UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JACIARA BÄR

**Absorção de SO₂ por líquidos iônicos:
Efeito do ânion**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
09/05/2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JACIARA BÄR

**Absorção de SO₂ por líquidos iônicos:
Efeito do ânion**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

B223a	Bär, Jaciara Absorção de SO ₂ por líquidos iônicos: efeito do ânion / Jaciara Bär. -- São Paulo, 2016. 79p. Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Ando, Rômulo Augusto 1. Espectroscopia vibracional 2. Espectroscopia Raman 3. Líquidos iônicos I. T. II. Ando, Rômulo Augusto, orientador.
	541.22 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Absorção de SO₂ por líquidos iônicos: efeito do ânion”

JACIARA BÄR

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Italo Odone Mazali
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. Norberto Sanches Gonçalves
UNIFESP - Diadema

SÃO PAULO
10 de junho de 2016

*“Vede que grande amor nos tem concedido o Pai,
a ponto de sermos chamados filhos de Deus; e de
fato, somos filhos de Deus”. 1^o João 3.1*

À Deus e aos meus pais, Arno Bär (*in
memorian*) e Alice Gall Bär pela enorme
dedicação e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Em primeiro lugar ao meu bondoso Deus que além de me conceder a vida, me orienta e está comigo todos os dias.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando, pela sua grande dedicação em me ensinar, orientar e motivar na pesquisa científica. Sua contribuição foi essencial para meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala que sempre inspira e motiva as pessoas ao seu redor, pela ajuda e motivação dada no início do mestrado.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida durante o desenvolvimento da pesquisa. À FAPESP e CAPES pelo auxílio financeiro em congressos.

Aos professores Dr. Thiago C. Correra, Dr. Peter W. Tiedeman e Dr. Roberto M. Torresi que, no exame de qualificação, contribuíram para minha pesquisa.

Ao meu amoroso pai (*in memoriam*), que sempre demonstrou dedicação para comigo. Lembro-me sempre dos seus conselhos e ensinamentos que são essenciais para a minha formação; À minha querida mãe, batalhadora e guerreira, que com sua grande sabedoria também me ensina. Seu apoio é fundamental para a minha realização profissional; Aos meus irmãos Jonas e Jaime, que sempre estão dispostos a me ajudar quando preciso; Ao meu afilhado Rafael, sobrinho Vinicius e às minhas cunhadas Vera e Jéssica, por todo carinho e amizade.

À toda minha família, avós, tios, primos, em especial minhas primas Marcia e Elisandra que sempre me incentivaram e influenciaram a estudar. Ao meu primo Diogo, e às primas Mayara, Monica e Andreia pela amizade.

À minha querida amiga Jocasta Mileski por todo apoio, parceria, cumplicidade e paciência. Foram muitos os desafios superados graças a sua presença e ajuda.

À minha família de São Paulo, a família Ebenézer (membros da Igreja Evangélica Luterana do Brasil – congregação Ebenézer), por terem me recebido tão bem desde que eu cheguei em SP.

Aos meus amigos queridos de São Paulo, Fernanda, Gizele, Marcel, Gustavo, Jennifer, Raísa, Larissa, Pedro (TED) e Vinícius (PT), que tanto me apoiaram nesta etapa da vida. Aos amigos do Paraná, Naihara, Katiane, Vanessa, Jéssica, Micheli, Stefani, Elvino e Meri, que, mesmo longe, sei que estão torcendo por mim, assim como eu por eles.

Aos professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM): Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos, Profa. Dra. Dalva L. A. de Faria, Profa. Dra. Paola Corio, Prof. Dr. Yoshio Kawano, Profa. Dra. Márcia L. F. Temperini e Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro.

Aos queridos colegas do LEM: Fernando, Klester, Monezi, Rodrigo, Felipe, Nathália, Jocasta Avila, Mônica, Diego, Michele, Isabela Sodré, Otávio, Alejandra, Cláudio Hanashiro, Arno, Evandro Ivanov, Evandro Silva, Clara, Thamires, Vanessa, Alessandra, Isabela Freire, Terezinha, Claudio M., Tatiana, Karina, Jonnatan, Marcelo e Vitor.

Aos funcionários do LEM: Marcelo, Lupita e Paolinho. Aos funcionários do IQ-USP, especialmente os da secretaria de pós-graduação.

A todos estes, meu muito obrigado!

“A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Essa é a fonte de toda arte e ciências verdadeiras”. Albert Einstein

RESUMO

Bär, J. **Absorção de SO₂ por líquidos iônicos: Efeito do ânion**. 2016. 79p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O dióxido de enxofre (SO₂) é um dos principais poluentes atmosféricos e a busca por sistemas capazes de absorver, detectar e/ou quantificar este gás tem sido de grande interesse. Neste contexto, os líquidos iônicos (LI) têm demonstrado potencial aplicação em metodologias de captura e armazenamento de gases. Neste estudo, nosso maior interesse consiste em entender os principais fatores que governam as interações entre o SO₂ e diferentes íons formadores de líquidos iônicos. Em particular, foi explorada a interação específica de transferência de carga entre ânions (base de Lewis) e o SO₂ (ácido de Lewis). A abordagem deste trabalho foi baseada em uma investigação sistemática de LI formados pelo cátion 1-butil,3-metilimidazólio (BMI) e diferentes ânions, utilizando da espectroscopia vibracional (Raman e IR), sobretudo a espectroscopia Raman ressonante, aliada a cálculos teóricos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Os resultados de espectroscopia vibracional Raman e IR, mostraram mudanças na posição e formato da banda referente ao modo de estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$ dependendo do ânion e da concentração de SO₂ em LI. Verificou-se deslocamentos significativos para menor número de onda em relação ao SO₂ líquido puro (1145 cm⁻¹) em menores concentrações de SO₂ em LI. Na série dos haletos, Cl⁻, Br⁻ e I⁻, quanto maior o ânion, maior o deslocamento (1138, 1133 e 1123 cm⁻¹, respectivamente para a fração molar 0,5). No caso do tiocianato, considerado como um pseudo-haleto, a banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ aparece em cerca de 1130 cm⁻¹ na mesma fração molar, ou seja, em um valor intermediário entre o Br⁻ e o I⁻. Esses deslocamentos observados podem ser interpretados de acordo com a interação específica de transferência de carga do ânion para o SO₂. Um resultado observado que merece destaque consiste na dependência da banda Raman do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ com a energia da radiação excitante, o que é denominado de dispersão Raman. Tal fenômeno pôde ser explicado utilizando o modelo de “excitação seletiva do estado de solvatação” em que foi possível caracterizar os diferentes estados de solvatação do SO₂ em líquidos iônicos.

Palavras-chave: interação de transferência de carga; espectroscopia vibracional; Raman dispersion; líquidos iônicos; dióxido de enxofre.

ABSTRACT

Bär, J. **SO₂ absorption by ionic liquids: effect of the anion.** 2016. 79p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Sulfur dioxide (SO₂) is one of the main atmospheric pollutants and the search for systems capable of absorbing detect and/or quantify such gas has been of great interest. In this context, ionic liquids (IL) have shown potential application in capture methodologies and gas storage. In this study, our interest consists in the understanding of the main factors that govern the interactions between SO₂ and different ions of ionic liquids. In particular, the charge transfer specific interaction was explored between anions (Lewis base) and SO₂ (Lewis acid). The approach of this study was based on a systematic investigation of LI formed by 1-butyl cation, 3-methylimidazolium (BMI) and different anions, using vibrational spectroscopy (Raman and IR), especially resonance Raman spectroscopy, allied with theoretical calculations based on density functional theory (DFT). The vibrational spectroscopic results (Raman and IR) showed changes in the position and shape of the band assigned to the symmetric stretching mode $\nu_s(\text{SO}_2)$ depending on the anion and SO₂ concentration in LI. There were significant shifts to lower wavenumbers with respect to pure liquid SO₂ (1145 cm⁻¹) at lower SO₂ concentrations in IL. In the series of halides, Cl⁻, Br⁻ and I⁻, the bigger the anion, the larger the displacement (1138, 1133 and 1123 cm⁻¹, respectively at 0.5 mole fraction). In the case of thiocyanate, regarded as a pseudo-halide, the band $\nu_s(\text{SO}_2)$ appears at about 1130 cm⁻¹ at the same molar fraction, i.e. at an intermediate value between the Br⁻ and I⁻. The observed displacement can be interpreted accordingly to the specific interaction of charge transfer from the anion to SO₂. A result that is worth mentioning is the dependence of the wavenumber of the Raman band $\nu_s(\text{SO}_2)$ with the energy of the exciting radiation, which is called Raman scattering. This phenomenon could be explained using the model of "solvation state selective excitation" in which was possible to characterize the different solvation states of the SO₂ in ionic liquids.

Keywords: interaction of charge transfer; vibrational spectroscopy; Raman dispersion; ionic liquids; sulfur dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro Raman do SO ₂ líquido.....	18
Figura 2: Espectro Raman do SO ₂ nas fases líquida e gasosa.....	19
Figura 3: Estruturas de alguns cátions e ânions formadores de líquidos iônicos e suas respectivas nomenclaturas.....	21
Figura 4: Curva de energia potencial, níveis e transições vibracionais para o oscilador anarmônico.....	27
Figura 5: Espalhamento de luz: a) espalhamento inelástico (região anti-Stokes); b) Espalhamento elástico (Rayleigh); c) espalhamento inelástico (região Stokes).....	29
Figura 6: Representação do espalhamento Raman Ressonante na região Stokes para o oscilador anarmônico.....	31
Figura 7: Estrutura química do azul de fenol.	34
Figura 8: Cátion BMI e diferentes ânions formadores de líquidos iônicos que foram utilizados para captura de SO ₂	37
Figura 9: Espectro Raman do SO ₂ líquido, ampliado na região de cada modo vibracional. a) δ (SO ₂), b) ν_s (SO ₂) e c) ν_{as} (SO ₂).....	41
Figura 10: Espectro Raman do BMICI (a) e BMII (b) na fração molar $X_{SO_2}= 0.8$	42
Figura 11: a) Espectro Raman do BMICI em diferentes frações molares de SO ₂ ; b) Espectro Raman teórico do BMICI com uma molécula de SO ₂ e com três moléculas de SO ₂ e as respectivas geometrias otimizadas.	43
Figura 12: a) Espectro Raman do BMIBr em diferentes frações molares de SO ₂ ; b) Espectro Raman teórico do BMIBr com uma molécula de SO ₂ e com três moléculas de SO ₂ e as respectivas geometrias otimizadas.	44
Figura 13: Espectro Raman do BMII em diferentes frações molares de SO ₂	45
Figura 14: a) Espectro Raman dos LI formados por haletos na fração molar de SO ₂ , $X_{SO_2} = 0,5$. b) Espectro Raman teórico dos LI com uma molécula de SO ₂	45
Figura 15: Geometrias otimizadas para os complexos BMICI-SO ₂ , BMIBr-SO ₂ e BMII-SO ₂ obtidas por cálculos DFT (B3LYP/ 6-311++g(d,p) para Cl ⁻ e Br ⁻ e Lanl2dz para I ⁻).....	46
Figura 16: Espectro Raman do BMISCN em diferentes frações molares de SO ₂ na região do modo ν_s (SO ₂).....	47
Figura 17: a) Espectro Raman teórico do sistema BMISCN-SO ₂ com dois sítios de interação distintos na região do modo ν_s (SO ₂) b) Geometrias otimizadas para os	

complexos BMISCN-SO₂ e BMINCS-SO₂ obtidas por cálculos DFT (B3LYP/ 6-311++g(d,p)).48

Figura 18: a) Espectro Raman do BMISCN em diferentes frações molares de SO₂ na região do modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. b) Espectro Raman teórico do sistema BMISCN-SO₂ com dois sítios de interação distintos na região do modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$49

Figura 19: Geometria otimizada para o LI BMISCN obtida por cálculo DFT (B3LYP/ 6-311++g(d,p)).49

Figura 20: Espectro Raman do BMITCM em diferentes frações molares de SO₂.51

Figura 21: a) Espectro Raman dos cinco LI estudados na fração molar de SO₂, $X_{\text{SO}_2} = 0,5$. b) Espectro Raman teórico dos LI com uma molécula de SO₂.52

Figura 22: Geometrias otimizadas para os complexos BMITCM-SO₂ e BMISCN-SO₂ obtidas por cálculos DFT (B3LYP/ 6-311++g(d,p)).52

Figura 23: Espectro UV-vis dos LI de haletos e pseudo-haleto na presença de SO₂.54

Figura 24: a) Espectro infravermelho dos LI formados por haletos e pseudo-haleto na região dos modos $\nu_s(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$. b) Espectro infravermelho ampliado na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$56

Figura 25: Espectros Raman do BMISCN-SO₂ (fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0,8$) em diferentes radiações.57

Figura 26: Espectros Raman do BMISCN-SO₂ em diferentes radiações nas frações molares a) $X_{\text{SO}_2} = 0,3$, b) $X_{\text{SO}_2} = 0,5$ e c) $X_{\text{SO}_2} = 0,8$59

Figura 27: Espectros Raman do BMISCN-SO₂ em diferentes radiações na região do modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$62

Figura 28: Espectros Raman a) do BMISCN-SO₂ e b) do TBASCN-SO₂ em diferentes radiações.62

Figura 29: a) Espectros Raman do BMISCN em diferentes frações molares de SO₂ na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$. b) Dependência da fração molar de SO₂ em BMISCN com a área da banda e a respectiva correlação linear.64

Figura 30: Espectros Raman do BMISCN-SO₂ em diferentes radiações nas temperaturas 294 K, 220 K e 100 K.65

Figura 31: a) Espectros Raman do BMISCN-SO₂ na radiação a) 364 nm e na radiação b) 647 nm nas temperaturas 294, 220 e 100 K.66

Figura 32: Espectros Raman do BMICI-SO₂ em diferentes radiações na fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0,8$67

Figura 33: Espectros Raman dos sistemas a) BMICl-SO₂, b) BMIBr-SO₂ e c) BMII-SO₂ em diferentes radiações na fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0,8$ 68

Figura 34: a) Dependência da energia de excitação com a posição da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ nos sistemas LI-SO₂. b) Correlação linear para BMISCN-SO₂..... 70

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Aspectos Gerais sobre a Química do SO ₂	15
1.2. Líquidos iônicos e propriedades	20
1.3. Interações entre SO ₂ e líquidos iônicos	24
1.4. Espectroscopia vibracional Infravermelho e Raman	27
1.5 Espectroscopia Raman Ressonante.....	30
1.6 Dispersão Raman	32
2. OBJETIVOS.....	36
2.1. Objetivo Geral.....	36
2.2 Objetivos Específicos	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. Materiais e Reagentes	37
3.2. Metodologia Experimental	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1. Espectro Raman do SO ₂	40
4.2. Espectro Raman do SO ₂ em LI: Efeito do ânion e da concentração de SO ₂ ...	42
4.3. Espectros UV-vis e Infravermelho do SO ₂ em LI.....	54
4.4. Espectros Raman Ressonante do SO ₂ em LI	57
4.4.1. Dispersão Raman: BMISCN-SO ₂ em diferentes radiações e temperaturas	58
4.4.2. Dispersão Raman: BMI-haletos-SO ₂ em diferentes radiações	67
5. CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS¹	74
SÚMULA CURRICULAR	78

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de enxofre (SO₂), proveniente tanto de fontes antropogênicas quanto de fontes naturais, é um dos grandes responsáveis pela poluição atmosférica, sendo introduzido em grandes quantidades no meio ambiente, na escala global cerca de 100 milhões de toneladas de SO₂ por ano ¹. Nos grandes centros urbanos a concentração de gases poluentes como SO₂ e CO₂ é bastante significativa, pois a queima de combustíveis fósseis como a gasolina e o diesel, libera para a atmosfera, enxofre e carbono na forma de SO₂ e CO₂ ².

Com o excesso de gases poluentes na atmosfera, podem ocorrer efeitos adversos na saúde humana devido à baixa umidade no ar, assim como problemas respiratórios ³. Além disso, uma das consequências ambientais geradas pelo excesso de emissão de gás SO₂ é a chuva ácida, que pode ocorrer tanto em locais com grandes fontes de poluição quanto em locais distantes, já que os ácidos se formam durante o transporte de massas de ar que contém estes gases ¹.

A solubilidade do SO₂ em água (94 g.L⁻¹) é grande em relação a outros gases presentes nas massas de ar da atmosfera, com isto, há um maior teor de enxofre na água de chuva, nuvens e neblina ¹. Quando SO₂ reage com a água da chuva, a maior parte dos produtos formados encontra-se na forma de íons bissulfito (HSO₃) conforme representado a seguir ¹:

Uma pequena parte encontra-se na forma de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o pH da água diminui dependendo dos níveis de poluição ⁴. A reação de formação de H₂SO₄ está representada a seguir ⁵:

Primeiramente o SO_2 é oxidado para SO_3 e em seguida reage com a água formando H_2SO_4 . Este ácido é muito importante para produção na indústria química, devido às diversas aplicações como fabricação de fertilizantes, sínteses químicas, produção de tintas e detergentes, entre outros ⁶. O ácido sulfúrico é produzido em grande escala em todo o mundo. Nos Estados Unidos, por exemplo, são produzidos mais de 30 milhões de toneladas por ano, ⁶ sendo assim, a captura de gás SO_2 é muito importante tanto na questão ambiental, quanto na indústria para a produção de ácido sulfúrico.

Portanto, várias metodologias para minimizar a concentração de gás SO_2 na atmosfera, vem sendo estudadas ao longo dos anos. Na literatura as técnicas apresentadas mais utilizadas para o controle da emissão de SO_2 é baseada na dessulfurização de gases de combustão (FGD) ⁷⁻⁹. Uma variedade de processos como FGD úmido, seco e semi-seco, tem sido amplamente adotados comercialmente.

Para o processo FGD úmido, por exemplo, embora tenha alta capacidade de absorção de SO_2 , há formação de resíduo sólido, neste caso, um composto de lama de sulfito e sulfato de cálcio, o que é uma desvantagem para a indústria. Assim, um reservatório onde ocorre a cristalização de CaSO_3 e CaSO_4 e a dissolução de CaCO_3 é necessário neste processo ¹⁰. Se a oxidação de sulfito é forçada no reservatório de retenção do resíduo, o subproduto sólido é eliminado ¹⁰.

Quando a absorção de SO_2 ocorre em líquidos, a termodinâmica envolvida é geralmente favorável, porém, para recuperação do líquido, a termodinâmica é

desfavorável, pois, necessita muita energia devido às reações químicas que podem ocorrer entre gás e líquido.

As aminas, por exemplo, são usadas geralmente para absorver quimicamente gases ácidos, tais como CO_2 e SO_2 , por meio de formação de carbonato ou sulfato de amina. No entanto, este processo não é útil para a captura de SO_2 em grande escala, pois a solução pode evaporar para a corrente de gás. Portanto, o líquido ou a solução utilizada para remoção de SO_2 deve possuir pressão de vapor muito baixa, além disso, é importante que o líquido resista à temperatura da corrente de gás.

Estudos sobre sistemas eficazes, capazes de absorver, detectar e/ou quantificar este gás tem demonstrado que os Líquidos iônicos (LI), uma nova classe de materiais, têm também apresentado eficiência na captura de SO_2 ^{2,11}. Apesar da capacidade de absorção deste método ser menor do que os utilizados atualmente na indústria, a vantagem é que a recuperação do LI envolve menor energia, pois a absorção do gás geralmente não forma uma nova ligação covalente. Antes de detalhar estes materiais é importante entender como a molécula de SO_2 se comporta frente a diferentes sistemas. Para isto, são apresentadas no tópico a seguir, as principais características deste gás tão estudado.

1.1. Aspectos Gerais sobre a Química do SO_2

O SO_2 (P.E. $-10\text{ }^\circ\text{C}$ e P.F. $-76\text{ }^\circ\text{C}$), pertence ao grupo de ponto C_{2v} , possui geometria angular, sendo o ângulo de ligação O-S-O de $119,32^\circ$ e distância de ligação, S-O de $1,430\text{ \AA}$ ¹²⁻¹⁴. A molécula possui caráter polar devido ao átomo de oxigênio ser mais eletronegativo que o enxofre, ou seja, há momento de dipolo permanente, μ , que em fase gasosa é de aproximadamente $1,6\text{ D (Debye)}$ ¹⁴.

Em relação à estrutura química da molécula de SO_2 , sua forma usual é representada por duas ligações duplas $\text{S}=\text{O}$, conforme apresentado a seguir ¹²:

O átomo de enxofre está no terceiro período da tabela periódica (átomo volumoso) e por isso tem a capacidade de expandir a camada, ou seja, permanece estável com mais de oito elétrons em sua camada de valência, neste caso dez elétrons. Esta estrutura está de acordo com o modelo de repulsão dos pares eletrônicos (VSEPR- Valence Shell Electron Pair Repulsion) e com o ângulo de ligação de $119,32^\circ$ observado na literatura por meio de cálculos teóricos e resultados experimentais ¹².

O caráter anfótero do SO_2 pode ser entendido pela representação do híbrido de ressonância, a seguir:

Em que a carga positiva localizada no átomo de enxofre é responsável pelo caráter de ácido de Lewis e a carga negativa localizada no átomo de oxigênio é responsável pelo caráter de base de Lewis do SO_2 .

Na literatura, vários exemplos mostram o SO_2 interagindo como base ou ácido de Lewis ¹⁵⁻¹⁸. Quando SO_2 é coordenado a um metal, por exemplo, há duas maneiras diferentes em que o enxofre do SO_2 pode estar ligado ao metal conforme representado a seguir:

Adaptado de: Mingos, D. M. P. *Coordination Chemistry Reviews*. 293-294 (2015) 2–18. ¹⁶

A primeira geometria da molécula mostrada (não planar) indica que o SO₂ está recebendo densidade eletrônica do metal, enquanto que na geometria planar do SO₂ pode ser observado claramente que o SO₂ está doando seu par eletrônico para o metal em questão.

A natureza aceptora do SO₂ pode ser caracterizada através de um espectro vibracional, no qual há deslocamento das bandas atribuídas aos modos de estiramento do SO₂ para menores frequências, quando o mesmo é coordenado a um metal ¹⁷. Assim também em outros sistemas em que prevalece o caráter de ácido de Lewis no SO₂, podem ser observados deslocamentos de banda para menor número de onda dos modos vibracionais de estiramento desta molécula.

O SO₂ possui três graus de liberdade vibracionais (3N – 6): estiramento totalmente simétrico, $\nu_s(\text{SO}_2)$; deformação angular, $\delta(\text{SO}_2)$; estiramento antissimétrico, $\nu_{as}(\text{SO}_2)$. Estes modos vibracionais possuem atividade tanto na espectroscopia vibracional Raman quanto na espectroscopia infravermelho ¹⁹.

A intensidade Raman é maior quanto mais varia a polarizabilidade (α) da molécula com a vibração ²⁰, neste caso, o modo de estiramento simétrico possui maior variação na polarizabilidade. Já no infravermelho, a intensidade depende da variação do momento de dipolo elétrico (μ_e) com a vibração ²⁰, como é o caso do modo antissimétrico do SO₂.

A posição das bandas no espectro vibracional do SO_2 na fase líquida para os modos $\nu_s(\text{SO}_2)$, $\delta(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ são, respectivamente, 1145, 522 e 1336 cm^{-1} ¹⁹. Os três modos podem ser visualizados (vetores deslocamento) na figura 1, juntamente com o espectro Raman do SO_2 em fase líquida.

Figura 1: Espectro Raman do SO_2 líquido.

No Raman o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ é mais intenso em relação aos outros, isto porque, como mencionado anteriormente, este modo apresenta maior variação da polarizabilidade conforme ocorre a vibração das moléculas de SO_2 .

O estudo de interações do tipo ácido-base de Lewis começa na comparação do espectro vibracional (neste caso o exemplo utilizado é do espectro Raman e, portanto, o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ é analisado) do SO_2 puro nas fases líquida e gasosa, já que, podem ser observadas diferenças na posição e formato de banda com a mudança de estado físico do SO_2 . A figura 2 mostra o espectro Raman do SO_2 em seu estado líquido e gasoso na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$.

Figura 2: Espectro Raman do SO₂ nas fases líquida e gasosa.

O deslocamento para menor número de onda da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ do SO₂ líquido (1145 cm⁻¹) em relação ao gasoso (1151 cm⁻¹), deve-se as interações atrativas entre as moléculas de SO₂, que faz com que diminua a força das ligações S=O. Na literatura, um estudo mostrou que existe um acoplamento dos dipolos de transição do modo totalmente simétrico ν_s do SO₂. Este acoplamento é um dos fatores que influenciam no “*splitting*” observado nos componentes Raman isotrópico e anisotrópico, conhecido como efeito de não coincidência Raman ²¹. Neste processo, uma transição vibracional do modo ν_s de uma molécula transfere essa mesma energia vibracional para uma molécula vizinha e assim sucessivamente por toda extensão do líquido, transferindo energia ressonante ²¹. A banda que aparece em 1140 cm⁻¹ é referente ao estiramento simétrico da molécula contendo o isótopo do enxofre, ou seja, referente ao ³⁴SO₂.

Quando o SO₂ está frente a uma base de Lewis, dentre as interações atrativas que ocorrem em solução, prevalece a interação de transferência de carga, e isto se reflete em um menor número de onda em um espectro vibracional, o que será discutido mais adiante.

As propriedades físico-químicas e de coordenação do SO_2 são diversas, se comparado a outras moléculas pequenas. Quando na fase líquida (ponto de ebulição -10°C), pode ser um excelente solvente não aquoso ²². Como mencionado anteriormente, ele é anfotérico, além disso, pode ser um oxidante ou redutor moderado ou doador ou aceptor de oxigênio. O SO_2 pode se coordenar com diferentes tipos de compostos, como complexos de metais, tanto com o sítio do metal quanto com o do ligante, ácidos de Lewis fortes, praticamente todos os nucleófilos, incluindo halogênios ²².

Em particular, líquidos iônicos (LI), dependendo do cátion e do ânion, são capazes de absorver grandes quantidades de SO_2 . Tais LI têm sido muito investigados nos últimos anos, demonstrando potencial aplicação em metodologias de captura e armazenamento de gases poluentes. ^{23,24} A seguir serão detalhadas algumas propriedades físico-químicas dos LI.

1.2. Líquidos iônicos e propriedades

Nos últimos anos houve um crescente desenvolvimento de líquidos iônicos (LI), com o avanço na síntese de diferentes cátions e ânions, tendo assim, inúmeras possibilidades de combinações para a formação de LI que possuam propriedades físicas e químicas apropriadas para diversas aplicações. ^{25,26} Os cátions geralmente são orgânicos e assimétricos enquanto que os ânions podem ser orgânicos ou inorgânicos e devem ser volumosos. A figura 3 apresenta alguns exemplos de cátions e ânions formadores de LI.

Figura 3: Estruturas de alguns cátions e ânions formadores de líquidos iônicos e suas respectivas nomenclaturas.

Estas estruturas volumosas dos LI são responsáveis pelo baixo ponto de fusão (menor ou igual a 100°C), como, por exemplo, o Bis(trifluorometilsulfonil)amida de Trietilsulfônio ($\text{Et}_3\text{S}-\text{NTf}_2$) com temperatura de fusão de -10°C e, portanto, líquido a temperatura ambiente ²⁷.

A carga deslocalizada dos ânions e a assimetria dos cátions formadores de LI permitem que a interação atrativa entre as cargas seja mais fraca em relação a compostos iônicos inorgânicos que possuem alto ponto de fusão devido às atrações eletrostáticas bem localizadas. Comparando, por exemplo, o sal inorgânico cloreto de sódio (NaCl) com o LI cloreto de 1-propil,3-metilimidazólio (PMICI), há uma grande diferença nos pontos de fusão, 803 °C para NaCl e 60 °C para PMICI ²⁸. Considerando esta baixa energia para romper as interações fracas entre os íons dos LI, estes geralmente se apresentam na fase condensada a temperatura ambiente.

Estudos mostraram que sistemas de LI contendo o cátion Dialquilimidazólio e diferentes ânions podem ser descritos como redes tridimensionais de espécies iônicas, nos estados sólido e líquido, organizadas por diferentes tipos de interações como forças de interação Coulombianas, efeitos de correlação angular devido à existência de ligações de hidrogênio, interações do tipo empilhamento π entre anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre cadeias alifáticas ²⁹.

Não apenas as interações Coulombianas, mas as interações do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio podem influenciar significativamente nas propriedades dos LI como viscosidade (η) e condutividade (σ) ³⁰. Se a estrutura do cátion Dialquilimidazólio, por exemplo, possuir a cadeia alquil mais estendida em relação a outro cátion, as interações de van der Waals entre as cadeias carbônicas contribuem no aumento da viscosidade do LI e consequentemente sua condutividade elétrica diminui. Um exemplo disto são os LI tetrafluorborato de 1-butil, 3-metilimidazólio (BMI-BF₄) e tetrafluorborato de 1-etil, 3-metilimidazólio (EMI-BF₄), que a 20 °C possuem respectivamente, viscosidade de 154 e 66.5 centipoise (cP) ³¹.

A alta viscosidade de alguns LI pode estar associada também com a capacidade de alguns ânions em realizar ligações de hidrogênio com os hidrogênios

da cadeia alquílica do cátion. O cloreto de 1-butil,3-metilimidazólio (ponto de fusão entre 65-69 °C), com viscosidade $\eta = 40890$ cP a 20 °C é um exemplo de alta viscosidade por conta destas interações ³¹.

Esta viscosidade é uma desvantagem de alguns LI, pois sua utilização como solvente pode se tornar limitada, devido à dificuldade na homogeneização das misturas e perda de massa durante a transferência dos líquidos para os recipientes necessários. Por outro lado, LI com baixa viscosidade, por exemplo, dicianamida de 1-etil,3-metilimidazólio com viscosidade $\eta = 21$ cP ²⁸ possuem várias vantagens em relação aos solventes orgânicos convencionais como, por exemplo, etanol ($\eta = 1.2$ cP a 20 °C) e tolueno ($\eta = 0.59$ cP a 20 °C).

A baixa pressão de vapor, alta estabilidade química, condutividade iônica, são algumas das vantagens de se utilizar LI para diversas aplicações nas várias áreas da Química. Dentre estas, podem ser citados os solventes em eletroquímica ^{32,33}, solventes para reações orgânicas ³⁴, a utilização de LI como fase estacionária para cromatografia gasosa ³⁵, entre outros.

Em relação a outros solventes, os LI não são tão tóxicos, além de não haver perdas significativas de solvente para o meio devido à sua baixa pressão de vapor, por isso, eles podem ser considerados “solventes verdes”. ³⁶⁻³⁸ A temperatura ambiente, os LI, com baixa viscosidade e pressão de vapor praticamente nula podem ser utilizados de forma ambientalmente benigna para muitos processos químicos industrialmente importantes ^{38,39}. Por outro lado, com a utilização de solventes orgânicos, podem ocorrer efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, pois eles evaporam facilmente.

Como mencionado anteriormente, há um interesse na remoção de gases poluentes da atmosfera como SO₂ e CO₂ provenientes de combustão industrial ^{38,39}.

Estudos mostraram que o SO_2 possui maior permeabilidade e seletividade em membranas suportadas por líquidos iônicos imidazólicos, quando comparado ao CO_2 ⁴⁰. Outro trabalho mostrou que para os LI formados pelo ânion bis(trifluorometanosulfonil)imida e pelos cátions 1-n-hexil-3-metilimidazólio e 1-n-hexil-3-metilpiridina, o SO_2 é mais de uma ordem de grandeza mais solúvel em relação ao CO_2 ³⁹.

Alguns líquidos iônicos (LI) possuem grande capacidade de absorção de SO_2 , sendo, portanto, de grande interesse ambiental para sua captura. O LI brometo de 1-butil, 3-metilimidazólio (BMIBr), por exemplo, é capaz de absorver 80% em mol de SO_2 a 1 bar e 25 °C^{41,42}. Conforme Cui et al., o LI benzimidazol de trihexil(tetradecil)fosfônio, $[\text{P}_{66614}][\text{BenIm}]$, absorve 5.75 mols de SO_2 por mol de LI a 20 °C e 1 atm, neste caso, a alta capacidade de absorção está relacionada à formação de interações fortes com os ânions². Este mesmo trabalho mostrou que para os LI de cátion $[\text{P}_{66614}]$ e diferentes ânions, a capacidade de absorção varia de 3.89 a 5.75 mols de SO_2 , com isto, o efeito do ânion pode ser considerado significativo na absorção de SO_2 em alguns LI. Portanto, esta capacidade pode estar associada às interações intermoleculares, que serão abordadas a seguir.

1.3. Interações entre SO_2 e líquidos iônicos

Como mencionado, o SO_2 pode atuar como ácido ou base de Lewis, dependendo das espécies com que interage, como por exemplo, em líquidos iônicos (LI), ele atua como base de Lewis com o cátion e como ácido de Lewis com o ânion.

Algumas propriedades dos LI como viscosidade e condutividade podem ser alteradas quando SO_2 interage com LI. Além disso, as interações entre cátions e

ânions podem diminuir quando SO_2 está presente em solução, principalmente as forças Coulombicas que são predominantes em LI, fazendo com que a condutividade aumente, já que a separação entre as cargas dos íons é maior. Ren et al. relataram que, por exemplo, para o BMIBF_4 puro a viscosidade é de 38.6 cP e a condutividade é de 7600 $\mu\text{s}/\text{cm}$ a 45 $^\circ\text{C}$, após a adição de 0.71 mol de SO_2 em BMIBF_4 , a viscosidade diminui para 9.5 cP e a condutividade aumenta para 19800 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ⁴³.

Outro exemplo relatado na literatura, é o LI brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIBr) que na sua forma pura apresenta-se sólido a temperatura ambiente e quando em mínimo contato com SO_2 passa para a fase líquida instantaneamente, com isto a viscosidade diminui e a condutividade aumenta se comparado ao LI puro na fase fundida ⁴².

Em um contra exemplo, a viscosidade aumenta quando SO_2 interage com LI como o lactato de 1,1,3,3-tetrametilguanidínio (TMG-L) e lactato de Monoetanolamínio (MEA-L), indicando que ocorreu a formação de uma ligação química entre o LI em questão e o SO_2 . No caso relatado, a formação da ligação ocorre até 0,5 mol de SO_2 adicionado, acima deste valor, a viscosidade diminui gradualmente e, a absorção continua por conta das interações intermoleculares.

Outro exemplo mostrou que LI carboxilatos halogenados também formam interação química que no caso ocorre entre o grupo carboxilato do ânion e o SO_2 ⁴⁴. Eles possuem grande capacidade de absorção devido ao halogênio do ânion, no caso o brometo, Br, que possui fraca interação com o átomo de S do SO_2 .

Uma das dificuldades em se trabalhar com LI é mantê-los sempre secos, já que eles absorvem água facilmente, podendo influenciar em suas propriedades, e como consequência diminuir a capacidade de absorver SO_2 . No LI 6-bromo-*n*-hexanoato de trihexil(tetradecil)fosfônio ($\text{P}_{66614}\text{6-BrC}_5\text{H}_{10}\text{COO}$), por exemplo, na presença de

H₂O pode ocorrer a reprotonação do ânion, o que diminui a interação entre o ânion e o SO₂. Cálculos computacionais mostraram que a entalpia de absorção de interação enxofre/brometo do complexo [P₆₆₆₁₄6-BrC₅H₁₀COO].SO₂ foi de 25.0 kJ mol⁻¹ enquanto que para o complexo protonado [P₆₆₆₁₄6-BrC₅H₁₀COOH].SO₂ foi de 12.6 kJ mol⁻¹, indicando que a interação enxofre/halogênio é forte entre o ânion do LI e o ácido de Lewis SO₂, e portanto, a capacidade de absorção é maior em relação ao LI protonado ⁴⁴.

Tendo conhecimento de que o efeito do ânion é significativo nas interações com SO₂, e que estas podem influenciar positivamente na capacidade de absorção dos LI, no presente trabalho, buscou-se analisar também o efeito do ânion de diferentes LI.

Já é bem estabelecido na literatura que a alta capacidade de absorção de SO₂ por LI formados por um cátion e por ânions haletos, pode ser atribuída à interação específica de transferência de carga (CT) do ânion para o SO₂ ^{11,42,45}. Evidências da espectroscopia Raman indicaram a presença desta interação específica de CT envolvendo o SO₂ e o haleto em questão, devido a um deslocamento significativo da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ para menor número de onda ⁴².

O intuito deste trabalho consiste em utilizar técnicas espectroscópicas e teóricas para caracterizar a interação entre o SO₂ e diferentes líquidos iônicos com ênfase na interação específica do SO₂ com o ânion. Os dados devem permitir uma análise para se verificar a correlação entre o grau de transferência de carga ânion-SO₂ com a capacidade de absorção do gás e de que maneiras o SO₂ pode estar solvatado nesse meio. Para tal foram utilizadas técnicas de espectroscopia vibracional, Raman, Raman ressonante e infravermelho (IR) e cálculos teóricos

baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). A seguir será apresentada uma breve introdução teórica sobre as técnicas espectroscópicas utilizadas.

1.4. Espectroscopia vibracional Infravermelho e Raman

A interação entre radiação eletromagnética e matéria é estudada por meio das técnicas de espectroscopia, onde esta interação pode estar associada a diferentes fenômenos como absorção, emissão ou espalhamento. As transições entre níveis vibracionais de um mesmo estado eletrônico podem ser observadas em um espectro vibracional infravermelho e Raman, nestes são obtidas informações a respeito da geometria e ligações químicas das moléculas. No entanto, o fenômeno é fisicamente diferente para as duas técnicas ⁴⁶.

No infravermelho os espectros se originam devido a fótons na região do infravermelho que são absorvidos por transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental ⁴⁶. Na figura 4 está apresentado um esquema de oscilador anarmônico que demonstra a transição vibracional fundamental que ocorre do nível $v=0$ a $v=1$ em um espectro infravermelho e um exemplo de transição que dá origem a uma banda harmônica $v=0$ para $v=2$.

Figura 4: Curva de energia potencial, níveis e transições vibracionais para o oscilador anarmônico.

A diferença de energia entre o nível vibracional fundamental e o primeiro nível vibracional excitado, equivale à frequência vibracional, e considerando uma molécula diatômica, esta frequência está relacionada à constante de força da ligação pela equação ⁴⁷:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Para moléculas poliatômicas, são consideradas as coordenadas normais (Q_i), que podem ser escritas como combinações de coordenadas internas (q_i) que indicam os deslocamentos de ligações ou ângulos entre ligações. A coordenada normal Q_i é bastante conveniente porque considera que cada grau de liberdade vibracional pode ser tratado como um oscilador harmônico independente.

Quando uma molécula é considerada como um oscilador harmônico uma transição é permitida se $\Delta v = \pm 1$. Com a anarmonicidade, as regras de seleção $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$, etc. são válidas para que ocorra uma transição ⁴⁷, como observado na figura 4 a transição de $v=0$ para $v=2$. Neste caso, pode haver o aparecimento de bandas harmônicas, pouco intensas e que possuem aproximadamente o dobro, triplo etc. da frequência fundamental.

Para que determinados modos normais de vibração de uma molécula sejam ativos no infravermelho há uma regra de seleção específica na qual deve haver variação do momento de dipolo elétrico (μ) da molécula com o modo normal de vibração em questão, ou seja, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0$ ⁴⁷.

No Raman o fenômeno que ocorre é de espalhamento inelástico de luz. Quando uma radiação monocromática incide em uma molécula, ocorre perturbação dos níveis de energia, excitando a molécula para um estado intermediário de energia

e em seguida há espalhamento de luz de menor energia, decaindo para um nível vibracional excitado, este espalhamento inelástico é conhecido como espalhamento Stokes. Quando a transição vibracional ocorre partindo de um nível vibracional excitado para um estado intermediário e retorna para o nível vibracional fundamental, o espalhamento inelástico é conhecido como anti-Stokes, neste caso a energia da radiação espalhada é maior que a energia da incidente.

As bandas do espectro Raman na região Stokes são mais intensas, pois a população de moléculas é maior no nível vibracional fundamental em relação ao primeiro estado excitado. Há também o fenômeno de espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh, onde a frequência da radiação incidente é a mesma da espalhada. O esquema da figura 5 representa estes três casos para um oscilador anarmônico.

Figura 5: Espalhamento de luz: a) espalhamento inelástico (região anti-Stokes); b) Espalhamento elástico (Rayleigh); c) espalhamento inelástico (região Stokes).

Para que ocorra atividade no Raman deve haver variação do momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação com a vibração da molécula, ou seja, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0$, sendo α a polarizabilidade da molécula e Q a coordenada normal de vibração. O momento de transição é dado por $\mathbf{P}_{mn} = \mathbf{E} \cdot (\alpha_{ij})_{mn}$, onde $(\alpha_{ij})_{mn}$ são componentes do tensor de polarizabilidade e $\mathbf{E}$ o vetor do campo elétrico da radiação incidente ⁴⁷.

As técnicas de espectroscopia vibracional Raman e infravermelho têm sido amplamente usadas para o estudo de interações intermoleculares. A análise dos espectros permite verificar se há mudanças na forma de banda e na frequência. É bem conhecido que as forças intermoleculares, como ligação de hidrogênio, interação dipolo-dipolo, interação de transferência de carga, entre outras, provocam deslocamento de uma das bandas do espectro, permitindo o estudo de tais interações.

1.5 Espectroscopia Raman Ressonante

O espectro Raman geralmente possui baixa intensidade, por isso, alguns fenômenos de intensificação como o efeito Raman Ressonante e o efeito intensificado por superfície (SERS), são de extrema importância. Neste trabalho, o interesse está em utilizar a espectroscopia Raman Ressonante para buscar entender os sistemas em estudo.

Como pode ser observado no esquema da figura 5, no efeito Raman normal, a energia da radiação que incide em uma amostra, é menor que a energia de uma transição eletrônica, e não atinge o estado eletrônico excitado, mas sim um estado intermediário entre o estado eletrônico fundamental e excitado. Porém, quando a radiação possui energia similar a de uma banda de absorção eletrônica, as bandas referentes aos modos normais de vibração associados aquela transição eletrônica podem ser intensificados em uma ordem de até 10^5 dependendo de quão permitida é a transição em questão ⁴⁷. O esquema da figura 6 representa o espalhamento Raman Ressonante.

Figura 6: Representação do espalhamento Raman Ressonante na região Stokes para o oscilador anarmônico.

A intensidade Raman depende do quadrado do módulo do tensor de polarizabilidade de transição, $\left|(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}\right|^2$, onde ρ e σ são x, y ou z; m é o estado inicial e n o estado final. Este tensor pode ser escrito da seguinte forma ⁴⁷:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_n | \mu_\rho | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mu_\sigma | \psi_m \rangle}{\nu_{rm} - \nu_0 + i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_n | \mu_\sigma | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mu_\rho | \psi_m \rangle}{\nu_{rn} + \nu_0 + i\Gamma_r} \right]$$

No qual o numerador do primeiro termo corresponde à passagem do estado inicial m para o estado intermediário r, e a passagem deste para o estado final n; O somatório é sobre todos os estados vibrônicos; μ_ρ e μ_σ são os componentes do momento de dipolo elétrico; Γ_r é um fator de amortecimento relacionado ao tempo de vida do estado /r>; ν_{rm} é a frequência da transição eletrônica e ν_0 a frequência da radiação. Quando estas frequências são aproximadamente iguais, ocorre intensificação Raman, pois o denominador do primeiro termo diminui, aumentando a razão de tal forma que o segundo termo pode ser desconsiderado, isto faz com que o tensor da polarizabilidade aumente significativamente. Além disso, quanto maior for momento de dipolo de transição ainda maior será a intensificação Raman, sendo assim, tanto o numerador quanto o denominador contribuem significativamente na intensidade.

No Raman Ressonante o efeito deve ser apenas de intensificação, sendo que os valores das frequências vibracionais geralmente independem da energia da radiação pois teoricamente os estados vibracionais final e inicial não se alteram, tendo assim, sempre a mesma diferença de energia. Entretanto em alguns casos é observada uma dependência do número de onda observado com a radiação excitante, fenômeno denominado de dispersão Raman.

1.6 Dispersão Raman

O fenômeno de dispersão Raman é comumente observado em polímeros conjugados ^{48–50} e nanotubos de carbono ⁵¹. Em fase sólida, a inhomogeneidade associada às diferentes espécies químicas pode ser considerada como a razão para esta dependência da frequência de uma banda com a energia da radiação. No caso dos polímeros, por exemplo, a dispersão Raman está relacionada à conjugação dos elétrons π na cadeia. Os diferentes comprimentos de conjugação possuem energias de transição eletrônica distintas, e dependendo da energia da radiação excitante, determinadas cadeias com diferentes conjugações do polímero estarão em condições de ressonância com a radiação incidente e apenas as bandas Raman relativas a tais conjugações serão preferencialmente intensificadas. Assim, diferentes frequências podem ser observadas no espectro Raman Ressonante, dando origem ao fenômeno de dispersão Raman. No caso de nanotubos de carbono de parede única (SWNT), cada nanotubo possui um diâmetro e consequentemente energias eletrônicas distintas, ou seja, alterando a radiação excitante, é possível “selecionar” os diferentes nanotubos, que também darão origem ao fenômeno de dispersão Raman ⁵¹.

Em soluções de moléculas simples, a inomogeneidade química não é esperada, pois considera-se que o sistema é homogêneo. Porém, a dispersão Raman já foi reportada na literatura para alguns sistemas em solução⁵²⁻⁵⁴. Antes de discutir este efeito de dispersão Raman em solução, é importante esclarecer que em solução, dependendo do sistema, a inomogeneidade se manifesta na espectroscopia UV-VIS, sendo caracterizado como alargamento inomogêneo de banda⁵⁴.

Devido à escala de tempo associada a uma transição eletrônica ser muito mais rápida que o tempo de relaxação do solvente, as diferentes configurações de moléculas de solvente em torno do soluto (estados de solvatação) serão responsáveis por causar uma sutil dispersão nos valores de energia de transição, causando um alargamento adicional na banda UV-VIS. Neste sentido, a forma da banda, além de contemplar as transições vibrônicas, representa diferentes configurações das moléculas do soluto no solvente envolvendo, portanto, absorção de fótons de diferentes energias de transição eletrônica.

No Raman Ressonante, como a escala de tempo do fenômeno óptico associado ao espalhamento de luz é similar à escala de tempo da transição eletrônica, o alargamento inomogêneo também deve se manifestar, ou seja, se cada estado de solvatação possuir uma energia de transição eletrônica distinta, deve haver uma dependência das bandas Raman observadas com a radiação de excitação. Assim, alterando a energia de excitação, diferentes configurações podem ser observadas no espectro Raman, já que, ocorre intensificação seletiva das bandas relativas aos estados de solvatação específicos com energia de transição eletrônica similar à energia excitante.

Yamaguchi et al. realizaram um estudo com o azul de fenol em diferentes solventes, eles observaram o fenômeno de dispersão Raman em solução para o azul de fenol dissolvido em metanol. A figura 7 mostra a estrutura do azul de fenol.

Figura 7. Estrutura química do azul de fenol.

O estudo mostrou que houve deslocamento quase linear da banda referente ao estiramento C=N para maior número de onda na medida em que se aumentou a energia da radiação excitante (1457 cm^{-1} para a radiação em 632 nm e 1473 cm^{-1} para a radiação 514 nm), sendo que as radiações utilizadas foram 647.0, 632.8, 580, 545, 532, 514.5, 496.5, 488.0, 476.5 e 457.9 nm⁵³. Neste caso, a diferença na distribuição de carga intramolecular do estado eletrônico fundamental para o excitado, gera um alargamento da banda no UV-VIS, devido uma flutuação do campo local exercido pelo solvente⁵⁴.

O modelo proposto considera a explicação dada anteriormente para a dispersão Raman em solução, e eles denominaram de “excitação seletiva do estado de solvatação”, que busca explicar como a dependência da energia de excitação está relacionada com a flutuação do campo local, considerando as diferentes espécies solvatadas^{53–55}. Em solução, quando há correlação entre flutuações das

energias de transição eletrônica e vibracional, o mecanismo proposto para o azul de fenol pode ser utilizado para explicar a dispersão Raman nos casos semelhantes.

Como será observado nos resultados e discussão, em sistemas de LI na presença de SO_2 houve uma dependência significativa da radiação com a frequência da banda observada. Particularmente, foram estudados LI formados por ânions haleto e pseudo-haleto, que como mencionado anteriormente, possuem uma interação específica de transferência de carga do ânion para o SO_2 .

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

➤ Investigar a interação entre SO_2 e diferentes líquidos iônicos, com foco na interação específica de transferência de carga ânion- SO_2 via técnicas espectroscópicas e cálculos computacionais, com o intuito também de compreender como o gás é solvatado nesse meio.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar o efeito da concentração de SO_2 em diferentes LI, bem como o efeito do ânion de cada LI, conforme posição e formato da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ nos espectros Raman experimentais e teóricos;
- Investigar via espectroscopia Raman ressonante a dependência da posição e formato da banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ com a energia da radiação excitante, variando também a concentração e temperatura;
- Utilizar modelos simples para realizar cálculos teóricos baseados na teoria do funcional da densidade para comparação com os dados experimentais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e Reagentes

Dióxido de enxofre (SO₂), 99% Air Products; líquidos iônicos (Figura 8) disponíveis comercialmente (Iolitec).

Figura 8: Cátion BMI e diferentes ânions formadores de líquidos iônicos que foram utilizados para captura de SO₂.

3.2. Metodologia Experimental

Os LI foram devidamente secos em uma bomba de ultra-alto vácuo da marca Edwards (TIC PUMPING STATION – MODELO RV3) antes das medidas serem realizadas. As amostras dos sistemas LI-SO₂ foram preparadas em tubos de vidro previamente secos e pesados. Em uma câmara seca de marca LABCONCO (Precise Controlled Atmosphere – Glove Box), foram manuseados os LI adicionados a cada tubo de vidro e em seguida, após tampar os tubos, foram retirados da câmara seca para serem novamente pesados. O gás SO₂ foi inserido em cada LI sob fluxo contínuo durante um tempo suficiente para garantir a saturação de SO₂ em cada LI e após tampados, foram novamente pesados e por fim vedados com parafilme.

As medidas de massa foram realizadas em balança analítica METTLER TOLEDO (AL204) com precisão de 0,1 mg para o cálculo da fração molar de máxima absorção. As amostras de menor fração molar de SO₂ foram preparadas a partir das amostras saturadas, borbulhando gás He de forma controlada e medindo a massa dos sistemas até obter a fração molar desejada.

Os espectros Raman foram obtidos na geometria de espalhamento de 180° nos espectrômetros Horiba-Jobin-Yvon (647.11, 568.20, 514.53, 487.98, 457.93 e 363.81 nm), Renishaw In Via (785 nm) e Bruker FT-Raman RFS-100 (1064 nm). Todos os espectros Raman foram obtidos para três frações molares diferentes de SO₂ em LI, $X_{\text{SO}_2} = 0.8, 0.5$ e 0.3 , em temperatura e pressão ambiente.

Para o sistema BMISCN-SO₂, supersaturado com SO₂, os espectros Raman foram também obtidos em baixas temperaturas, 220 K e 100K. O preparo desta amostra foi realizado em um tubo de vidro assim como já citado, porém a amostra teve que ser transferida para um tubo mais fino de vidro compatível com o suporte do criostato utilizado, Oxford Instruments (Optistat DN), onde a amostra foi colocada a fim de variar a temperatura da mesma e obter os espectros Raman em seis radiações diferentes (647.11 a 363.81 nm).

A transferência foi realizada com uma pipeta de Pasteur, em uma capela devido à presença de SO₂ no sistema e selado em seguida. Durante esse procedimento parte do gás escapa para o ambiente, assim perde-se a precisão na fração molar de SO₂. Para determinar a fração molar real do sistema BMISCN-SO₂ no tubo de vidro selado, foram obtidos espectros FT-Raman para onze amostras de frações molares diferentes, comparando a posição da banda do modo simétrico do SO₂. Tais amostras foram preparadas em câmara seca (LI), a inserção do gás foi

realizada em uma capela e os tubos de vidro foram tampados e vedados com parafilme.

Foram realizados cálculos de química quântica DFT (Teoria do Funcional da Densidade) para os sistemas BMISCN-SO₂, BMITCM-SO₂, BMICI-SO₂, BMIBr-SO₂ e BMII-SO₂, utilizando o software Gaussian 03. O funcional híbrido utilizado foi B3LYP e a base atômica 6-311++g(d,p) para os átomos leves (Cl, Br, SCN, TCM) e a base Lanl2dz para o átomo pesado (iodo, I) com a *keyword gen*. Os espectros vibracionais Raman teóricos foram comparados com os espectros experimentais para dar suporte à interpretação.

Os espectros no Infravermelho (FT-IR) foram obtidos em um espectrômetro Bruker Alpha no modo de ATR (Platinum, Bruker) com cristal de diamante e com resolução espectral de 2 cm⁻¹, para as amostras de LI supersaturados com SO₂. Os espectros UV-VIS foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU (Multi Spec – 1501).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta dissertação, um estudo inicial foi realizado variando a concentração de SO_2 em cada líquido iônico e analisando também o efeito do ânion na interação de transferência de carga. Cálculos computacionais dos espectros Raman foram realizados a fim de dar maior sustentação aos resultados experimentais. Também são apresentados os espectros UV-VIS, Raman Ressonante e infravermelho dos sistemas LI- SO_2 . Por fim, os resultados de dispersão Raman obtidos são apresentados e devidamente discutidos em diferentes concentrações de SO_2 nos LI e em diferentes temperaturas para o sistema BMISCN- SO_2 .

4.1. Espectro Raman do SO_2

No espectro Raman do SO_2 líquido, conforme mostra a figura 1 da introdução, a banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ apresenta alta intensidade, isto ocorre devido à grande variação da polarizabilidade com a vibração deste modo. Os outros dois modos, $\delta(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$, aparecem também no espectro Raman, mas possuem baixa intensidade, estes são mais intensos no infravermelho, pois há uma grande variação no momento de dipolo com a vibração dos modos. O espectro Raman do SO_2 líquido, ampliado na região de cada modo vibracional está apresentado na figura 9.

Figura 9: Espectro Raman do SO_2 líquido, ampliado na região de cada modo vibracional. a) $\delta(\text{SO}_2)$, b) $\nu_s(\text{SO}_2)$ e c) $\nu_{as}(\text{SO}_2)$.

A intensidade elevada do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ permite que sejam observados as espécies isotópicas $^{34}\text{SO}_2$ e S^{18}O_2 em 1140 e 1120 cm^{-1} , respectivamente ²¹. As bandas dos modos $\delta(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ são largas e sem estrutura, já a banda referente ao estiramento simétrico da molécula, é mais estreita, modo menos perturbado por interações intermoleculares, ⁵⁶ mesmo assim, o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ é bastante sensível às interações e possui a vantagem de obter grande intensidade no espectro Raman.

De acordo com a literatura, ^{19,56} o modo antissimétrico é mais sensível às interações intermoleculares, pois analisando a mudança de estado físico do SO_2 , de gás para líquido, a banda desloca para menor número de onda em uma diferença de 25 cm^{-1} , já para o modo simétrico esta diferença é de 7 cm^{-1} . Os modos ν_s , δ e ν_{as} do SO_2 na fase gasosa, são atribuídos aos números de onda 1151.2 cm^{-1} , 519 cm^{-1} e

1361 cm^{-1} respectivamente. Já na fase líquida, os números de onda dos modos ν_s , δ e ν_{as} são atribuídos na literatura em 1144.3 cm^{-1} , 524.5 cm^{-1} e 1336.0 cm^{-1} , respectivamente ¹⁹.

Para uma análise por infravermelho, o modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ seria escolhido pela alta intensidade e por ser mais perturbado pelas interações intermoleculares, porém, em uma análise por espectroscopia Raman o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ é analisado por ser muito mais intenso. Além disso, a frequência deste modo também é sensível ao ambiente químico, assim como para o modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$.

4.2. Espectro Raman do SO_2 em LI: Efeito do ânion e da concentração de SO_2

Quando SO_2 é adicionado aos líquidos iônicos formados por haletos e pseudo-haletos, a banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ desloca para menor número de onda e há um alargamento bastante significativo da mesma. Esta largura de banda indica que existem diferentes configurações de SO_2 combinados com o LI em questão. A figura 10 mostra os espectros Raman do BMICl e BMII na presença de SO_2 ($X_{\text{SO}_2} = 0.8$).

Figura 10: Espectro Raman do BMICl (a) e BMII (b) na fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0.8$.

Como mencionado na introdução, é bem conhecido que no caso dos líquidos iônicos formados por haletos e pseudo-haletos, há uma interação específica de transferência de carga do ânion para o SO_2 . O alargamento da banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ estendido para menor número de onda sugere a presença de configurações em que o SO_2 está mais ligado ao ânion, ou seja, que está interagindo fortemente com o ânion via transferência de carga.

O deslocamento e alargamento das bandas para menor número de onda pode ser interpretado como um aumento na densidade de carga nos orbitais π^* antiligantes, o que faz com que a ordem de ligação $\text{S}=\text{O}$ diminua e consequentemente a frequência vibracional dos modos de estiramento também diminua, já que há uma dependência da frequência com a constante de força. Este deslocamento depende da concentração de SO_2 nos líquidos iônicos. A figura 11 apresenta os espectros Raman do BMICI em diferentes concentrações de SO_2 , bem como os espectros Raman calculados de uma molécula de BMICI combinada com uma molécula de SO_2 e com três moléculas de SO_2 , respectivamente.

Figura 11: a) Espectro Raman do BMICI em diferentes frações molares de SO_2 ; b) Espectro Raman teórico do BMICI com uma molécula de SO_2 e com três moléculas de SO_2 e as respectivas geometrias otimizadas.

A banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ é mais alargada e desloca para menor número de onda em menores concentrações de SO_2 no líquido iônico BMICl. Neste caso, há maior influência dos íons do ânion sobre as poucas moléculas de SO_2 , ou seja, há uma grande transferência de carga para o SO_2 , favorecendo as espécies químicas em que o SO_2 está sob maior influência dos ânions. Por isso, a contribuição na intensidade aumenta em menores números de onda e consequentemente, a largura da banda aumenta significativamente.

O cálculo DFT apresenta certa correlação com o resultado experimental, seguindo mesma tendência de deslocamento para menor número de onda quanto menor é o número de moléculas de SO_2 . A posição das bandas, contudo, não é compatível devido ao cálculo considerar as moléculas no vácuo e às limitações inerentes ao método e base utilizados.

A mesma tendência é observada para os LI contendo os ânions brometo e iodeto, no qual a banda desloca para menor número de onda nas menores concentrações de SO_2 . Na figura 12 estão apresentados os espectros Raman para o BMIBr em diferentes frações molares de SO_2 bem como os espectros Raman calculados por DFT para duas configurações de BMIBr com SO_2 .

Figura 12: a) Espectro Raman do BMIBr em diferentes frações molares de SO_2 ; b) Espectro Raman teórico do BMIBr com uma molécula de SO_2 e com três moléculas de SO_2 e as respectivas geometrias otimizadas.

A figura 13 mostra os espectros Raman do BMII em diferentes frações molares de SO_2 .

Figura 13: Espectro Raman do BMII em diferentes frações molares de SO_2 .

Para analisar o efeito do ânion em uma mesma fração molar, são apresentados na figura 14 os espectros Raman para os LI formados pelo cátion BMI e pelos haletos na fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0,5$. Nesta figura, estão apresentados também os espectros Raman teóricos para os LI combinados com uma molécula de SO_2 . Na figura 15, estão apresentadas as estruturas das geometrias otimizadas de cada sistema calculado.

Figura 14: a) Espectro Raman dos LI formados por haletos na fração molar de SO_2 , $X_{\text{SO}_2} = 0,5$. b) Espectro Raman teórico dos LI com uma molécula de SO_2 .

Figura 15: Geometrias otimizadas para os complexos BMICl-SO₂, BMIBr-SO₂ e BMII-SO₂ obtidas por cálculos DFT (B3LYP/ 6-311++g(d,p) para Cl⁻ e Br⁻ e Lanl2dz para I⁻).

O BMII-SO₂ foi o LI que apresentou maior deslocamento da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$, para menor número de onda, ou seja, a frequência vibracional deste modo é menor no sistema BMII-SO₂ em relação aos sistemas BMIBr-SO₂ e BMICl-SO₂. Este dado experimental mostra que o ânion iodeto possui maior interação de transferência de carga com o SO₂ do que os ânions brometo e cloreto. A densidade de carga nos orbitais π^* antiligantes no sistema BMII-SO₂ é maior, assim, a ordem de ligação é ainda menor em relação aos outros dois casos.

A seguir são apresentados os resultados para o LI formado pelo ânion SCN e cátion BMI. A mesma tendência com relação à variação da concentração observada no caso dos haletos acontece também para este pseudo-haleta. A figura 16 mostra os espectros Raman do BMISCN em diferentes frações molares de SO₂ na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$.

Figura 16: Espectro Raman do BMISCN em diferentes frações molares de SO₂ na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$.

O formato da banda de estiramento do SO₂ é alterado na medida em que a concentração de SO₂ em BMISCN aumenta. Em maiores concentrações aparece um ombro em maior número de onda (1144 cm⁻¹) próximo à banda do SO₂ líquido (1145 cm⁻¹). Isto sugere a presença de moléculas de SO₂ menos intensamente ligadas aos íons do LI. Considerando os máximos das bandas, assim como para os haletos, a banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ no sistema BMISCN-SO₂ desloca para menor número de onda em relação ao SO₂ líquido quanto menor a quantidade do gás presente no LI.

Para melhor descrição da interação do ânion SCN com o SO₂ foi também realizado o cálculo DFT do BMISCN interagindo com SO₂ tanto pelo enxofre quanto pelo nitrogênio. A figura 17 mostra os espectros Raman teóricos na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$, juntamente com as geometrias otimizadas dos íons do LI interagindo com a molécula de SO₂.

Figura 17: a) Espectro Raman teórico do sistema BMISCN-SO₂ com dois sítios de interação distintos na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ b) Geometrias otimizadas para os complexos BMISCN-SO₂ e BMINCS-SO₂ obtidas por cálculos DFT (B3LYP/ 6-311++g(d,p)).

A banda desloca para menor número de onda nos dois casos, porém, a interação de transferência de carga é maior quando o SO₂ interage com o enxofre do ânion SCN⁻, visto que o deslocamento desta banda foi mais significativo. O modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ também foi analisado tanto no espectro Raman experimental quanto teórico. A figura 18 apresenta os espectros Raman na radiação 647 nm, em diferentes frações molares de SO₂ e os espectros Raman calculados por DFT do BMISCN puro e interagindo com o SO₂ pelo enxofre e pelo nitrogênio do ânion SCN⁻, na região do modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. A geometria otimizada para o BMISCN está apresentada na figura 19.

Figura 18: a) Espectro Raman do BMISCN em diferentes frações molares de SO_2 na região do modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. b) Espectro Raman teórico do sistema BMISCN- SO_2 com dois sítios de interação distintos na região do modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

Figura 19: Geometria otimizada para o LI BMISCN obtida por cálculo DFT (B3LYP/ 6-311++g(d,p)).

A banda de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ do BMISCN aparece na região de 2055 cm^{-1} . Em maiores concentrações de SO_2 no LI, a banda referente a este modo vibracional desloca 13 cm^{-1} para maior número de onda, sendo o máximo da banda em 2068 cm^{-1} . Considerando que a carga no ânion SCN está deslocalizada e que ele está interagindo com o SO_2 via transferência de carga, a distância de ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ diminui e fica com maior caráter de ligação tripla. Como a força da ligação aumenta nas maiores concentrações de SO_2 em BMISCN, a banda do modo de estiramento CN desloca para maior número de onda.

Analisando o cálculo DFT, foi observado que a banda do modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ para o BMISCN interagindo com o SO_2 pelo enxofre do ânion, desloca para maior número de onda em relação ao BMISCN puro, enquanto que para o BMISCN

interagindo com o nitrogênio do ânion, a banda desloca para menor número de onda. Se o ânion está interagindo pelo nitrogênio, a transferência de carga para o SO_2 faz com que o caráter de ligação tripla diminua e por isso no cálculo esta banda se apresenta em menor número de onda em relação ao BMISCN sem SO_2 .

Relacionando os resultados experimentais e teóricos para o BMISCN com e sem SO_2 , é possível inferir que em solução, há uma maior contribuição de espécies em que as moléculas de SO_2 estão interagindo com o enxofre do ânion e por isso, experimentalmente a banda desloca para maior número de onda.

Outro LI utilizado neste estudo que também apresenta grande capacidade de absorção de gás SO_2 , mas não apresenta comportamento similar aos haletos, e, portanto, não é considerado um pseudo-haleto, é o BMITCM. A interação intermolecular do ânion com o SO_2 faz com que esta capacidade de absorção seja significativa. Contudo, pelos espectros Raman, pode-se inferir que a interação não ocorre via transferência de carga, pois, ao contrário dos haletos e pseudo-haleto, a banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ no sistema BMITCM- SO_2 desloca para menor número de onda na máxima concentração de SO_2 , já nas menores frações molares, a banda aparece em 1147 cm^{-1} , deslocada para maior número de onda em relação ao SO_2 líquido em 1145 cm^{-1} . A figura 20 mostra o espectro Raman do BMITCM em três frações molares diferentes de SO_2 .

Figura 20: Espectro Raman do BMITCM em diferentes frações molares de SO₂.

A alta capacidade do LI em absorver gases pode estar relacionada a uma interação específica, mas não se pode inferir que esta interação é de transferência de carga no caso do BMITCM. Quando há transferência de carga deve ocorrer um aumento na densidade de carga dos orbitais π^* antiligantes do SO₂ acarretando em um deslocamento para menor número de onda, já que a força da ligação diminui.

A figura 21 mostra o espectro Raman dos cinco LI estudados para análise do efeito do ânion na interação de transferência de carga para o SO₂. Os espectros teóricos para estes LI são apresentados considerando uma molécula de SO₂ para cada molécula de LI. As geometrias otimizadas, obtidas pelo cálculo DFT para o BMITCM-SO₂ e para o BMISCN-SO₂ estão apresentados na figura 22.

Figura 21: a) Espectro Raman dos cinco LI estudados na fração molar de SO_2 , $X_{\text{SO}_2} = 0,5$. b) Espectro Raman teórico dos LI com uma molécula de SO_2 .

Figura 22: Geometrias otimizadas para os complexos BMITCM-SO_2 e BMISCN-SO_2 obtidas por cálculos DFT (B3LYP/ 6-311++g(d,p)).

Na série dos haletos, Cl^- , Br^- e I^- , foi observado que quanto maior o ânion, maior o deslocamento para menor número de onda (1138, 1133 e 1123 cm^{-1} , respectivamente para a fração molar 0,5), isto ocorre pois quanto maior o ânion, menor a carga nuclear efetiva o que acarreta em uma maior polarizabilidade e maior interação de transferência de carga. No caso do tiocianato, considerado como um pseudo-haleto, o valor do máximo da banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ aparece em 1130 cm^{-1} , ou seja, em um valor intermediário entre o Br^- e o I^- . Já para o ânion tricianometanida, a banda desloca para maior número de onda em relação ao SO_2 líquido.

Os deslocamentos observados em menores números de onda em relação ao SO_2 líquido podem ser interpretados de acordo com a interação específica de transferência de carga de haletos e pseudo-haletos responsável pela grande capacidade de absorção de gás no LI. Apesar do LI contendo o ânion tricianometanida possuir também grande capacidade de absorção de gás, este possui outro tipo de interação específica com o SO_2 que não é de transferência de carga, devido ao comportamento contrário aos haletos.

Além dos deslocamentos, foram observadas diferenças significativas com relação à largura de banda associada a cada um dos espectros Raman dos diferentes LI na presença de SO_2 (figura 21a). No caso dos espectros dos haletos pode ser observado que as bandas são alargadas para menores números de onda e no caso do tiocianato, além de um alargamento para menores números de onda, há o aparecimento de um ombro em maiores números de onda, portanto é a banda mais larga, ou seja, que possui maior distribuição de osciladores. Para a tricianometanida a banda é levemente alargada em relação ao SO_2 líquido, porém em comparação com os haletos e o tiocianato, sua largura é bastante inferior.

Estes resultados evidenciam que as moléculas de SO_2 estão solvatadas de diferentes formas no líquido. O alargamento para menores números de onda pode ser interpretado como moléculas de SO_2 que estão mais fortemente ligadas a ânions, já que quanto maior a interação de transferência de carga, menor o número de onda observado. Por outro lado, no caso do tiocianato, pode-se sugerir que há a presença significativa de moléculas de SO_2 mais fracamente ligadas, já que a contribuição em intensidade para estas espécies é grande.

O espectro Raman teórico (figura 21b) considerando os haletos e o pseudo haleto, mostra grande correlação com os espectros experimentais. Porém, no

espectro teórico o maior deslocamento da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ ocorre para o sistema BMISCN- SO_2 ao invés do BMII- SO_2 . No caso, o espectro Raman teórico apresentado é referente ao cálculo realizado do SO_2 interagindo com o enxofre do LI BMISCN. Pode-se interpretar esses resultados como uma distribuição em solução dos SO_2 interagindo com os dois sítios de interação do ânion SCN, e por isso, a banda no espectro Raman experimental é um pouco menos deslocada em relação ao BMII- SO_2 .

4.3. Espectros UV-vis e Infravermelho do SO_2 em LI

Quando SO_2 foi adicionado aos LI em estudo, foi observado aparecimento de cor em cada sistema LI- SO_2 . Os espectros UV-vis obtidos para os LI formados pelo cátion BMI e pelos ânions de haletos e pseudo-haleta na presença de SO_2 , estão apresentados na figura 23.

Figura 23: Espectro UV-vis dos LI de haletos e pseudo-haleta na presença de SO_2 .

A coloração amarelada que aparece quando SO_2 é adicionado aos LI, pode ser atribuída à transição eletrônica de transferência de carga (CT) entre o haleta em

questão e o SO_2 . Dessa forma, podem ser obtidos os espectros Raman em ressonância, ou seja, espectros excitados com energia similar à de uma transição eletrônica, o que caracteriza o efeito Raman ressonante. Nessas condições apenas os modos vibracionais que estão associados à transição eletrônica responsável pela cor da solução são intensificados, o que significa que dependendo do comprimento de onda de excitação diferentes espécies podem ser caracterizadas.

No espectro UV-VIS é importante mencionar o alargamento inomogêneo que consiste em um alargamento devido às flutuações nas energias eletrônicas das diferentes configurações do solvente em torno do soluto, como mencionado na introdução.

A banda de absorção eletrônica de uma determinada molécula possui um alargamento natural devido às inúmeras transições vibrônicas, que são transições eletrônicas dos níveis vibracionais de baixa energia do estado eletrônico fundamental para diversos níveis vibracionais elevados do estado eletrônico excitado (princípio de Franck-Condon) ⁵⁷. Na fase gasosa, geralmente o espectro é resolvido sendo possível observar a estrutura vibrônica, já na fase condensada, na grande maioria dos casos o espectro perde a resolução e a estrutura vibrônica fica oculta na banda. Além disso, na fase condensada, a banda UV-VIS, é mais larga do que o esperado devido ao alargamento inomogêneo. Sabendo que uma transição eletrônica é muito mais rápida que o tempo de relaxação do solvente e que as energias dos diferentes estados de solvatação possui uma pequena diferença, há uma flutuação nas energias de transição, o que causa este alargamento.

O espectro Raman ocorre na mesma escala de tempo que um espectro UV-VIS, ou seja, o espalhamento de luz é tão rápido quanto uma transição eletrônica. Desta maneira, o alargamento inomogêneo deve também se manifestar no espectro

Raman. Na sessão 4.4.1., os dados de espectros Raman do sistema BMISCN-SO₂ realizados em diferentes energias de radiação estão apresentados e discutidos.

Prosseguindo com o estudo do efeito do ânion do LI, foi realizada uma análise do espectro infravermelho dos LI de haletos e pseudo-haleta supersaturados com SO₂. A figura 24 mostra estes espectros na região dos modos $\nu_s(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$.

Figura 24: a) Espectro infravermelho dos LI formados por haletos e pseudo-haleta na região dos modos $\nu_s(\text{SO}_2)$ e $\nu_{as}(\text{SO}_2)$. b) Espectro infravermelho ampliado na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$.

O maior deslocamento da banda para menor número de onda, considerando o modo simétrico do SO₂, é no caso do ânion iodeto, assim como foi observado no espectro Raman da figura 21, indicando maior interação de transferência de carga para os ânions mais volumosos.

O modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ apresenta maior variação do momento de dipolo elétrico e com isto a intensidade da banda deve ser maior no infravermelho em relação à intensidade da banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$. Entretanto, foi observado que a intensidade é bem próxima para os dois casos, com a diferença que a banda do modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ apresenta maior largura de banda. Além disso, o modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ apresenta comportamento diferente no deslocamento de banda comparado com o modo

$\nu_s(\text{SO}_2)$, assim, o modo vibracional antissimétrico responde menos à interação de transferência de carga em relação à outro tipo de interação.

4.4. Espectros Raman Ressonante do SO_2 em LI

No Raman Ressonante, alguns modos vibracionais são drasticamente intensificados quando a energia de transição eletrônica das espécies químicas envolvidas no sistema é semelhante à energia da radiação excitante. No caso dos sistemas LI- SO_2 , o modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ é intensificado quando em ressonância com determinada energia de radiação. Inicialmente foi considerado o caso do LI BMISCN na presença de SO_2 e seu espectro Raman está apresentado na figura 25 em oito radiações diferentes.

Figura 25: Espectros Raman do BMISCN- SO_2 (fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0,8$) em diferentes radiações.

Para analisar a relação entre as intensidades, considerou-se como padrão interno, a banda do cátion com máximo em 1023 cm⁻¹, e normalizados os espectros para esta banda. No caso do BMISCN- SO_2 , a banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ nos espectros Raman nas radiações 364, 458 e 488 nm (energia similar ao máximo de absorção em 398 nm), é mais intensificada em relação à esta banda nos espectros em que a

radiação excitante possui energia bem menor do que a necessária para ocorrer uma transição eletrônica no complexo BMISCN-SO₂.

A grande intensificação na região de ressonância ocorre, pois, a intensidade Raman depende do quadrado do módulo do componente do tensor da polarizabilidade, $\left|(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}\right|^2$, e quando as frequências da transição eletrônica e da radiação excitante são aproximadamente iguais, ocorre um grande aumento de $(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}$, acarretando em uma intensificação Raman que pode ser da ordem de 10^5 .

Outra evidência observada na figura 25 foi o deslocamento da banda com a energia da radiação, conhecido como efeito de dispersão Raman. Este resultado não é algo muito comum, e de acordo com a explicação para o efeito Raman, não deveria se observar deslocamento de banda, pois independente da energia de excitação, o estado vibracional final e inicial, são sempre os mesmos, assim, a frequência vibracional, que está relacionada à diferença entre dois níveis vibracionais, não muda. Portanto, para entender o efeito de dispersão Raman observado nos sistemas LI-SO₂ em estudo, os resultados serão analisados a fim de propor uma explicação para este fenômeno.

4.4.1. Dispersão Raman: BMISCN-SO₂ em diferentes radiações e temperaturas

A dispersão Raman para o sistema BMISCN-SO₂, pode ser visualizada na figura 26, onde estão apresentados os espectros Raman em diferentes radiações, normalizados para a banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$, em três frações molares distintas.

Figura 26: Espectros Raman do BMISCN-SO₂ em diferentes radiações nas frações molares a) $X_{\text{SO}_2} = 0.3$, b) $X_{\text{SO}_2} = 0.5$ e c) $X_{\text{SO}_2} = 0.8$.

A banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ como discutido na sessão 4.2, varia com a concentração de SO₂ nos LI em estudo. Assim, como observado na figura 26, a dispersão Raman também depende da concentração. Os deslocamentos mais significativos da banda foram observados na máxima fração molar de SO₂. Neste caso, nota-se que na medida em que a energia da radiação aumenta, a banda desloca para menor número de onda.

A dependência da energia da radiação no deslocamento Raman foi também observada na literatura em outros sistemas como o Azul de fenol e poliacetileno^{48,53,54}. Para o caso do azul de fenol, uma molécula do tipo “push-pull” que possui transferência de carga intramolecular, a proposta de explicação está baseada no modelo de “excitação seletiva do estado de solvatação”.

A interpretação mais plausível para a dispersão Raman observada nas figuras 25 e 26 foi baseada no modelo “excitação seletiva do estado de solvatação”, com algumas considerações. Como discutido na sessão 4.3, o alargamento inhomogêneo referente a diferentes estados de solvatação, observado nos espectros UV-VIS, deve

ocorrer também nos espectros Raman e de fato, isto foi observado na figura 26. Considerando que líquidos iônicos são bastante estruturados, o tempo de relaxação no regime inomogêneo é alto, ou seja, a escala de tempo envolvida na relaxação (reorganização) do solvente é incomparavelmente maior que a escala de tempo envolvida no fenômeno de espalhamento de luz. Assim, as moléculas podem ser consideradas estáticas durante o espalhamento de luz.

No espectro Raman do BMISCN supersaturado com SO_2 , aparece uma distribuição enorme dos estados de solvatação, a vantagem do espectro Raman em relação ao UV-VIS e ao infravermelho, é que são obtidas informações mais específicas, pois dependendo da energia de excitação, a contribuição em intensidade da banda é diferente para os vários estados de solvatação, devido à condição de pré-ressonância ou de ressonância da energia de transição eletrônica dos estados distintos com a radiação excitante utilizada.

Portanto, dependendo da energia da radiação, determinados estados de solvatação são selecionados e isto aumenta a contribuição na intensidade do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ associado a estes estados específicos, neste caso, o deslocamento aparente observado para menores números de onda, são diferentes distribuições de intensidades conforme varia a energia excitante.

No modelo da “excitação seletiva do estado de solvatação”, se o tempo de relaxação do solvente fosse pequeno, as moléculas seriam reorganizadas durante o espalhamento de luz, neste caso, a intensidade Raman seria sempre uma média dos estados de solvatação e o efeito de dispersão Raman seria menor ou não apareceria. No caso dos sistemas LI- SO_2 investigados, não é necessário considerar este tempo de relaxação do solvente, já que para o sistema em estudo, o modelo de

excitação seletiva do estado de solvatação, sugere que podemos sempre considerar o regime inomogêneo.

As diferentes estruturas em que o SO_2 está coordenado com o ânion são muito sensíveis à energia de radiação, pois a interação intermolecular de transferência de carga do ânion SCN para o SO_2 contribui para que haja diversas estruturas de complexos SCN- SO_2 em diferentes microambientes no LI. Neste caso, para explicar a dependência do número de onda da banda $\nu_s(\text{SO}_2)$ com a radiação excitante talvez seja mais adequado o modelo de inomogeneidade química.

Na figura 26, para os espectros Raman na máxima fração molar de SO_2 em BMISCN, o alargamento inomogêneo é mais significativo em relação aos espectros nas menores frações molares, já que no caso de maior concentração há uma maior distribuição dos estados de solvatação. Por outro lado, em menores concentrações de SO_2 em LI, há maior homogeneidade de espécies solvatadas, ou seja, como há pouco SO_2 no meio, a maioria das espécies estão interagindo fortemente via transferência de carga com o ânion do LI. Além disso, a banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ já está deslocada para menor número de onda conforme discutido na sessão 4.2., isto faz com que o efeito de dispersão Raman diminua.

A banda referente ao modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ na região de 2055 cm^{-1} desloca para 2068 cm^{-1} na fração molar 0,5 e na máxima concentração de SO_2 em BMISCN, conforme observado na figura 18a da sessão 4.2. Contudo, variando a energia incidente, observa-se que este modo vibracional não é sensível à energia da radiação e, portanto, não apresenta dispersão Raman. A figura 27 mostra os espectros Raman em cinco radiações diferentes do BMISCN supersaturado com SO_2 na região de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

Figura 27: Espectros Raman do BMISCN-SO₂ em diferentes radiações na região do modo de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

A dispersão Raman ocorre somente para o modo de estiramento simétrico do SO₂ e é mais aparente quanto maior a concentração de SO₂ no BMISCN. O mesmo teste foi realizado para um sal, o tiocianato de tetrabutílamônio (TBASCN), dissolvido em dimetilsulfóxido, DMSO, na máxima fração molar de SO₂. A figura 28 mostra os espectros Raman do TBASCN-SO₂ em diferentes radiações e os espectros Raman do BMISCN-SO₂ para comparação.

Figura 28: Espectros Raman a) do BMISCN-SO₂ e b) do TBASCN-SO₂ em diferentes radiações.

A mesma tendência ocorre nos dois casos, a banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ desloca para menor número de onda quanto maior a energia da radiação incidente. Além disso, para o TBASCN-SO₂, há um alargamento bastante significativo desta banda

nos espectros Raman de radiações de maior energia. No espectro obtido em $\lambda_0 = 364$ nm, a banda perde o formato do ombro em maiores números de onda, adquirindo o formato parecido com uma gaussiana.

O tempo de relaxação varia de solvente para solvente, e de acordo com o modelo da “excitação seletiva do estado de solvatação”, explicado na literatura para o caso do azul de fenol, a dispersão Raman possui certa dependência do tempo de relaxação do solvente. Como nos casos em estudo os tempos de relaxação são longos, pode-se considerar que os sistemas estão no regime inomogêneo, em que os diferentes estados de solvatação podem ser selecionados dependendo da energia da radiação excitante utilizada no espectro Raman.

A tendência na dispersão Raman observada na figura 28, é bastante parecida para os dois casos, este dado experimental, supõe que levando em consideração a comparação entre o BMISCN e TBASCN, no caso particular do ânion tiocianato é possível também utilizar a explicação de inomogeneidade química devido à dependência da banda também com energias excitantes fora de ressonância. Entretanto, o modelo da “excitação seletiva do estado de solvatação” foi mais adequado para explicar o sistema em estudo, já que, não há como inferir a formação de uma ligação química covalente entre o ânion e o SO_2 , e consequentemente a existência de diferentes espécies químicas em solução.

O efeito da temperatura foi analisado para o sistema BMISCN- SO_2 , a fim de obter informações sobre o aumento ou não de dispersão Raman em baixas temperaturas. Para o preparo da amostra de BMISCN- SO_2 , foi necessário muito cuidado, pois, após a inserção de gás no líquido iônico, a amostra deve ser transferida para um tubo de vidro com diâmetro muito pequeno compatível com o suporte do criostato (utilizado para o abaixamento de temperatura), este tubo deve

ser selado tomando o cuidado para não queimar a amostra e para que não haja nenhum vazamento.

Durante a transferência de uma parte da amostra para o tubo de vidro, parte do gás SO_2 escapa para o ambiente, e a concentração da amostra diminui. Por este motivo, foram obtidos espectros Raman em onze frações molares diferentes de SO_2 , a fim de se obter uma curva de calibração relacionando a fração molar com a área da banda e assim, estimar a fração molar de SO_2 em BMISCN. Na figura 29a são apresentados os espectros Raman normalizados em relação a banda do cátion (região de 1023 cm^{-1}). A figura 29b apresenta a fração molar de SO_2 em função da área das bandas referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$.

Figura 29. a) Espectros Raman do BMISCN em diferentes frações molares de SO_2 na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$. b) Dependência da fração molar de SO_2 em BMISCN com a área da banda e a respectiva correlação linear.

Como pode ser observado na figura 29b, a fração molar de SO_2 em função da área da banda possui comportamento linear, sendo assim, a partir da equação da reta é possível estimar aproximadamente a fração molar de SO_2 no tubo de vidro. A área da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ para o sistema BMISCN- SO_2 de concentração desconhecida é de 351,21. Para este valor de x, o valor de y foi de 0,703. A fração molar de SO_2 em BMISCN presente no tubo de vidro selado foi,

portanto, estimada em aproximadamente 0,70. Os espectros Raman do sistema BMISCN-SO₂ na fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0,70$ em seis radiações e três temperaturas diferentes estão apresentados na figura 30.

Figura 30: Espectros Raman do BMISCN-SO₂ em diferentes radiações nas temperaturas 294 K, 220 K e 100 K.

Na temperatura ambiente, o ombro que aparece na região de maior número de onda, perde este formato na medida em que a energia da radiação excitante aumenta, assim como foi observado também para a fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0.5$, na figura 26. Com a diminuição da temperatura para 220 K, o efeito de dispersão Raman não é significativo, porém, comparando com o espectro Raman na menor temperatura, 100 K, foi observado um maior efeito de dispersão, a diferença entre as posições de centro da banda é de 4 cm⁻¹, enquanto na temperatura ambiente, esta diferença é de 2 cm⁻¹.

O maior efeito de dispersão observado para a temperatura de 100 K pode ser interpretado considerando que a interação entre ânion e cátion do LI aumenta em menores temperaturas em relação à interação entre ânion e SO₂. Assim, há menor quantidade de ânions disponíveis para cada molécula de SO₂ presente no meio,

havendo, portanto, maior distribuição de osciladores SO_2 (moléculas interagindo fortemente e fracamente com o SO_2 ; interação entre moléculas de SO_2). Este pode ser o motivo pela qual a dispersão Raman é maior em 100 K do que em temperatura ambiente.

O efeito de dispersão Raman neste caso, tem semelhança com a dispersão que ocorre quando há variação da concentração de SO_2 no BMISCN, pois nas maiores frações molares, há menos ânions disponíveis para interagir via transferência de carga com o SO_2 . Devido ao excesso do gás, há diferentes configurações de espécies em solução e a dispersão Raman é maior em relação às menores frações molares (sistema mais homogêneo).

Para analisar o efeito da temperatura na banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$, estão apresentados na figura 31 os espectros Raman nas radiações 364 e 647 nm, em três temperaturas diferentes.

Figura 31: a) Espectros Raman do BMISCN- SO_2 na radiação a) 364 nm e na radiação b) 647 nm nas temperaturas 294, 220 e 100 K.

Na medida em que a temperatura diminui, foi observado que a largura da banda também diminui, o que é esperado, já que em baixas temperaturas a interação entre ânion e SO_2 é menor devido à maior interação cátion-ânion. No espectro Raman na radiação 647 nm este efeito é mais evidente, pois na

temperatura ambiente a banda está alargada para menor número de onda, indicando as configurações em que o ânion está interagindo fortemente com o SO_2 e na temperatura de 100 K, esta contribuição em intensidade diminui significativamente, indicando que há menor número de ânions disponíveis para interagir com o SO_2 .

4.4.2. Dispersão Raman: BMI-haletos- SO_2 em diferentes radiações

O efeito Raman Ressonante discutido anteriormente, mostra que há uma intensificação bastante significativa do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$, quando a energia da radiação incidente coincide com a energia da transição eletrônica responsável pela cor da solução. Dentre os LI de haletos e pseudo-haleta, o BMICI apresenta menor mudança na coloração quando em contato com SO_2 (amarelo claro), portanto, ele absorve próximo à região do ultravioleta. A figura 32 mostra o espectro Raman do BMICI- SO_2 na fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0.8$, em oito radiações diferentes.

Figura 32: Espectros Raman do BMICI- SO_2 em diferentes radiações na fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0,8$.

Os espectros Raman foram normalizados com base na banda do cátion (padrão interno na comparação entre as intensidades) na região de 1023 cm^{-1} . Foi observado que a intensidade do modo vibracional $\nu_s(\text{SO}_2)$ no espectro Raman, aumenta drasticamente quando a radiação incidente é de 364 nm , energia que coincide com a energia da transição eletrônica de transferência de carga do ânion cloreto para o SO_2 .

A dispersão Raman para os LI formados por haletos possui a mesma tendência que para o BMISCN- SO_2 , com relação à concentração de SO_2 nos LI, ou seja, o efeito é mais evidente quando o LI está supersaturado com SO_2 . A figura 33 apresenta os espectros Raman em oito radiações diferentes dos LI formados por haletos, com máxima fração molar de SO_2 .

Figura 33: Espectros Raman dos sistemas a) BMICI- SO_2 , b) BMIBr- SO_2 e c) BMII- SO_2 em diferentes radiações na fração molar $X_{\text{SO}_2} = 0,8$.

Em condições de máxima fração molar de SO_2 , o efeito de dispersão Raman é maior, isto está associado à maior distribuição de osciladores com diferentes energias de transição. Um dos inúmeros fatores em que a dispersão Raman para o caso do tiocianato ($\Delta\nu = 13\text{ cm}^{-1}$) na presença de SO_2 é maior em relação aos

haletos ($\Delta\nu = 6 \text{ cm}^{-1}$), pode ser devido à maior inhomogeneidade de solvatação, pois o ânion SCN, diferente dos haletos, não é esférico e as possibilidades de configurações das espécies solvatadas são maiores, considerando que o SCN possui dois sítios de interação.

Para os LI formados por cloreto e brometo, o efeito de dispersão só é significativo na radiação do ultravioleta (364 nm), com deslocamento da banda de 4 e 6 cm^{-1} , respectivamente, para menor número de onda em relação à posição da banda na radiação de 1064 nm. Conforme o espectro UV-VIS da figura 23, estes dois LI na presença de SO_2 absorvem próximo à região do ultravioleta. Neste caso, pode-se utilizar o modelo de “excitação seletiva do estado de solvatação”, considerando que as espécies solvatadas presentes no meio, que possuem energia de transição eletrônica similar a 364 nm, são drasticamente intensificadas em relação aos outros estados de solvatação, causando este deslocamento aparente da banda, comparado com os espectros Raman nas demais radiações utilizadas. Provavelmente, se fossem utilizados mais lasers com energias de radiação próximas à região do ultravioleta, seriam esperados deslocamentos graduais para menor número de onda.

O LI BMII quando na presença de SO_2 , apresenta dispersão Raman para menor número de onda na medida em que se aumenta a energia da radiação, porém, no espectro obtido com a maior energia de radiação (364 nm), a banda retorna para maior número de onda, coincidindo com o espectro na radiação de 514 nm. Foi observado conforme o espectro UV-VIS da figura 22, que na série dos haletos, a banda Raman desloca para menor número de onda até o máximo de absorção no UV-VIS, com isto, o modelo da “excitação seletiva do estado de

solvatação” é também mais apropriado para explicar esta dispersão Raman no caso dos haletos.

A inomogeneidade química pode ser utilizada para explicar o caso particular do BMISCN supersaturado com SO_2 , pois em todas as radiações ocorre dispersão Raman para menor número de onda, e no espectro Raman na radiação de 1064 nm aparece uma banda em maior número de onda. Contudo, o modelo da “excitação seletiva do estado de solvatação” é mais adequado considerando que não há formação de espécies químicas diferentes em solução, mas apenas diferentes formas em que as moléculas do soluto interagem com o LI. Portanto, este modelo abrange os sistemas LI- SO_2 utilizados neste estudo.

A dispersão Raman então pode ser entendida como uma variação das intensidades associadas a cada estado de solvatação, em que dependendo da energia de transição eletrônica e da radiação utilizada, algumas espécies terão seu espectro preferencialmente intensificado. Assim, há uma grande distribuição nas intensidades Raman, observadas nos espectros de acordo com a energia de transição eletrônica de cada espécie solvatada.

As posições das bandas referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ são representados em função da energia de excitação na figura 34.

Figura 34: a) Dependência da energia de excitação com a posição da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ nos sistemas LI- SO_2 . b) Correlação linear para BMISCN- SO_2 .

A banda desloca quase linearmente com a energia de excitação para o caso do BMISCN-SO₂. Na figura 34. b), a correlação linear mostra esta dependência da posição da banda com a energia da radiação, com $R_2 = 0.977$. O BMII-SO₂, também possui certa linearidade entre as radiações 647 e 458 nm (15456 a 21834 cm⁻¹). Já para os LI BMICl e BMIBr na presença de SO₂, a dispersão Raman se manifesta apenas na radiação de maior energia, não havendo, portanto, uma correlação linear para estes dois casos.

Este estudo que foi realizado por espectroscopia Raman Ressonante, não seria possível de ser realizado por espectroscopia infravermelho, pois considerando que no IR há um conjunto de radiações incidentes e que para os sistemas LI-SO₂ há uma grande distribuição de osciladores, o espectro infravermelho será sempre uma média de todos os estados de solvatação em que o SO₂ interage com o LI em questão.

5. CONCLUSÕES

A espectroscopia Raman pôde ser utilizada para avaliar o grau de transferência de carga entre diferentes ânions formadores de LI e o SO_2 , o LI BMII, por exemplo, apresentou maior interação de transferência de carga do iodeto para o SO_2 , considerando a análise da posição da banda referente ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$. No entanto, a interação de transferência de carga não é a única responsável pela capacidade de absorção do LI, visto que para o BMITCM, outras interações específicas são responsáveis por esta grande capacidade que ele possui em absorver gás SO_2 .

O significativo alargamento da banda do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ mostrou que o SO_2 encontra-se em diferentes ambientes dentro do líquido. No caso do BMISCN esta largura é um pouco maior em relação aos LI de haletos por conta do ânion SCN possibilitar maior número de configurações possíveis de SO_2 solvatado em LI. Com a análise por cálculo DFT, foi possível inferir que a maior parte das configurações dos estados de solvatação são aquelas na qual o SO_2 está interagindo com o enxofre do ânion SCN.

A análise prévia dos resultados obtidos via espectroscopia Raman ressonante indica que as espécies responsáveis pela cor são aquelas cujo SO_2 interage mais fortemente com o ânion. E com o estudo de dispersão Raman, estas espécies aparecem preferencialmente nos espectros Raman com energias de radiação incidentes que estão em ressonância e em pré-ressonância com a energia de transição eletrônica.

A dispersão Raman pôde ser explicada para os sistemas LI- SO_2 em estudo pelo modelo “excitação seletiva do estado de solvatação”, considerando que o tempo de relaxação dos LI é bastante lento devido à sua estruturação. Assim,

dependendo da energia de excitação Raman, diferentes espécies solvatadas foram caracterizadas. Por outro lado, a inomogeneidade química, foi também utilizada para explicar no caso particular do BMISCN-SO₂, o aparecimento de uma banda em maior número de onda (1144 cm⁻¹), na banda referente ao modo ν_s (SO₂).

Consideração Final

Neste estudo, foi possível perceber que a fase líquida, embora pareça macroscopicamente homogênea, se mostra mais complexa devido ao número de estados de solvatação, o que caracteriza um meio inomogêneo. Estudos experimentais e teóricos mais aprofundados seriam necessários e são de grande interesse com o intuito de se obter maiores detalhes desses estados de solvatação.

REFERÊNCIAS¹

1. Martins CR., Andrade JB. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Quim Nova*. 2002;25(2):259–72.
2. Cui G, Lin W, Ding F, Luo X, He X, Li H, et al. Highly efficient SO₂ capture by phenyl-containing azole-based ionic liquids through multiple-site interactions. *Green Chem*. 2014;16:1211.
3. Kumar A, McGrady GS, Passmore J, Grein F, Decken A. Reversible SO₂ Uptake by Tetraalkylammonium Halides: Energetics and Structural Aspects of Adduct Formation Between SO₂ and Halide Ions. *Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie*. 2012;638(5):744–53.
4. Mirlean N. Níveis e origem da acidificação das chuvas na região de rio grande-RS. *Quim Nova*. 2000;23(5):590–3.
5. Hofmann M, Schleyer PVR. Acid Rain: Ab Initio Investigation of the H₂O.SO₂ Complex and Its Conversion into H₂SO₄. *J Am Chem Soc*. 1994;116:4947–52.
6. Atkins PW, Jones L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 5. Ed. Bookman Editora; 2009.
7. Wu W, Han B, Gao H, Liu Z, Jiang T, Huang J. Desulfurization of Flue Gas: SO₂ Absorption by an Ionic Liquid. *Angew Chem Int*. 2004;43:2415–7.
8. Liu Y, Bisson TM, Yang H, Xu Z. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Process Technol*. Elsevier B.V.; 2010;91:1175–97.
9. Dou B, Pan W, Jin Q, Wang W, Li Y. Prediction of SO₂ removal efficiency for wet Flue Gas Desulfurization. *Energy Convers Manag*. Elsevier Ltd; 2009;50:2547–53.
10. Lancia A, Musmarra D, Pepe F. Uncatalyzed heterogeneous oxidation of calcium bisulfite. *Chem Eng Sci*. 1996;51(16):3889–96.
11. Wang C, Zheng J, Cui G, Luo X, Guo Y, Li H. Highly efficient SO₂ capture through tuning the interaction between anion-functionalized ionic liquids and SO₂. *Chem Commun*. 2013;49:1166–8.
12. Purser GH. The Significance of the Bond Angle in Sulfur Dioxide. *J Chem Educ*. 1989;66(9):710–3.
13. Vogt LH, Katz L, Wiberley SE. The Crystal and Molecular Structure of Ruthenium-Sulfur Dioxide Coordination Compounds. I. Chlorotetraammine(sulfur dioxide)ruthenium(I) Chloride. *Inorg Chem*. 1965;4(8):1157–63.
14. Mingos DMP, Road SP. Sulphur Dioxide Complexes of the Platinum Metals. *Transit Met Chem*. 1978;3:1–15.
15. Li J, Rogachev AY. SO₂ - yet another two-faced ligand. *Phys Chem Chem Phys*. Royal Society of Chemistry; 2014;17:1987–2000.
16. Mingos DMP. A theoretical analysis of ambivalent and ambiphilic Lewis acid / bases with symmetry signatures. *Coord Chem Rev*. Elsevier B.V.; 2015;293-294:2–18.

17. Katsoulis DE, Tausch VS, Pope MT. Interaction of Sulfur Dioxide with Heteropolyanions in Nonpolar Solvents. Evidence for Complex Formation. *Inorg Chem.* 1987;26(1):215–6.
18. Zhu B, Lang Z, Yan L, Su Z. Bonding interactions between sulfur dioxide (SO₂) and mono-ruthenium(II)-substituted Keggin-type polyoxometalates: electronic structures of ruthenium–SO₂ adducts. *Phys Chem Chem Phys.* 2014;16:18017–22.
19. Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.* Seventh Printing; 1956.
20. Sala O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.* Editora Unesp; 2008.
21. Brooker MH, Eysel HH. Transition-Dipole Coupling in the Raman Modes. *J Phys Chem.* 1984;88:6201–6.
22. Kubas J. Chemical Transformations and Disproportionation of Sulfur Dioxide on Transition Metal Complexes. *Acc Chem Res.* 1994;27(7):183–90.
23. Huang J, Riisager A, Fehrmann R. Reversible physical absorption of SO₂ by ionic liquids. *Chem Commun.* 2006;4027–9.
24. Shiflett MB, Yokozeki A. Separation of Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide Using Room-Temperature Ionic Liquid [bmim][MeSO₄]. *Energy Fuels.* 2010;24:1001–8.
25. Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Bin A, Susan H, Watanabe M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids . 2 . Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J Phys Chem B.* 2005;109(13):6103–10.
26. Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Bin A, Susan H. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids . 1 . Variation of Anionic Species. *J Phys Chem B.* 2004;108(42):16593–600.
27. Domńska U, Królikowski M, Slesinska K. Phase equilibria study of the binary systems (ionic liquid + thiophene): Desulphurization process. *J Chem Thermodyn.* 2009;41:1303–11.
28. Marsh KN, Boxall JA, Lichtenthaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures — a review. *Fluid Phase Equilib.* 2004;219:93–8.
29. Suarez PAZ, Consorti CS, de Souza RF, Dupont J. Líquidos iônicos contendo o cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em solução. *Quim Nova.* 2001;24(6):830–7.
30. Wasserscheid P, Keim W. Ionic Liquids-New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angew Chem Int.* 2000;39:3772–89.
31. Seddon KR, Stark A, Torres M. *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing.* American Chemical Society; 2002. 34-49 p.
32. McEwen AB, Ngo HL, Lecompte K, Goldman JL. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *J Electrochem Soc.* 1999;146(5):1687–95.
33. Suarez PAZ, Selbach VM, Dullius JEL, Einloft S, Piatnicki CMS, Azambuja DS, et al.

- Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts. *Electrochim Acta*. 1997;42(16):2533–5.
34. Earle MJ, McCormac PB, Seddon KR. Regioselective alkylation in ionic liquids. *Chem Commun*. 1998;2245–6.
 35. Poole CF, Poole SK. Ionic liquid stationary phases for gas chromatography. *J Sep Sci*. 2011;34:888–900.
 36. Blanchard LA, Hancu D. Green processing using ionic liquids and CO₂. 1999;399(May):28–9.
 37. Sheldon RA, Sheldon R. Green solvents for sustainable organic synthesis : state of the art. 2005;7:267–78.
 38. Earle MJ, Seddon KR. Ionic liquids . Green solvents for the future. 2000;72(7):1391–8.
 39. Anderson JL, Dixon JK, Maginn EJ, Brennecke JF. Measurement of SO₂ Solubility in Ionic Liquids. *J Phys Chem B*. 2006;110(31):15059–62.
 40. Jiang Y, Zhou Z, Jiao Z, Li L, Wu Y, Zhang Z. SO₂ Gas Separation Using Supported Ionic Liquid Membranes. *J Phys Chem B*. 2007;111(19):5058–61.
 41. Siqueira LJA, Ando A, Bazito FFC, Torresi RM. Shielding of Ionic Interactions by Sulfur Dioxide in an Ionic Liquid. *J Phys Chem B*. 2008;112(20):6430–5.
 42. Ando A, Siqueira LJA, Bazito FC, Torresi RM, Santos PS. The Sulfur Dioxide - 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide Interaction : Drastic Changes in Structural and Physical Properties. *J Phys Chem B*. 2007;111(30):8717–9.
 43. Ren S, Hou Y, Wu W, Liu Q, Xiao Y, Chen X. Properties of Ionic Liquids Absorbing SO₂ and the Mechanism of the Absorption. *J Phys Chem B*. 2010;114:2175–9.
 44. Cui G, Huang Y, Zhang R, Wang J. Highly efficient and reversible SO₂ capture by halogenated carboxylate ionic liquids. *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*; 2015;5:60975–82.
 45. Cui G, Zheng J, Luo X, Lin W, Ding F, Li H, et al. Tuning Anion-Functionalized Ionic Liquids for Improved SO₂ Capture. *Angew Chem Int*. 2013;52:10620–4.
 46. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A*. 6. Ed. WILEY; 2009. 419 p.
 47. Sala O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora Unesp; 2008. 276 p.
 48. Millen RP, Lúcia D, Faria A De, Temperini MLA, Fundamental DDQ, Química I De, et al. Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. *Quim Nova*. 2005;28(2):289–95.
 49. Schaffer HE, Chance RR, Silbey RJ, Knoll K, Schrock RR, Schaffer HE. Conjugation length dependence of Raman scattering in a series of linear polyenes : Implications for polyacetylene. *J Chem Phys*. 1991;94(6):4160–70.
 50. Heller C, Leising G, Godon C, Lefrant S, Fischer W, Stelzer F. Raman excitation profiles of conjugated segments in solution. *Phys Rev B*. 1995;51(13):8107–14.

51. Rao AM, Richter E, Bandow S, Chase B, Eklund PC, Williams KA, et al. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. *Science*. 1997;275:187–92.
52. Fujisawa T, Fukuda M, Terazima M, Kimura Y. Raman Spectroscopic Study on Solvation of Diphenylcyclopropanone and Phenol Blue in Room Temperature Ionic Liquids. *J Phys Chem A*. 2006;110(18):6164–72.
53. Yamaguchi T, Kimura Y, Hirota N. The excitation energy dependence of the Raman–Stokes shift: The resonance Raman spectra of phenol blue in methanol. *J Chem Phys*. 1997;107(11):4436–8.
54. Yamaguchi T, Kimura Y, Hirota N. Solvation state selective excitation in resonance Raman spectroscopy. I. Experimental study on the C=N and the C=O stretching modes of phenol blue. *J Chem Phys*. 1998;109(20):9075–83.
55. Yamaguchi T, Kimura Y, Hirota N, Yamaguchi T, Kimura Y, Hirota N. Solvation state selective excitation in resonance Raman spectroscopy . II . Theoretical calculation. *J Chem Phys*. 1998;109(20):9083–95.
56. Anderson A, Sxvoie R. Raman spectrum of crystalline and liquid SO₂. *Can J Chem*. 1965;43:2271–8.
57. Hollas JM. *High Resolution Spectroscopy*. London: Butterworths; 1982. 518 p.

¹ De acordo com o estilo Vancouver.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Jaciara Bär
Nova Santa Rosa – PR, 21 de outubro de 1991.

EDUCAÇÃO

Escola Municipal Willy Barth - Planalto do Oeste - Nova Santa Rosa - PR
Ensino Fundamental. Período 1998-2001.

Escola Estadual de Planalto, Planalto do Oeste - Nova Santa Rosa - PR
Ensino Fundamental. Período 2002-2005.

Colégio Estadual Marechal Gaspar Dutra, Nova Santa Rosa-PR
Ensino Médio. Período 2006-2008.

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2009-2013.
Química (Licenciatura)

OCUPAÇÃO

Bolsista do Programa de Educação Tutorial (PET) - CAPES/Proex
Tutor: Prof. Dr. José Dilson Silva de Oliveira (período 2010-2012)
Tutora: Profa. Dr. Olga Maria Ritter (2013)
Universidade Estadual do Oeste do Paraná
01/2010 – 01/2013

Bolsista de Mestrado, CNPq,
Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando
Universidade de São Paulo
03/2014 - 02/2016

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Resumos em congressos

1. **BÄR, J.**; ANDO, R. A. Dispersão Raman no estudo da solvatação do SO₂ em líquidos iônicos. IV EnBraER – Encontro Brasileiro de espectroscopia Raman, 2015, Juiz de Fora – MG.

2. MÜNCHEN, A. A. ; MARCINIAK, A. ; REGAZZO, A. G. ; VARELA, E. M. ; **BÄR, J.** ; GALL, M. ; PIETROBOM, M. ; SENES, C. E. R. ; CELANTE, G. ; WUST, K. ; BEARZI, J. R. ; FOGAÇA, F. ; OLIVEIRA, J. D. S. . EXTENSÃO NA UNIVERSIDADE: PROGRAMA DE ACOMPANHAMENTO TUTORIAL DE ESTUDANTES DE ESCOLA PÚBLICA - PATEEP. In: XII SEU - SEMINÁRIO DE EXTENSÃO DA UNIOESTE, 2012, Cascavel - PR. Anais do XII SEU, 2012.
3. BEBER, S. C. ; KUNZLER, K. R. ; ZORZO, A. L. ; DANTAS, B. P. ; **BÄR, J.** ; ARAUJO, L. ; FERNANDES, R. . A utilização de mapas conceituais no ensino de Química. In: XIX SBQSul - Encontro de Química da região sul, 2012, Tubarão - SC. anais da XIX SBQSul, 2012.
4. BEBER, S. C. ; KUNZLER, K. R. ; **BÄR, J.** ; ZORZO, A. L. ; DANTAS, B. P. ; ARAUJO, L. ; FERNANDES, R. . Construindo mapas conceituais para avaliar conhecimentos. In: XIX SBQSul - Encontro de Química da região sul, 2012, Tubarão - SC. anais da XIX SBQSul, 2012.
5. **BÄR, J.** ; BEBER, S. C. . Abordagem ambiental no estudo da cinética química. In: XIX SBQSul - Encontro de Química da região sul, 2012, Tubarão - SC. anais da XIX SBQSul, 2012.
6. BARICCATTI, R. A. ; **BÄR, J.** . Estudo fotodegradativo da atrazina na presença de ciclodextrina. In: XIX SBQSul - Encontro de Química da região sul, 2012, Tubarão - SC. anais da XIX SBQSul, 2012.
7. WÄCHTER, N. ; BESSEGATO, G. G. ; **BÄR, J.** ; SANTOS, V. P. . Comparação das Cinéticas de Degradação Eletroquímica, Fotoquímica e Fotoeletroquímica do Herbicida Bentazona sobre C-TiO₂. In: 34 Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. CD 34 Reunião Anual da SBQ, 2011. v. único.
8. BISSANI, B. ; MÜNCHEN, A. A. ; REGAZZO, A. G. ; MARCINIAK, A. ; VARELA, E. M. ; FOGAÇA, F. ; ZIMMER, G. ; WUST, K. ; **BÄR, J.** ; BEARZI, J. R. ; LAYTER, M. B. ; SANTOS, S. B. ; OLIVEIRA, J. D. S. . A INTERDISCIPLINARIDADE NA ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS. In: VI JoParPET - Jornada Paranaense dos Grupos PET, 2011, Curitiba - PR. anais da VI Jornada Paranaense PET, 2011.
9. ROOS, A. A. ; **BÄR, J.** ; MACETTO, S. C. . MONITORIA: UMA ATIVIDADE DE ENSINO E COOPERAÇÃO. In: V Jornada Paranaense dos Grupos PET, 2010, Toledo -PR. anais V JoParPET, 2010.
10. ROOS, A. A. ; BISSANI, B. ; SANTOS, D. P. ; ZIMMER, G. ; **BÄR, J.** ; WUST, K. ; VARELA, E. M. ; MACETTO, S. C. ; SANTOS, S. B. ; MÜNCHEN, A. A. ; IHABUINSKI, R. A. ; MARCINIAK, A. ; FOGAÇA, F. ; BEARZI, J. R. ; OLIVEIRA, J. D. S. . PETq-UNIOESTE: O PROGRAMA DE EDUCAÇÃO TUTORIAL E A AÇÃO PARA A CIDADANIA. In: XIII SulPET - Encontro dos grupos PET da região sul, 2010, Porto Alegre - RS. anais do XIII SulPET, 2010.