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

LUIZ FERNANDO LEPRE

**Soluções de aminas em líquidos iônicos para
captura de CO₂: Espectroscopia vibracional e
cálculos DFT**

Versão corrigida da dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
23/09/2013

LUIZ FERNANDO LEPRE

**Soluções de aminas em líquidos iônicos para
captura de CO₂: Espectroscopia vibracional e
cálculos DFT**

*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

2013

Ficha Catalográfica

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

L599s Lepre, Luiz Fernando
Soluções de aminas em líquidos iônicos para captura de CO₂:
espectroscopia vibracional e cálculos DFT / Luiz Fernando
Lepre. -- São Paulo, 2013.
102p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Ando, Rômulo Augusto

1. Espectroscopia vibracional 2. Líquido iônico: Química verde I. T.
II. Ando, Rômulo Augusto, orientador.

543.0858 CDD

Dedicatória

A meus pais, Nelcir Antônio Lepre e
Vitalina Helena Rosa Lepre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando, por toda paciência e atenção durante a orientação, pelos ensinamentos científicos, pessoais e pela amizade.

À contribuição direta ou indireta de cada um dos professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), Prof. Dr. Oswaldo Sala, Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos, Prof. Dr. Mauro C. C. Ribeiro, Profa. Dra. Márcia L. A. Temperini, Prof. Dr. Yoshio Kawano, Profa. Dra. Dalva L. A. Faria e Profa. Dra. Paola Corio. Ao Paulinho, Dona Elzita, Marcelo, Nivaldo e Lupita, pela ajuda técnica e por manterem a limpeza do LEM. Aos amigos e colegas de laboratório Diego Santos, Tércio Paulo, Michele Souza, Daniel Rodrigues, Fabiana Inoue, Leandro de Lima, Alejandra Fazio, Natália Monezi, Claudio Silva, Jennifer Rozendo, Klester Souza, Claudio Souza, Thiago Puglieri, Nathália Bernardino, Luiz Felipe Faria, Isabela dos Santos, Marcelo Nobrega e Tatiana Penna, agradeço o apoio e o bom convívio.

À minha família, minha mãe Vitalina, meu pai Nelcir, meu irmão André, minha cunhada Sibele, minha irmã Marina e minha sobrinha Sarah, por todo o suporte e atenção que me destinam. À minha tia Lina Maria Rosa Luiz (tia Nina) e meu tio Maurílio Luiz, por todo o incentivo, carinho e amizade. A meus primos Renata, Marcos, Ana Cláudia e André Serra, por todo suporte e carinho nesses anos. Ao companheirismo, amizade e paciência dos amigos e amigas que estiveram ao meu lado, em especial Natalia Monezi e Isabela Sodré, Rafael Borsanelli, Emerson Marques, Max e Fran Medeiros, Gabriela Santos, Banny Longuini, Josi Pereira, Gabriel Tozzi e a querida Monica Javara Sales.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado e à FAPESP pelo projeto temático do laboratório, agradeço o apoio financeiro. Ao apoio dos funcionários da secretaria de pós-graduação e do departamento financeiro do IQ-USP.

RESUMO

Lepre, L. F. **Soluções de aminas em líquidos iônicos para captura de CO₂: Espectroscopia vibracional e cálculos DFT.** 2013. 102p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A substituição da água por líquidos iônicos (LI) oferece uma alternativa promissora para o desenvolvimento de processos de separação de gases, principalmente devido à significativa demanda energética em processos convencionais que utilizam soluções aquosas de aminas. Esta proposta apresenta-se interessante por aliar as propriedades dos LI à reatividade de aminas perante o CO₂. A físico-química que governa as interações entre os íons dos líquidos iônicos é bastante diversa das encontradas em solventes moleculares, sendo que ainda permanecem muitas questões fundamentais acerca destes materiais. A melhor compreensão das interações estabelecidas entre aminas e LI, e dos produtos formados após a reação com CO₂, pode contribuir para o desenvolvimento de processos mais eficazes que permitam a substituição da água nos processos convencionais. O presente trabalho teve como objetivo investigar soluções das aminas primárias propilamina (PA), 2-metoxietilamina (MOEN) e monoetanolamina (MEA) em líquidos iônicos imidazólicos com diferentes ânions: 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (BMIBF₄), hexafluorofosfato (BMIPF₆), bis-(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI) e dicianamida (BMIN(CN)₂). Para tal, foram utilizadas as espectroscopias Raman e infravermelho (IR), cujos resultados foram suportados por cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Os resultados mostram que o modo de estiramento assimétrico do grupo NH₂ das aminas, $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, é o mais adequado para se inferir sobre o grau de agregação das aminas em solventes orgânicos e em LI. No caso das reações das aminas com CO₂ nos diferentes LI, o comportamento foi similar à reação com as aminas puras, ou seja, na PA houve cristalização, na MOEN, a formação de um líquido miscível com os LI, e na MEA, a formação de um gel com a subsequente separação de fases. Em particular, no caso da reação entre MEA e CO₂ em LI, além da separação de fases, foi observada a diferente solubilidade dos produtos de reação dependendo do LI em questão. Em contraste ao processo convencional que utiliza soluções aquosas de aminas para a captura do CO₂, acredita-se que a separação de fases observada em LI seja uma vantagem a ser explorada, já que permitiria um menor gasto energético na recuperação da amina absorvedora, além da recuperação do solvente não volátil.

Palavras-chave: propilamina, 2-metoxietilamina, monoetanolamina, carbamato, ligação de hidrogênio, separação de fase, imidazólio.

ABSTRACT

Lepre, L. F. **Solutions of amines in ionic liquids for CO₂ capture: Vibrational spectroscopy and DFT calculations.** 2013. 102p. Master's Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The replacement of water by ionic liquids (IL) offers a promising alternative for the development of gas separation processes, mainly due to the significant energy demand in conventional processes using aqueous solutions of amines. This proposal is exciting because it combines the properties of IL with the reactivity of amines towards CO₂. The physical-chemistry that governs the interactions between the ionic liquids ions is quite different from those found in molecular solvents, and many fundamental questions still remain about these materials. A better understanding of the interactions between amines and IL, and the products formed after the reaction with CO₂, may contribute to the development of more efficient processes to enable the replacement of water in conventional processes. This study aimed to investigate solutions of the primary amines propylamine (PA), 2-methoxyethylamine (MOEN) and monoethanolamine (MEA) in imidazolium ionic liquids with different anions: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIBF₄), hexafluorophosphate (BMIPF₆), bis (trifluoromethylsulfonyl)imide (BMITFSI) and dicyanamide (BMIN(CN)₂). For these purposes, the Raman and infrared (IR) spectroscopies were used, whose results were supported by calculations based on density functional theory (DFT). The results show that the asymmetric stretching mode of the amines group NH₂, $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, are the most suitable for inferring the degree of aggregation of amines in organic solvents and IL. In the case of reactions of amines with CO₂ in different IL, the behavior was similar to the reactions with neat amines, that is, it was observed crystallization with PA, the formation of a liquid miscible with IL in MOEN, and the formation of a gel-like product with subsequent phase separation in MEA. In particular, the case of the reaction between MEA and CO₂ in IL, in addition to the phase separation, it was observed the different solubility of the reaction products depending on the IL concerned. In contrast to the conventional process using aqueous solutions of amines for the capture of CO₂, it is believed that the phase separation observed in IL is an advantage to be exploited, since they allow lower energy consumption in the recovery of the amine absorber, besides the recovery of the non-volatile solvent.

Keywords: propylamine, 2-methoxyethylamine, monoethanolamine, carbamate, hydrogen bond, phase separation, imidazolium.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Materiais

Sigla	Descrição
POH	1-propanol
PA	Propilamina
MOEN	2-metoxietilamina
MEA	Monoetanolamina
LI	Líquidos Iônicos
MeCN	Acetonitrila
BMIBF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMIPF ₆	hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMITFSI	bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio
BMIN(CN) ₂	dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio
BMI	1-butil-3-metilimidazólio
BMMI	1-butil-2,3-dimetilimidazólio
BF ₄	tetrafluoroborato
PF ₆	hexafluorofosfato
TFSI	bis(trifluorometilsulfonil)imida
N(CN) ₂	dicianamida

Modos Vibracionais*

Sigla	Descrição
ν_s	Estiramento simétrico
ν_{as}	Estiramento assimétrico
δ	Bending ou Scissoring
δ_u	Umbrella
ω	Wagging
ρ	Rocking
τ	Twisting

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no

Apêndice I.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. Absorção de CO ₂ por líquidos iônicos	17
1.1.1. Absorção física	17
1.1.2. Absorção química	20
1.1.3. Soluções de aminas em líquidos iônicos	22
1.2. Espectroscopia vibracional	23
1.2.1. Espectroscopia Infravermelho (IR)	24
1.2.2. Espectroscopia Raman	25
2. OBJETIVOS	27
2.1. Objetivo geral	27
2.2. Objetivos específicos	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Equipamentos	28
3.2. Reagentes	28
3.3. Preparação das amostras	30
3.4. Detalhes computacionais	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Aminas puras	32
4.1.1. POH	34
4.1.2. PA	36
4.1.3. MOEN	40
4.1.4. MEA	42
4.2. Interações entre aminas e líquidos iônicos	46
4.2.1. Aminas em acetonitrila	46
4.2.1.1. PA em MeCN	46
4.2.1.2. MOEN em MeCN	47
4.2.1.3. MEA em MeCN	49
4.2.2. Aminas em líquidos iônicos	51
4.2.2.1. PA em LI	52
4.2.2.2. MOEN em LI	55
4.2.2.3. MEA em LI	56
4.3. Captura de CO ₂ por aminas em líquidos iônicos	60
4.3.1. Produtos de reação entre aminas e CO ₂	60
4.3.1.1. Reação da PA com HCl e CO ₂	60
4.3.1.2. Reação da MOEN com HCl e CO ₂	65
4.3.1.3. Reação da MEA com HCl e CO ₂	69
4.3.2. Captura de CO ₂ por aminas em BMITFSI	74
4.3.2.1. PA em BMITFSI	74
4.3.2.2. MOEN em BMITFSI	78

4.3.2.3. MEA em BMITFSI	81
4.3.3. Captura de CO ₂ por MEA em líquidos iônicos	86
4.3.3.1. MEA em BMIPF ₆	87
4.3.3.2. MEA em BMIBF ₄	89
4.3.3.3. MEA em BMIN(CN) ₂	92
5. CONCLUSÕES	94
6. REFERÊNCIAS	96
APÊNDICE I	101
SÚMULA CURRICULAR	102

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios atuais consiste em reduzir as emissões de gases poluentes na atmosfera na tentativa de obter maior controle sobre o fenômeno de aquecimento global. O aumento da temperatura terrestre pode ser atribuído a concentrações não naturais na atmosfera de gases como CH_4 , N_2O , SF_6 , SO_2 , CO_2 ou clorofluorcarbonetos (CFC). ^[1] Dentre estes, os gases ácidos, provenientes tanto de fontes naturais (vulcões, por exemplo) quanto de fontes antropogênicas (basicamente da queima de combustíveis fósseis) são os mais nocivos ao ambiente. Além da contribuição para o aquecimento global, tais gases causam prejuízos severos, como em ecossistemas aquáticos (corais, por exemplo) e, conseqüentemente, em toda a cadeia alimentar. ^[2] Os gases SO_2 , NO_x e CO_2 são bastante estudados por estarem associados a desequilíbrios no valor de pH de corpos d'água, chuva ácida, ^[3] corrosão de equipamentos, de patrimônios históricos e culturais, e por provocar danos à saúde pública. ^[3-5] O trabalho recente de Granger, P. e Parvulescu, V. I. ^[4] discute detalhadamente os desafios e avanços na busca por reduzir emissões por meio de catalizadores mais eficazes. ^[4]

Apesar de inúmeros esforços para reduzir as emissões de gases poluentes, a previsão para as emissões é de crescimento em decorrência do desenvolvimento econômico, industrial e do crescimento demográfico, principalmente no caso de nações em desenvolvimento. ^[6] A maior contribuição antropogênica para tais emissões é proveniente de processos destinados à obtenção de energia, como processos de combustão de carvão, óleos e gás natural. ^[1, 7-9] O uso de combustíveis fósseis continua sendo a principal fonte energética, e hoje responde por 86% da demanda energética mundial, pois tecnologias alternativas para se obter

energia não satisfazem, a curto prazo, a demanda energética atual. ^[1, 9-12] Neste cenário, como a responsabilidade energética para a manutenção do sistema econômico recai sobre os processos de combustão, ^[9, 12] a emissão de exorbitantes quantidades de dióxido de carbono (CO_2) é considerada a maior contribuição antropogênica para o aquecimento global.

A atenção destinada ao CO_2 se deve, além da quantidade elevada, ^[1, 13-14] à importância do ciclo do carbono, cujo equilíbrio é perturbado pelas emissões, ^[7, 15] e à capacidade do CO_2 agir como um retentor de calor, o que reflete a uma contribuição do CO_2 para o efeito estufa de 77%. ^[1, 10-12] Com intuito de evitar consequências ambientais mais drásticas, muitos países desenvolvidos e em desenvolvimento estabeleceram políticas rigorosas a serem empregadas ao longo das próximas décadas para reduzir a concentração atmosférica de CO_2 . Portanto, investimentos significativos em diversas áreas do conhecimento, como no desenvolvimento de métodos e processos de captura e armazenamento do gás, vêm sendo conduzidos no intuito de reduzir as emissões. Ademais, as metodologias de captura de CO_2 tem papel fundamental na separação de gases em diversos processos industriais. A separação do CO_2 de misturas gasosas é de interesse de grandes corporações, principalmente as relacionadas ao setor energético. Como os combustíveis fósseis ainda são a principal fonte energética da maioria dos países, processos de separação de CO_2 são empregados tanto antes quanto após a combustão, caracterizando os chamados processos de pré-combustão e pós-combustão, respectivamente. ^[6] Um exemplo comercial de processo de pré-combustão consiste na separação do CO_2 do gás natural para purificação do metano (CH_4), procedimento que agrega valor ao gás natural por aumentar o rendimento energético durante a queima do CH_4 . Um segundo exemplo consiste na separação

do CO₂ do hidrogênio molecular (H₂) de um combustível constituído por uma mistura de gases, conhecido como Syngas (gás de síntese), o qual é tradicionalmente obtido pela combustão incompleta de uma fonte de carbono. ^[16-20] A separação do CO₂ desloca o equilíbrio da reação no sentido de produção de H₂, além de aumentar o rendimento da combustão do Syngas. ^[19-20] No caso da pós-combustão, o intuito de separar o CO₂ está basicamente relacionado à questão ambiental, ou seja, para evitar a emissão de quantidades excessivas de CO₂ na atmosfera.

Para separar o CO₂ de misturas de gases, diferentes procedimentos tecnológicos foram desenvolvidos para satisfazer a necessidade particular de cada processo. A Figura 1, adaptada dos trabalhos de Olah, G. A. *et al.*^[7], e de Rao, A. B. *et al.*^[21], apresenta algumas tecnologias disponíveis de separação e captura de CO₂.

Figura 1. Tecnologias desenvolvidas para separação e captura de CO₂. *Figura adaptada de ^[7, 21]. Para maiores detalhes de processos de captura de CO₂, são sugeridos os trabalhos ^[1, 6-7, 12, 21].

Verifica-se que diferentes fenômenos (físicos ou químicos) podem ser empregados para separar o CO_2 de uma mistura de gases, principalmente utilizando processos de absorção, separação por membranas ou adsorção. Estes processos estão baseados, respectivamente, na inserção do gás em outra fase (sólida ou líquida), filtração e por aderência de matéria na superfície de um sólido. A separação do CO_2 por meio da reação com uma espécie alcalina se destaca dos demais processos por sua relativa simplicidade e baixo custo. As tecnologias de absorção química estão entre as mais empregadas em processos industriais, em especial as que utilizam como agente absorvedor a monoetanolamina, MEA (2-aminoetanol). ^[9]

^[22] A utilização de soluções aquosas de aminas consiste na tecnologia encontrada na maioria dos processos de purificação do gás natural (CH_4) nos Estados Unidos, ^[11] e é empregada tanto em processos de pré-combustão (purificação do gás hidrogênio e do gás natural), quanto em processos de pós-combustão. ^[23] O processo consiste em uma solução aquosa de amina numa concentração de 30% em massa, gerando como produtos de reação as espécies iônicas carbamato e amina protonada. ^[9] A Figura 2 mostra a reação entre MEA e CO_2 formando os produtos carbamato (MEA-CO_2^-) e amina protonada (MEA-H^+), cujo mecanismo proposto ocorre em duas etapas quando em solução aquosa. ^[24] Na primeira etapa do mecanismo é formada uma espécie zwitteriônica intermediária, enquanto na segunda etapa ocorre abstração de um próton deste intermediário por uma reação ácido-base (Figura 2).

^[24] A boa correlação de resultados teóricos com dados experimentais suporta a proposta do mecanismo zwitteriônico em meio aquoso. ^[24]

Reação **Mecanismo**

Figura 2. Reação e o respectivo mecanismo proposto entre monoetanolamina (MEA) e CO₂, formando carbamato de MEA (MEA-CO₂⁻) e MEA protonada (MEA-H⁺) como produtos de reação. ^[24]

O processo que utiliza soluções aquosas de aminas apresenta diversas vantagens, como o valor relativamente baixo da amina, a possibilidade de regenerar a solução absorvedora (aumento da temperatura e/ou diminuição da pressão), cinética ($k = 13,60 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 40°C ^[25]), termodinâmica (ΔH° de até -84 kJ mol⁻¹ ^[26]) e capacidade de absorção favoráveis. Por exemplo, o trabalho de Xie, H. *et al* ^[24] demonstra que cerca de 90% do CO₂ contido num efluente gasoso de combustão pode ser capturado pelo processo utilizando MEA. ^[24]

Apesar dos critérios favoráveis, algumas questões econômicas e ambientais não podem ser desconsideradas. Além das desvantagens relacionadas às propriedades inerentes de aminas, como elevada volatilidade, ser corrosiva, tóxica e inflamável, a maior desvantagem do processo de MEA aquosa consiste no elevado custo energético para recuperação da solução absorvedora. Dados da literatura estimam que, numa estação termoelétrica, 30% da energia produzida destinam-se à recuperação da solução absorvedora de CO₂. O custo associado ao processo de recuperação da solução de aminas por aquecimento se justifica pela elevada capacidade calorífica da água ($4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$), o que diminui, assim, o rendimento da produção de energia. Além disso, a presença de água na solução absorvedora pode contaminar os gases em processos de pré-combustão, como na purificação de CH₄, por exemplo. A presença de água no combustível pode diminuir o rendimento energético da combustão, mais uma vez, por sua elevada capacidade calorífica.

Apesar da eficiência e do número de informações encontradas para a tecnologia da amina aquosa, há inúmeros desafios relacionados a seu emprego para captura de CO₂. Esta tecnologia é vastamente utilizada, entretanto, o fato de a maioria das aminas serem voláteis, corrosivas, tóxicas e inflamáveis, dificulta sua aplicação em larga escala. A busca por novas estratégias para substituir o processo de amina aquosa tem sido objeto de intensa pesquisa nos últimos anos. Recentemente, dentre as novas propostas, as mais promissoras consistem em empregar líquidos iônicos (LI) em processos de separação de gases. ^[9]

Os chamados líquidos iônicos (LI) são substâncias totalmente compostas por íons e que apresentam ponto de fusão até 100°C. ^[27-29] LI são formados por íons volumosos, orgânicos ou inorgânicos, os quais geralmente apresentam elevada

deslocalização eletrônica, baixa densidade de carga e assimetria. O Esquema 1 ilustra alguns dos cátions e ânions formadores de líquidos iônicos.

Esquema 1. Estrutura de alguns cátions e ânions formadores de líquidos iônicos.

As características mencionadas proporcionam baixos valores de energia reticular quando comparados a outros sais, conferindo aos LI baixo ponto de fusão. [29-30] Além disso, os LI são termicamente estáveis e possuem ampla janela eletroquímica, sendo assim possível seu emprego em diversos processos industriais, como por exemplo, em processos energéticos, como eletrólitos de baterias de íons Li, [29, 31] processos de separação de gases, [8] e meio para condições severas de reação. [28] Outra propriedade interessante dos LI é a baixa volatilidade dos líquidos, sendo que a pressão de vapor desses materiais pode ser desprezada em condições de temperatura e pressão ambientes. A razão dessa propriedade se justifica pelas interações de Coulomb entre os íons que constituem o LI. Entretanto, é importante mencionar que há estudos que mostraram que os LI são possíveis de serem destilados, porém em condições de elevada temperatura e baixa pressão. [32]

Trabalhos que investigam a estrutura de LI por dinâmica molecular mostram que dependendo dos íons, os LI são formados, em maior ou menor grau, por microdomínios que apresentam diferentes polaridades. [33-34] Por exemplo, no

trabalho de Pádua, A. A. H. *et al* foi mostrado que as interações de Coulomb entre os íons seria responsável por um domínio polar, enquanto que as interações de dispersão entre cadeias apolares dos íons seriam responsáveis pelo domínio apolar. [30, 33] A segregação entre dois domínios (polar e apolar) foi comparada à separação existente entre dois solventes de diferentes polaridades, a qual ocorre por razões energéticas. [30, 33] A presença de ambos os domínios polares e apolares em alguns LI surgiu como uma promissora propriedade a ser explorada devido à capacidade de solubilizar solutos polares e apolares no mesmo meio. [30] Além disso, a presença de microdomínios na estrutura do líquido confere aos LI a capacidade de formar vidro, devido à frustração da organização das espécies iônicas na transição da fase líquida para a sólida. [28, 35-36] A presença de microdomínios em LI garante uma estrutura líquida tridimensional complexa, a qual apresenta regiões não ocupadas, ou volumes livres. [37] Trabalhos da literatura afirmam que o volume livre de líquidos iônicos é invariável devido a interações coulombicas de longo alcance, e a grandeza deste volume é dependente de ambos os íons, uma vez que a organização das cargas depende de suas estruturas. [37-39]

Além das características mencionadas até aqui sobre os LI, é importante mencionar que estes materiais são considerados solventes versáteis, devido à enorme possibilidade de combinações entre diferentes cátions e ânions. Isto possibilita a síntese de um LI que apresente propriedades específicas para, por exemplo, aperfeiçoar um determinado processo. Portanto, os LI possuem propriedades físico-químicas manipuláveis, uma vez que apenas a mudança de um cátion ou ânion pode conferir propriedades bastante distintas. Como exemplo, a substituição do ânion no LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIPF₆) por bis(triflorometilsulfonil)imida (TFSI) altera a viscosidade do líquido de 375,9 para

59,8 mPa s. ^[40] A utilização de LI como solvente se mostrou vantajosa para várias reações tradicionais, como apresentado no trabalho de Earle, M. J. e Seddon K. R., ^[41] no qual os autores revisaram que LI podem aumentar tanto a seletividade endo/exo quanto a velocidade de reações de Diels-Alder em relação a solventes moleculares.

1.1. Absorção de CO₂ por Líquidos Iônicos

No contexto de captura de CO₂, os LI entraram em evidência por algumas de suas propriedades, como alta estabilidade, pressão de vapor negligenciável ^[9, 42], capacidade calorífica inferior à da água, ^[43-46] e propriedades catalíticas. ^[47-48] Atualmente, existem três principais abordagens exploradas na literatura utilizando LI no contexto de separação e captura de gases, sendo elas a absorção física, absorção química ou utilizar LI como solvente. ^[9, 43, 49-50]

1.1.1. Absorção Física

A utilização de LI para absorver o CO₂ mostrou-se bastante promissora, principalmente após a publicação de dois trabalhos no fim da década de 90, de autoria de Brennecke, J. F. *et al*, em que o primeiro mostra a capacidade do LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIPF₆) em dissolver o CO₂, ^[51] e o segundo apresenta a seletividade do LI bis(triflorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilpiridínio (HMPYTFSI) na absorção de CO₂ perante os gases CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, e N₂. ^[9, 49] A Figura 3 apresenta os resultados obtidos pelo grupo de Brennecke, J. F. *et al*. ^[9, 49]

Figura 3. Solubilidade dos gases CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂ e N₂ no líquido iônico HMPYTFSI (estrutura ao lado).^[9] *Figura adaptada do trabalho de Brennecke, J. F. *et al.*^[9]

A Figura 3 mostra que o aumento da pressão aumenta a solubilidade dos gases no HMPYTFSI, e que em maiores valores de pressão, a seletividade do CO₂ em relação aos demais gases também aumenta. A maior afinidade por CO₂, em relação aos demais gases, foi atribuída à interação do gás com o ânion do LI ^[49, 52], entretanto, estudos de dinâmica molecular atribuem a absorção do CO₂ pela presença de volumes livres na estrutura do LI. ^[37] Essas observações abriram espaço para várias discussões na tentativa de se compreender os fatores que determinam a solubilidade do CO₂ em LI, e as interações existentes entre LI e CO₂. Para tanto, foi estudada a influência exercida no valor da constante de Henry pelos momentos de dipolo e de quadrupolo dos gases (solutos), ^[52] o volume livre na estrutura do líquido, ^[37, 49, 53-54] a contribuição do tamanho da cadeia de hidrocarbonetos do cátion imidazólio, ^[39, 55] a presença de contaminantes no LI, ^[55], a quantidade de água presente no LI, ^[56] etc. Apesar de não se ter encontrado uma

justificativa razoável para os dados obtidos, ^[52] o consenso estabelecido até então foi de que a capacidade absorvedora de CO₂ depende, em maior escala, do ânion, sendo que ânions fluorados apresentam maior desempenho que os não fluorados. ^[39, 52, 55] Foi observado que o cátion desempenha um papel secundário na capacidade absorvedora de CO₂. ^[39]

No trabalho de Huang, X. *et al*, ^[37] foi mostrado que o volume livre na estrutura dos LI são os responsáveis pela absorção do CO₂, e não devido a uma interação específica com o ânion, como afirmado por Cadena C., *et al*. ^[39] Neste trabalho, Huang mostra que a estrutura do LI BMIPF₆ não é alterada após a absorção do CO₂, e que, além disso, a acomodação de moléculas de CO₂ nos volumes livres do líquido ocorre devido a pequenos arranjos angulares sofridos pelos ânions. ^[37] Esta observação está de acordo com o trabalho realizado por Brennecke *et al*, ^[39, 49, 52] os quais atribuem a maior capacidade absorvedora de CO₂ ao ânion. No estudo de Anthony J. L. *et al*, ^[52] por exemplo, foi observado que LI constituídos pelo ânion TFSI (bis(trifluorometilsulfonil)imida) possuem maior capacidade de absorver CO₂ que LI formados por BF₄ ou PF₆, o que está de acordo com as conclusões de Huang, uma vez que o TFSI possui maior flexibilidade para adquirir uma configuração capaz de acomodar moléculas de CO₂ na estrutura do líquido.

A absorção física do CO₂ em LI apresenta como maior vantagem a facilidade de se recuperar o LI após a absorção do gás. O aumento da temperatura e diminuição da pressão remove o CO₂ do LI, pois, como a interação não envolve a formação de uma ligação química, a energia para separar o CO₂ do líquido não é grande, e o mesmo é removido por evaporação. ^[9] Apesar dessa vantagem, a capacidade de absorção do gás é baixa, apresentando assim uma limitação do uso

de LI como meio absorvedor em processos cujo fluxo e volume são elevados. Uma proposta para contornar essa dificuldade consiste em absorver o CO₂ em alta pressão, condição que, dependendo do processo em questão acarretaria em consumo de energia para compressão do gás no LI. ^[8, 57] Neste cenário, surgiram os líquidos iônicos funcionalizados (TSIL, do inglês *Task Specific Ionic Liquids*), os quais apresentam maior capacidade absorvedora de CO₂ devido à presença de grupos reativos em sua estrutura, como grupos amino e grupos éter. ^[8, 58-60]

1.1.2. Absorção Química

A tentativa de aumentar a capacidade de absorção do CO₂ por líquidos iônicos incentivou diversos grupos de pesquisa a proporem a inserção de grupos reativos ao CO₂ na estrutura de cátions ou de ânions. LI contendo grupos fluorados, ^[61] aminoácidos, ^[62-63] éter ^[64] e amino ^[59] foram propostos e avaliados, os quais apresentaram capacidade de absorção mais elevada em relação a LI não funcionalizados. ^[59-62, 64] Em relação à funcionalização com grupos amino, observou-se que ao ligar um grupo NH₂ ao cátion do LI, obteve-se estequiometria de reação de 1:2 (CO₂:LI), ^[59] enquanto ao funcionalizar o ânion foi observada estequiometria de 1:1. ^[60]

Entretanto, apesar da elevada capacidade de absorção, a inserção de grupos reativos ao CO₂ nos líquidos iônicos aumentou drasticamente a viscosidade destes materiais por aumentar as interações de hidrogênio entre os íons. Como mostrado na Figura 4, adaptada do *Rewiew* de Hasib-ur-Rahman e Larachi, ^[8] ao substituir o grupo metila do BMITFSI (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio, chamado de [C₄mim][Tf₂N] pelos autores) por um grupo amino, a viscosidade aumentou de 70 para 2180 cP. ^[8]

Abreviação	Estrutura Molecular	Viscosidade (cP)
$[C_3NH_2mim][Tf_2N]$		$[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 2180
$[C_4mim][Tf_2N]$		$[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 70

Figura 4. Viscosidade do líquido iônico funcionalizado $[C_3NH_2mim][Tf_2N]$ e do não funcionalizado $[C_4mim][Tf_2N]$. *Figura adaptada do trabalho de Hasib-ur-Raman e Larachi. ^[8]

Para contornar o problema da viscosidade, alguns TSIL foram solubilizados em LI não funcionalizados ou incorporados em membranas, entretanto a vantagem proporcionada pela funcionalização se perde com a diluição ou imobilização em matrizes, reduzindo a capacidade de absorção do CO_2 . A ideia de se solubilizar TSIL em LI, junto com o convencional processo de captura de CO_2 por soluções aquosas de aminas proporcionaram outra alternativa, soluções de aminas em LI.

1.1.3. Soluções de Aminas em Líquidos Iônicos

Como mostrado, a absorção física de CO_2 por LI possui a desvantagem de baixa capacidade absorção, enquanto a absorção química é limitada pelos altos valores de viscosidade. Portanto, a proposta de se utilizar LI como solventes de aminas para captura de CO_2 se apresenta interessante por aliar as vantagens associadas aos LI com as proporcionadas por aminas. Apesar do alto custo associado aos LI, é válido avaliar a viabilidade da substituição da água em processos convencionais, uma vez que os LI possuem capacidade calorífica inferior a da água, volatilidade desprezível e alta estabilidade. Como mencionado, na etapa

de recuperação da solução absorvedora de CO₂ no processo de solução aquosa de amina, cerca de 30% da energia produzida em uma termoelétrica é utilizada, sendo grande parte dessa energia consumida para o aquecimento da água. ^[9] Alguns trabalhos na literatura mostram que os LI podem apresentar valores significativamente menores de capacidade calorífica em comparação à água (4,18 J g⁻¹ K⁻¹), como os LI BMIBF₄ (1,614 J g⁻¹ K⁻¹, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio), EMIBF₄ (1,556 J g⁻¹ K⁻¹, tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio) e EMITFSI (1,291 J g⁻¹ K⁻¹, 1-etil-3-bis(trifluorometilsulfonil)imida de metilimidazólio). ^[43, 45] Portanto, o processo de recuperação da solução absorvedora pode ser realizado com menor custo energético utilizando-se LI. Além disso, o estudo da reação entre aminas e CO₂ em LI é importante para que a escolha criteriosa de cátions e ânions possa eventualmente aumentar tanto o rendimento quanto a cinética de absorção do gás.

Mesmo com uma vasta gama de processos e aplicações tecnológicas passíveis de se desenvolver utilizando líquidos iônicos, o emprego destes materiais relativamente recentes ainda depende de um conhecimento aprofundado das interações estabelecidas entre seus cátions e ânions, e de suas interações com diferentes espécies iônicas e moleculares.

Este trabalho apresenta um estudo espectroscópico (Raman e Infravermelho) de soluções de aminas em líquidos iônicos, e de suas reações com CO₂. O principal objetivo foi investigar, além da reação, a interação dos reagentes e produtos com LI imidazólicos. O racional desta investigação consistiu na compreensão dos principais fatores que determinam a captura do CO₂ para assim contribuir no desenvolvimento de tecnologias alternativas de absorção do gás.

Considerando que a espectroscopia vibracional foi a principal técnica utilizada neste estudo, alguns fundamentos teóricos serão apresentados de forma sucinta na próxima seção. Optou-se por uma abordagem bastante resumida para não se repetir o formalismo detalhado encontrado em diversos livros, referenciados em cada seção.

1.2. Espectroscopia Vibracional ^[65-67]

A essência da espectroscopia vibracional consiste em estudar transições vibracionais com intuito de obter informações a respeito das ligações químicas. ^[65] Tais informações são obtidas a partir da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, o que envolve os fenômenos de absorção, no caso da espectroscopia infravermelho (IR), e espalhamento inelástico da radiação, no caso da espectroscopia Raman. Tais fenômenos dão origem a espectros, cujas bandas são particulares de cada sistema molecular em estudo.

As técnicas mais utilizadas para obter espectros vibracionais são espectroscopia Raman e infravermelho (IR). Apesar de ambas fornecerem informações a respeito das transições vibracionais, os mecanismos físicos envolvidos são diferentes, pois envolvem propriedades eletro-ópticas distintas do sistema molecular em questão, como será discutido adiante. ^[68]

1.2.1. Espectroscopia Infravermelho (IR) ^[65]

No caso da espectroscopia IR, a propriedade molecular envolvida na interação com a radiação é o momento de dipolo elétrico, μ . Num sistema molecular

hipotético, ao incidir radiação na região do IR pode ocorrer ressonância entre um determinado comprimento de onda e dois autoestados vibracionais da molécula:

sendo E_0 e E_1 a energia dos estados inicial e final envolvidos na transição, h a constante de Planck e ν a frequência da radiação.

Entretanto, para que haja absorção no IR, o momento de dipolo deve oscilar com a coordenada normal de vibração em torno da posição de equilíbrio, ou seja:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0$$

sendo Q_i a coordenada normal do i -ésimo modo normal do sistema molecular.

Portanto, além da regra de seleção geral $\Delta v = \pm 1$ (aproximação do oscilador harmônico), para haver absorção no IR o sistema deve obedecer à regra de seleção específica de que o momento de dipolo elétrico (μ) deve variar com a coordenada da vibração (Q_i). É importante mencionar que quanto maior a variação do momento de dipolo com a coordenada de vibração, maior será a intensidade da absorção.

1.2.2. Espectroscopia Raman ^[65-67]

No caso da espectroscopia Raman, a propriedade molecular envolvida na interação com a radiação é a polarizabilidade eletrônica molecular, α . Num sistema

molecular hipotético, ao incidir radiação na região do UV, visível ou IR próximo, ocorre uma perturbação, o que aumenta a energia do sistema. A interação com a molécula espalha a radiação, sendo que uma pequena parcela é espalhada com energia ligeiramente diferente da radiação incidente (espalhamento inelástico, Stokes ou anti-Stokes). A diferença de energia entre a radiação incidente e espalhada inelasticamente é modulada pelo movimento vibracional dos núcleos, e é igual à diferença de energia entre dois autoestados vibracionais da molécula:

$$E_1 - E_0 = h\nu_0 - h\nu' = h\nu$$

sendo ν_0 , ν' e ν a frequência da radiação incidente, espalhada inelasticamente e de um modo vibracional, respectivamente.

Entretanto, para que haja o espalhamento Raman, deve haver variação da polarizabilidade molecular com a coordenada normal de vibração em torno da posição de equilíbrio:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0$$

Portanto, além da regra de seleção geral $\Delta v = \pm 1$ (aproximação do oscilador harmônico), para haver espalhamento inelástico o sistema deve obedecer à regra de seleção específica de que a polarizabilidade eletrônica molecular (α) deve variar com a coordenada da vibração (Q_i). É importante mencionar que quanto maior a variação da polarizabilidade com a coordenada de vibração, maior será a intensidade da banda observada no espectro Raman.

Como consequência das diferentes propriedades moleculares (μ ou α) e regras de seleção ($\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0$ ou $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}\right)_0 \neq 0$) envolvidas nos processos de absorção e espalhamento da radiação, as informações obtidas através das duas técnicas vibracionais utilizadas não são redundantes, mas sim complementares. [65-

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar soluções de aminas em líquidos iônicos, as quais têm sido propostas como meio absorvedor de CO₂ devido às propriedades particulares dos líquidos iônicos e à reatividade de aminas frente a esse gás.

2.2. Objetivos Específicos

- Compreender a natureza das interações existentes entre as aminas e os íons formadores de líquidos iônicos, e de seus produtos após a reação com CO₂;
- Caracterizar por espectroscopia vibracional e cálculos DFT as aminas puras e diluídas em solventes orgânicos e em líquidos iônicos; e de seus produtos após a reação com CO₂.
- Avaliar a viabilidade da utilização de diversas aminas em diferentes líquidos iônicos para a captura e armazenamento de CO₂.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Equipamentos

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro interferométrico FT-Raman Bruker FRS-100/S, com laser de excitação Nd/YAG (granada de ítrio e alumínio dopada com neodímio, $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) no infravermelho próximo ($\lambda_0 = 1064$ nm).

Os espectros no infravermelho (IR) foram registrados em um espectrômetro interferométrico ALPHA FT-IR Bruker. As medidas foram feitas por transmitância por janelas dos sais CsI, KBr e KRS5 ($\text{TlBr}_{0,4}\text{I}_{0,6}$).

3.2. Reagentes

- Aminas (Sigma-Aldrich, 98->99%, Figura 5)
 - propilamina (PA);
 - $M = 59,11 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 0,719 \text{ g cm}^{-3}$, PF= -83°C , PE= $47-51^\circ\text{C}$, $\text{pK}_a(25^\circ\text{C}) = 10,53$
 - 2-metoxietilamina (MOEN);
 - $M = 75,11 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 0,864 \text{ g cm}^{-3}$, PF= -82°C , PE= 95°C , $\text{pK}_a(25^\circ\text{C}) = 9,75$
 - monoetanolamina (MEA);
 - $M = 61,08 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,012 \text{ g cm}^{-3}$, PF= $10-11^\circ\text{C}$, PE= 170°C , $\text{pK}_a(25^\circ\text{C}) = 9,5$
- Líquidos iônicos (IoLiTec, 98-99%, Figura 6)
 - tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIBF_4);
 - hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIPF_6);

- bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio (BMITFSI);
- dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIN(CN)₂).

Figura 5. Estruturas do 1-propanol (POH) e das aminas propilamina (PA), 2-metoxietilamina (MOEN) e monoetanolamina (MEA).

Figura 6. Estruturas dos LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIBF₄), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIPF₆), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio (BMITFSI) e dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIN(CN)₂).

- 1-propanol (POH – Merck, 99,5%)
- Dióxido de carbono (CO₂ – Air Products, 98%);

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 – Synth, 95-98%);
- Cloreto de potássio (KCl – Sigma-Aldrich, >99%);
- Acetonitrila (MeCN – J. T. Baker, >99%);

3.3. Preparação das Amostras

As aminas MOEN e MEA foram destiladas previamente para remover impurezas e umidade. As amostras das aminas protonadas foram obtidas ao borbulhar $\text{HCl}_{(g)}$ em soluções das aminas em acetonitrila (MeCN). O $\text{HCl}_{(g)}$ foi produzido a partir da reação de KCl com H_2SO_4 . Os produtos de reação entre aminas e CO_2 foram obtidos em tubos de reação à pressão e temperatura ambiente ao borbulhar o CO_2 puro diretamente nas aminas através de uma pipeta de Pasteur. O mesmo procedimento foi realizado para as reações realizadas em soluções de aminas em LI.

Antes de se utilizar o CO_2 , o mesmo foi lavado em H_2SO_4 concentrado para remoção de umidade.

As soluções de diferentes concentrações de aminas em MeCN ou líquidos iônicos foram preparadas em tubos de reação, utilizando micropipetas para dosagem de volume. No caso das soluções em líquidos iônicos, os espectros foram registrados após uma hora do preparo das soluções, para garantir a homogeneidade das soluções.

3.4. Detalhes computacionais

A teoria do funcional da densidade (DFT, *Density Functional Theory*) é um método computacional proveniente da mecânica quântica utilizado para prever propriedades da matéria, sendo o método com uso mais crescente por

pesquisadores experimentais ou teóricos.^[69] O DFT pode ser utilizado para determinar constantes termoquímicas, estrutura molecular, energias de ativação, campos de força e valores de frequência, atribuição de espectros de RMN, de fotoelétrons, eletrônico e vibracional, assim como na determinação de outras propriedades eletrônicas.^[69] Seu nome advém da utilização de funcionais relacionados à densidade eletrônica de sistemas polieletrônicos, o que simplifica o cálculo de propriedades para um sistema de muitos elétrons.

As geometrias do estado fundamental e os respectivos espectros Raman e IR das aminas não protonadas, protonadas, dos respectivos sais de carbamato foram otimizadas por meio de cálculos utilizando o programa Gaussian 03.^[70] Os cálculos foram realizados utilizando o funcional híbrido B3LYP (*Becke's gradient-corrected Exchange correlation in conjunction with the Lee-Yang-Parr correlation functional with three parameters*)^[71-73] e o conjunto de bases atômicas 6-311++g(d,p), sem imposição de simetria. Os espectros Raman e IR simulados foram plotados usando 5 cm^{-1} de largura de banda, e um fator de escala de 0,9679^[74-75] para correção da anarmonicidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo do comportamento de aminas em LI, especialmente das interações intermoleculares, pode contribuir para o desenvolvimento de novos processos para captura de CO₂. Nesse sentido, o emprego da espectroscopia vibracional é conveniente, pois permite estudar as vibrações moleculares que são sensíveis às interações intermoleculares estabelecidas na mistura destas substâncias. Para auxiliar na atribuição das bandas observadas nos espectros Raman e IR, cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram utilizados, pois se apresentam como uma excelente ferramenta na atribuição das bandas observadas nos espectros experimentais.

Para facilitar a apresentação dos resultados e da discussão, esta seção foi dividida em três partes: 1) aminas puras, 2) interações entre aminas e líquidos iônicos e 3) captura de CO₂ por aminas em líquidos iônicos.

4.1. Aminas Puras

Uma característica comum às aminas primárias é a presença de ligações de hidrogênio formadas entre os grupos amino. Uma medida simples da grandeza relativa das interações intermoleculares nessas espécies pode ser observada através das diferenças entre algumas propriedades físicas do POH, PA, MOEN e MEA, as quais estão mostradas na Tabela 1. Vale mencionar que o propanol (POH) foi incluído no estudo, já que a monoetanolamina (MEA) possui um grupo OH em sua estrutura.

Tabela 1. Propriedades físicas do 1-propanol (POH) e das aminas propilamina (PA), 2-metoxietilamina (MOEN) e monoetanolamina (MEA).

Propriedade / Sigla	POH	PA	MOEN	MEA
Massa molar / g mol ⁻¹	60,09	59,11	75,11	61,08
Ponto de ebulição / °C	97,1	48	95	170
pK _a	16	10,53 ^[76]	9,44 ^[77]	9,50 ^[76]

A seguinte sequência organiza em ordem crescente os valores de ponto de ebulição:

$$PA < MOEN < POH < MEA$$

Como esperado, a MEA apresenta o maior ponto de ebulição dentre as substâncias. A presença de ambos os grupos NH₂ e OH em sua estrutura (Figura 5) permite que a MEA estabeleça ligações de hidrogênio por dois sítios, o que sugere a formação de dímeros. De fato, no trabalho de Vorobyov, I. *et al*, foi mostrado que a ligação de hidrogênio intermolecular entre dímeros é mais forte que a ligação intramolecular.^[78] No caso da MOEN, que possui o grupo éter, mesmo que haja a possibilidade da formação de dímeros fica evidente pelo ponto de ebulição que as ligações de hidrogênio envolvendo esse grupo são mais fracas que na MEA.

Apesar dos valores de pontos de ebulição das quatro substâncias estarem relacionados à intensidade das ligações de hidrogênio, não é possível extrair informações mais precisas a cerca dessas ligações. Neste sentido a espectroscopia vibracional se mostra uma ferramenta extremamente útil, uma vez que a frequência dos estiramentos e/ou deformações angulares N-H ou O-H é sensível à formação de ligações de hidrogênio.^[65]

Na próxima seção, será apresentado um estudo detalhado dos espectros vibracionais das aminas puras, o que servirá de base para uma melhor

compreensão do comportamento dessas aminas dissolvidas em solventes orgânicos e líquidos iônicos.

4.1.1. POH

A Figura 7 mostra os espectros Raman e IR do POH, assim como os espectros calculados por DFT. Na Tabela 2 são mostrados os números de onda das principais bandas observadas nos espectros e a descrição aproximada dos modos vibracionais.

Figura 7. Espectros IR e Raman do 1-propanol (POH) (a) experimentais e (b) calculados.

Tabela 2. Números de onda observados nos espectros Raman e IR do 1-propanol (POH), os respectivos valores calculados por DFT e atribuição vibracional.

Infravermelho		Raman		Atribuição*
Experimental	DFT	Experimental	DFT	
467	440	465	440	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCO})$
643				$\delta_{\text{oop}}(\text{OH})$ [79]

754	742	-	-	$\rho(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$
858	858	860	858	$\delta(\text{CH}_3)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$
968	995	970	995	$\nu(\text{CH}_3-\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})$
1016	1023	1020	1023	$\omega(\text{CH}_2)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$
1055	1054	1057	1054	$\delta(\text{OH})+\omega(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_3)$
1068	-	1071	-	$\rho(\text{CH}_3)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)^{[80]}$
1235	1211	1243	1211	$\delta(\text{OH})+\omega(\text{CH}_2)$
1272	1278	1274	1278	$\tau(\text{CH}_2)$
1293	1305	1298	1305	$\omega(\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})+\delta(\text{CH}_3)$
1459	1453	1456	1447	$\delta(\text{CH}_2)$
2879	2874	2878	2874	$\nu_s(\text{CH}_2)$
		2914	2900	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2938	2933	2936	2933	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2964	2961	2961	2961	$\nu_{as}(\text{CH}_2)+\nu_{as}(\text{CH}_3)$
3346	3722			$\nu(\text{OH})$

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no Apêndice I.

Na região de $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ do espectro IR as bandas mais intensas são observadas em 968 $\nu(\text{CH}_3-\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})$, 1016 $\omega(\text{CH}_2)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$, 1055 $\delta(\text{OH})+\omega(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_3)$, e 1459 $\delta(\text{CH}_2)\text{ cm}^{-1}$, (Tabela 2). As bandas em 643 e 1068 cm^{-1} são atribuídas ao modo de deformação angular fora do plano da hidroxila, $\delta_{\text{oop}}(\text{OH})$, ^[79] e ao modo $\rho(\text{CH}_3)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$, respectivamente. ^[80] As bandas mais intensas na região de $2500\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ do espectro IR são observadas em 2879 $\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{OH}}$, 2938 $\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{CH}_3}$, 2964 $\nu_{as}(\text{CH}_2)+\nu_{as}(\text{CH}_3)$ e 3346 $\nu(\text{OH})\text{ cm}^{-1}$. É importante notar que os modos do grupo OH estão envolvidos em quatro das bandas mais intensas da região $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ (643, 968, 1016 e 1055 cm^{-1}) e em uma banda na região de $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (3346 cm^{-1}). É válido mencionar que a largura das bandas $\delta_{\text{oop}}(\text{OH})$ e $\nu(\text{OH})$ evidencia as ligações de hidrogênio no espectro IR do POH. A dinâmica da fase líquida provoca uma distribuição não

homogênea do valor de número de onda da banda de estiramento OH, cujo resultado é observado como uma banda larga no IR. ^[81]

Como esperado, as bandas intensas no espectro IR não apresentam intensidade elevada no espectro Raman, ou seja, os modos que envolvem o grupo OH apresentam baixa intensidade no espectro Raman. Como o grupo OH é bastante polarizado, a variação da polarizabilidade com os modos normais não é significativa. Na região de 400-1800 cm^{-1} , as bandas mais intensas aparecem em 465 $\delta(\text{CCC})+\delta(\text{CCO})$, 860 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$, e 1456 $\delta(\text{CH}_2)$ cm^{-1} . Dentre essas, apenas a banda em 1459 cm^{-1} é de elevada intensidade no espectro IR, e não envolve o grupo OH. A região de 2500-3500 cm^{-1} apresenta bandas de intensidade elevada relacionadas a modos de $\nu(\text{CH})$ (Tabela 2).

Além dos espectros experimentais, a Figura 7 mostra os espectros obtidos por cálculos DFT. Considerando que os cálculos são realizados para apenas uma molécula no vácuo, podemos perceber que há uma boa concordância com os espectros experimentais, sobretudo dos modos que não envolvem o grupo OH.

4.1.2. PA

A Figura 8 mostra os espectros experimentais IR e Raman da propilamina (PA), assim como os obtidos por DFT. Na Tabela 3 são mostrados os números de onda das principais bandas observadas nos espectros e a descrição aproximada dos modos vibracionais.

Na região de 400-1800 cm^{-1} do espectro IR da PA, as bandas mais intensas em 814 e 905 cm^{-1} foram atribuídas respectivamente aos modos de deformação angular $\omega(\text{NH}_2)$ e $\omega(\text{CH}_3)$, enquanto as bandas da região de 2500-3500 cm^{-1} , em

2875 $\nu(\text{CH})$, 2929 $\nu(\text{CH})$ e 2959 $\nu(\text{CH})$ cm^{-1} , foram atribuídas aos modos de estiramento C-H (Tabela 3).

Na região de 400-1800 cm^{-1} do espectro Raman, as bandas mais intensas aparecem em 456 $\delta(\text{CCC})+\delta(\text{CCN})$ e 1450 $\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$ cm^{-1} . Na região de 2500-3500 cm^{-1} , as bandas mais intensas são observadas em 2876, 2935 e 2960 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento C-H (Tabela 3), assim como observado no espectro IR.

Figura 8. Espectros IR e Raman da propilamina (PA) (a) experimentais e (b) calculados.

Tabela 3. Números de onda observados nos espectros Raman e IR da propilamina (PA), os respectivos valores calculados por DFT e atribuição vibracional.

Infravermelho		Raman		Atribuição*
Experimental	DFT	Experimental	DFT	
461	438	456	438	$\delta(\text{CCC})+\delta(\text{CCN})$
763	736			$\rho(\text{CH}_2)+\tau(\text{CH}_3)$

814	793			$\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_3)$
905	879			$\omega(\text{CH}_3)+\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$
1072	1047	1073	1047	$\nu(\text{CN})+\omega(\text{CH}_2)$
1386	1382			$\delta_u(\text{CH}_3)+\omega(\text{CH}_2)$
		1450	1443	$\delta(\text{CH}_2)$
1459	1453			$\delta_u(\text{CH}_3)+\omega(\text{CH}_2)$
1604	1606	1610	1606	$\delta(\text{NH}_2)$
2875	2840	2876	2840	$\nu(\text{CH})$
2929	2938	2935	2938	$\nu(\text{CH})$
2959	2955	2960	2955	$\nu(\text{CH})$
3194		3201		$2 \times \delta(\text{NH}_2)$
3292	3384	3322	3384	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3368	3461	3372	3461	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no Apêndice I.

Além das bandas relacionadas a modos $\nu(\text{CH})$, a região de 2500-3500 cm^{-1} é de particular interesse nesse estudo devido à presença das bandas de estiramento NH. [79, 82] No espectro IR, a banda observada em 3292 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento simétrico, $\nu_s(\text{NH}_2)$, enquanto a banda em 3368 cm^{-1} atribuída ao modo assimétrico, $\nu_{as}(\text{NH}_2)$.

Curiosamente, no espectro Raman as bandas atribuídas aos modos $\nu_s(\text{NH}_2)$ e $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ aparecem deslocadas para maiores valores de frequência, em 3322 e 3372 cm^{-1} , respectivamente (Figura 8). A diferença observada na frequência do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ é de 4 cm^{-1} , enquanto o modo $\nu_s(\text{NH}_2)$ apresenta diferença de 30 cm^{-1} . Essa constatação foi explorada no trabalho de Wolff, H. e Wolff, E. [83], no qual a diferença entre os valores de frequência do modo $\nu_s(\text{NH}_2)$ foi atribuída à influência de uma ressonância de Fermi entre a harmônica do modo em 1604 cm^{-1} , $\delta(\text{NH}_2)$, com o modo fundamental $\nu_s(\text{NH}_2)$, no espectro IR. [83] Além disso, os autores usam o argumento de que nos espectros vibracionais de aminas primárias puras poderia se

esperar que duas bandas do modo fossem observadas, uma referente a moléculas livres de interações envolvendo o grupo NH_2 e outra banda referente a moléculas associadas por ligações de hidrogênio. ^[83] A proximidade entre os valores de frequência das bandas (3194 e 3292 cm^{-1}), e a mesma simetria (A_1) dos modos $2 \times \delta_{\text{sc}}(\text{NH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, foram os requisitos necessários para a ressonância de Fermi. ^[65]

Em relação à intensidade das bandas $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, observa-se que no espectro IR ambas são intensas. Por outro lado, no espectro Raman o modo $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ tem intensidade muito menor que o modo $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, o que dificulta sua análise. Essa diferença de intensidade entre os modos $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ nos espectros vibracionais da amina é compreendida pela distinção dos fenômenos de absorção e espalhamento da radiação.

Como esperado, uma comparação dos espectros da POH e da PA (Figuras 7 e 8) permite notar várias semelhanças, como as bandas em $467 \delta(\text{CCC})+\delta(\text{CCO})$ ou $\delta(\text{CCN})$, $1016 \nu(\text{CC})$, $1459 \delta(\text{CH}_2)$, $2879 \nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CH})$, $2938 \nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CH})$ e $2964 \nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)+\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ou $\nu(\text{CH}) \text{ cm}^{-1}$ do espectro IR do POH, as quais aparecem em 461 , 1019 , 1459 , 2875 , 2929 e 2959 cm^{-1} , respectivamente, no espectro IR da PA (Tabela 4)

Tabela 4. Números de onda observados nos espectros IR do álcool 1-propanol (POH) e das aminas propilamina (PA), 2-metoxietilamina (MOEN) e monoetanolamina (MEA) com as respectivas atribuições vibracionais.

POH	PA	MOEN	MEA	Atribuição*
467	461	-	-	$\delta(\text{CCC})+\delta(\text{CCO})$ ou $\delta(\text{CCC})+\delta(\text{CCN})$
485	-	-	481	$\nu(\text{CC})$
643	-	-	-	$\delta_{\text{oop}}(\text{OH})$ ^[79]
-	763	801	870	$\omega(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$
-	814	864	958	$\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$

858	854	-	-	$\delta(\text{CH}_3)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$
905	905	917	1002	$\delta(\text{CH}_3)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$ ou $\omega(\text{CH}_3)+\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$
968	979	982	1035	$\nu(\text{CH}_3-\text{CH}_2)+\nu(\text{CO})$ ou $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CO})+\delta(\text{OH})$
1016	1019	1044	1079	$\omega(\text{CH}_2)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$ ou $\nu(\text{CC})$
1055	-	-	-	$\delta(\text{OH})+\omega(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_3)$
1068	1072	1082		$\rho(\text{CH}_3)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)^{[80]}$ ou $\nu(\text{CN})+\omega(\text{CH}_2)$
-	-	1123	-	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$
1459	1459	1456	1459	$\delta(\text{CH}_2)$
-	1604	1599	1599	$\delta(\text{NH}_2)$
2879	2875	2877	2865	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CH})$
2938	2929	2927	2932	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{CH})$
2964	2959	2980	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)+\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ou $\nu(\text{CH})$
-	3194	3197	3185	$2 \times \delta(\text{NH}_2)$
-	3292	3304	3290	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3346	-	-	-	$\nu(\text{OH})$
-	3368	3375	3355	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no Apêndice I.

Interessante observar nos espectros IR das substâncias POH e PA que a região dos modos $\nu(\text{CH})$ ($2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), apesar das cadeias carbônicas serem idênticas, os modos no POH (2879, 2938 e 2964 cm^{-1}) aparecem deslocados para maior número de onda em relação ao da PA (2875, 2929 e 2959 cm^{-1}).

4.1.3. MOEN

A Figura 9 mostra os espectros Raman e IR da MOEN, assim como os espectros calculados por DFT. Na Tabela 5 são mostrados os números de onda das principais bandas observadas nos espectros e a descrição aproximada dos modos vibracionais.

Figura 9. Espectros IR e Raman da 2-metoxietilamina (MOEN) (a) experimentais e (b) calculados.

Tabela 5. Números de onda observados nos espectros Raman e IR da 2-metoxietilamina (MOEN), os respectivos valores calculados por DFT e atribuição vibracional.

Infravermelho		Raman		Atribuição*
Experimental	DFT	Experimental	DFT	
801	778		778	$\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$
864	814	814	814	$\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$
959	944	963	944	$\nu_s(\text{COC})$
1044	1037			$\nu(\text{CN})+\rho(\text{CH}_2)$
1123	1114	1123	1114	$\nu_{as}(\text{COC})$
1456	1438	1453	1437	$\delta(\text{CH}_2)$
1476		1474	1464	$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$
1599	1610	1601	1610	$\delta(\text{NH}_2)$
2824	2851	2824	2851	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2877	2874			$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2980	2974	2984	2974	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$

3304	3395	3318	3395	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3375	3473	3378	3473	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no Apêndice I.

Na região de $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ do espectro IR, as bandas mais intensas aparecem em 864 cm^{-1} ($\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$), 1123 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{COC})$), 1456 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$) e 1599 cm^{-1} ($\delta(\text{NH}_2)$). Nessa região do espectro Raman, as bandas de maior intensidade são observadas em 814 cm^{-1} ($\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$), 1453 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$) e 1474 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$). A atribuição detalhada dos espectros vibracionais da MOEN pode ser encontrada na Tabela 5. A região de $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ dos espectros mostram que, assim como observado para a PA, os modos de estiramento C-H da MOEN são os mais intensos. Para os modos de $\nu_s(\text{NH}_2)$ e $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, assim como no caso da PA, também foi observada a diferença entre os valores de frequência IR e Raman, sendo que no modo $\nu_s(\text{NH}_2)$ a diferença foi de 14 cm^{-1} e no $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ de 3 cm^{-1} .

Comparando-se os espectros da PA e MOEN, observa-se as bandas de absorção no IR características da cadeia etérea em 959 cm^{-1} e 1123 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu_s(\text{COC})$ e $\nu_{as}(\text{COC})$, respectivamente. No espectro Raman, o modo $\nu_{as}(\text{COC})$ também é observado em 1123 cm^{-1} , porém com intensidade muito menor que no espectro IR.

4.1.4. MEA

Os espectros IR e Raman da MEA, obtidos experimentalmente e por cálculos DFT, estão mostrados na Figura 10.

Figura 10. Espectros IR e Raman da monoetanolamina (MEA) (a) experimentais e (b) calculados.

Na região de 400-1800 cm^{-1} do espectro IR, as bandas mais intensas aparecem em 870 $\omega(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$, 958 $\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$, 1035 $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CO})+\delta(\text{OH})$, 1079 $\nu(\text{CC})$, 1358 $\omega(\text{CH}_2)+\tau(\text{NH}_2)+\delta(\text{OH})$, 1459 $\delta(\text{CH}_2)$ e 1599 $\delta(\text{NH}_2)$ cm^{-1} . O espectro Raman dessa região apresenta as bandas mais intensas em 481 $\delta(\text{OH})+\delta(\text{CCN})+\delta(\text{CH}_2)$, 872 $\omega(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$, 1083 $\nu(\text{CC})$ e 1461 $\delta(\text{CH}_2)$ cm^{-1} . Vale mencionar que tanto no espectro IR quanto no Raman, as bandas de maior intensidade estão relacionadas a modos de deformação angular. A Tabela 6 apresenta as bandas observadas nos espectros IR e Raman, experimentais e calculados por DFT, com as atribuições vibracionais da MEA.

Tabela 6. Números de onda observados nos espectros IR e Raman da monoetanolamina (MEA), os respectivos valores calculados por DFT e atribuição vibracional.

Infravermelho		Raman		Atribuição*
Experimental	DFT	Experimental	DFT	
481	506	481	506	$\delta(\text{OH})+\delta(\text{CCN})+\delta(\text{CH}_2)$
519	534	516	534	$\delta(\text{OH})+\tau(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH}_2)$
844	845	845	845	$\nu(\text{CC})$
870	886	872	886	$\omega(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$
958	967	983	967	$\tau(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$
1002		1003		
1035	1023	1034	1023	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CO})+\delta(\text{OH})$
1079	1064	1083	1064	$\nu(\text{CC})$
1169	1146	1170	1146	$\delta(\text{OH})+\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$
1240	1208	1259	1281	$\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$
1316	1322	1309	1322	$\tau(\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$
1358	1358	1355	1358	$\omega(\text{CH}_2)+\tau(\text{NH}_2)+\delta(\text{OH})$
1459	1448	1461	1448	$\delta(\text{CH}_2)$
1599	1604	1601	1604	$\delta(\text{NH}_2)$
2865	2881	2865	2881	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2932	2978	2943	2978	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3185	-	3181	-	$2 \times \delta_{sc}(\text{NH}_2)$
3290	3397	3298	3397	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3355	3478	3352	3478	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no Apêndice I.

Na região espectral de 2500-3500 cm^{-1} ambos os espectros IR e Raman se apresentam bastante semelhantes, principalmente em relação aos valores de frequência das bandas (Figura 10). As ligações de hidrogênio tanto do grupo OH como do NH_2 causam o aparecimento de bandas largas na região de alta frequência. De fato, as bandas atribuídas ao $\nu(\text{NH}_2)$ da MEA, diferente das demais aminas estudadas (Figura 10), apresentam-se sobre uma banda bastante larga justamente

devido à banda do $\nu(\text{OH})$, não resolvida e de valor de frequência comparável às bandas de estiramento N-H, como observado espectro IR do POH.

Ao analisarmos os valores de número de onda observados na Tabela 4 (POH, PA, MOEN e MEA), é válido chamar atenção para alguns modos que aparecem nos espectros IR das três aminas, os quais apresentam semelhanças, porém valores distintos de número de onda. As bandas em 763, 814, 905, 1459, 3292 e 3368 cm^{-1} do espectro IR da PA são observadas respectivamente em 801, 864, 917, 1456, 3304 e 3375 cm^{-1} no espectro da MOEN e em 870, 958, 1002, 1459, 3290 e 3355 cm^{-1} no espectro da MEA. Essas bandas foram atribuídas aos modos $\omega(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)+\nu(\text{CH}_2-\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$ ou $\omega(\text{CH}_3)+\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{NH}_2)$ e $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, respectivamente, os quais envolvem basicamente deformação de ângulo do NH_2 . Interessante notar que o modo em 1459 cm^{-1} da PA – $\delta(\text{CH}_2)$ – também é observado nessa frequência no espectro IR do POH. Entretanto, como nos espectros da MOEN e da MEA a banda desse modo $\delta(\text{CH}_2)$ é observada com largura maior que nos espectros do POH e da PA.

4.2. Interações entre Aminas e Líquidos Iônicos

As interações intermoleculares entre aminas e líquidos iônicos foram estudadas a partir de soluções de concentração conhecida das aminas PA, MOEN e MEA. O modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ das aminas foi utilizado para verificar alterações espectrais causadas ao dissolvê-las em LI. Nesta seção, apenas os dados extraídos dos espectros IR serão discutidos devido a alta intensidade do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ e da dependência do seu valor de número de onda com a formação de ligações de hidrogênio.

Antes de estudar as interações entre aminas e IL, as ligações de hidrogênio das aminas frente à diluição foram estudadas em acetonitrila (MeCN). Apesar da MeCN não ser um solvente “inocente”, principalmente por agir como aceptor de próton em ligações de hidrogênio por meio do grupo nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$),^[84-85] este solvente foi escolhido por ser aprótico e miscível com as aminas em questão.

4.2.1. Aminas em Acetonitrila

Com o intuito de verificar o efeito da diluição das aminas nos modos vibracionais, os valores de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ das respectivas aminas, observados nos espectros IR das soluções de diferentes frações molares, foram utilizados para construir gráficos de diluição.

4.2.1.1. PA em MeCN

A Figura 11 apresenta a relação entre o número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da PA e sua fração molar em MeCN.

Figura 11. Variação do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ da propilamina (PA) com a fração molar em acetoneitrila (MeCN).

Observa-se que o número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ é deslocado para valores maiores com o aumento da diluição, ou seja, de 3368 cm^{-1} na amina pura para 3380 cm^{-1} na fração molar de 0,03. Além disso, o gráfico mostra que não há deslocamento significativo em frações molares menores que 0,4. Isso sugere que em frações molares abaixo de 0,4 a PA encontra-se solvatada pela acetoneitrila e que os grupos NH_2 não estejam mais associados por ligações de hidrogênio.

4.2.1.2. MOEN em MeCN

Conhecido o efeito da diluição sobre as ligações de hidrogênio da PA, a mesma metodologia foi utilizada para o estudo da MOEN. A Figura 12 mostra a variação do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ da MOEN em função da fração molar em MeCN.

Figura 12. Variação do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ da 2-metoxietilamina (MOEN) com a fração molar em acetonitrila (MeCN).

Com a diluição até a fração molar de 0,06 é observado um deslocamento do modo $\nu_{as}(NH_2)$ de 3375 para 3386 cm^{-1} ($\Delta = 11\text{ cm}^{-1}$). Isso indica que em frações molares menores que 0,06, a MOEN está solubilizada em MeCN. Diferente do observado para a PA, na qual o valor do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ converge na fração molar de 0,4, no caso da MOEN foi necessário reduzir a fração molar até 0,06 para que o mesmo ocorresse. Essa diferença pode ser explicada pela presença do oxigênio na cadeia da MOEN, que pode atuar como grupo aceptor de ligação de hidrogênio, o que sugere que a possibilidade de ligações de hidrogênio com o átomo de oxigênio do grupo éter deva alterar o comportamento do modo $\nu_{as}(NH_2)$ em comparação à PA. De fato, a maior contribuição das ligações de hidrogênio na MOEN pode ser evidenciada por seu maior ponto de ebulição (95 °C) em comparação ao da PA (48 °C).

4.2.1.3. MEA em MeCN

A Figura 13 apresenta a variação dos valores do número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da MEA em função da fração molar em MeCN.

Figura 13. Variação do número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da monoetanolamina (MEA) com a fração molar em acetonitrila (MeCN).

Ao diluir a MEA em MeCN também se observa o aumento dos valores de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, assim como nas aminas PA e MOEN. Entretanto, o gráfico mostra que mesmo em baixas frações molares como 0,01 o modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ não converge a um valor máximo. Considerando o valor do número de onda da solução de menor fração molar (0,009), o modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ sofreu deslocamento de 35 cm^{-1} (de 3353 para 3388 cm^{-1}). O comportamento do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ no caso da MEA sugere que mesmo em altas diluições, a MEA apresenta-se associada por ligações de hidrogênio. De fato, a presença do grupo OH na estrutura da MEA, além de possibilitar a formação de ligação de hidrogênio

intramolecular, favorece a formação de dímeros que possuem alta estabilidade. O trabalho de Vorobyov, I. *et al* mostra que a ligação de hidrogênio intermolecular entre dímeros é mais forte que a ligação intramolecular, o que confere maior estabilidade em dímeros de MEA. [78]

A diferença observada no perfil de diluição da MEA, com relação aos perfis das aminas PA e MOEN, confirma que as ligações de hidrogênio da MEA são mais persistentes que nas demais aminas, o que está de acordo com o elevado ponto de ebulição (170 °C). Para facilitar a comparação do efeito da diluição no modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, os perfis de diluição para as 3 aminas estão agrupados na Figura 14.

Figura 14. Variação do número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ das aminas (■) propilamina (PA), (●) 2-metoxietilamina (MOEN) e (▲) monoetanolamina (MEA) com a fração molar em acetoneitrila (MeCN).

Como mostra a figura, a fração molar na qual o número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ das aminas converge para a PA, e não converge para a MEA. A MOEN

apresenta uma tendência intermediária. Com estes dados, torna-se evidente que a presença dos grupos éter (ROR') e hidroxila (OH) em amins influenciam significativamente nas interações intermoleculares, sobretudo nas ligações de hidrogênio.

Este estudo espectroscópico prévio do efeito da diluição das amins PA, MOEN e MEA em MeCN foi utilizado como base para o estudo das interações de hidrogênio das amins diluídas em líquidos iônicos apresentado a seguir.

4.2.2. Amins em Líquidos Iônicos

Inicialmente a ideia era investigar o comportamento de amins em diferentes LI formados por diversos cátions e ânions. Entretanto ao se variar o cátion de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI) para 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMI, Figura 15), observou-se que os LI constituídos pelo cátion BMMI não solubilizaram as amins PA, MOEN e MEA. A diferença entre os cátions BMMI e BMI consiste no grupo ligado ao carbono C2 do anel imidazólio, sendo que o primeiro possui um grupo metila enquanto o segundo, um hidrogênio.

Figura 15. Estrutura dos cátions imidazólicos 1-butil-3-metilimidazólio (BMI) e 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMI).

Diversos trabalhos na literatura demonstram a capacidade do hidrogênio ligado ao anel imidazólico na formação de ligações de hidrogênio com ânions,

principalmente no caso de haletos. ^[86-91] Um fato curioso é que a simples troca do hidrogênio por um grupo metila causa mudanças significativas em propriedades físicas como ponto de fusão e viscosidade. Por exemplo, o ponto de fusão do BMIPF₆ aumenta de 11 °C para 40 °C no BMMIPF₆. ^[92-94] De fato, Ludwig et al. mostrou que a presença das ligações de hidrogênio entre o cátion BMI e os respectivos ânions fluidizam os LI em comparação com os LI formados por BMMI. ^[86] Os autores propõem que as ligações de hidrogênio perturbam a simetria de carga, diminuindo a interação coulombica entre as espécies, e consequentemente diminuem o empacotamento dos íons. ^[86]

Portanto, podemos inferir que a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio nos líquidos iônicos formados pelo cátion BMI são determinantes na solubilização das aminas em questão. Apesar de não termos nenhuma evidência espectroscópica que comprove esta interação, acreditamos que para que ocorra a solubilização da amina no LI, deve haver uma interação do nitrogênio da amina com o hidrogênio do C2. Estes resultados demonstram que a simples troca de um hidrogênio por um grupo metila no anel imidazólico pode alterar significativamente as propriedades de líquidos iônicos, por exemplo, diminuindo a solubilidade das aminas em questão, o que limitou o presente estudo. Desta forma, apenas os estudos realizados com o cátion BMI serão apresentados.

4.2.2.1. PA em LI

A Figura 16 mostra os gráficos da variação do número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da PA com a fração molar em BMIPF₆ e BMITFSI.

Figura 16. Variação do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ da propilamina (PA) com a fração molar em (■) BMIPF₆ e (●) BMITFSI.

Assim como observado na diluição em MeCN, os valores de número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ da PA são deslocados para maiores valores com a diluição nos LI BMIPF₆ e BMITFSI. Entretanto, diferente do que foi observado na MeCN, há maior dispersão dos pontos na região de fração molar de 0,0 a 0,2. Ambos os LI mostraram discreta redução do valor de número de onda na fração molar de aproximadamente 0,15 e aumento na fração molar de 0,08. Desconsiderando eventuais erros experimentais, uma explicação plausível para esse comportamento seria a diferente segregação das moléculas de PA em diferentes frações molares de LI. Um dos fatores que dificultam a análise de LI é a formação de microdomínios polares e apolares, resultantes das interações coulombicas e das cadeias carbônicas dos cátions, respectivamente. Sabe-se que mesmo a presença de pequenas quantidades de moléculas simples como a PA em LI, tem a capacidade de alterar drasticamente a distribuição de tais microdomínios, fazendo com que o LI

apresente propriedades distintas do LI puro. Em resumo, para compreender a razão para a dispersão dos pontos observada na Figura 16, um estudo mais aprofundado seria necessário, o que não é do escopo do presente trabalho.

Ao compararmos o comportamento do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ nos LI BMITFSI e BMIPF₆, observa-se no gráfico que há uma influência significativa do ânion, já que os valores de número onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ são diferentes nos dois LI. No caso do BMIPF₆ houve deslocamento de 19 cm⁻¹, enquanto no caso do BMITFSI foi de 11 cm⁻¹. A Tabela 7 mostra a frequência onde o modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ convergiu com a diluição em MeCN e nos LI, assim como a variação da número de onda em relação à PA (Δ).

Tabela 7. Valores de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da propilamina (PA) diluída em MeCN, BMIPF₆ ou BMITFSI. Δ representa o deslocamento do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ em relação à amina pura (3368 cm⁻¹).

PA	MeCN	BMIPF ₆	BMITFSI
$\nu_{as}(\text{NH}_2) / \text{cm}^{-1}$	3380	3387	3379
Δ / cm^{-1}	12	19	11

No caso do BMITFSI há um deslocamento similar ao observado na diluição da PA em MeCN, enquanto em BMIPF₆ esse deslocamento é de quase o dobro. Esse fato pode ser explicado pela maior razão carga raio do ânion PF₆ em comparação ao TFSI, que deve favorecer a interação dos hidrogênios do grupo amino com o ânion PF₆.

4.2.2.2. MOEN em LI

O efeito da diluição da MOEN nos LI BMIPF₆ e BMITFSI nos valores de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ está mostrado na Figura 17.

Figura 17. Variação do número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da 2-metoxietilamina (MOEN) com a fração molar em (●)BMIPF₆ e (■)BMITFSI.

A diluição da MOEN em ambos BMIPF₆ e BMITFSI deslocou o número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ para maiores valores, como observado no caso da PA (Figura 16). Em relação aos valores de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da MOEN (3375 cm⁻¹), houve deslocamento de 17 e 10 cm⁻¹ nos LI BMIPF₆ e BMITFSI, respectivamente.

A Tabela 8 apresenta o máximo valor de número de onda que o modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ atingiu com a diluição nos solventes estudados, assim como a diferença em

relação à MOEN pura (Δ). Portanto, foi observado para a MOEN um comportamento bastante similar ao caso da diluição da PA nos mesmos solventes.

Tabela 8. Valores de número de onda do modo $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ da 2-metoxietilamina (MOEN) diluída em MeCN, BMIPF₆ ou BMITFSI. Δ representa o deslocamento do modo $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ em relação à amina pura.

MOEN	MeCN	BMIPF ₆	BMITFSI
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) / \text{cm}^{-1}$	3386	3392	3385
Δ / cm^{-1}	11	17	10

4.2.2.3. MEA em LI

A Figura 18 mostra a relação de número de onda do modo $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ da MEA com a fração molar nos LI BMIPF₆ e BMITFSI.

Figura 18. Variação do número de onda do modo $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ da monoetanolamina (MEA) com a fração molar em (■) BMIPF₆ e (●) BMITFSI.

Assim como as aminas PA e MOEN, o número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ sofre maior deslocamento no BMIPF₆ em relação ao BMITFSI. Em relação ao valor de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da MEA (3353 cm⁻¹), houve deslocamento de 34 e 29 cm⁻¹ nos LI BMIPF₆ e BMITFSI, respectivamente. A Tabela 9 apresenta os máximos valores de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ com a diluição em MeCN e nos LI, assim como a variação em relação à MEA pura (Δ).

Tabela 9. Valores de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da monoetanolamina (MEA) diluída em MeCN, BMIPF₆ ou BMITFSI. Δ representa o deslocamento do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ em relação à amina pura.

MEA	MeCN	BMIPF ₆	BMITFSI
$\nu_{as}(\text{NH}_2) / \text{cm}^{-1}$	3388	3387	3382
Δ / cm^{-1}	35	34	29

A Tabela 9 mostra que, apesar do deslocamento (Δ) entre os LI serem próximos, o comportamento é semelhante ao observado para as aminas PA e MOEN, ou seja, a diluição em BMIPF₆ desloca o número de onda para maior valor em relação ao BMITFSI.

A Figura 19 apresenta a variação do número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da MEA em função da fração molar em MeCN, BMIPF₆ e BMITFSI.

Figura 19. Variação do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ da monoetanolamina (MEA) com a fração molar em (■) MeCN, (●) BMIPF₆ e (▲) BMITFSI.

Interessante observar o comportamento distinto do modo $\nu_{as}(NH_2)$ com a diluição nos três solventes. Como discutido na seção anterior, em MeCN o valor do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ varia gradualmente de forma bem comportada. Já em BMITFSI a curva apresenta um caráter sigmoide, enquanto que em BMIPF₆ há um aumento significativo do número de onda já em valores altos de fração molar da amina, que parece convergir para o valor de 3387 cm^{-1} com a diluição. Estes resultados indicam que ambos os LI tem maior capacidade de solubilizar a MEA, já que há uma maior variação do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$ com a diluição. No caso do BMITFSI, em valores intermediários de fração de molar é observado um menor aumento do número de onda do modo $\nu_{as}(NH_2)$, o que sugere que nessas condições deva haver maior associação de moléculas de MEA em comparação ao BMIPF₆. Novamente, devido à grande complexidade estrutural dos LI, outras

medidas experimentais e/ou teóricas devem ser realizadas para elucidar o comportamento observado via espectroscopia vibracional.

À partir dos dados obtidos podemos perceber o comportamento distinto das aminas estudadas nos diferentes meios. A variação de número de onda do modo $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ é útil na análise da formação de ligações de hidrogênio, especialmente no caso de solventes convencionais como a acetonitrila, mas no caso de LI essa análise torna-se um tanto quanto limitada, já que muitas questões à respeito das interações intermoleculares nesses materiais ainda são objeto de intensa pesquisa.

4.3. Captura de CO₂ por Aminas em Líquidos Iônicos

Na introdução, o contexto de captura de CO₂ foi abordado enfatizando a utilização de soluções de aminas em líquidos iônicos como alternativa ao convencional processo de absorção por amina aquosa. Nesse sentido, experimentos foram realizados utilizando soluções de aminas em LI para a captura do gás, com intuito de verificar a viabilidade do processo.

4.3.1. Produtos de Reação entre Aminas e CO₂

O produto de reação entre aminas e CO₂ consiste no sal formado pelo cátion da amina protonada (R-NH₃⁺) e pelo ânion carbamato (R-NHCOO⁻), como mostra o Esquema 2.

Esquema 2. Representação da reação entre uma amina primária (R-NH₂) com CO₂ e seus produtos de reação carbamato (R-NHCO₂⁻) e amina protonada (R-NH₃⁺).

Com o intuito de distinguir as espécies protonadas e o ânion carbamato resultantes da reação das aminas com CO₂, também foram investigadas separadamente as aminas protonadas pela reação com HCl_(g).

4.3.1.1. Reação da PA com HCl e CO₂

Ao borbulhar HCl na PA (em solução de acetonitrila), prontamente é observada a precipitação do sal de cloridrato (PA-HCl), enquanto que na reação com

CO₂ inicialmente há um grande aumento da viscosidade, originando um sólido cristalino branco ao final da reação, que consiste no sal de carbamato (PA-CO₂).

Os espectros Raman e IR experimentais e calculados da propilamina (PA) e das espécies formadas após a reação com HCl e com CO₂ estão apresentados na Figura 20.

Pode-se observar que mesmo nesses sistemas com interações de ligações de hidrogênio significativas, há uma boa concordância dos espectros teóricos e experimentais, o que permitiu a atribuição vibracional das bandas observadas. Os valores de número de onda e a atribuição das principais bandas observadas nos espectros IR e Raman são mostradas na Tabela 10.

Na região de 400-1800 cm⁻¹ do espectro IR da PA, as bandas intensas observadas em 814 e 905 cm⁻¹ foram atribuídas aos modos de deformação angular $\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_3)$ e $\omega(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_3)+\tau(\text{CH}_2)$, respectivamente. Como esperado, essas bandas não são observadas nos espectros IR após a reação da PA com HCl (PA-HCl) e com CO₂ (PA-CO₂).

No espectro IR da PA-HCl, as bandas características da PA protonada foram observadas em 1186 $\omega(\text{NH}_3^+)+\omega(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_3)$, 1511 $\delta_u(\text{NH}_3)+\delta(\text{CH}_2)$ e 1566 $\tau(\text{NH}_3^+)$ cm⁻¹. Interessante notar que, no espectro IR da PA-CO₂ estas bandas são observadas em 1190, 1513 e 1584 cm⁻¹, respectivamente, confirmando a presença da espécie protonada. No espectro IR do PA-CO₂, as bandas características do carbamato de PA são observadas em 616 $\delta(\text{NH})$, 818 $\delta(\text{CO}_2^-)$ e 1666 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)+\delta(\text{NH})$.

Figura 20. Espectros Raman e IR da propilamina (PA) e de seus produtos de reação com HCl e CO₂, obtidos (a) experimentalmente e (b) por cálculos DFT.

Tabela 10. Números de onda observados nos espectros IR e Raman da propilamina pura (PA), PA protonada com HCl (PA-HCl) e reagida com CO₂ (PA-CO₂), e a respectiva atribuição vibracional (DFT).

IR			Raman			Atribuição*
PA	PA-HCl	PA-CO ₂	PA	PA-HCl	PA-CO ₂	
461	449	465	456	449	467	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
		616			614	$\delta(\text{NH})$
763	756	752				$\rho(\text{CH}_2) + \tau(\text{CH}_3)$
814						$\omega(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_3)$
		818				$\delta(\text{CO}_2^-)$
			837		837	$\tau(\text{NH}_2)$ ou $\tau(\text{NH}_3^+)$
	864			877	880	$\omega(\text{NH}_3^+) + \nu(\text{CN}) + \omega(\text{CH}_3)$
905			870			$\omega(\text{NH}_2) + \tau(\text{CH}_3) + \tau(\text{CH}_2)$
979	994	960		999	987	$\omega(\text{NH}_3^+) + \omega(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_3)$
				1049	1039	$\nu(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)$
1072			1073			$\nu(\text{CN}) + \omega(\text{CH}_2)$
	1186	1190				$\omega(\text{NH}_3^+) + \omega(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_3)$
1298	1294	1293	1299	1292	1294	$\tau(\text{CH}_2)$
1386	1395	1387				$\delta_u(\text{CH}_3) + \omega(\text{CH}_2)$
			1450	1459	1442	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
1459	1458	1459		1480	1460	$\tau(\text{CH}_3)$
	1511	1513				$\delta_u(\text{NH}_3^+) + \delta(\text{CH}_2)$
				1554		$\delta(\text{NH}_3^+)$
1604	1566	1584	1610			$\delta(\text{NH}_2), \tau(\text{NH}_3^+)$
		1666			1659	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) + \delta(\text{NH})$
3292			3322			$\nu_s(\text{NH}_2)$ ou $\nu_s(\text{NH}_3^+)$
		3313			3317	$\nu(\text{NH})$

3368

3372

 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ ou $\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no Apêndice I.

Na região de 2500-3500 cm^{-1} dos espectros IR, os modos $\nu_s(\text{NH}_2)$ e $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da PA pura são observados em 3292 e 3368 cm^{-1} , respectivamente. No caso da PA-HCl, as bandas são deslocadas para menor número de onda e aparecem como bandas largas na região de 3100 cm^{-1} . Como esperado, no espectro do carbamato (PA-CO₂) é observada apenas uma banda bem definida em 3313 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{NH})$.

Nos espectros Raman, as diferenças observadas entre os espectros das espécies PA, PA-HCl e PA-CO₂ são evidentes, comportamento observado inclusive nos espectros calculados. Assim como nos espectros IR, as principais diferenças podem ser verificadas na região de 2500-3500 cm^{-1} , uma vez que as bandas em 3322 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3372 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} da PA não são observadas no espectro da PA-HCl, e apenas a banda em 3317 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$ é observada nesta região do espectro do carbamato PA-CO₂. Além disso, as bandas características da PA protonada são observadas em 877 $\omega(\text{NH}_3^+)+\nu(\text{CN})+\omega(\text{CH}_3)$ e 1554 $\delta(\text{NH}_3^+)$ cm^{-1} no espectro da PA-HCl, enquanto as bandas características do carbamato são observadas em 614 $\delta(\text{CO}_2^-)$ e 1659 $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)+\delta(\text{NH})$ cm^{-1} .

A banda intensa em 1450 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$ da PA se desdobra em duas, 1452 $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$ e 1480 $\tau(\text{CH}_3)$ cm^{-1} , no espectro da PA-HCl, e em 1442 $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$ e 1460 $\tau(\text{CH}_3)$ no espectro do PA-CO₂ (Figura 20.a). É interessante notar que esta tendência também é observada nos espectros calculados.

Deste modo, a caracterização espectroscópica da PA antes e após as reações com HCl e CO₂ permitiu caracterizar as espécies protonada e carbamato de PA.

4.3.1.2. Reação da MOEN com HCl e CO₂

Diferente do observado com a PA, os produtos formados após as reações da MOEN com HCl (MOEN-HCl) e com CO₂ (MOEN-CO₂) não precipitaram. É importante ressaltar que no caso da reação da MOEN com CO₂ é formado um líquido viscoso. A Figura 21 apresenta os espectros IR e Raman experimentais e calculados da MOEN antes e após a reação com HCl e CO₂.

Assim como no caso da PA, observa-se que há uma boa concordância dos espectros teóricos e experimentais, o que permitiu a atribuição vibracional da maioria das bandas. Os valores de número de onda e a atribuição das principais bandas observadas nos espectros IR e Raman são mostradas na Tabela 11.

Na região de 400-1800 cm⁻¹ do espectro IR da MOEN, as bandas observadas em 864 e 1123 cm⁻¹ foram atribuídas aos modos $\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, respectivamente. Como esperado, essas bandas não são observadas nos espectros IR da MOEN-HCl e do MOEN-CO₂. Em relação à banda em 1123 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$, é observado um deslocamento para 1117 e 1118 cm⁻¹ nos espectros IR da MOEN-HCl e MOEN-CO₂, respectivamente. A banda em 1599 cm⁻¹ $\delta(\text{NH}_2)$ da MOEN é substituída pelas bandas em 1503 $\delta_{\text{u}}(\text{NH}_3^+)$ e 1603 $\delta(\text{NH}_3^+)$ cm⁻¹ após a protonação do grupo amino (MOEN-HCl), as quais são observadas em 1481 $\delta_{\text{u}}(\text{NH}_3^+)$ e 1574 $\delta(\text{NH}_3^+)$ no espectro IR do MOEN-CO₂, confirmando a presença da espécie protonada. Além disso, no espectro IR do MOEN-CO₂, as bandas características do

carbamato (MOEN-CO₂) são observadas em 816 $\delta(\text{CO}_2^-)+\rho(\text{CH}_2)$, 1309 $\nu(\text{N-CO}_2^-)+\omega(\text{CH}_2)$ e 1633 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ cm⁻¹.

Figura 21. Espectros Raman e IR da 2-metoxietilamina (MOEN) e de seus produtos de reação com HCl e CO₂ (a) experimentais e (b) calculados.

Tabela 11. Números de onda observados nos espectros IR e Raman da 2-metoxietilamina pura (MOEN), protonada com HCl (MOEN-HCl) e reagida com CO₂ (MOEN-CO₂), e a respectiva atribuição vibracional (DFT).

IR			Raman			Atribuição*
MOEN	MOEN-HCl	MOEN-CO ₂	MOEN	MOEN-HCl	MOEN-CO ₂	
530	528	533	531	527	532	$\delta(\text{COC}) + \delta(\text{CCN})$
	751					$\tau(\text{NH}_3^+) + \rho(\text{CH}_2)$
801						$\omega(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$
	808					$\nu(\text{CN}) + \omega(\text{NH}_3^+)$
			814	811	821	$\tau(\text{CH}_2)$
		816				$\delta(\text{CO}_2^-) + \rho(\text{CH}_2)$
864						$\omega(\text{NH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$
917	919	925	902	882	900	$\nu_s(\text{COC})$
1044	1045	1056	1060	1046	1057	$\nu(\text{CN}) + \rho(\text{CH}_2)$
1123	1117	1118	1123	1120	1121	$\nu_{as}(\text{COC})$
		1195				$\omega(\text{CH}_3)$
		1309			1300	$\nu(\text{N-CO}_2^-) + \omega(\text{CH}_2)$
1367	1375	1374				$\omega(\text{CH}_2)$
1456	1452		1453	1452	1452	$\delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_2)$
			1474	1476	1476	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$
	1503	1481				$\delta_u(\text{NH}_3^+)$
1599			1599			$\delta(\text{NH}_2)$
	1603	1574		1595		$\delta(\text{NH}_3^+)$
		1633			1636	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$
3304			3317			$\nu_s(\text{NH}_2)$
		3367				$\nu(\text{NH})$
3375			3379			$\nu_{as}(\text{NH}_2)$

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no Apêndice I.

Na região de 2500-3500 cm^{-1} dos espectros IR, os modos $\nu_s(\text{NH}_2)$ e $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ da MOEN pura são observados em 3304 e 3375 cm^{-1} , respectivamente. No caso da MOEN-HCl, assim como observado no espectro da PA-HCl, estas bandas são deslocadas para menor número de onda e aparecem como bandas largas na região de 3100 cm^{-1} . Como esperado, no espectro do carbamato (MOEN- CO_2) é observada apenas uma banda larga em 3367 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$, o que difere do observado no espectro do PA- CO_2 , cuja banda é bem definida em 3313 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$, já que o sal se encontra no estado sólido.

Nos espectros Raman, as diferenças observadas entre os espectros das espécies MOEN, MOEN-HCl e MOEN- CO_2 são evidentes, inclusive nos espectros DFT, sendo as principais diferenças observadas na região de 2500-3500 cm^{-1} . As bandas da MOEN observadas em 3317 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3379 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} não são observadas no espectro da MOEN-HCl ou do carbamato MOEN- CO_2 . Além disso, no espectro da MOEN protonada (MOEN-HCl) é observada a banda característica em 1595 cm^{-1} $\delta(\text{NH}_3^+)$, enquanto a banda característica do carbamato (MOEN- CO_2) é observada em 1636 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$.

Dessa forma, a caracterização espectroscópica da MOEN antes e após as reações com HCl e CO_2 permitiu observar as espécies protonada e carbamato da MOEN.

Em particular, no caso do sal de carbamato MOEN- CO_2 , os produtos permanecem no estado líquido, o que mostra que esse sal também pode ser considerado um líquido iônico. Apesar de não ter sido abordado na introdução, esse tipo de reação na qual a absorção do CO_2 leva à formação de um composto iônico que permanece líquido à temperatura ambiente, dá origem a uma classe de

compostos denominados líquidos iônicos reversíveis, que também consistem em uma abordagem interessante para a captura do gás. ^[95]

4.3.1.3. Reação da MEA com HCl e CO₂

As reações da MEA com HCl (MEA-HCl) e com CO₂ (MEA-CO₂) levam a um produto com aspecto gelatinoso. A reação com HCl_(g) foi realizada em solução de acetonitrila e houve separação de fases após a formação da MEA-HCl. A fase superior foi caracterizada como sendo constituída pelo solvente, uma vez que os espectros vibracionais mostraram-se idênticos aos espectros da acetonitrila pura. A fase inferior, mais viscosa e um pouco turva, foi caracterizada como cloridrato de monoetanolamina (MEA-HCl). A Figura 22 apresenta os espectros Raman e IR experimentais e calculados da MEA, obtidos antes e após as reações com HCl e CO₂.

Assim como nas demais aminas, pode-se observar que há uma boa concordância dos espectros teóricos e experimentais da MEA, o que permitiu a atribuição da maioria das bandas. Os valores de número de onda e a atribuição das principais bandas observadas nos espectros IR e Raman estão mostradas na Tabela 12.

Figura 22. Espectros Raman e IR da monoetanolamina (MEA) e de seus produtos de reação com HCl e CO₂, obtidos (a) experimentalmente e (b) por cálculos DFT.

Tabela 12. Números de onda observados nos espectros IR e Raman da monoetanolamina pura (MEA), protonada com HCl (MEA-HCl) e reagida com CO₂ (MEA-CO₂), e a respectiva atribuição vibracional (DFT).

IR			Raman			Atribuição*
MEA	MEA-HCl	MEA-CO ₂	MEA	MEA-HCl	MEA-CO ₂	
481	474		481	481	484	$\delta(\text{OCC})+\delta(\text{CCN})$
519	521	503				$\delta(\text{OH})+\tau(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH}_2)$
		821				$\delta(\text{CO}_2^-)$
844	844		845	846	844	$\nu(\text{CC})$
870	869	869	872	871	872	$\tau(\text{CH}_2)$
958	971	974				$\tau(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$ ou $\tau(\text{NH}_3^+)+\omega(\text{CH}_2)$
1035	1028	1028	1034	1027	1032	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CO})+\delta(\text{OH})$
1079	1074	1074	1083	1075	1076	$\nu(\text{CC})+\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})$
			1103	1103	1100	
1169	1164	1159	1170	1170	1159	$\tau(\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})+\tau(\text{NH}_2)$
			1259			$\tau(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_2)$
		1317				$\nu(\text{N-CO}_2^-)$
1358	1365	1386				$\omega(\text{CH}_2)$
			1355	1375	1380	$\omega(\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$
1459	1455	1436				$\delta(\text{CH}_2)$
			1461	1460	1462	$\delta(\text{CH}_2)$
	1536	1489				
		1574			1615	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$
1599	1599		1601	1599		$\delta(\text{NH}_2)$ ou $\delta_{\text{u}}(\text{NH}_3^+)$
	1643	1634				$\delta(\text{NH}_3^+)$
3290	3286	3287	3298	3290	3296	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ ou $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$
3355	3347	3345	3352	3357	3357	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ ou $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$

*Os símbolos que representam os modos vibracionais podem ser consultados no Apêndice I.

Na região de 400-1800 cm^{-1} do espectro IR da MEA pura, as bandas observadas em 958 e 1599 cm^{-1} foram atribuídas aos modos $\tau(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{NH}_2)$, respectivamente. Como esperado, essas bandas não são observadas nos espectros IR da MEA-HCl e do MEA-CO₂. Em relação à banda em 958 cm^{-1} $\tau(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$, observa-se um deslocamento para 971 e 974 cm^{-1} $\tau(\text{NH}_3^+)+\omega(\text{CH}_2)$ nos espectros da MOEN-HCl e MOEN-CO₂, respectivamente. A banda em 1599 cm^{-1} $\delta(\text{NH}_2)$ da MEA é substituída pelas bandas em 1599 $\delta_u(\text{NH}_3^+)$ e 1643 $\delta(\text{NH}_3^+)$ cm^{-1} após a protonação com HCl (MEA-HCl), as quais são observadas na mesma região no espectro IR do MEA-CO₂, confirmando a presença da espécie protonada. Além disso, no espectro IR do MEA-CO₂, as bandas características do carbamato (MEA-CO₂) são observadas em 821 $\delta(\text{CO}_2^-)$, 1317 $\nu(\text{N-CO}_2^-)$, e 1574 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ cm^{-1} . Diferente do espectro IR do PA-CO₂ e MOEN-CO₂, observa-se maior largura nas bandas da região 1300-1640 cm^{-1} do carbamato MEA-CO₂, o que sugere a formação de ligação de hidrogênio intramolecular também na espécie carbamato da MEA.

Na região de 2500-3500 cm^{-1} dos espectros IR, os modos $\nu_s(\text{NH}_2)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ da MEA pura são observados em 3290 e 3355 cm^{-1} , respectivamente. No caso da MEA-HCl, assim como observado nos espectros da PA-HCl e MOEN-HCl, estas bandas são deslocadas para menor número de onda e aparecem como bandas largas aproximadamente em 3286 $\nu_s(\text{NH}_3^+)$ e 3347 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ cm^{-1} . No espectro do carbamato (MEA-CO₂) observa-se uma banda bastante larga nesta região que não permite distinguir as diferentes bandas presentes. O alargamento das bandas observadas nesta região deve-se provavelmente às intensas ligações de hidrogênio estabelecidas entre as espécies.

Nos espectros Raman, as diferenças observadas entre os espectros das espécies MEA, MEA-HCl e MEA-CO₂ são evidentes, inclusive nos espectros

calculados, sendo as principais diferenças observadas na região de 2500-3500 cm^{-1} . As bandas da MEA pura observadas em 3298 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3352 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} são observadas, respectivamente, em 3290 e 3357 cm^{-1} no espectro da MEA-HCl e em 3296 e 3357 cm^{-1} no espectro do carbamato MEA- CO_2 . Além disso, no espectro da MEA protonada (MEA-HCl) é observada a banda característica em 1599 cm^{-1} $\delta_u(\text{NH}_3^+)$, enquanto a banda característica do carbamato (MOEN- CO_2) é observada na região de 1615 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$.

Dessa forma, a caracterização espectroscópica da MEA antes e após as reações com HCl e CO_2 permitiu observar as espécies protonada e carbamato da MEA.

Caracterizados os espectros vibracionais das espécies protonada e carbamato das aminas PA, MOEN e MEA, a Tabela 13 apresenta, de forma resumida, algumas bandas que podem ser utilizadas para identificar estas espécies por espectroscopia vibracional.

Tabela 13. Números de onda observados nos espectros IR das espécies protonadas e carbamato das aminas PA, MOEN e MEA, os respectivos valores observados nos espectros Raman (entre parênteses) e atribuição vibracional.

PA	MOEN	MEA	Atribuição
Amina-HCl			
994 (999)	808		$\omega(\text{NH}_3^+) + \omega(\text{CH}_2) + \omega(\text{CH}_3)$
1511 (1554)	1503	1599	$\delta_u(\text{NH}_3^+)$
1566	1603 (1595)	1643	$\delta(\text{NH}_3^+)$
Amina-CO_2			
616 (614)			$\delta(\text{NH})$
818	816	821	$\delta(\text{CO}_2^-)$
1666 (1659)	1633 (1636)	1574 (1615)	$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$
3313 (3317)	3367		$\nu(\text{NH})$

Observa-se que alguns modos vibracionais são observados nas três aminas, como os modos $\delta(\text{NH}_3^+)$, $\delta(\text{CO}_2^-)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$. Conhecidos estes modos característicos e a região espectral na qual suas respectivas bandas são observadas, a amina protonada e seu correspondente carbamato podem ser estudados em diferentes meios, como um líquido iônico, por exemplo.

Este estudo preliminar dos espectros IR e Raman dos produtos formados na reação entre as aminas PA, MOEN e MEA com CO_2 foi necessário para estudar a reação de CO_2 com aminas dissolvidas em líquidos iônicos.

4.3.2. Captura de CO_2 por Aminas em BMITFSI

Nesta seção, os espectros das aminas PA, MOEN e MEA serão estudados na proporção de 1:2 (V/V) em 1-butl-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI). Vale lembrar que na seção 4.2 observou-se que a PA, por exemplo, não está totalmente dissolvida no LI nesta proporção (fração molar de 0,78), ou seja, apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares ($\text{R-NH}_2 \cdots \text{NH}_2\text{-R}$). Apesar disso, esta concentração foi escolhida para garantir a visualização das bandas de estiramento $\nu(\text{NH})$ nos espectros das soluções antes e após a reação das aminas com CO_2 .

4.3.2.1. PA em BMITFSI

A Figura 23 apresenta os espectros IR e Raman da PA, do BMITFSI e da solução destes na proporção 1:2 (V/V).

Figura 23. Espectros (a) IR e (b) Raman da propilamina (PA), do 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI) e da solução 1:2 (V/V) de PA em BMITFSI.

Na região de 400-1800 cm^{-1} do espectro IR, a banda característica da PA pura em 814 cm^{-1} $\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_3)$ não é observada no espectro da solução, provavelmente devido a maior intensidade das bandas do BMITFSI nesta região. Por outro lado, a banda da PA em 905 cm^{-1} $\omega(\text{NH}_2)+\tau(\text{CH}_3)+\tau(\text{CH}_2)$ é observada em 924 cm^{-1} no espectros da solução, deslocada de 19 cm^{-1} . Isto indica uma interação significativa da PA com os íons do BMITFSI. Provavelmente, há a formação de ligação de hidrogênio entre o hidrogênio C2-H do cátion imidazólio com o nitrogênio do NH_2 da PA, e dos hidrogênios do NH_2 com os ânions TFSI. Em relação às bandas do BMITFSI, não foram observadas diferenças espectrais significativas que possam ser exploradas no estudo das interações entre os íons do LI e a amina, tanto no IR quanto no Raman.

Na região de 2500-3500 cm^{-1} do espectro IR, as bandas da PA pura em 3292 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3368 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} são observadas em 3316 e 3378 cm^{-1} , respectivamente, no espectro da solução de BMITFSI. Vale lembrar que ao diluir a PA em MeCN na proporção de 1:2 V/V (ou na fração molar de 0,39 - seção 4.2), estas bandas foram observadas em 3315 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3380 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} , deslocamento muito próximo ao observado na solução de mesma concentração em BMITFSI. No espectro Raman, as bandas da PA pura em 3322 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3372 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} são observadas em 3320 e 3385 cm^{-1} , respectivamente, no espectro da solução. Estes resultados mostram que de fato a PA está dissolvida no BMITFSI.

Como observado no caso da PA pura, a reação com CO_2 da solução 1:2 de PA (V/V) em BMITFSI formou um sólido. A Figura 24 apresenta os espectros IR e Raman da solução de PA em BMITFSI após a reação com CO_2 .

Na região de 400-1800 cm^{-1} do espectro IR da solução após a reação, as bandas do sal de carbamato PA- CO_2 são observadas em 818 $\delta(\text{CO}_2^-)$, 960 $\omega(\text{NH}_3^+)+\omega(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_3)$, 1293 $\tau(\text{CH}_2)$ e 1666 $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)+\delta(\text{NH})$ cm^{-1} . A banda da PA protonada em 1584 cm^{-1} $\tau(\text{NH}_3^+)$ foi observada em 1579 cm^{-1} devido à proximidade com a banda em 1576 cm^{-1} do LI. Além disso, a banda do BMITFSI em 515 cm^{-1} foi observada em 513 cm^{-1} , deslocamento que pode estar relacionado à solidificação. No espectro Raman do BMITFSI, observa-se que as bandas de elevada intensidade em 742, 1024 e 1242 cm^{-1} aparecem com os mesmos valores de número de onda no espectro da solução PA- CO_2 + BMITFSI. Além disso, as bandas do PA- CO_2 em 837 $\tau(\text{NH}_3^+)$, 1442 $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$ e 1460 $\tau(\text{CH}_3)$ cm^{-1} , são observadas em 837, 1444 e 1459 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 24. Espectros (a) IR e (b) Raman do sal de carbamato da propilamina (PA-CO₂), do 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI) e da solução PA em BMITFSI na proporção de 1:2 (V:V) após a reação com CO₂.

Na região de 2500-3500 cm⁻¹ do espectro IR do PA-CO₂ observa-se uma banda em 3313 cm⁻¹, atribuída ao modo $\nu(\text{NH})$ da PA protonada. Esta banda é observada em 3317 cm⁻¹ no espectro Raman. Após a reação da PA com CO₂ na solução de BMITFSI, os espectros IR e Raman apresentam esta banda com os mesmos valores de número de onda observados nos espectro do sal PA-CO₂.

Ao comparar os espectros da solução de PA em BMITFSI antes e após a reação com CO₂ (Figuras 23 e 24), observa-se que as bandas da PA pura foram substituídas por bandas do sal de carbamato PA-CO₂. Portanto, os produtos formados com a reação entre PA e CO₂ foram observados nos espectros vibracionais da solução de BMITFSI sem deslocamentos significativos dos valores

de número de onda. Isto sugere que o sólido formado em BMITFSI consiste de uma mistura física do sal de carbamato da PA com o LI.

4.3.2.2. MOEN em BMITFSI

A Figura 25 apresenta os espectros IR e Raman da MOEN, do BMITFSI e da solução de MOEN em BMITFSI na proporção de 1:2 V/V. Assim como a PA, foi observado na seção 4.2 que a MOEN não está totalmente dissolvida no LI nesta proporção (fração molar de 0,77), ou seja, apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares. [96-97]

Figura 25. Espectros (a) IR e (b) Raman da 2-metoxietilamina (MOEN), do 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI) e da solução 1:2 (V/V) de MOEN em BMITFSI.

Na região de 400-1800 cm^{-1} do espectro IR, a banda da MOEN pura em 864 cm^{-1} $\omega(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$ é observada em 867 cm^{-1} no espectro da solução de BMITFSI. Além disso, a banda atribuída ao estiramento do grupo éter da MOEN em 917 cm^{-1} $\nu_s(\text{COC})$ é observada no espectro da solução deslocada para 921 cm^{-1} . Isso mostra que a MOEN também foi solubilizada pelo BMITFSI. No espectro Raman da solução, também foram observadas bandas com valores de número de onda diferentes dos valores observados no espectro da MOEN pura. As bandas em 814 $\tau(\text{CH}_2)$, 901 $\nu_s(\text{COC})$ e 1453 $\delta(\text{CH}_3)+\delta(\text{CH}_2)$ cm^{-1} foram observadas em 810, 906 e 1450 cm^{-1} , respectivamente.

A região de 2500-3500 cm^{-1} do espectro IR mostra que as bandas da MOEN pura em 3304 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3375 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} são observadas em 3313 e 3379 cm^{-1} , respectivamente, no espectro da solução. Comportamento similar é observado no espectro Raman, as bandas da MOEN pura em 3317 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3379 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} são observadas no espectro da solução em 3319 e 3381 cm^{-1} , respectivamente.

O aspecto visual, após a reação da MOEN com CO_2 em solução de BMIFSI, é de uma mistura líquida, homogênea e viscosa. Nesta mistura devem estar presentes tanto os íons constituintes do LI quanto os íons formados com a reação, amina protonada (MOEN-H^+) e carbamato (MOEN-CO_2^-). Isto mostra que o sal MOEN-CO_2 é miscível com o líquido iônico BMITFSI. Vale lembrar que a reação do CO_2 com a MOEN pura forma um sal que se apresenta como um líquido viscoso à temperatura ambiente, ou seja, pela definição, o sal de carbamato MOEN-CO_2 pode ser considerado um líquido iônico. É válido mencionar que substâncias de estrutura relativamente simples e de baixo custo, como a MOEN, tem sido chamadas de líquidos iônicos “reversíveis” na literatura de LI para captura de gases.^[95] Este nome

é devido a propriedades adquiridas por tais substâncias após a reação com o CO_2 , as quais são semelhantes às de alguns LI. ^[95]

A Figura 26 apresenta os espectros IR e Raman da solução de MOEN em BMITFSI após a reação com CO_2 .

Figura 26. Espectros (a) IR e (b) Raman do sal de carbamato da 2-metoxietilamina (MOEN-CO_2), do 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI) e da solução de MOEN em BMITFSI na proporção de 1:2 (V:V) após a reação com CO_2 .

Interessante observar a região de 400-1800 cm^{-1} do espectro IR, na qual são observadas bandas do cátion e do ânion do sal MOEN-CO_2 . Além disso, vale ressaltar que o cátion (MOEN-H^+) é identificado apenas no espectro IR. As bandas do MOEN-CO_2 puro em 1481 $\delta_u(\text{NH}_3^+)$ e 1574 $\delta(\text{NH}_3^+)$ cm^{-1} são observadas em 1473 e 1573 cm^{-1} , respectivamente. Além da identificação do cátion MOEN-H^+ , observa-se

que a banda atribuída ao modo $\delta_u(\text{NH}_3^+)$ é deslocada de 1481 para 1473 cm^{-1} , o que sugere uma interação do MOEN-H^+ com o LI. É esperado que o MOEN-H^+ interaja com o ânion TFSI, através do grupo NH_3^+ , o que está de acordo com o deslocamento do modo $\delta_u(\text{NH}_3^+)$ mencionado.

Em relação ao ânion carbamato (MOEN-CO_2^-), as bandas do MOEN-CO_2 puro no espectro IR em 816 $\delta(\text{CO}_2^-)$ e 1633 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ cm^{-1} são observadas em 817 e 1633 cm^{-1} , respectivamente. No espectro Raman, a banda do MOEN-CO_2 puro em 1636 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ é observada em 1638 cm^{-1} .

Ao comparar a região de 2500-3500 cm^{-1} dos espectros IR da solução de MOEN em BMITFSI antes e após a reação com CO_2 (Figuras 25 e 26), observa-se que as bandas da MOEN em 3313 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3379 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} foram substituídas pela banda do MOEN-CO_2^- em 3378 cm^{-1} $\nu(\text{NH})$. Além disso, nos espectros Raman, as bandas da MOEN em 3319 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3381 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} , não são observadas no espectro após a reação, o que sugere que toda amina reagiu com CO_2 na solução de BMITFSI.

4.3.2.3. MEA em BMITFSI

A Figura 27 apresenta os espectros IR e Raman da MEA, do BMITFSI e da solução de MEA em BMITFSI na proporção de 1:2 (V/V).

Figura 27. Espectros (a) IR e (b) Raman da monoetanolamina (MEA), do 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI) e da solução de MEA em BMITFSI na proporção de 1:2 (V/V).

Na região de 400-1800 cm^{-1} dos espectros IR, as bandas da MEA observadas em 958 $\tau(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$ e 1599 $\delta(\text{NH}_2)$ cm^{-1} foram deslocadas para 955 e 1601 cm^{-1} , respectivamente, quando em solução de BMITFSI. No espectro Raman da solução não se observa bandas da amina nesta região do espectro devido à alta intensidade das bandas do BMITFSI.

Na região de 2500-3500 cm^{-1} do espectro IR, as bandas em 3290 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3355 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} da MEA pura são observadas em 3295 e 3367 cm^{-1} , respectivamente, no espectro da solução. No espectro Raman, as bandas da MEA pura observadas em 3298 $\nu_s(\text{NH}_2)$ e 3352 $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} são deslocadas para 3314 e 3374 cm^{-1} , respectivamente, quando em solução de BMITFSI.

Após a reação com CO_2 , a solução de MEA em BMITFSI adquire um aspecto turvo e, após centrifugar, observa-se uma separação de fases, sendo ambas as fases no estado líquido. No trabalho de Camper, D. *et al*, os quais utilizaram mistura de MEA em BMITFSI na concentração de 50% em mol, os autores observaram o mesmo comportamento.^[43] A Figura 28 mostra as imagens da solução antes e após a reação com CO_2 .

Figura 28. Imagens da solução de MEA em BMITFSI na proporção de 1:2 (V/V) (a) antes e (b) após a reação com CO_2 .

As imagens mostram que a solução da MEA em BMITFSI, antes da reação com CO_2 , forma uma mistura homogênea, enquanto que após a reação e separação de fases, a mistura heterogênea formada é constituída por uma fase superior com aspecto turvo e gelatinoso, e uma fase inferior translúcida. As duas fases desta mistura heterogênea foram caracterizadas por espectroscopia vibracional. A Figura 29 apresenta os espectros IR e Raman de ambas as fases formadas após a reação de MEA com CO_2 na solução de BMITFSI.

Figura 29. Espectros (a) IR e (b) Raman do sal de carbamato da monoetanolamina (MEA-CO₂), do 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI) e da solução de MEA em BMITFSI na proporção de 1:2 (V:V) após a reação com CO₂.

A fase inferior da mistura heterogênea formada apresenta ambos os espectros IR e Raman praticamente idênticos aos espectros do BMITFSI puro, não sendo observada nenhuma banda do MEA-CO₂. Isto mostra que essa fase é constituída principalmente pelo LI puro.

Os espectros IR e Raman da fase superior apresentam-se muito semelhantes aos espectros do sal MEA-CO₂. Na região de 400-1800 cm⁻¹ do espectro IR, as bandas do MEA-CO₂ em 821 $\delta(\text{CO}_2^-)$, 1574 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2) + \delta(\text{NH})$ e 1634 $\delta(\text{NH}_3^+)$ cm⁻¹ são observadas em 821, 1569 e 1636 cm⁻¹, respectivamente. No espectro Raman, as bandas do MEA-CO₂ em 872 $\tau(\text{CH}_2)$, 1076 $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN})$ e 1462 $\delta(\text{CH}_2)$ cm⁻¹ são observadas em 872, 1074 e 1462 cm⁻¹, respectivamente. Apesar da evidente predominância de MEA-CO₂ na fase superior, os espectros Raman e IR desta fase

apresentam bandas do BMITFSI. Vale mencionar que a banda no IR característica da MEA pura em 956 cm^{-1} $\tau(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_2)$ não é observada, o que sugere que toda amina presente na solução reagiu com o CO_2 na presença de BMITFSI.

A utilização do BMITFSI como solvente da reação entre MEA e CO_2 se mostrou vantajosa, pois a separação de fases entre o sal de carbamato e o líquido iônico permite separar o LI dos produtos de reação com certa facilidade. Diferente do processo convencional que utiliza soluções aquosas de amina, no qual toda solução absorvedora deve ser aquecida na etapa de recuperação, remover o sal de carbamato por decantação e fornecer energia apenas para a cisão da ligação entre a amina e o CO_2 mostra-se uma alternativa bastante vantajosa energética e economicamente. ^[43] A separação de fases pode deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação do sal, o que contribui para aumentar o rendimento da reação. Além disso, LI apresentam propriedades catalíticas que podem acelerar a reação entre a amina e o CO_2 , assim como observado em estudos de algumas reações realizadas em solventes orgânicos. ^[41-42] A imensurável possibilidade de combinações entre diferentes LI e aminas permite desenvolver uma solução absorvedora que apresente propriedades físico-químicas necessárias para reduzir ao máximo o custo de um processo de separação e captura de CO_2 , algo que não se pode manipular com facilidade utilizando solventes orgânicos mais simples. ^[41] Ao escolher uma solução absorvedora fácil de ser recuperada, na qual o LI apresente propriedade catalítica da reação e não solubilize os produtos de reação da amina com o CO_2 , a captura de CO_2 utilizando líquidos iônicos pode ser uma alternativa viável.

Apesar das aminas PA, MOEN e MEA serem solúveis em BMITFSI, estes resultados mostram que a solidificação, solubilidade ou separação de fase dos sais

de carbamato formados após as respectivas reações com CO_2 dependem da estrutura química da amina utilizada. Este comportamento é explicado simplesmente pelas características dos sais de carbamato puros, como mostrado na seção 4.3.1, em que o PA-CO_2 é um sólido, o MOEN-CO_2 um líquido viscoso e a MEA-CO_2 um gel. Na presença do BMITFSI, o PA-CO_2 solidificou, o MOEN-CO_2 foi dissolvido e na MEA-CO_2 houve separação de fases.

Como a MEA é a amina mais utilizada em processos convencionais de captura de CO_2 , e também se mostrou vantajosa em meio de LI devido à separação de fase, a próxima seção apresenta uma investigação da reação entre MEA e CO_2 em diferentes LI.

4.3.3. Captura de CO_2 por MEA em Líquidos Iônicos

Para avaliar a influência do ânion do LI na solubilidade e nas interações com os sais de carbamato, esta seção apresenta o estudo da reação de MEA com CO_2 em LI constituídos pelo cátion BMI e os ânions PF_6 (hexafluorofosfato), BF_4 (tetrafluoroborato) e $\text{N}(\text{CN})_2$ (dicianamida), mostrados na Figura 6 (seção 3.2). Estes ânions possuem capacidade de coordenação (ou basicidade de Lewis) diferentes, sendo que o TFSI, estudado na seção anterior, é o menos coordenante da série. É importante ressaltar que a simples troca do ânion em líquidos iônicos pode alterar significativamente suas propriedades físicas, como ponto de fusão, densidade, viscosidade, entre outras. Jacquemin, No trabalho de Jacquemin, J. *et al*, por exemplo, é mostrado que a viscosidade ($\sim 293 \text{ K}$) é diminuída de 375,9 para 59,8 mPA s com a substituição do ânion PF_6 por TFSI em líquidos iônicos constituídos pelo cátion BMI. ^[40]

4.3.3.1. MEA em BMIPF₆

Assim como em BMITFSI (seção 4.3.2), a MEA é miscível com o BMIPF₆ (Figura 30). Após a reação com CO₂ também é observada a separação de fases. Entretanto, diferente do BMITFSI em que os produtos na fase superior apresentam um aspecto gelatinoso, a fase superior em BMIPF₆ consiste em um líquido viscoso. Ambas as fases foram caracterizadas por espectroscopia vibracional.

Figura 30. Imagens da solução de MEA em BMIPF₆ na concentração de 1:2 (V/V) (a) antes e (b) após a reação com CO₂.

A Figura 31 apresenta os espectros IR e Raman de ambas as fases formadas após a reação da MEA com CO₂ em solução de BMIPF₆ na proporção de 1:2 (V/V).

Figura 31. Espectros (a) IR e (b) Raman da solução de monoetanolamina (MEA) em 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (BMIPF₆) na proporção de 1:2 (V/V) após a reação com CO₂.

A fase inferior da mistura heterogênea apresenta ambos os espectros IR e Raman praticamente idênticos aos espectros do BMIPF₆ puro, não sendo observada nenhuma banda do MEA-CO₂. Isto mostra que essa fase é constituída principalmente por BMIPF₆.

Os espectros IR e Raman da fase superior apresentam-se muito semelhantes aos espectros do MEA-CO₂ puro, como esperado. Na região de 400-1800 cm⁻¹ do espectro IR, as bandas do sal MEA-CO₂ em 503 δ (OH), 821 δ (CO₂⁻), 1028 ν (CN)+ ν (CO)+ δ (OH), 1074 ν (CC)+ ν (CO)+ ν (CN), 1159 τ (CH₂)+ δ (OH)+ τ (NH₂) e 1317 ν (N-CO₂⁻) cm⁻¹ são observadas em 503, 821, 1030, 1074, 1160 e 1315 cm⁻¹, respectivamente. No espectro Raman, as bandas do MEA-CO₂ em 872 τ (CH₂), 1076

$\nu(\text{CC})+\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})$ e $1462 \delta(\text{CH}_2) \text{ cm}^{-1}$ são observadas em 873, 1071 e 1462 cm^{-1} , respectivamente.

Apesar da evidente predominância de MEA- CO_2 na fase superior, os espectros Raman e IR desta fase apresentam bandas intensas do BMIPF_6 , especialmente a banda em 741 cm^{-1} no espectro Raman. Isto indica que há uma quantidade considerável de BMIPF_6 na fase superior, provavelmente devido a uma maior solubilidade do sal de carbamato em BMIPF_6 do que em BMITFSI . Apesar de, em comparação às substâncias puras, não ter sido observada nenhuma diferença significativa nos números de onda nos espectros Raman e IR da mistura, acredita-se que devido ao fato do ânion PF_6 ter maior capacidade de coordenação que o TFSI , haja uma maior interação com a amina protonada proveniente do sal de carbamato.

Considerando a potencial aplicação de líquidos iônicos como solventes de aminas absorvedoras de CO_2 , pode-se observar que o emprego de BMIPF_6 apresenta uma desvantagem em relação ao BMITFSI , já que a separação de fases não é tão eficiente.

4.3.3.2. MEA em BMIBF_4

Assim como observado em BMITFSI e BMIPF_6 , também há uma separação de fases após a reação entre CO_2 e MEA em solução de BMIBF_4 (1:2 V/V). A Figura 32 mostra a solução antes e após a reação.

A figura mostra que a MEA também é miscível com BMIBF_4 e que há a separação de fases após a reação com CO_2 . Entretanto, diferente do observado em BMITFSI e em BMIPF_6 , a fase superior apresenta-se límpida, enquanto a fase inferior é turva e semelhante a um gel. Ambas as fases foram caracterizadas por espectroscopia vibracional, e os espectros IR e Raman são mostrados na Figura 33.

Figura 32. Imagens da solução de MEA em BMIBF₄ na proporção de 1:2 (V/V) (a) antes e (b) após a reação com CO₂.

Figura 33. Espectros (a) IR e (b) Raman da solução de monoetanolamina (MEA) em 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (BMIBF₄) na proporção de 1:2 (V/V) após a reação com CO₂.

Em relação à fase superior, observa-se que ambos os espectros IR e Raman apresentam-se praticamente idênticos aos espectros do BMIBF₄ puro, não sendo observada nenhuma banda do MEA-CO₂. Isto mostra que essa fase é constituída principalmente por BMIBF₄.

Apesar de não se observar bandas bem definidas no espectro IR da fase inferior, este se apresenta muito semelhante ao espectro do MEA-CO₂. Na região de 400-1800 cm⁻¹ do espectro IR, as bandas do sal MEA-CO₂ em 503 $\delta(\text{OH})$, 821 $\delta(\text{CO}_2^-)$, 1028 $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CO})+\delta(\text{OH})$ e 1074 $\nu(\text{CC})+\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})$ cm⁻¹ são observadas em 501, 820, 1027 e 1072 cm⁻¹, respectivamente. No espectro Raman, as bandas do MEA-CO₂ em 844 $\nu(\text{CC})$, 872 $\tau(\text{CH}_2)$, 1076 $\nu(\text{CC})+\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})$ e 1461 $\delta(\text{CH}_2)$ cm⁻¹ são observadas em 844, 872, 1074 e 1462 cm⁻¹, respectivamente. Apesar da evidente predominância de MEA-CO₂ na fase inferior, os espectros Raman e IR desta fase apresentam bandas do BMIBF₄.

Diferente dos outros casos, o sal de carbamato formado na presença de BMIBF₄ constitui a fase inferior do sistema bifásico formado. Esta diferença é justificada pelos valores de densidade dos LI, os quais estão mostrados na Tabela 14. É interessante notar que a densidade do sal MEA-CO₂ se encontra no intervalo de 1,20 a 1,36 g cm⁻³.

Tabela 14. Densidade dos líquidos iônicos 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMITFSI), 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (BMIPF₆) e 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (BMIBF₄).^[40]

Líquido Iônico	Densidade / g cm ⁻³	
	~20°C	~29,7°C
BMITFSI	1,44	1,43
BMIPF ₆	1,37	1,36
BMIBF ₄	1,20	1,20

Curiosamente, os produtos formados em BMIBF₄ apresentaram um aspecto intermediário (Figura 32) em comparação aos casos do BMITFSI (Figura 28) e BMIPF₆ (Figura 30), ou seja, um aspecto levemente turvo. Isto indica que a solubilidade do sal de carbamato em BMIBF₄ é intermediária em relação aos outros LI. De fato, também são observadas bandas do BMIBF₄ nos espectros Raman e IR da fase inferior (Figura 33).

4.3.3.3. MEA em BMIN(CN)₂

Diferente dos LI constituídos pelos íons TFSI, PF₆ e BF₄, após a reação da MEA com CO₂ em solução de BMIN(CN)₂ na proporção de 1:2 (V/V) não houve a separação de fases. A Figura 34 mostra os espectros IR e Raman da solução de MEA em BMIN(CN)₂ após a reação com CO₂.

Na região de 400-1800 cm⁻¹ do espectro IR da solução após a reação, as bandas do MEA-CO₂ em 821 $\delta(\text{CO}_2^-)$, 1028 $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CO})+\delta(\text{OH})$, 1074 $\nu(\text{CC})+\nu(\text{CO})+\nu(\text{CN})$, 1317 $\nu(\text{N-CO}_2^-)$ e 1634 $\delta(\text{NH}_3^+)$ cm⁻¹ são observadas em 820, 1026, 1073, 1320 e 1639 cm⁻¹, respectivamente. No espectro Raman, as bandas do MEA-CO₂ em 872 $\tau(\text{CH}_2)$, 1076 $\nu(\text{CC})$, 1462 $\delta(\text{CH}_2)$ e 1615 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ cm⁻¹ são observadas em 873, 1075, 1462 e 1636 cm⁻¹, respectivamente. Portanto, estas observações mostram que os íons amina protonada e carbamato de MEA são bastante solúveis no líquido iônico BMIN(CN)₂. Apesar de não ter sido obtida uma evidência espectroscópica que justifique a solubilidade destes íons no BMIN(CN)₂, conclui-se que a estrutura do ânion N(CN)₂ se mostrou determinante para a solubilidade do sal de carbamato MEA-CO₂ no LI. Mesmo que não tenha observado

separação de fase, o $\text{BMIN}(\text{CN})_2$ possui uma capacidade calorífica de $1,78 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$,^[98] propriedade que é mais de duas vezes menor que da água ($4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Figura 34. Espectros (a) IR e (b) Raman da solução de monoetanolamina (MEA) em 1-butil-3-metilimidazólio dicianamida ($\text{BMIN}(\text{CN})_2$) na proporção de 1:2 (V/V) após a reação com CO_2 .

Como mencionado na introdução, a elevada demanda energética na etapa de recuperação de soluções aquosas de aminas utilizadas em processos convencionais para absorver CO_2 , é atribuída à grandeza da capacidade calorífica da água.^[9, 43] Desta forma, o $\text{BMIN}(\text{CN})_2$ também pode ser vantajoso como solvente substituinte de água em processos para captura de CO_2 por aminas.

5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação, foram estudadas soluções de aminas em líquidos iônicos com intuito de contribuir na compreensão das interações existentes entre estes materiais. A motivação de se estudar tais interações provem da promissora proposta de se aplicar tais soluções em processos de separação e captura de CO₂. Para o estudo, utilizou-se da espectroscopia vibracional (Raman e IR), cujos resultados foram suportados por cálculos DFT.

As aminas propilamina (PA), 2-metoxietilamina (MOEN) e monoetanolamina (MEA) foram caracterizadas detalhadamente antes de avaliar seu comportamento na presença de LI. Foi concluído que as bandas de estiramento NH₂ podem ser utilizadas para o estudo de suas interações de hidrogênio, principalmente por meio do modo de estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{NH}_2)$. Ao variar a fração molar das aminas em acetonitrila ou nos líquidos iônicos BMIPF₆ e BMITFSI, observou-se que a intensidade das ligações de hidrogênio das aminas é drasticamente influenciada pelos grupos ROR' e OH. Em LI, observou-se que as ligações de hidrogênio envolvendo o grupo NH₂ são dependentes tanto da natureza dos cátions (BMMI e BMI), quanto dos ânions formadores de LI. A presença do hidrogênio ácido na posição C2 do anel imidazólico mostrou-se essencial para a miscibilidade com as aminas investigadas. Desta forma, pode-se supor que esta interação ocorra entre o grupo NH₂ das aminas com o hidrogênio C2-H do anel imidazólico dos LI. Em relação aos ânions dos LI, observou-se que o estado de agregação das aminas em soluções de LI apresentou dependência com o ânion do LI utilizado, já que sua interação com o cátion afeta diretamente a disponibilidade do hidrogênio C2-H para formação de ligação de hidrogênio.

Os sais de carbamato PA-CO₂, MOEN-CO₂ e MEA-CO₂, formados após a reação das aminas com CO₂, foram caracterizados detalhadamente. Observou-se que a reação entre aminas e CO₂ em soluções de BMITFSI produz sais de natureza equivalente aos formados com as aminas puras. A solidificação, solubilidade ou separação de fases destes sais em BMITFSI depende da estrutura química da amina. Foi observada separação de fase entre o sal de carbamato da MEA (MEA-CO₂) e os LI BMITFSI, BMIPF₆ e BMIBF₄, sendo a que densidade do LI determina a fase (superior ou inferior) na qual o MEA-CO₂ se encontra. A utilização do ânion N(CN)₂ causou a solubilização do sal MEA-CO₂, a qual pode ser atribuída à maior interação com a amina protonada, em relação aos ânions TFSI, PF₆ e BF₄. Apesar de não separar fase, o BMIN(CN)₂ possui capacidade calorífica menor que a água, o que possibilita sua aplicação como solvente de aminas em processos de captura de CO₂.

A separação de fases oferece uma alternativa promissora para a substituição da água por líquidos iônicos em processos de absorção de CO₂ por soluções de aminas. Diferente de soluções aquosas de amina, remover o sal de carbamato (ou o líquido iônico) por decantação e fornecer energia apenas para quebrar a ligação entre a amina e o CO₂ apresenta-se uma alternativa bastante vantajosa energética e economicamente. ^[43] No caso da MEA, que é a amina mais utilizada nos processos convencionais, pode-se observar que apesar de haver separação de fases após a reação com CO₂ nos LI investigados, há solubilidades distintas dos produtos formados, o que mostra que é possível combinar diferentes íons para formar um LI com propriedades específicas que satisfaça as necessidades do processo, permitindo contornar dificuldades envolvidas na separação e captura de gases como o CO₂.

6. REFERÊNCIAS

- [1] NOTZ, R., TOENNIES, I., MCCANN, N., SCHEFFKNECHT, G., HASSE, H. CO(2) Capture for Fossil Fuel-Fired Power Plants. **Chemical Engineering & Technology**, 34, 2, 163-172, 2011.
- [2] ORR, J. C., FABRY, V. J., AUMONT, O., BOPP, L., DONEY, S. C., FEELY, R. A., GNANADESIKAN, A., GRUBER, N., ISHIDA, A., JOOS, F., KEY, R. M., LINDSAY, K., MAIER-REIMER, E., MATEAR, R., MONFRAY, P., MOUCHET, A., NAJJAR, R. G., PLATTNER, G. K., RODGERS, K. B., SABINE, C. L., SARMIENTO, J. L., SCHLITZER, R., SLATER, R. D., TOTTERDELL, I. J., WEIRIG, M. F., YAMANAKA, Y., YOOL, A. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. **Nature**, 437, 7059, 681-686, 2005.
- [3] ANDERSON, J. L., DIXON, J. K., MAGINN, E. J., BRENNECKE, J. F. Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 31, 15059-15062, 2006.
- [4] GRANGER, P., PARVULESCU, V. I. Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies. **Chemical Reviews**, 111, 5, 3155-3207, 2011.
- [5] BRANDT, C., VANELDIK, R. TRANSITION-METAL-CATALYZED OXIDATION OF SULFUR(IV) OXIDES - ATMOSPHERIC-RELEVANT PROCESSES AND MECHANISMS. **Chemical Reviews**, 95, 1, 119-190, 1995.
- [6] SUMIDA, K., ROGOW, D. L., MASON, J. A., MCDONALD, T. M., BLOCH, E. D., HERM, Z. R., BAE, T.-H., LONG, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, 112, 2, 724-781, 2012.
- [7] OLAH, G. A., PRAKASH, G. K. S., GOEPPERT, A. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. **Journal of the American Chemical Society**, 133, 33, 12881-12898, 2011.
- [8] HASIB-UR-RAHMAN, M., SIAJ, M., LARACHI, F. Ionic liquids for CO₂ capture-Development and progress. **Chemical Engineering and Processing**, 49, 4, 313-322, 2010.
- [9] BRENNECKE, J. E., GURKAN, B. E. Ionic Liquids for CO(2) Capture and Emission Reduction. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 1, 24, 3459-3464, 2010.
- [10] YANG, H., XU, Z., FAN, M., GUPTA, R., SLIMANE, R. B., BLAND, A. E., WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences-China**, 20, 1, 14-27, 2008.
- [11] BARA, J. E., CAMPER, D. E., GIN, D. L., NOBLE, R. D. Room-Temperature Ionic Liquids and Composite Materials: Platform Technologies for CO(2) Capture. **Accounts of Chemical Research**, 43, 1, 152-159, 2010.
- [12] AARON, D., TSOURIS, C. Separation of CO₂ from flue gas: A review. **Separation Science and Technology**, 40, 1-3, 321-348, 2005.
- [13] MIN, S.-K., ZHANG, X., ZWIERS, F. W., HEGERL, G. C. Human contribution to more-intense precipitation extremes. **Nature**, 470, 7334, 378-381, 2011.
- [14] CAZENAVE, A., DOMINH, K., GUINEHUT, S., BERTHIER, E., LLOVEL, W., RAMILLIEN, G., ABLAIN, M., LARNICOL, G. Sea level budget over 2003-2008: A reevaluation from GRACE space gravimetry, satellite altimetry and Argo. **Global and Planetary Change**, 65, 1-2, 83-88, 2009.
- [15] KEITH, D. W. Why Capture CO₂ from the Atmosphere? **Science**, 325, 5948, 1654-1655, 2009.
- [16] HICKMAN, D. A., SCHMIDT, L. D. PRODUCTION OF SYNGAS BY DIRECT CATALYTIC-OXIDATION OF METHANE. **Science**, 259, 5093, 343-346, 1993.
- [17] SCHOLLES, C. A., BACUS, J., CHEN, G. Q., TAO, W. X., LI, G., QADER, A., STEVENS, G. W., KENTISH, S. E. Pilot plant performance of rubbery polymeric membranes for carbon dioxide separation from syngas. **Journal of Membrane Science**, 389, 470-477, 2012.
- [18] RIBEIRO, A. M., SANTOS, J. C., RODRIGUES, A. E., RIFFLART, S. Syngas Stoichiometric Adjustment for Methanol Production and Co-Capture of Carbon Dioxide by Pressure Swing Adsorption. **Separation Science and Technology**, 47, 6, 850-866, 2012.
- [19] GHOLINEZHAD, J., CHAPOY, A., TOHIDI, B. Separation and capture of carbon dioxide from CO₂/H₂ syngas mixture using semi-clathrate hydrates. **Chemical Engineering Research & Design**, 89, 9A, 1747-1751, 2011.

- [20] SYMONDS, R. T., LU, D. Y., MACCHI, A., HUGHES, R. W., ANTHONY, E. J. CO₂ capture from syngas via cyclic carbonation/calcination for a naturally occurring limestone: Modelling and bench-scale testing. **Chemical Engineering Science**, 64, 15, 3536-3543, 2009.
- [21] RAO, A. B., RUBIN, E. S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. **Environmental Science & Technology**, 36, 20, 4467-4475, 2002.
- [22] YAMADA, H., MATSUZAKI, Y., HIGASHII, T., KAZAMA, S. Density Functional Theory Study on Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol Using a Continuum Solvation Model. **Journal of Physical Chemistry A**, 115, 14, 3079-3086, 2011.
- [23] WOLSKY, A. M., DANIELS, E. J., JODY, B. J. CO₂ CAPTURE FROM THE FLUE-GAS OF CONVENTIONAL FOSSIL-FUEL-FIRED POWER-PLANTS. **Environmental Progress**, 13, 3, 214-219, 1994.
- [24] XIE, H.-B., ZHOU, Y., ZHANG, Y., JOHNSON, J. K. Reaction Mechanism of Monoethanolamine with CO(2) in Aqueous Solution from Molecular Modeling. **Journal of Physical Chemistry A**, 114, 43, 11844-11852, 2010.
- [25] ALI, S. H. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with blends of amines in aqueous media using the stopped-flow technique. **International Journal of Chemical Kinetics**, 37, 7, 391-405, 2005.
- [26] KIM, I., SVENDSEN, H. F. Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 46, 17, 5803-5809, 2007.
- [27] ROGERS, R. D., SEDDON, K. R. Ionic liquids - Solvents of the future? **Science**, 302, 5646, 792-793, 2003.
- [28] PLECHKOVA, N. V., SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, 37, 1, 123-150, 2008.
- [29] ENDRES, F., EL ABEDIN, S. Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 8, 18, 2101-2116, 2006.
- [30] PADUA, A. A. H., GOMES, M. F. C., LOPES, J. N. A. C. Molecular solutes in ionic liquids: A structural, perspective. **Accounts of Chemical Research**, 40, 11, 1087-1096, 2007.
- [31] MONTEIRO, M. J., BAZITO, F. F. C., SIQUEIRA, L. J. A., RIBEIRO, M. C. C., TORRESI, R. M. Transport coefficients, Raman spectroscopy, and computer simulation of lithium salt solutions in an ionic liquid. **Journal of Physical Chemistry B**, 112, 7, 2102-2109, 2008.
- [32] EARLE, M. J., ESPERANCA, J., GILEA, M. A., LOPES, J. N. C., REBELO, L. P. N., MAGEE, J. W., SEDDON, K. R., WIDEGREN, J. A. The distillation and volatility of ionic liquids. **Nature**, 439, 7078, 831-834, 2006.
- [33] LOPES, J., PADUA, A. A. H. Nanostructural organization in ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 7, 3330-3335, 2006.
- [34] URAHATA, S. M., RIBEIRO, M. C. C. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. **Journal of Chemical Physics**, 120, 4, 1855-1863, 2004.
- [35] HOLBREY, J. D., REICHERT, W. M., NIEUWENHUYZEN, M., JOHNSTON, S., SEDDON, K. R., ROGERS, R. D. Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization. **Chemical Communications**, 14, 1636-1637, 2003.
- [36] NGO, H. L., LECOMPTE, K., HARGENS, L., MCEWEN, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochimica Acta**, 357, 97-102, 2000.
- [37] HUANG, X. H., MARGULIS, C. J., LI, Y. H., BERNE, B. J. Why is the partial molar volume of CO₂ so small when dissolved in a room temperature ionic liquid? Structure and dynamics of CO₂ dissolved in Bmim(+) PF₆⁻. **Journal of the American Chemical Society**, 127, 50, 17842-17851, 2005.
- [38] SIQUEIRA, L. J. A., RIBEIRO, M. C. C. Charge ordering and intermediate range order in ammonium ionic liquids. **Journal of Chemical Physics**, 135, 20, 2011.

- [39] CADENA, C., ANTHONY, J. L., SHAH, J. K., MORROW, T. I., BRENNECKE, J. F., MAGINN, E. J. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? **Journal of the American Chemical Society**, 126, 16, 5300-5308, 2004.
- [40] JACQUEMIN, J., HUSSON, P., PADUA, A. A. H., MAJER, V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. **Green Chemistry**, 8, 2, 172-180, 2006.
- [41] EARLE, M. J., SEDDON, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. **Pure and Applied Chemistry**, 72, 7, 1391-1398, 2000.
- [42] WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical Reviews**, 99, 8, 2071-2083, 1999.
- [43] CAMPER, D., BARA, J. E., GIN, D. L., NOBLE, R. D. Room-Temperature Ionic Liquid-Amine Solutions: Tunable Solvents for Efficient and Reversible Capture Of CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 47, 21, 8496-8498, 2008.
- [44] VAN VALKENBURG, M. E., VAUGHN, R. L., WILLIAMS, M., WILKES, J. S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. **Thermochimica Acta**, 425, 1-2, 181-188, 2005.
- [45] WALISZEWSKI, D., STEPNIAK, I., PIEKARSKI, H., LEWANDOWSKI, A. Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids. **Thermochimica Acta**, 433, 1-2, 149-152, 2005.
- [46] SHIMIZU, Y., OHTE, Y., YAMAMURA, Y., SAITO, K., ATAKE, T. Low-temperature heat capacity of room-temperature ionic liquid, 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 28, 13970-13975, 2006.
- [47] XIE, Y., ZHANG, Z., JIANG, T., HE, J., HAN, B., WU, T., DING, K. CO₂ cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix. **Angewandte Chemie-International Edition**, 46, 38, 7255-7258, 2007.
- [48] JIANG, T., MA, X., ZHOU, Y., LIANG, S., ZHANG, J., HAN, B. Solvent-free synthesis of substituted ureas from CO₂ and amines with a functional ionic liquid as the catalyst. **Green Chemistry**, 10, 4, 465-469, 2008.
- [49] ANDERSON, J. L., DIXON, J. K., BRENNECKE, J. F. Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids. **Accounts of Chemical Research**, 40, 11, 1208-1216, 2007.
- [50] BARA, J. E., CARLISLE, T. K., GABRIEL, C. J., CAMPER, D., FINOTELLO, A., GIN, D. L., NOBLE, R. D. Guide to CO₂ Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 48, 6, 2739-2751, 2009.
- [51] BLANCHARD, L. A., HANCU, D., BECKMAN, E. J., BRENNECKE, J. F. Green processing using ionic liquids and CO₂. **Nature**, 399, 6731, 28-29, 1999.
- [52] ANTHONY, J. L., ANDERSON, J. L., MAGINN, E. J., BRENNECKE, J. F. Anion effects on gas solubility in ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 109, 13, 6366-6374, 2005.
- [53] BECKMAN, E. J. A challenge for green chemistry: designing molecules that readily dissolve in carbon dioxide. **Chemical Communications**, 17, 1885-1888, 2004.
- [54] GOODRICH, B. F., DE LA FUENTE, J. C., GURKAN, B. E., LOPEZ, Z. K., PRICE, E. A., HUANG, Y., BRENNECKE, J. F. Effect of Water and Temperature on Absorption of CO₂ by Amine-Functionalized Anion-Tethered Ionic Liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 115, 29, 9140-9150, 2011.
- [55] AKI, S., MELLEIN, B. R., SAURER, E. M., BRENNECKE, J. F. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 108, 52, 20355-20365, 2004.
- [56] FU, D. B., SUN, X. W., PU, J. J., ZHAO, S. Q. Effect of water content on the solubility of CO(2) in the ionic liquid bmim PF(6). **Journal of Chemical and Engineering Data**, 51, 2, 371-375, 2006.
- [57] BLANCHARD, L. A., GU, Z. Y., BRENNECKE, J. F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems. **Journal of Physical Chemistry B**, 105, 12, 2437-2444, 2001.
- [58] GUTOWSKI, K. E., MAGINN, E. J. Amine-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids: A Mechanistic Explanation for the Dramatic Increase in Viscosity upon Complexation with CO₂

- from Molecular Simulation. **Journal of the American Chemical Society**, 130, 44, 14690-14704, 2008.
- [59] BATES, E. D., MAYTON, R. D., NTAI, I., DAVIS, J. H. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. **Journal of the American Chemical Society**, 124, 6, 926-927, 2002.
- [60] GURKAN, B. E., DE LA FUENTE, J. C., MINDRUP, E. M., FICKE, L. E., GOODRICH, B. F., PRICE, E. A., SCHNEIDER, W. F., BRENNECKE, J. F. Equimolar CO₂ Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, 132, 7, 2116-+, 2010.
- [61] MULDOON, M. J., AKI, S. N. V. K., ANDERSON, J. L., DIXON, J. K., BRENNECKE, J. F. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 111, 30, 9001-9009, 2007.
- [62] GURKAN, B. E., GOHNDRONE, T. R., MCCREADY, M. J., BRENNECKE, J. F. Reaction kinetics of CO₂ absorption in to phosphonium based anion-functionalized ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, 20, 7796-7811, 2013.
- [63] FUKUMOTO, K., YOSHIZAWA, M., OHNO, H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. **Journal of the American Chemical Society**, 127, 8, 2398-2399, 2005.
- [64] REVELLI, A.-L., MUTELET, F., JAUBERT, J.-N. High Carbon Dioxide Solubilities in Imidazolium-Based Ionic Liquids and in Poly(ethylene glycol) Dimethyl Ether. **Journal of Physical Chemistry B**, 114, 40, 12908-12913, 2010.
- [65] SALA, O., **Fundamentos de espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2 ed. São Paulo: UNESP. 2008.
- [66] HOLLAS, J. M., **Modern Spectroscopy**. 4th ed. John Wiley & Sons. 2004.
- [67] LEVINE, I. N., **Molecular Spectroscopy**. ed. John Wiley & Sons, Inc. 1975. 0-471-53128-6.
- [68] RIBEIRO, M. C. C. **Cálculo de perfis de excitação Raman pelo método de transformada**. 20 de agosto (1992). 175 p. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo (São Paulo), 1992.
- [69] ZIEGLER, T. APPROXIMATE DENSITY FUNCTIONAL THEORY AS A PRACTICAL TOOL IN MOLECULAR ENERGETICS AND DYNAMICS. **Chemical Reviews**, 91, 5, 651-667, 1991.
- [70] MAKINO, T., in *International Conference on High Pressure Science and Technology, Joint Airapt-22 and Hpcj-50, Vol. 215* (Ed.: K. Takemura), **2010**.
- [71] BECKE, A. D. DENSITY-FUNCTIONAL THERMOCHEMISTRY .3. THE ROLE OF EXACT EXCHANGE. **Journal of Chemical Physics**, 98, 7, 5648-5652, 1993.
- [72] STEPHENS, P. J., DEVLIN, F. J., CHABALOWSKI, C. F., FRISCH, M. J. AB-INITIO CALCULATION OF VIBRATIONAL ABSORPTION AND CIRCULAR-DICHROISM SPECTRA USING DENSITY-FUNCTIONAL FORCE-FIELDS. **Journal of Physical Chemistry**, 98, 45, 11623-11627, 1994.
- [73] LI, H., OPGENORTH, P. H., WERNICK, D. G., ROGERS, S., WU, T.-Y., HIGASHIDE, W., MALATI, P., HUO, Y.-X., CHO, K. M., LIAO, J. C. Integrated Electromicrobial Conversion of CO(2) to Higher Alcohols. **Science**, 335, 6076, 1596-1596, 2012.
- [74] SCOTT, A. P., RADOM, L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. **Journal of Physical Chemistry**, 100, 41, 16502-16513, 1996.
- [75] PULAY, P., FOGARASI, G., PONGOR, G., BOGGS, J. E., VARGHA, A. COMBINATION OF THEORETICAL ABINITIO AND EXPERIMENTAL INFORMATION TO OBTAIN RELIABLE HARMONIC FORCE-CONSTANTS - SCALED QUANTUM-MECHANICAL (SQM) FORCE-FIELDS FOR GLYOXAL, ACROLEIN, BUTADIENE, FORMALDEHYDE, AND ETHYLENE. **Journal of the American Chemical Society**, 105, 24, 7037-7047, 1983.
- [76] HALL, H. K. CORRELATION OF THE BASE STRENGTHS OF AMINES. **Journal of the American Chemical Society**, 79, 20, 5441-5444, 1957.
- [77] BERNASCONI, C. F., MURRAY, C. J. BRONSTED COEFFICIENTS FOR INTRAMOLECULARLY ASSISTED CARBON PROTONATION OF AMINE ADDUCTS OF BENZYLIDENE MELDRUMS ACID. **Journal of the American Chemical Society**, 108, 17, 5257-5264, 1986.
- [78] VOROBYOV, I., YAPPERT, M. C., DUPRE, D. B. Hydrogen bonding in monomers and dimers of 2-aminoethanol. **Journal of Physical Chemistry A**, 106, 4, 668-679, 2002.

- [79] SILVERSTEIN, R. M. W., FRANCIS X.; KIEMLE, DAVID, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th ed. John Woley & Sons. 2005.
- [80] MAX, J. J., DANEAUULT, S., CHAPADOS, C. 1-Propanol hydrate by IR spectroscopy. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, 80, 1, 113-123, 2002.
- [81] LAWRENCE, C. P., SKINNER, J. L. Vibrational spectroscopy of HOD in liquid D₂O. III. Spectral diffusion, and hydrogen-bonding and rotational dynamics. **Journal of Chemical Physics**, 118, 1, 264-272, 2003.
- [82] PAVIA, D. L. L., GARY M.; KRIZ, GEORGE S., **Introduction to Spectroscopy**. 3rd ed. Thomson Learning. 2001.
- [83] WOLFF, H., WOLFF, E. HYDROGEN-BONDING AND FERMI RESONANCE OF N-PROPYLAMINE - COMPARISON OF THE RESULTS FROM IR AND RAMAN MEASUREMENTS. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 44, 12, 1273-1275, 1988.
- [84] COETZEE, J. F., PADMANAB. GR PROPERTIES OF BASES IN ACETONITRILE AS SOLVENT .4. PROTON ACCEPTOR POWER AND HOMOCONJUGATION OF MONO- AND DIAMINES. **Journal of the American Chemical Society**, 87, 22, 5005-&, 1965.
- [85] MUNIZ-MIRANDA, F., PAGLIAI, M., CARDINI, G., RIGHINI, R. Hydrogen bond effects in the vibrational spectra of 1,3-propanediol in acetonitrile: Ab initio and experimental study. **Journal of Chemical Physics**, 137, 24, 2012.
- [86] FUMINO, K., WULF, A., LUDWIG, R. Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids. **Angewandte Chemie-International Edition**, 47, 45, 8731-8734, 2008.
- [87] ANTONY, J. H., MERTENS, D., DOLLE, A., WASSERSCHIED, P., CARPER, W. R. Molecular reorientational dynamics of the neat ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by measurement of C-13 nuclear magnetic relaxation data. **Chemphyschem**, 4, 6, 588-594, 2003.
- [88] KATSYUBA, S. A., DYSON, P. J., VANDYUKOVA, E. E., CHERNOVA, A. V., VIDIS, A. Molecular structure, vibrational spectra, and hydrogen bonding of the ionic liquid 1-ethyl-3methyl-1H-imidazolium tetrafluoroborate. **Helvetica Chimica Acta**, 87, 10, 2556-2565, 2004.
- [89] HUNT, P. A., KIRCHNER, B., WELTON, T. Characterising the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair. **Chemistry-a European Journal**, 12, 26, 6762-6775, 2006.
- [90] KOEDDERMANN, T., WERTZ, C., HEINTZ, A., LUDWIG, R. Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration. **Chemphyschem**, 7, 9, 1944-1949, 2006.
- [91] TALATY, E. R., RAJA, S., STORHAUG, V. J., DOLLE, A., CARPER, W. R. Raman and infrared spectra and a initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 108, 35, 13177-13184, 2004.
- [92] KOLLE, P., DRONSKOWSKI, R. Synthesis, crystal structures and electrical conductivities of the ionic liquid compounds butyldimethylimidazolium tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and hexafluoroantimonate. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 11, 2313-2320, 2004.
- [93] ZHANG, Y., MAGINN, E. J. The effect of C2 substitution on melting point and liquid phase dynamics of imidazolium based-ionic liquids: insights from molecular dynamics simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 14, 35, 12157-12164, 2012.
- [94] DIBROV, S. M., KOCHI, J. K. Crystallographic view of fluidic structures for room-temperature ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, 62, O19-O21, 2006.
- [95] SHANNON, M. S., BARA, J. E. Reactive and Reversible Ionic Liquids for CO₂ Capture and Acid Gas Removal. **Separation Science and Technology**, 47, 2, 178-188, 2012.
- [96] CAMINATI, W. 2-METHOXYETHYLAMINE - FLEXIBLE MODEL ANALYSIS AND PARTIAL VIBRATIONAL REASSIGNMENT OF THE LOW-LYING TORSIONALLY EXCITED-STATES. **Molecular Physics**, 60, 5, 1047-1058, 1987.
- [97] CAMINATI, W., WILSON, E. B. INTERNAL HYDROGEN-BOND, TORSIONAL MOTION, AND MOLECULAR-PROPERTIES OF 2-METHOXYETHYLAMINE BY MICROWAVE SPECTROSCOPY -

- METHYL BARRIER TO INTERNAL-ROTATION FOR 2-METHOXYETHANOL. **Journal of Molecular Spectroscopy**, 81, 2, 356-372, 1980.
- [98] FREDLAKE, C. P., CROSTHWAITE, J. M., HERT, D. G., AKI, S., BRENNECKE, J. F. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 49, 4, 954-964, 2004.

APÊNDICE I – Representação dos modos normais de vibração.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Luiz Fernando Lepre

Local e data de nascimento: Porto Ferreira-SP, 04 de junho de 1987.

2. EDUCAÇÃO

Ensino fundamental e médio:

Escola Municipal de Ensino Fundamental e Médio Mário Borelli Thomaz, Porto Ferreira - SP, 1994-2004.

Graduação:

Bacharelado em Química. Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina-PR, 2007-2010.

Bolsas:

- Iniciação Científica, Fundação Araucária, 06/2007 a 07/2008, orientado pela Profa. Dra. Dalva Trevisan Ferreira.
- Iniciação científica, CNPq, 06/2009 a 12/2010, orientado pela Profa. Dra. Keiko Takashima.
- Bolsista de Mestrado, CNPq, 03/2011 a 02/2013. Laboratório de Espectroscopia Molecular, orientado pelo Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando.

3. PUBLICAÇÃO

- 1- Lepre, L. F.; Inoue, F.; Corio, P.; Santos, P. S.; Ando, R. A. *Journal of Raman Spectroscopy* 44, 567-572, 2013.