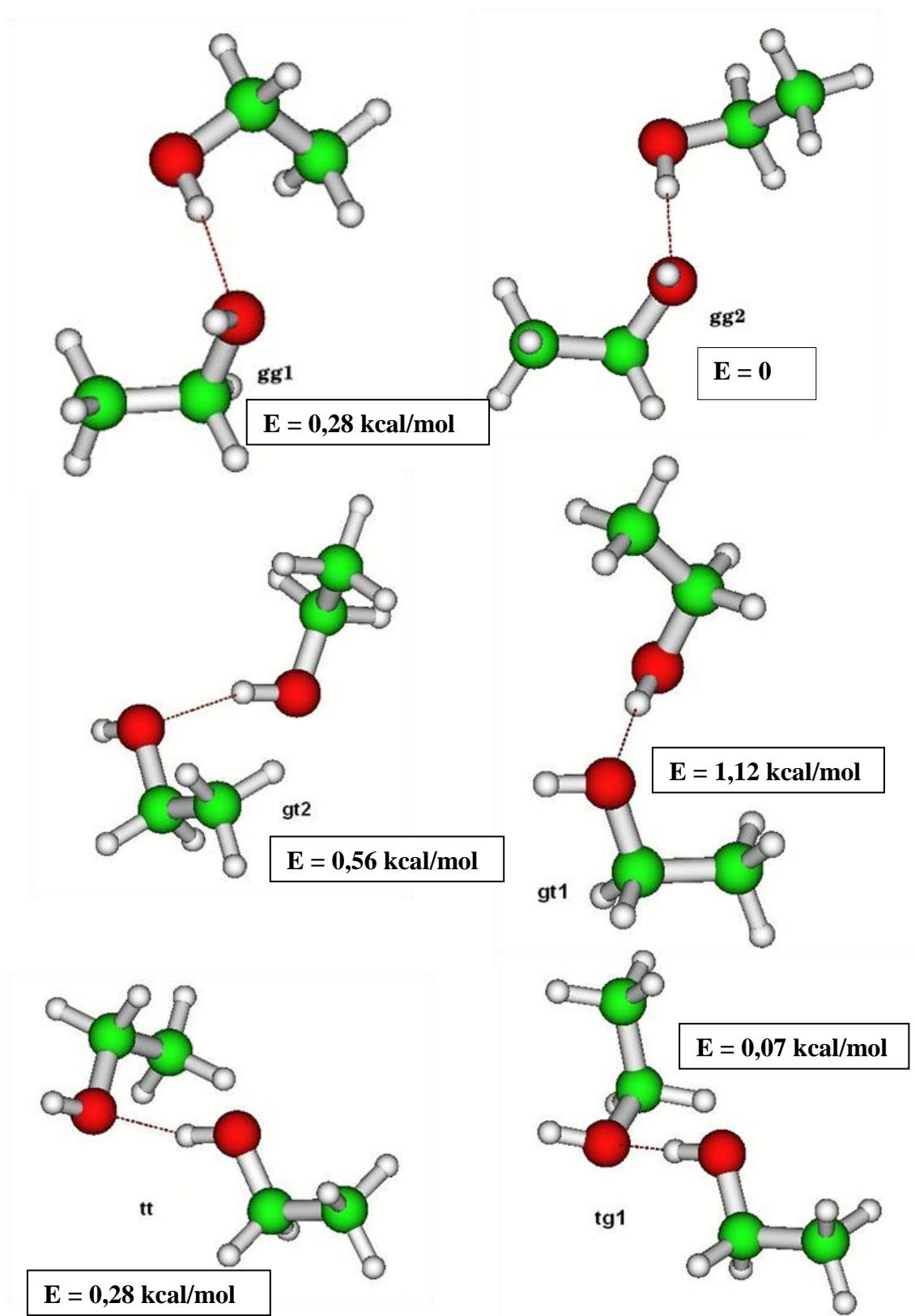


Figura 5.2.6. Dímeros de etanol-etanol.

Podemos observar que a maior diferença entre os deslocamentos químicos dos núcleos de carbono é de aproximadamente 4 ppm. Essa diferença é menor que o erro imbutido nesse cálculo e pode ser desconsiderada. Para os deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio, a maior diferença é observada para o núcleo de hidrogenio da hidroxila, que hora participa da ligação de hidrogênio e hora não. Entretanto, o cálculo é realizado com estruturas rígidas, o que não é reproduzido em uma solução. Para os demais núcleos de hidrogênio, a maior variação não chega a 1 ppm, valor tal que é também inferior ao erro dos cálculos.

Nas Figuras 5.2.7 e 5.2.8 observaremos as comparações entre os núcleos de carbono e hidrogênio para os trimeros. Pode ser percebido que assim como ocorreu com os dímeros, as diferenças entre os deslocamentos químicos de núcleos análogos podem ser desconsideradas.

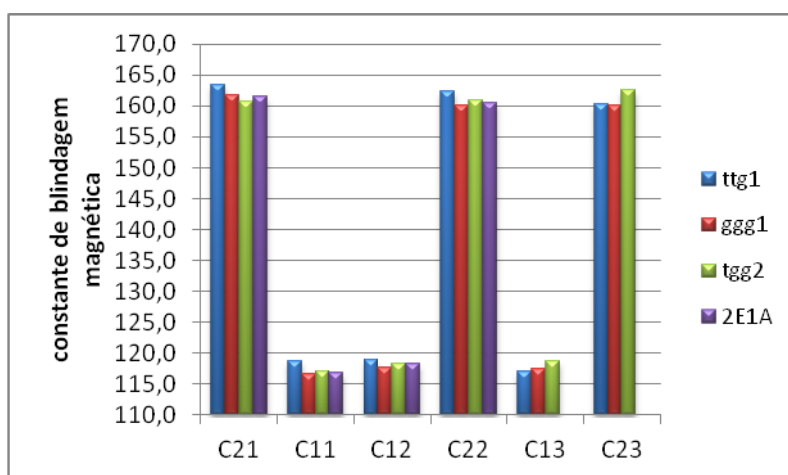


Figura 5.2.7. Comparação entre os deslocamentos químicos do núcleos de ^{13}C dos trimeros.

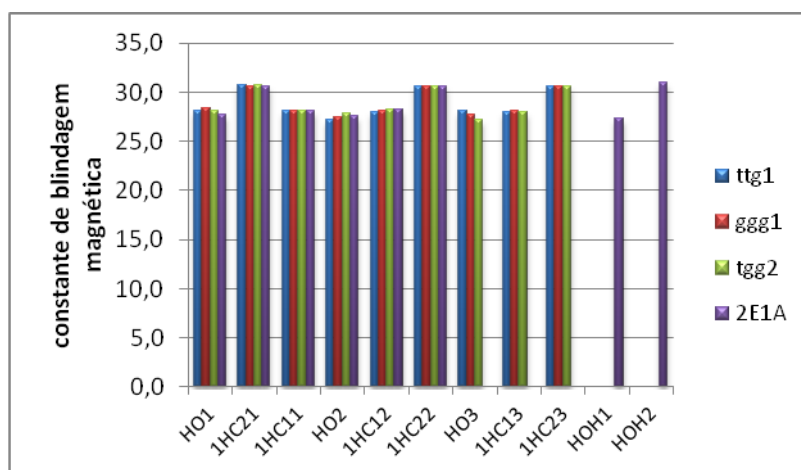


Figura 5.2.8. Comparação entre os deslocamentos químicos do núcleos de ^1H dos trimeros.

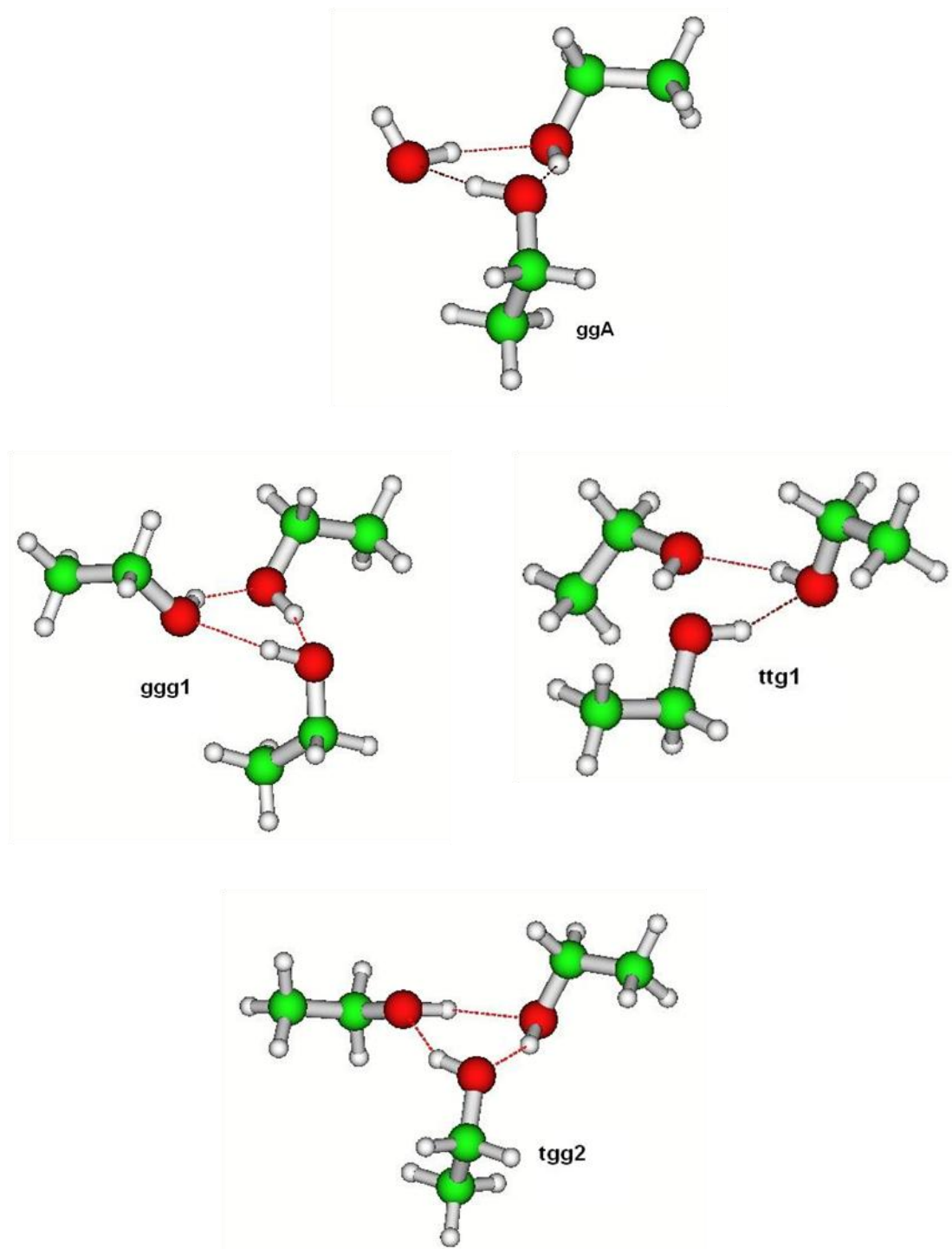


Figura 5.2.9. Trímeros de etanol-água.

A comparação entre os deslocamentos químicos dos dímeros e dos trímeros também foi feita, pela média dos deslocamentos dos núcleos análogos dos diferentes *clusters*, já que foi observado que não há uma variação relevante. Essa comparação pode ser observada nas Figuras 5.2.10 e 5.2.11.

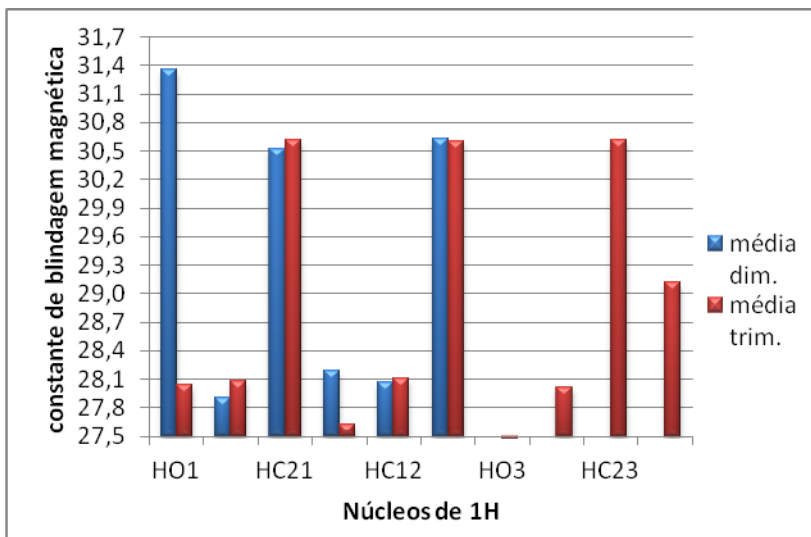


Figura 5.2.10. Comparação entre as médias dos deslocamentos químicos do núcleos de ^{13}C dos dímeros com os tetrameros.

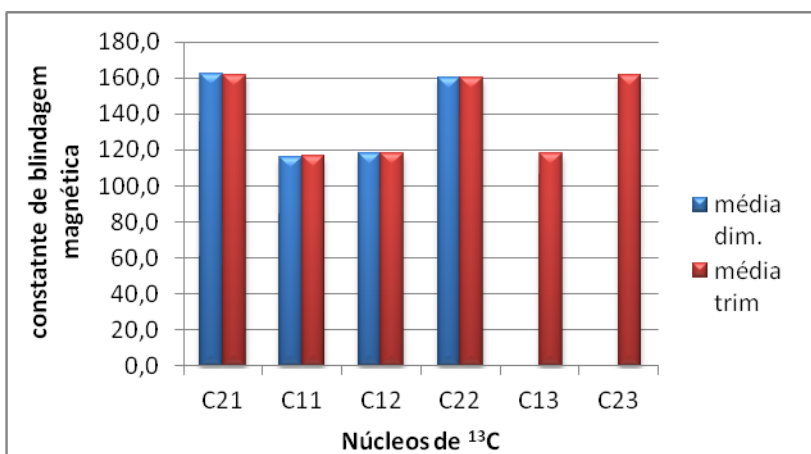


Figura 5.2.11. Comparação dos deslocamentos químicos do núcleos de ^1H dos dímeros com os tetrâmeros.

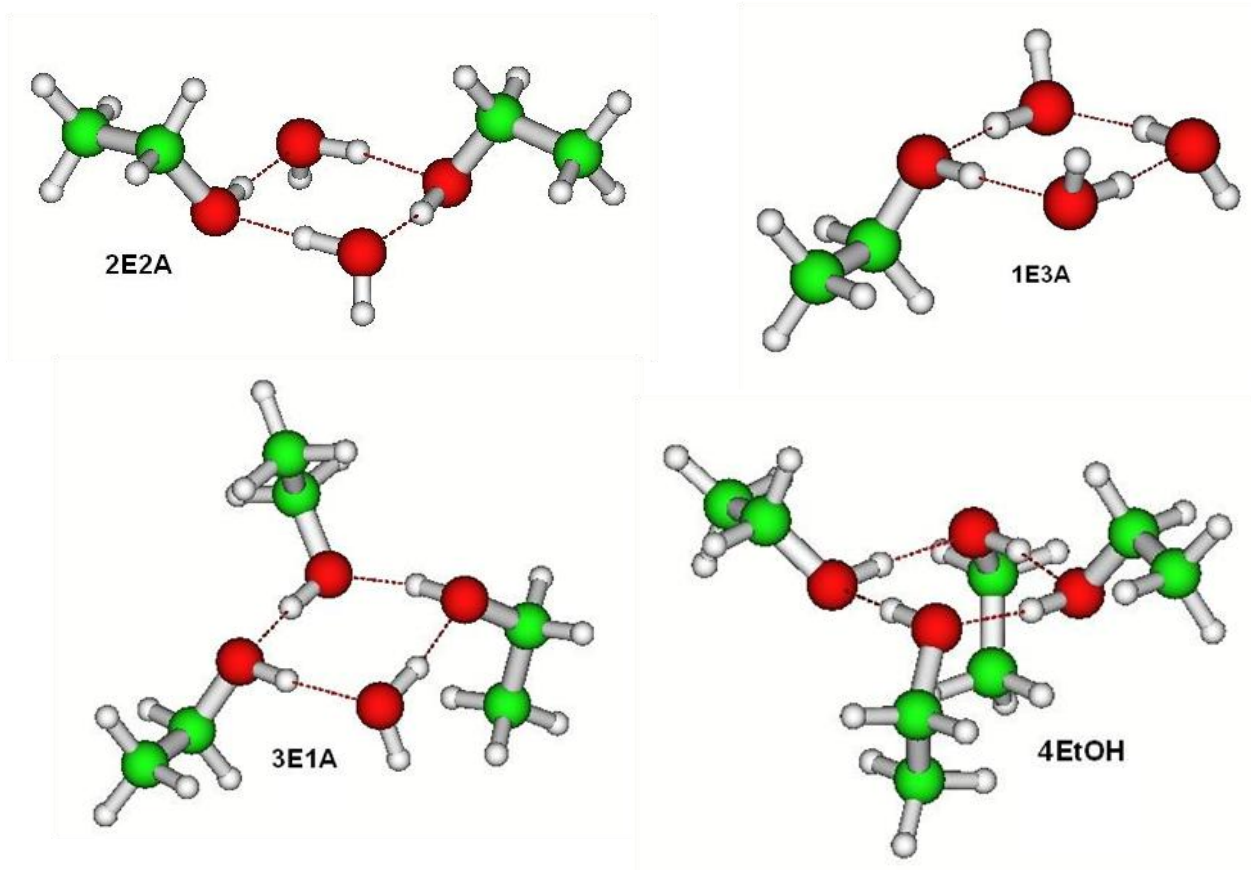


Figura 5.2.12. Tetrâmeros de etanol-água.

Na Tabela 5.2.1 estão apresentadas as constantes de acoplamento J^3 para algumas estruturas representativas. Os valores obtidos para o J^3 entre os hidrogênio do grupo metila e do grupo metileno são próximos ao observado experimentalmente, que é de 7,5 Hz. Esse valor não varia significativamente com a variação das estruturas, exceto pelo dímero EA2, em que o etanol está na conformação gauche e atua como receptor de elétrons. Outra evidência observada é um J^3 da mesma ordem de grandeza entre o hidrogênio do grupo metileno e o hidrogênio do grupo hidroxila da mesma molécula de etanol.

Tabela 5.2.1. Constantes de acoplamento J em Hertz calculados para os *clusters* otimizados de água-etanol.

<i>núcleos</i>	<i>Clusters</i>							
	<i>mono-gauche</i>	<i>AA</i>	<i>gt1</i>	<i>EA2</i>	<i>EA1</i>	<i>1E2A</i>	<i>ggg1</i>	<i>2E2A</i>
HC1/HC2	7,4434		7,41743	9,8977	7,45367	7,5047	7,41606	7,35614
HC2/OH			1,02427	-0,3940	1,66005			-0,2907
HC1/HO	9,17735		8,629	7,9500	1,03095	7,74175		8,0574
H2/H1		-0,209						
H1L/H2		0,0836						
H1L/H1		-7,7198						
HWL/HW					-7,8445			

Os cálculos realizados nos retornaram resultados preliminares. Para ser possível uma comparação com os resultados experimentais são necessários cálculos mais precisos. Tais cálculos devem ser feitos de forma mais acertiva, se baseando em *clusters* maiores e mais prováveis, como os que foram obtidos por H. Guo [6], que variam de 6 a 8 moléculas de metanol, e supostos por S. Dixit [3], que podem variar de 2 a 20 moléculas, estruturas tais que não foram abordadas nesse trabalho, ficando para estudos futuros.

6 CONCLUSÃO

Comparando o gráfico de viscosidade com os de T_1 , percebe-se que a viscosidade é inversamente proporcional ao tempo de relaxação *spin*-rede para o sistema água-etanol. T_1 possui seu valor mínimo próximo onde a viscosidade é máxima.

Sem considerar a hipótese de solvatação hidrofóbica do grupo metila não seria possível explicar os diferentes valores obtidos para a contribuição do mecanismo de relaxação dipolar para as frações molares 0,86 e 0,18. O mecanismo dipolar ocorre inter e intramolecular, sendo a contribuição de $T_1(DD)$ a média dessas duas interações. O grupo metila tem a característica de possuir rotação livre em praticamente todas as moléculas em que é encontrado. Nesse trabalho, entretanto, podemos perceber que para o sistema água-etanol, isso não é obedecido para todas as concentrações, sugerindo que haja uma “gaiola” de água ao redor desse grupo, conferindo ao grupo metila uma alta energia rotacional, ou seja, tornando-o parcialmente rígido. A solvatação hidrofóbica é um dos fatores que geram uma incomum variação de viscosidade dessa solução não ideal.

A utilização do sinal de ^1H e de ^{13}C do grupo metila com referência interna mostrou-se equivocada quando se compararam as variações de deslocamento químico para esses núcleos utilizando o DSS como referência externa. Observamos que os deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio e de carbono do grupo metila variam com a concentração, invalidando a utilização desse grupo como referência interna.

A solvatação hidrofóbica também explica a diferença de deslocamento químico dos núcleos constituintes do grupo metila e metileno para os experimentos de RMN de ^1H e ^{13}C .

Não podemos deixar de enfatizar que as ligações de hidrogênio presentes nesse sistema são importantes e cruciais para explicar as anomalias dessa solução. Pôde-se perceber que, a altas concentrações de etanol estas são as principais interações existentes, as quais são responsáveis pela formação de *clusters* estáveis em frações molares acima de 0,58.

As informações obtidas nos espectros de RMN de ^{13}C e ^1H complementam-se para se concluir que na fração molar de etanol de 0,86 há a formação de um tipo

de *cluster* estável a temperatura ambiente e de baixa interconverção. Esse estudo teve como principal conclusão que a mistura água-etanol é um sistema muito interessante e complexo de se estudar, com muitas perguntas ainda sem respostas. Esse trabalho encoraja outros projetos na mesma linha, com o objetivo de se obter informações de modo a acrescentar e contribuir na elucidação dessa solução

As anomalias das soluções água-etanol não podem ser explicadas apenas com base na solvatação hidrofóbica, tão pouco considerando apenas as ligações de hidrogênio. Ambas as interações são importantes e complementares na tentativa de se elucidar esse sistema, cada uma sendo mais ou menos predominante de acordo com a proporção de água e etanol existente.

Os cálculos realizados retornaram resultados preliminares. Para ser possível uma comparação com os resultados experimentais são necessários cálculos mais precisos. Tais cálculos devem ser feitos de forma mais acertiva, se baseando em *clusters* maiores e mais prováveis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Franks, D. Ives, The structural properties of alcohol-water mixtures, *Q. Rev.* 20 (1966).
- [2] M. Tsuchiya, Y. Shida, K. Kobayashi, O. Taniguchi, S. Okouchi, Cluster composition distribution at the liquid surface of alcohol-water mixtures and evaporation processes studied by liquid ionization mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.* 235 (2004) 229-241.
- [3] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, A. K. Soper, Molecular segregation observed in a concentrated alcohol-water solution, *Lett. Nat.* 416 (2002) 829-832.
- [4] S. S. Xantheas, Cooperatively and hydrogen bonding network in water clusters, *Chem. Phys.* 258, (2000) 225-231.
- [5] R. Ludwig, NMR Relaxation Studies in Water-Alcohol mixtures: the water-rich region, *Chem. Phys.* 195, (1995) 329-337.
- [6] J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, S. Kashtanov, The molecular structure of alcohol-water mixtures determined by soft-X-ray absorption and emission spectroscopy, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 137-140 (2004) 425-428.
- [7] V. Dyczmons, Dimers of Ethanol, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 2080-2086.
- [8] M. Masella, J. P. Flament, Relation between cooperative effects in cyclic water, methanol/water, and methanol trimers and hydrogen bonds in methanol/water, ethanol/water, and dimethylether/water heterodimers, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 7141-7150.
- [9] J. W. Erik, A. C. Hoffmann, P. J. van Maaren, D. van der Spoel, Dynamic properties of water/alcohol mixtures studies by computer simulation, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 7308-7317.
- [10] N. Nish, S. Takahashi, M. Matsumoto, A. Tanaka, K. Muraya, T. Takamuku, T. Yamaguchi, Hydrogen bonding cluster formation and hydrophobic solute association in aqueous solution of ethanol, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 462-468.

- [11] M. M. Sol, J. L. M. Matthew, S. S. Majeed, F. Mondragon, P. L. A. Popelier, The dynamic behavior of a liquid ethanol-water mixture: a perspective from quantum chemical topology, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011)
- [12] S. P. William, H. Ide, Y. Arata, Solution Dynamics in aqueous monohydric alcohol systems, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 4784-4789.
- [13] F. Franks, J. E. Desnoyers, *Water Science Rev.* 1 (1985) 171-232.
- [14] A. Wakisaka, S. Kamtsu, Y. Usui, Solute-solvent and solute-solute interactions evaluated through clusters isolated from solutions: preferential solvation in water-alcohol mixtures, *J. Mol. Liq.* 90 (2001) 175-184
- [15] S. Titus, V. E. Meijer, *Ab initio* molecular dynamics study of aqueous solvation of ethanol and ethylene, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8831-8841.
- [16] A. Ben-Naim, *Hydrophobic interactions*, Plenum, New York, (1980).
- [17] G. ONORI, Isentropic compressibility behavior of dilute solutions of ethyl-alcohol in water, *Il Nuovo Cimento* 8D, 465-480 (1986).
- [18] K. Mizuno, Y. Miyashita, Y. Shindo, H. Ogawa, NMR and FT-IR Studies of hydrogen bonds in ethanol-water mixtures, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3225-3228.
- [19] A. Nose, T. Hamasaki, M. Hojo, R. Kato, K. Uehara, T. Ueda, Hydrogen bonding in alcohol beverages (Distilled Spirits) and water-ethanol mixtures, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 7074-7081.
- [20] K. Winkler, J. Lindner, H. Bürsing, P. Vöhringer, Ultrafast Raman-induced Kerr-effect of water: Single molecule versus collective motions, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4674-4682.
- [21] N. Agmon, Tetrahedral displacement: The molecular mechanism behind the Debye relaxation in water, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 1072-1080.
- [22] J. C. Machado, *Curso Introdutório de Físico-Química Experimental*, UFMG (2001).
- [23] T. Masahikio, S. Yasuo, Cluster composition distribution at the liquid surface of alcohol-water mixtures and evaporation processes studied by liquid ionization mass

spectrometry, Int. J. Mass Spectrom. 235 (2004) 229-241.

[24] M. S. Gil, F. G. C. Geraldês, Ressonância Magnética Nuclear. ed. 2, (2002).

[25] E. Breitmaier, K. Spohn, S. Berger, ^{13}C spin-lattice relaxation times and the mobility of organic molecules in solution. Angewandte Chemie-International Edition. 14, (1975) 144-159.

[26] Y. Nagasawa, A. Nagafuji, T. Okada, H. Miyasaka, The microscopic viscosity of water-alcohol binary solvents studied by ultrafast spectroscopy utilizing diffusive phenyl ring rotation of malachite green as a probe. J. Molec. Struct.. 735-736 (2005) 217-223.

[27] R. K. Kakar and C. R. Quade, An orbital and electron density analysis of weak interactions in ethanol-water, methanol-water, ethanol and methanol small clusters, J. Chem. Phys. 72 (1980) 4300-4308.

[28] P. Borowski, T. Janowski, and K. Wolin'ski, *Ab initio* molecular dynamics study of aqueous solvation of ethanol and ethylene, Mol. Phys. 98 (2000) 1331.

[29] A. Mandal, M. Prakash, R. M. Kumar, R. Parathasarathi, V. Subramanian, *Ab Initio* and DFT Studies on Methanol-Water Clusters. J. Phys. Chem. 114 (2010) 2250-2258,.

[30] <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess>, site visitado em 15 de fevereiro de 2013.

[31] T. Helgaker, M. Jaszuński, and K. Ruud, *Ab initio* methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants, Chem. Rev. 99 (1999) 293-352.

[32] T. Helgaker, M. Jaszuński, M. Pecul, The quantum-chemical calculation of NMR indirect spin-spin coupling constants, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 53 (2008) 249-268.