

USO DE DINÂMICA MOLECULAR PARA ESTUDO DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE METAIS EM SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO

Rafaelly de S. Marques¹; Heberth de Paula¹; Fernanda F. de Souza¹; Othon S. Campos¹

¹Grupo de Estudos em Modelagem Molecular e Atividades Enzimáticas. Universidade Federal do Espírito Santo – Alto Universitário SN, Guararema. CEP 29500-000, Alegre/ES.

Palavras-Chave: etalina, Gromacs, MD.

Introdução

Na segunda metade dos anos 2010, houve um *boom* na literatura sobre a utilização de solventes eutéticos profundos, conhecidos pela sigla em inglês DES (ou *deep eutectic solvents*) como eletrólito de suporte em inúmeras aplicações eletroquímicas, entre elas a eletrodeposição de metais. Neste contexto, a água, que é um solvente comum em banhos eletrolíticos, é muito limitada pelas reações de desprendimento de oxigênio e hidrogênio. Como essa limitação não existe em DES, o seu uso como eletrólito de suporte tornou-se muito popular. Contudo, há poucos trabalhos na literatura que dão informações sobre a química de coordenação, o que dificulta o estudo mais aprofundado em termos de mecanismo de reações eletroquímicas. Neste sentido, este trabalho propõe estudar a química de coordenação de íons ferro(II) em solução de etalina utilizando dinâmica molecular.

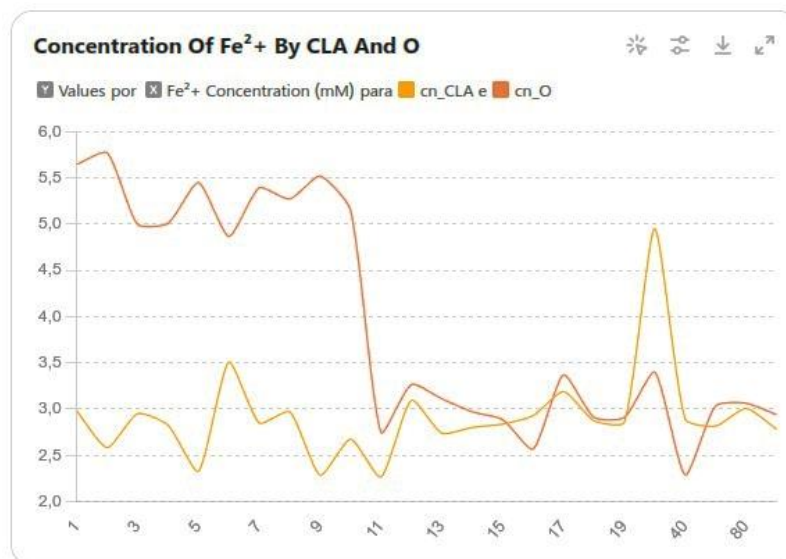
Material e Métodos

Foi utilizado um computador baseado em plataforma AMD Ryzen 5 com hardware otimizado utilizando Linux Ubuntu versão 22.04. Para realização dos experimentos de dinâmica molecular, foi utilizado o pacote Gromacs versão 2024.2 otimizada com CUDA Aware utilizando placa de vídeo Nvidia GeForce 4060. Uma caixa cúbica de solvente com aresta de 17 nm foi montada de modo a condicionar a razão molar do DES etalina, composto de 1 mol de cloreto de colina e 2 mol de etilenoglicol, sendo que 12438 moléculas de etilenoglicol e 4145 moléculas de colina, junto com 4147 íons de cloreto e 1 íon de ferro (II) foram adicionados para simular uma solução 1 mmol/L. A seguir, depois do sistema ter sido minimizado, os experimentos de dinâmica molecular foram realizados realizando-se 4 simulações de 500 ns por dia, perfazendo 2000 ns (ou 2 μ s) de simulação. Utilizou-se barômetro de Verlet usando PBC usando ensembles NVT e NPT. Os dados obtidos foram exportados via xmgrace para obtenção de curvas RDF e de cumulação para estudo do complexo obtido nesta simulação.

Resultados e Discussão

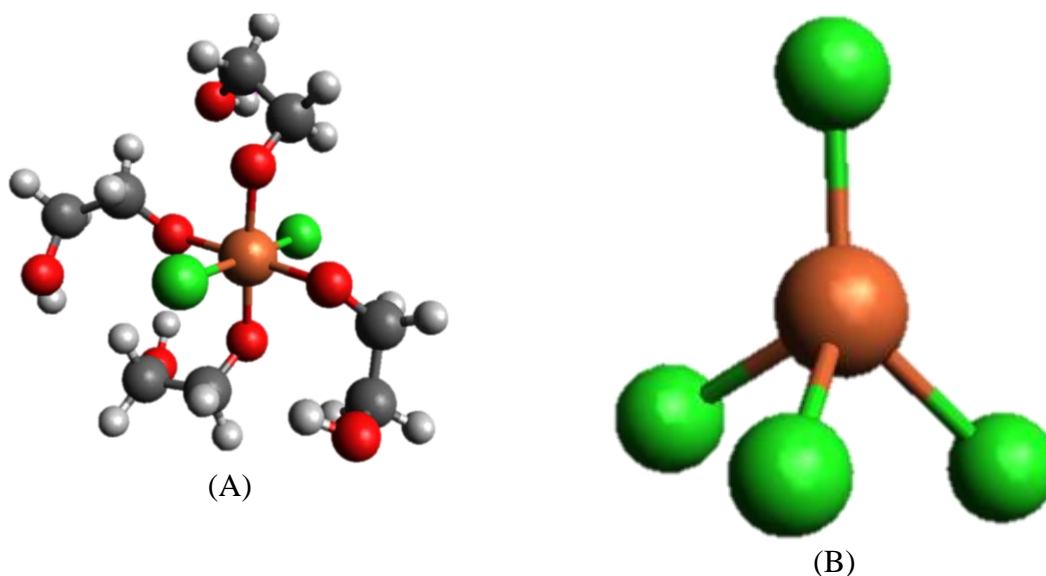
A Figura 1 mostra o gráfico relativo à coordenação de cloro e oxigênio ao redor do íon Fe(II), em função da concentração de FeCl₂. Observa-se que o aumento da concentração de FeCl₂ diminui a coordenação do oxigênio, realizado pelo etilenoglicol, e é substituído pelo cloro após 11 mmol/L. Neste sentido, existe uma competição entre o etilenoglicol e os íons cloreto; como a etalina já possui cloreto em sua composição, a concentração de cloreto total é aumentada em função da adição de FeCl₂ à solução, o que nos permite observar que existe uma transição de coordenação, no qual o oxigênio do etilenoglicol participa em baixas concentrações de FeCl₂, até a sua substituição completa por cloretos em sua esfera primária de coordenação.

Figura 1 – Perfil de coordenação em função da concentração de FeCl_2 .



Fonte: os autores.

Figura 2 – Estruturas de coordenação propostas para baixa concentração de cloretos (A) e alta concentração de cloretos (B) via dinâmica molecular.



Fonte: os autores.

Conclusões

Foi possível observar que houve participação dos componentes do DES, como etilenoglicol, na química de coordenação do FeCl_2 , em baixas concentrações. Ao passo que há aumento da concentração do sal no eutético, as moléculas de etilenoglicol são substituídas por íons cloreto, fazendo haver uma competição de coordenação entre as moléculas de etilenoglicol e íons cloreto em função do íon Fe(II) .

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFES, FINEP e Capes – Código Financeiro 001. Rafaelly de S. Marques agradece a concessão de bolsa UFES.



Referências

ABRAHAM, M.; J. MURTOLA, T.; SCHULZ, R.; PÁLL, S.; SMITH, J. C.; HESS, B.; LINDAHL, E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers SoftwareX , 1-2, 19-25, 2015.

Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee H.; Pedersen; L. G. A smooth particle mesh Ewald method. Journal of Chemical Physics, 103, 8577-8592, 1995.

ALCANFOR, ANA A.C.; DOS SANTOS, L. P. M.; DIAS, D. F.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. DE. Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol. Electrochimica Acta, 235, 553-560, 2017.

Miller, M. A.; Wainright, J. S.; Savinell, R. F. Iron Electrodeposition in a Deep Eutectic Solvent for Flow Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 164, A796, 2017.